



České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



DISERTAČNÍ PRÁCE

Tenké hořčíkové dráty pro biodegradabilní implantáty

Bibliografický záznam

Autor	Ing. Karel Tesař České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra materiálů
Název práce	Tenké hořčkové dráty pro biodegradabilní implantáty
Studijní program	Aplikace přírodních věd
Studijní obor	Fyzikální inženýrství
Školitel	prof. Ing. Jiří Kunz, CSc. České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra materiálů
Školitel specialista	Ing. Ivan Gregora, CSc. Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. Oddělení dielektrik
Akademický rok	2021/2022
Počet stran	132
Klíčová slova	hořčík, přímá extruze, biodegradabilní materiály, mechanické vlastnosti, mikrostruktura

Bibliographic Entry

Author	Ing. Karel Tesař Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Materials
Title of Dissertation	Thin magnesium wires for biodegradable implants
Degree Programme	Application of Natural Sciences
Field of Study	Physical Engineering
Supervisor	prof. Ing. Jiří Kunz, CSc. Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Materials
Supervisor specialist	Ing. Ivan Gregora, CSc. Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences Department of Dielectrics
Academic Year	2021/2022
Number of Pages	132
Keywords	magnesium, direct extrusion, biodegradable materials, mechanical properties, microstructure

Abstrakt

Cílem této doktorské práce je započít vývoj tenkých hořčíkových drátů určených k aplikaci v implantologii. Součástí práce je nalezení vhodné slitiny a diskuze možností, jak z ní připravit tenký drát metodou přímé extruze. To zahrnuje charakterizaci mikrostruktury, nečistot, mechanických vlastností, tvářecích podmínek, dvojčatění a texturně závislé anizotropie. Je prezentována metoda pro efektivní přípravu tenkých drátů z čistého hořčíku a následně je studován vliv tvářecích podmínek na vlastnosti připraveného drátu. Pro získání drátů s lepšími vlastnostmi byly zkoumány možnosti využití disperze částic kvazikrystalické ikosahedrální fáze. Kvůli obtížím při výrobě drátu, v případě většího obsahu legujících prvků, byla jako výchozí materiál zvolena binární slitina Mg-0,4Zn. Výsledky korozních testů v umělých tělních roztocích vynutily pokrytí drátu polymerem pro zpomalení počátečních degradačních procesů. Toto povlakování umožňuje funkcionalizaci povrchu. Kopolymer L-laktidu a ϵ -kaprolaktonu byl využit ke zlepšení korozních vlastností drátů. K zamezení rozptylu mechanických vlastností, způsobených občasnou přítomností částic MgO jako nečistot z tavby, jsou dráty splétány do lanek. Na základě výsledků této práce by tato lanka mohla být využita pro fixaci hrudní kosti u dětských pacientů, kde fyziologická zátěž na hrudní kost není tak velká jako u dospělých. Provedení fixace sterna biodegradabilním materiálem by bylo velmi výhodné pro omezení syndromu chronické bolesti po sternotomii a komplikací v případech, kdy je nutné provádět více invazivních operačních zákroků srdce.

Abstract

The aim of this doctoral thesis is to begin the development of thin magnesium wires for implant applications. It consists of finding the suitable alloy and discussing the possibilities to prepare the wire via direct extrusion. This includes characterization of the microstructure, impurities, mechanical properties, processing conditions, twinning and texture-related anisotropy. A method for effective preparation of thin pure magnesium wires is presented and the effect of processing parameters on the wire properties is studied. An attempt was made to utilize dispersion of quasicrystalline icosahedral phase to obtain alloys with better properties. Due to the difficulties that arise with extensive alloying and subsequent production of thin wires a Mg-0.4Zn alloy was chosen as the initial material. The results of corrosion tests in artificial body fluids made necessary the employment of a coating that slows down the initial degradation processes and makes further surface functionalization possible. A copolymer of L-lactide and ϵ -caprolactone is used to further improve the corrosion properties of the wires. To overcome the variation in tensile properties connected with occasional MgO impurity, wires are made into strands. Based on the results, these ropes could be potentially used for sternal fixation in pediatric patients, where the physiologic loads on the sternum are not as severe as for adults. A possibility of a biodegradable sternal fixation would be beneficial to minimize post-sternotomy pain syndrome and suppress complications when multiple open-heart surgeries are required.

Poděkování

Práce byla vytvořena v rámci spolupráce katedry materiálů Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze, Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. a Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. Rád bych poděkoval svému školiteli prof. Ing. Jiřímu Kunzovi, CSc. za cenné rady a připomínky, které mou práci obohatily. Především děkuji RNDr. Aleši Jägerovi, Ph.D. a Ing. Vieře Gärtnerové Ph.D. za vedení v počátečních fázích mé vědecké dráhy a za neocenitelný přínos pro můj rozvoj. Rád bych také poděkoval svému školiteli-specialistovi Ing. Ivanovi Gregorovi, CSc., který mi, spolu s vedoucím oddělení dielektrik Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. Ing. Jiřím Hlinkou, Ph.D., poskytl tvůrčí zázemí a rozšířil mé obzory o mnoho technik. Velký dík patří doc. Ing. Karlovi Balíkovi, CSc. a jeho kolektivu, který mi předal své zkušenosti a kontakty v rámci vývoje materiálů pro implantáty, což bylo pro realizaci tohoto mezioborového výzkumu značným přínosem. Děkuji také M.Tech. Alokovi Singhovi, Ph.D. z National Institute for Materials Science v japonské Tsukubě, který mi umožnil velmi přínosnou stáž na tomto pracovišti a se kterým nadále úzce spolupracuji. Z hlediska transferu technologií a komercializace děkuji L. Scholzové, J. Hruškovi a E. Pekárkové za jejich snahu a motivaci. Také děkuji všem spolupracovníkům z různých institucí, kteří mi ochotně v tomto výzkumu pomáhají, zejména Ing. Janu Maňákovi a Ing. Stanislavu Habrovi. Zvláštní dík patří Ing. Anežce Jančové, která se této problematice věnovala se mnou.

Největší dík patří mé rodině a mé partnerce, bez jejichž lásky, podpory a pochopení bych se nemohl věnovat práci, která mě baví a v níž vidím přínos pro společnost.

S úctou děkuji všem pokusným zvířatům, jejichž oběti posouvají hranice lidského poznání.

Vypracování této práce bylo možné díky finanční podpoře ČVUT v Praze v rámci projektů SGS18/191/OHK4/3T/14 a SGS22/186/OHK4/3T/14. Za finanční podporu také děkuji projektům *Centrum pokročilých aplikovaných přírodních věd* (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16-019/0000778) a dílčímu projektu *TAČR GAMA2* (TP01010055).

V Praze dne 21. 4. 2022

Karel Tesář

Prohlášení


Potvrzuji, že podíl kandidáta Ing. Karla Tesaře na tvorbě publikací předkládaných v rámci jeho disertační práce „Tenké hořčíkové dráty pro biodegradabilní implantáty“ odpovídá podílu uvedenému v kapitole „1.4 Podíl kandidáta na jednotlivých publikacích“.

I acknowledge that the contribution of the Ph.D. candidate Ing. Karel Tesař on the publications listed as a part of the doctoral thesis “Thin magnesium wires for biodegradable implants” corresponds with the chapter “1.4 Podíl kandidáta na jednotlivých publikacích” which was translated where necessary.

.....
Ing. Karel Tesař

.....
RNDr. Aleš Jäger, Ph.D.

.....
Ing. Viera Gärtnerová Ph.D.


.....
Alok Singh
M.Tech. Alok Singh, Ph.D.

.....
doc. Ing. Karel Balík, CSc.

Obsah

Seznam symbolů a zkratek.....	7
1 Úvod.....	8
1.1 Cíle disertační práce.....	11
1.2 Seznam komentovaných publikací.....	12
1.3 Přehled souboru článků.....	13
1.4 Podíl kandidáta na jednotlivých publikacích.....	16
2 Výsledky práce.....	18
2.1 Materiál.....	18
2.2 Výroba drátů.....	24
2.3 Základní charakterizace.....	27
2.3.1 Tahové zkoušky.....	27
2.3.2 Fraktografie.....	30
2.4 Mikrostruktura a textura.....	32
2.5 Povrchová úprava drátů a výroba lanek.....	37
2.6 Koroze v umělých roztocích.....	40
2.6.1 Jednotlivé dráty.....	43
2.6.2 Mg-0,4Zn lanka.....	54
2.7 Úvodní in vitro a in vivo testy.....	59
2.7.1 In vitro testy na Mg a Mg-0,2Zn drátech.....	59
2.7.2 In vivo testy Mg-0,4Zn na femuru potkanů.....	60
2.7.3 In vivo testy na sternu prasat.....	63
2.8 Spolupráce a organizace výzkumu.....	65
2.9 Směry dalšího výzkumu.....	67
3 Shrnutí a závěr.....	71
Literatura.....	73
Vlastní publikace vztahující se k tématu disertační práce.....	79
Článek A.....	80
Článek B.....	89
Článek C.....	99
Článek D.....	102
Článek E.....	110
Článek F.....	122

Seznam symbolů a zkratk

α MEM	alfa modifikace minimálního esenciálního média
$\Delta\nu_R$ (cm^{-1})	Ramanův posun
μ CT	rentgenová mikrotomografie
Ca/P	poměr počtu atomů vápníku vůči počtu atomů fosforu
DMEM	Dulbeccovo modifikované minimální esenciální médium
DMA	dynamická mechanická analýza
EBSD	elektronová difrakce zpětně odražených elektronů
ECAP-BP	úhlové kanálové protlačování se stejným průřezem – s protitlakem
ED	směr extruze
EDS	energieově disperzní spektroskopie
EMEM	Eagleovo modifikované minimální esenciální médium
FBS	fetální bovinní sérum
FIB	fokuzovaný iontový svazek
GDOES	optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem
HBSS	Hankův solný roztok
hm.%	hmotnostní procento
IPF	inverzní pólový obrazec
MEM	minimální esenciální médium
PBS	fosfátový pufr
PCL	polykaprolakton
PLA	polylaktid, polymer kyseliny mléčné
PLLA	polymer kyseliny mléčné, chirální „L = levotočivá“ varianta
ppm	jedna část z milionu, zde ve smyslu hmotnosti
RD	radiální směr, obecný směr kolmý na směr extruze
SBF	simulovaný tělní roztok (konkrétní typ média)
SEM	skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop
SEM-EBSD	elektronová difrakce zpětně odražených elektronů využitá v SEM
SEM-EDS	energieově disperzní spektroskopie využitá v SEM
TEM	transmisní elektronový mikroskop
XPS	fotoelektronová spektroskopie

Není-li uvedeno jinak, jsou složení slitin udávána v hmotnostních procentech (hm.%).

Z důvodu velmi velkého počtu využívaného experimentálního vybavení na různých institucích nejsou vždy v podrobnostech uvedeny přesné podmínky jednotlivých experimentů a metody přípravy vzorků. Tyto informace jsou obsaženy v publikovaných pracích, na něž se text odkazuje. V případech, kdy se jedná o nepublikovaná data, lze informace získat od autora na e-mailové adrese Karel.Tesar@fjfi.cvut.cz

1 Úvod

Hořčík je nejlehčím kovem, jenž se celosvětově využívá pro konstrukční aplikace. Jeho hustota $1738 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je velice příhodná pro použití, kde každý ušetřený gram poskytuje ekonomickou či environmentální úsporu. Při praktickém použití jsou často nedostatečné mechanické a korozní vlastnosti čistého hořčíku vylepšovány přidavkem vhodných legujících prvků a vytvořením slitin, které svými vlastnostmi již konkrétním aplikacím vyhovují. Hořčík nachází využití nejen pro aplikace čistě konstrukční, ale je hojně využíván i v pyrotechnice, metalurgii a chemickém průmyslu [1]. Nízký moment setrvačnosti lehkých součástí z hořčíku je výhodný pro velmi rychle se pohybující části konstrukcí. Příkladem konstrukčního využití hořčíkových slitin jsou části karoserií a disků kol automobilů. Zde se využívají jak odlitky, tak části vyráběné plošným tvářením. V automobilovém průmyslu se využívá zejména 35% úspora hmotnosti oproti stejným dílům z hliníkových slitin, což má za následek snížení spotřeby paliva. Mimo úspory finanční se tím tedy sníží i environmentální zátěž [2]. V posledních několika letech došlo k výraznému zefektivnění procesu výroby hořčíku, který nyní zatěžuje životní prostředí daleko méně. Dalším odvětvím, kde se uplatní konstrukční využití hořčíkových slitin, je letecký, vojenský a kosmický průmysl. Jednou z nejběžnějších tvářecích technik pro zpracování Mg je přímá extruze za tepla [3]. Volbou legujících prvků je možné získat slitiny s disperzí intermetalických fází, které mají velmi perspektivní vlastnosti. V tomto odvětví se jedním z nejzajímavějších směrů jeví využití kvazikrystalické fáze pro zlepšení vlastností Mg [4,5].

Rychle se rozvíjejícím odvětvím výzkumu a využití hořčíku jsou biomedicínské aplikace. Hořčík je biogenním prvkem, jenž má zásadní roli pro správnou činnost lidského metabolismu. V implantologii má tedy využití hořčíku jednoznačnou výhodu v tom, že existují tělu přirozené procesy jeho zpracování a vyloučení při jeho vyšších koncentracích. Přebytek Mg je filtrován ledvinami a není pro tělo nijak nebezpečný. Hořčík v lidském těle podléhá korozi a řadí se tedy k látkám, které nazýváme biodegradabilní. Biodegradabilita spolu s téměř nulovou cytotoxicitou činí z hořčíku velmi perspektivní materiál pro výrobu implantátů, které po určité době plně degradují [6,7].

V současné době se rozvíjí studium rychlosti koroze Mg v simulovaných tělních roztocích a na zvířecích modelech in vivo [8]. Cytotoxicita čistého Mg a různých jeho slitin je zkoumána in vitro [8,9]. Převážná většina studií je prováděna na laboratorních vzorcích s poměrně velkými rozměry, kdy se studují mechanismy koroze a degradace. Dále se provádí

studie na poměrně velkých implantátech, jako jsou biodegradabilní šrouby a dlahy, používané při závažných frakturách končetin [10]. Doposud není Mg příliš používaný pro malé implantáty, jelikož není plně popsán mechanismus lokální koroze, která může ohrozit konstrukční integritu implantátu před plánovaným okamžikem degradace. Je nicméně žádoucí tento problém řešit, neboť by poté bylo možné použít Mg také pro externí cévní fixaci, stenty a další podobné aplikace, které vyžadují implantáty s rozměry v řádu desetin až jednotek milimetrů alespoň v jednom směru.

Ukázalo se, že korozní produkty Mg mohou být za jistých podmínek rovněž bioaktivním materiálem, který poskytuje vhodný povrch pro dělení a růst kostních buněk. Bylo zjištěno, že se v některých případech na povrchu Mg vytváří vrstva fosfátů, například $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (hydroxylapatitu), který je hlavní anorganickou složkou lidských kostí [11]. Pro širokou škálu implantátů, které jsou v přímém kontaktu s hojící se kostí, bývá využíván synteticky deponovaný hydroxylapatit (nebo jiný ortofosfát) tak, aby byla omezena počáteční rychlost koroze [12]. Pokud jsou pro korozní testy použity komplexnější simulované tělní roztoky, které mimo základních aminokyselin a anorganických složek obsahují i fetální bovinní (telecí) sérum (růstové faktory, bílkoviny, vitaminy, stopové prvky), ukazuje se, že se mohou vytvářet nejen jednodušší ortofosfáty, ale i substituované formy hydroxylapatitu [12]. Příkladem roztoků, které nejlépe simulují živý organismus, je minimální esenciální médium (MEM) a různé jeho modifikace [13].

Typicky je pro omezení koroze používána vrstva syntetického nebo telecího hydroxylapatitu. Přestože je hydroxylapatit biokompatibilním materiálem, je zde stále možnost imunitní reakce, jelikož se jedná o látku, která má původ mimo tělo. I přesto mají substituované hydroxylapatity (Ca-deficientní) velmi dobrou biokompatibilitu a pokud optimalizujeme morfologii povrchu, pak mohou být i bioaktivní [14]. Depozice křehkého hydroxylapatitu na velmi malé implantáty, u nichž se vyžaduje plastická deformace v průběhu implantace, však není z hlediska zachování celistvosti ochranné vrstvy možná. Proto je nutné řešit zpomalení koroze takovýchto implantátů jinak.

Jako perspektivní se jeví využití biodegradabilních polymerů pro povlaky těchto implantátů [15]. Lze tak omezit rychlost koroze a optimalizovat výdrž implantátů s ohledem na regenerativní schopnost různých skupin pacientů (obecně v mladém věku probíhá regenerace rychleji). Tyto povlaky jsou zejména polymery a kopolymery, které v těle plně degradují a nezatěžují svou degradací metabolismus. Je třeba řešit interakci polymeru s Mg substrátem, míru propouštění média a korozi substrátu před vlastním rozpuštěním ochranné

vrstvy polymeru [16]. Je ovšem možno dosáhnout stavu, kdy je rychlost koroze nastavitelná a s implantátem lze při jeho aplikaci pracovat bez obav z poškození ochranné vrstvy.

Vlastní práce je motivována výzkumem v oblasti pokročilého tváření hořčíku a jeho slitin. Byla vyvinuta metoda přípravy tenkého Mg drátu pomocí přímé extruze. Přímá extruze je jedna z nejjednodušších tvářecích technik, nicméně konstrukce tvářecí formy může být velmi komplikovaná, pokud vyžadujeme vytvoření drátu v jediném kroku (článek A) [17]. Tato metoda produkuje silnou tvářecí texturu, která je spojena s výjimečnou plasticitou v ohybu u takto vyrobených drátů. Obecně je pro výrobu drátů využíváno tažení za studena, které v případě hořčíku produkuje materiál s vlastnostmi, které jsou často nedostatečné pro biomedicínské aplikace. Jedná se zejména o porušení nosného průřezu drátů při velkých opakovaných plastických deformacích, které jsou při zavádění těchto implantátů nevyhnutelné.

Pro vývoj implantátu musí materiál projít náročným procesem obsahujícím jak základní výzkum a charakterizaci materiálu s ním spojenou, tak testy, které předchází klinickému využití. Vyjma tradičních mechanických testů, jako je statická zkouška jednoosým tahem, je typické použití skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a přidružených technik, jako jsou Fokuseovaný iontový svazek (FIB) a Energiově disperzní spektroskopie (EDS), zejména pro charakterizaci degradace hydroxylapatitu a jiných korozních produktů [18].

Vývoj nového implantátu je náročný a zdoluhavý proces, který zahrnuje mnoho technologických problémů. Vyžaduje širokou, multidisciplinární škálu charakterizačních technik. Další nutnou podmínkou pro řešení této problematiky je ustanovení mezioborové spolupráce napříč fyzikou, chemií, metalurgií, aplikovanou mechanikou, biomechanikou, biologií a medicínou. Obecným cílem disertační práce je získat základní poznatky nezbytné pro úspěšný vývoj tenkých Mg drátů pro využití v bioaplikacích a navázat účinnou a přínosnou vědeckou spolupráci napříč veřejnými výzkumnými institucemi v ČR při řešení této problematiky.

Disertační práce je předkládána ve formě komentovaného souboru publikací k danému tématu. Přestože vlastní publikace nesou ucelenou informaci samy o sobě, v této práci jsou jejich výsledky dodatečně komentovány v kontextu vývoje konkrétních Mg implantátů. K tomuto účelu slouží formulace dílčích cílů disertační práce, jejichž struktura prezentuje a doplňuje výsledky komentovaných publikací v logickém sledu. Také jsou uvedeny další, dosud nepublikované výsledky a poznámky, poskytující poklady pro plánování dalších experimentů. S ohledem na spolupracující instituce, nejsou v této práci použity nepublikované obrázky a závěry, kde neexistují jejich alternativy pro budoucí publikaci.

1.1 Cíle disertační práce

Hlavní cíl této disertační práce lze shrnout jako:

Započít vývoj tenkého drátu z Mg nebo jeho slitin, určeného pro biomedicínské aplikace.

Dílčí cíle této disertační práce lze formulovat následovně:

Cíl 1: Materiál

Nalézt materiál na bázi Mg vhodný pro biodegradabilní aplikace ve formě tenkých drátů. Určit optimální chemické složení drátu.

Cíl 2: Výroba drátů

Navrhnout způsob výroby tohoto drátu pomocí přímé extruze. Diskutovat výhody a nevýhody použité technologie. Upozornit na překážky.

Cíl 3: Základní charakterizace

Určit mechanické vlastnosti drátu v závislosti na parametrech extruze. Charakterizovat způsob porušení drátů při tahových zkouškách. Provést základní fraktografickou analýzu. Diskutovat vliv parametrů extruze na finální drát.

Cíl 4: Mikrostruktura a textura

Popsat mikrostrukturu drátů. Diskutovat dosaženou plasticitu v ohybu výsledných drátů v souvislosti s jejich texturou. Popsat mechanismy plastické deformace.

Cíl 5: Povrchová úprava drátů a výroba lanek

Diskutovat možnosti zpomalení koroze v počátečních fázích degradace. Popsat kvalitu povrchu po extruzi a možnosti jejího zlepšení. Provést experimenty s využitím biodegradabilních polymerů jako nástroje pro omezení rychlosti koroze. Diskutovat výhody a nevýhody zvoleného přístupu. Provést výrobu lanek z potažených drátů.

Cíl 6: Koroze v umělých roztocích

Pro různá složení drátů provést korozní testy v MEM. Diskutovat změny pH a úbytek hmotnosti drátů. Provést kontrolní testy v PBS a demineralizované vodě. Popsat a charakterizovat korozní produkty na povrchu drátu pomocí SEM, EDS, Ramanovy spektroskopie a dalších technik.

Cíl 7: Úvodní in vitro a in vivo testy

Popsat koncepci testů in vitro a in vivo. Určit cytotoxicitu a bioaktivitu některých drátů pomocí in vitro testů. Provést úvodní in vivo testy na adekvátních zvířecích modelech. Koncipovat další testování.

Cíl 8: Spolupráce a organizace výzkumu

Navázat účinnou vědeckou spoluprací napříč veřejnými výzkumnými institucemi v ČR, vztahující se k tomuto konkrétnímu tématu. Popsat role jednotlivých pracovišť.

Cíl 9: Směry dalšího výzkumu

Navrhnout a diskutovat možnost využití vyvinutých Mg drátů. Upozornit na případné problémy a omezení, která je třeba brát v úvahu. Nastítnit možné navazující projekty.

1.2 Seznam komentovaných publikací

Disertační práce má formu komentovaného souboru následujících 6 článků:

Článek A: JÄGER, A., S. HABR a K. TESAŘ. Twinning-detwinning assisted reversible plasticity in thin magnesium wires prepared by one-step direct extrusion. *Materials & Design*. 2016, **110**, 895–902. ISSN 0264-1275.

Článek B: TESAŘ, K., K. BALÍK, Z. SUCHARDA a A. JÄGER. Direct extrusion of thin Mg wires for biomedical applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020, **30**(2), 373–381. ISSN 1003-6326.

Článek C: TESAŘ, K. a K. BALÍK. Nucleation of corrosion products on H₂ bubbles: A problem for biodegradable magnesium implants?. *Materials Today*. 2020, **35**, 195–196. ISSN 1369-7021.

Článek D: NĚMEC, M., A. JÄGER, K. TESAŘ a V. GÄRTNEROVÁ. Influence of alloying element Zn on the microstructural, mechanical and corrosion properties of binary Mg-Zn alloys after severe plastic deformation. *Materials Characterization*. 2017, **134**, 69-75. ISSN 1044-5803.

Článek E: TESAŘ, K., H. SOMEKAWA a A. SINGH. Development of texture and grain size during extrusion of ZA63 alloy containing stable quasicrystalline i-phase and its effect on tensile and compression strength. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, **849**, 156340. ISSN 0925-8388.

Článek F: TESAŘ, K., H. SOMEKAWA a A. SINGH. Achieving yield symmetry in an extruded Mg-Zn-Y alloy by more effective dispersion of quasicrystalline i-phase. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2021, **52**, 2185–2194. ISSN 1543-1940.

1.3 Přehled souboru článků

Zvolené publikace jsou řazeny především s ohledem na jejich význam pro vývoj drátů pro implantáty. Článek A poskytuje první výsledky přípravy Mg drátů a charakterizuje drát z komerčně čistého Mg připravený při 300 °C. Důraz je kladen na korelaci mikrostruktury drátů a jejich mechanických vlastností. Článek B shrnuje poznatky získané úpravou extruzních parametrů a diskutuje použitý materiál z hlediska čistoty. Také se věnuje úvaze o možném využití drátů. Článek C upozorňuje na zajímavý jev při korozi v umělém tělním roztoku, kdy rozhraní médium-plynný H₂ slouží jako místo pro nukleaci korozních produktů. Článek D se věnuje Mg-Zn binárním slitinám. Na základě získaných poznatků byl pro výrobu drátů jako optimální vybrán materiál Mg-0,4Zn. Články E a F se věnují extruzi Mg slitin, jejichž společným znakem je obsah kvazikrystalické ikosahedrál ní i-fáze. Původní motivací pro tento výzkum realizovaný v rámci stáže v japonské Tsukubě, bylo využít i-fázi pro získání materiálu potenciálně využitelného pro výrobu drátů. Následně se zaměření výzkumu modifikovalo na snahu o porozumění vlivu přímé extruze za tepla na mikrostrukturu, texturu, disperzi kvazikrystalických částic a mechanické vlastnosti Mg-Al-Zn slitiny (článek E). Následně byla zkoumána slitina, která již neobsahovala tělu velmi nepříznivý hliník (článek F). Přestože bylo v průběhu stáže od další snahy využít kvazikrystalickou fázi pro zlepšení Mg drátů upuštěno, byly nadále intenzivně řešeny vlivy přímé extruze. Bylo nalezeno množství analogií s výsledky článku A. Řešení článků E a F bylo v tomto ohledu klíčové pro pochopení všech procesů, které je nutné řešit při dalším zlepšování výroby drátů a hledání stále výhodnějšího složení výchozího materiálu.

Článek A:

Tento článek byl zaměřen na popis mikromechanismů plastické deformace tenkých (ø250 µm) Mg drátů. Dráty byly připraveny přímou extruzí za tepla při 300 °C s extruzním poměrem 1:576. Takto velký extruzní poměr zajistil velmi silnou texturu drátu a umožnil efektivně připravit tenký Mg drát v jednom kroku. Již první vyrobený drát prokázal při ruční manipulaci neočekávanou plasticitu v ohybu. Oproti běžně využívaným Mg drátům snášel bez zjevných problémů opakovaný ohyb. Mimo tradičních zkoušek mechanických vlastností, jako je zkouška tahem a měření mikrotvrdomosti, byly provedeny experimenty s využitím metody SEM-EBSD (difrakce ve zpětně odražených elektronech v SEM) pro zobrazení mikrostrukturních změn po ohybu drátů. Z těchto experimentů bylo zjištěno, že opakovaný ohyb lze dosáhnout díky reverzibilnímu {10 $\bar{1}2$ } dvojčatění, které je dominantním

mechanismem plastické deformace v ohybu díky silné extruzní textuře drátů a vhodné velikosti zrn. Bylo také zjištěno, že při jednoosém tahu nejsou podmínky pro dvojčatění vhodné a materiál se deformuje pomocí dislokačních mechanismů. Výsledky tohoto článku ukázaly, že z hlediska mechanických vlastností by bylo možné využít tenký drát i z čistého Mg. Také byl ukázán pozitivní vliv silné tvářecí textury tam, kde je kvůli nízkému obsahu legujících prvků dvojčatění při ohybu energeticky výhodné.

Článek B:

Pro zhodnocení vhodnosti změny extruzních parametrů je třeba znát jejich vliv na výsledné vlastnosti tenkého Mg drátu. Článek B rozšiřuje mechanickou charakterizaci z článku A o další tvářecí teploty použité při přípravě sledovaného materiálu. Také je zde zkoumán efekt rychlosti posuvu průtlačníku a rychlosti deformace při tahové zkoušce na výsledné hodnoty mechanických vlastností. Důraz je kladen na opakovatelnost výsledků, neboť měření mechanických vlastností tenkých drátů může mít mnohá úskalí. Dále je zde stručně diskutován charakter lomů pro dráty připravené za různých teplot. Ve většině lomů jsou identifikovány částice, které lom iniciovaly. Pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS) bylo určeno složení těchto částic jako MgO pocházející pravděpodobně z nedostatečné čistoty atmosféry při výrobě Mg ingotu. Dále je diskutováno možné využití drátů a možnost splétání drátů do lanek. Také je zde uveden předpoklad využití drátů u dětí, kde i dráty z čistého Mg mohou odolávat hodnotám fyziologického zatížení hrudní kosti.

Článek C:

Článek C má formu editoriale v prestižním časopisu Materials Today. Z tohoto důvodu prošel pouze omezeným recenzním řízením na úrovni redakce daného časopisu. Přestože se jedná o publikaci, jejíž závěry jsou z výše zmíněného důvodu prezentovány velice obecně, poskytuje první náhled do problematiky korozních produktů na tenkých Mg drátech. Zabývá se především tvorbou vodíku jako plynné složky koroze Mg v tělním prostředí. Na rozhraní plyn-tělní médium vznikají korozní produkty, které bublinu plynu postupně uzavírají. To má za následek vytvoření oblasti nepřístupné pro buňky. Tyto oblasti mohou mít nežádoucí efekt na proces hojení a na výsledné mechanické vlastnosti regenerované kosti. Je ovšem nutné zvážit dynamické prostředí lidského těla, kde lze reálně předpokládat, že bubliny H_2 budou méně stabilní. Další efekt, který je u živých modelů třeba zkoumat, je proces resorpce.

Článek D:

Článek je zaměřen na korozní a mechanické vlastnosti slitin Mg-6Zn a Mg-12Zn před a po intenzivní plastické deformaci metodou ECAP-BP. Pro potřeby drátů se jedná o poměrně velkou koncentraci Zn, nicméně bylo provedeno detailní vyhodnocení koncentrace Zn v matici a byl diskutován výskyt částic, jako jsou $MgZn_2$. Také byl popsán gradient koncentrace Zn v jejich okolí. Článek demonstruje negativní vliv vyšší koncentrace Zn na korozní vlastnosti, což je efekt, který nastává až od určité koncentrace Zn v Mg. Článek dále ukazuje, že intenzivní plastická deformace a malá velikost zrn mohou mít v některých případech také negativní vliv na korozní odolnost Mg slitin. Z hlediska výroby drátů je nutné těchto poznatků využít, neboť Zn je velice vhodným legujícím prvkem z hlediska bioaplikací a zlepšení mechanických vlastností Mg slitin.

Článek E:

Článek je zaměřen na extruzi slitiny ZA63 (Mg-6Zn-3Al), zejména na vývoj mikrostruktury a textury během dvou extruzních procesů. Je diskutována výrazná schopnost částic kvazikrystalické i-fáze omezovat pohyb hranic zrn. Díky využití i-fáze je dosaženo stejné hodnoty meze kluzu pro deformaci tahem i tlakem. Dále je prokázáno, že i-fáze je v této slitině, neobsahující kovy vzácných zemin, stabilní za pokojové teploty, což je z hlediska jejího dalšího využití velmi perspektivní. Také jsou diskutovány oblasti paralelní k extruznímu směru, kde je lokálně nižší koncentrace i-fáze. V těchto oblastech je následně průměrná velikost zrn výrazně vyšší. Také bylo pro tuto slitinu dosaženo úplné rekrytalizace.

Článek F:

Tento článek se věnuje slitině ZW82 (Mg-8Zn-2Y), která je z hlediska biokompatibility výrazně vhodnější než slitina ZA63. Hlavním zaměřením článku je dosažení plné rekrytalizace a rovnoměrné disperze kvazikrystalické i-fáze. To je provedeno dvěma kroky přímé extruze za tepla. Pozornost je věnována vývoji textury v rámci jednotlivých extruzních procesů. Distribuce velikostí částic i-fáze je podrobně popsána a diskutována díky analýze obrazu. Výsledky mechanických vlastností a mikrostruktury jsou dány do souvislosti z dalšími pracemi, které využívaly pouze jednoho kroku přímé extruze a kde nebylo možné dosáhnout plné rekrytalizace. Důležitým výsledkem je dosažení symetrie meze kluzu v tahu a tlaku i pro velikost zrn přesahující 1 μm . Dvojčatění, potlačené disperzí kvazikrystalické i-fáze, je identifikováno jako hlavní důvod pro rozdílnou mez kluzu v tahu a tlaku u slitin, které nejsou plně rekrytalizované.

1.4 Podíl kandidáta na jednotlivých publikacích

Článek A:

Kandidát navrhl experimenty s využitím EBSD techniky, připravil vzorky a zpracoval EBSD data. Také provedl a vyhodnotil tahové zkoušky, diskutoval mikrostrukturu a texturu drátů a vytvořil část ilustrací. S. Habr navrhl a vyrobil extruzní formu a provedl vlastní tváření. A. Jäger navrhl způsob výroby tenkých drátů přímou extruzí, diskutoval varianty dvojčatění, sepsal výsledný text článku a organizoval směřování výzkumu.

Článek B:

Kandidát navrhl experimenty, sepsal text článku, vytvořil ilustrace, zpracoval data z měření, provedl část tahových zkoušek, popsal mikrostrukturu drátů a organizoval směřování výzkumu. K. Balík spolu s kandidátem diskutoval možné využití drátů pro bioaplikace. Z. Sucharda asistoval s experimenty a diskuzí výsledků. A. Jäger navrhl extruzní proces, diskutoval změny parametrů extruze a koordinoval měření.

Článek C:

Kandidát navrhl experiment, sepsal text publikace, popsal a diskutoval její výsledky a nastínil další pokračování této problematiky. K. Balík přispěl k diskuzi výsledků.

Článek D:

Kandidát provedl a zpracoval data části mechanických zkoušek a přispěl k diskuzi výsledků článku. V. Gärtnerová navrhla a koordinovala všechna měření, vyhodnocovala data části mechanických zkoušek, poskytovala odborné vedení při přípravě a provádění experimentů a vyhodnocování výsledků, vedla sepisování publikace a diskuze výsledků. M. Němec provedl experimenty mikrostrukturní analýzy, navrhl a provedl korozní experimenty, vyhodnocoval naměřená data a sepisoval publikaci. A. Jäger navrhl složení a způsob výroby slitin, navrhl způsoby extruze a extruzní procesy, provedl část mechanických zkoušek a poskytl odborné zkušenosti při diskuzi výsledků článku.

Článek E:

Kandidát připravil vzorky, provedl experimenty v souvislosti s mikrostrukturou a texturou a analyzoval výstupy ze SEM. Dále diskutoval výsledky metody EBSD, analyzoval zastoupení i-fáze a zpracoval některé ilustrace. Také sepsal úvodní návrh textu publikace. H. Somekawa navrhl a uskutečnil proces tváření a provedl mechanické zkoušky. A. Singh provedl mikrostrukturní analýzu, žihání, sepsal finální text publikace a koordinoval výzkum.

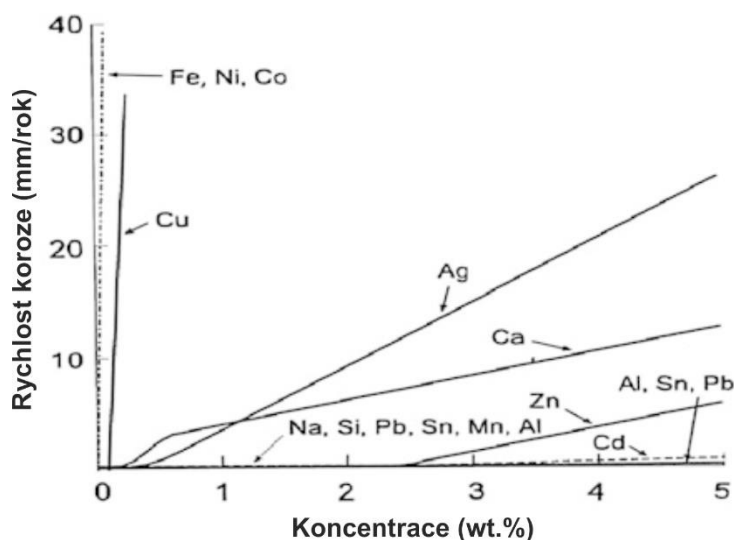
Článek F:

Kandidát připravil vzorky, provedl experimenty v souvislosti s mikrostrukturou a texturou a analyzoval výstupy ze SEM a konfokálního mikroskopu. Dále diskutoval výsledky z metody EBSD, provedl analýzu obrazu a zpracoval některé ilustrace. Také sepsal úvodní návrh textu publikace. H. Somekawa navrhl a uskutečnil proces tváření a provedl mechanické zkoušky. A. Singh provedl mikrostrukturní analýzu, diskutoval mechanické vlastnosti, sepsal finální text publikace a koordinoval výzkum.

2 Výsledky práce

2.1 Materiál

V této kapitole se budeme zabývat volbou materiálu pro tenké dráty z Mg. První variantou, která je z hlediska biokompatibility korozních produktů vhodná, je využití čistého Mg (článek A, článek B, článek C). Dále je známo, že i mírné legování může mít za následek velmi výraznou změnu korozních vlastností hořčíku [19]. Schématický přehled vlivu koncentrace jednotlivých legujících prvků na rychlost koroze je znázorněn na Obr. 1. Jedná se o jednoduchý test v 3% roztoku NaCl, který reflektuje pouze základní charakter koroze Mg ve slaných roztocích, tedy v prostředí omezeně podobném tělnímu roztoku [19].



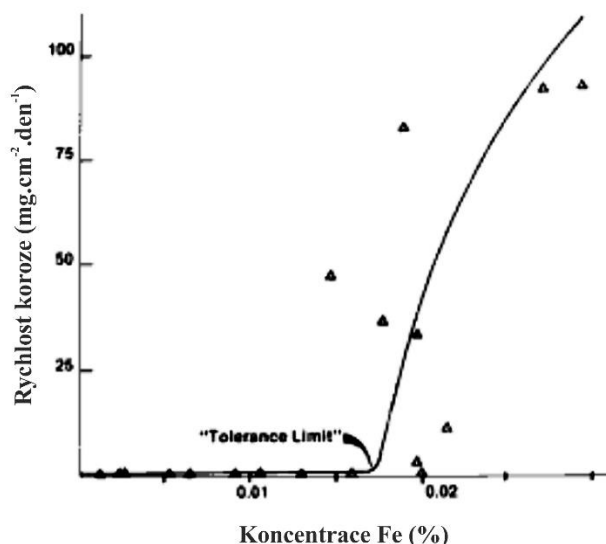
Obr. 1: Závislost rychlosti koroze na koncentraci příměsového prvku pro binární slitiny Mg v 3% vodném roztoku NaCl, převzato z [19].

Z Obr. 1 je patrné, že nejvíce korozi podporují příměsi Fe, Ni a Co, jejichž výskyt je tedy nutné v Mg co nejvíce eliminovat. Největší problém představuje Fe, které je typickou nečistotou v hořčíkových slitinách z důvodu používání ocelových obráběcích nástrojů a dalších technologických prvků [19]. Kvůli velmi malé rozpustnosti železa v Mg (~0,001 hm.%) se tvoří fáze, které s okolním materiálem tvoří mikrogalvanické články, kde Fe je katodou. Fe tak způsobuje důlkovou korozi, která je nepříjemná, především pro implantáty s malými rozměry [19].

Na úrovni čistoty materiálu existují dvě základní možnosti řešení tohoto problému. Různými metodami lze snížit obsah Fe v Mg pod cca 50 až 150 ppm, kdy se již nežádoucí fáze nevytváří. Čištění Mg je ovšem poměrně nákladné. Druhou možností je využít prvky

(např. Mn) vytvářející se železem intermetalické fáze. Pro typický systém slitin Mg-Al potlačuje energeticky výhodnější tvorba AlMnFe intermetalik lokální korozi na minimum, neboť ve slitině následně není k dispozici železo na tvorbu Mg-Fe fází [20]. Z hlediska aplikací pro tenké Mg dráty by bylo zajímavé prozkoumat využití stopového množství Mn, které má schopnost korozi Mg výrazně omezit [21]. Dosáhnout rovnoměrné koncentrace Mn v Mg je však poměrně složité, neboť Mn má vysokou teplotu tání. Přestože se Mn v Mg slitinách pro bioaplikace používá, existují studie, které naznačují určité potenciální problémy [22,23]. Z důvodu zaměření této disertační práce na vývoj implantátů, určených mimo jiné pro velmi mladé děti, je tak vhodné omezit koncentraci prvků jako jsou Al a Mn na minimum. Zejména v případě Al, který je často využíván pro zásadní zlepšení vlastností Mg slitin, existuje celá řada studií, které jeho bezpečnost při dlouhodobé expozici zpochybňují [24]. Pro biodegradabilní aplikace je nutné volit takové legující prvky, které jsou nejen biokompatibilní, ale také biodegradabilní. A ideálně ty, které jsou v těle přirozené a existují procesy jejich vylučování.

Pro jednotlivé příměsi obecně existuje určitá mezní koncentrace, nad kterou se korozní rychlost v různých médiích výrazně zvýší [21]. Tuto hodnotu pro danou slitinu a dané médium lze nazvat toleranční limit. Z grafu uvedeného na obr. 2 je např. zřejmé, že toleranční limit pro Fe v čistém Mg v 3% roztoku NaCl je cca 170 ppm [25].



Obr. 2: Závislost rychlosti koroze na koncentraci Fe pro binární slitiny Mg v 3% vodném roztoku NaCl, převzato z [25].

Pro bioaplikace čistého Mg je ovšem nutné uvažovat efekt korozního média a možná lokální maxima koncentrace v rámci celého implantátu. Z toho hlediska by bylo vhodné

dosáhnout hodnot spíše pod ~50 ppm Fe. Také je nutné řešit, jaký vliv mají na toleranční limit Fe další prvky. Například slitina AZ91 (Mg-9Zn-1Al, hm.%) má oproti čistému Mg toleranční limit Fe jen 20 ppm [25]. Kvůli tomu, že v dané studii i v mnoha dalších bylo uvedeno, že Zn toleranční limit Fe zvyšuje, lze toto snížení tolerančního limitu Fe obecně přisoudit vlivu Al. Z tohoto důvodu byla slitina ZA63, která se jinak vyznačuje velmi dobrými mechanickými vlastnostmi (článek E), shledána nevhodnou pro další vývoj tenkých Mg drátů pro bioaplikace.

Výše uvedená skutečnost značně omezuje dostupný výběr prvků pro vývoj nové slitiny. Z dobře prozkoumaných prvků, které zároveň výrazně neomezují tvářitelnost slitiny, se jako ideální kandidát jeví Zn, který v malých koncentracích omezuje korozní rychlost [26]. Intenzivní plastická deformace a optimalizace hranic zrn Mg-Zn slitin jsou efektivním nástrojem, jak ovlivnit jejich korozní odolnost (článek D). Zn poměrně efektivně vylepšuje mechanické vlastnosti Mg slitin [26]. Po žhánání při 320 °C a následném zakalení se ve slitinách vyskytují různé intermetalické fáze a gradienty koncentrací, které jsou podrobně popsány v práci [27].

Dalším možným materiálem využitelným v bioaplikacích je slitina ZW82 a jiné slitiny využívající kombinace Zn s malým množstvím kovů vzácných zemin, jako je Y. V současné době je předmětem výzkumu, zda je Y vhodné pro bioaplikace, či nikoli. Přítomnost kvazikrystalické i-fáze Mg_3Zn_6Y (článek F) může znamenat zlepšení korozních vlastností, pokud bude dosaženo dostatečně jemné disperze částic i-fáze. Samotné částice prokazují velkou odolnost vůči korozi [28]. Výhodou také je gradient koncentrace Zn v jejich okolí, který bude korozní odolnost slitiny také ovlivňovat, a fakt, že většina Y je vázána v částicích i-fáze [*nepublikované výsledky*]. Z hlediska biodegradabilních implantátů ovšem nastává problém, pokud velmi odolné částice i-fáze zůstanou po korozi volně v tělním prostředí [28]. Je otázkou, zda by takové částice v tělním prostředí škodily, či nikoli. Z těchto důvodů bylo od slitin obsahující zmíněnou kvazikrystalickou fázi Mg_3Zn_6Y prozatím upuštěno, nicméně zůstávají atraktivní tématikou pro další výzkum biodegradabilních slitin.

Využití binární slitiny pro výchozí experimenty přináší výhody z důvodu jednodušší charakterizace jevů, které se během vývoje mohou vyskytnout.

Pro výrobu drátů byly použity následující materiály: komerčně čistý Mg (CP Mg), ultračistý Mg, slitina Mg-0,2Zn, slitina Mg-0,4Zn a slitina Mg-1Zn (hm. %). Přehled složení použitých materiálů je uveden v Tab. 1. Použití ultra-čistého („6N“) Mg bylo motivováno výzkumem, zda lokální korozi drátů skutečně způsobuje chemické složení, především výskyt částic s obsahem Fe. Jedná se o finančně nákladný materiál (k 5.9.2016: 2300 Kč/g), přičemž

při využití současné technologie výroby drátu lze z 1 g materiálu vyrobit přibližně 10 m drátu s průměrem 250 μm . Slitiny obsahující 0,4 % a 1 % Zn byly vytvořeny s použitím komerčně čistého Mg.

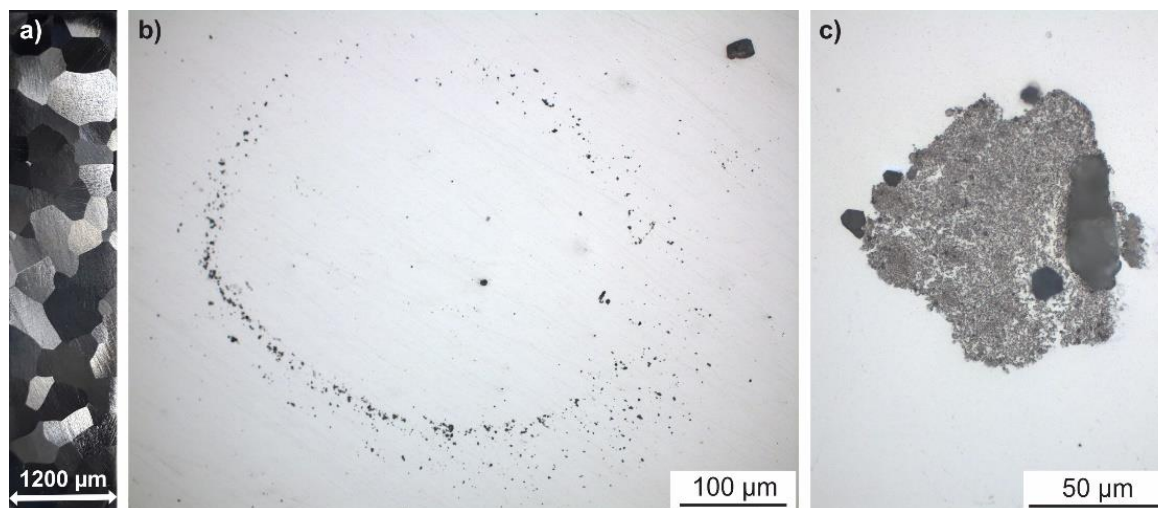
Prvek (hm. %)	Zn	Cu	Al	Si	Fe	Mg
ultra-čistý Mg	0.00007	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	zbytek
komerčně čistý Mg (extrapolace)	$\ll 0,1$ (0,04)	$<0,0067$ (0,006)	$<0,045$ (0,004)	$<0,044$ (0,005)	$<0,0041$ (0,003)	zbytek
Mg-0,2Zn	0,228	$<0,0067$	$<0,045$	$<0,044$	$<0,0041$	zbytek
Mg-0,4Zn	komerčně čistý Mg + 0,4 hm.% Zn					
Mg-1Zn	komerčně čistý Mg + 1 hm.% Zn					

Tab. 1: Chemické složení vstupních materiálů pro výrobu tenkých Mg drátů.

Maximální koncentrace Zn je limitována maximální teplotou při tváření, kterou jsme schopni konstantně udržovat ($\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$), maximálním zatížením extruzní formy a také požadavkem, aby při tváření byl Zn plně v tuhém roztoku. Z fázového diagramu binárního systému Mg-Zn je zřejmé, že velká rozpustnost Zn v Mg za zvýšené teploty bude přínosem [29]. V případě drátů o velmi malém průměru je vhodné, aby v Mg nebyly přítomné žádné fáze a aby k případné precipitaci docházelo až při ochlazení vlivem výstupu drátu z tvářecí formy. Lze tak lépe dosáhnout uniformní mikrostruktury drátů, včetně distribuce Zn.

Pro stanovení chemického složení materiálů byla v případě ultra-čistého Mg využita analýza dodavatele, v ostatních případech metoda optické emisní spektroskopie s doutnavým výbojem (GDOES, článek B). Pokud je k dispozici dostatek certifikovaných referenčních materiálů, jedná se o velmi dobrou metodu ke zjištění koncentrací legujících prvků objemových vzorků. Nevýhodou je nemožnost přímého měření chemického složení drátů, neboť v námi využívané konfiguraci vyžaduje rovnou plochu o rozměrech alespoň $7 \times 7\text{ mm}^2$. Zjevnou limitací počtu standardů pro metodu GDOES je v současnosti absence standardu s nízkými koncentracemi Zn. Proto v Tab. 1 uvádíme koncentraci Zn $< 0,1\text{ hm. \%}$, přestože skutečná koncentrace bude nižší. Hodnota $0,04\text{ hm. \%}$ je dosažena extrapolací kalibračních dat a je třeba ji brát s rezervou. V Tab. 1 jsou extrapolované hodnoty psány v závorce (článek A). Slitiny Mg-0,4Zn a Mg-1Zn nebyly zatím detailně charakterizovány z hlediska koncentrace Zn, neboť zatím není rozhodnuto o finální proceduře tavby a následné homogenizace Zn. Slitiny byly taveny ve vakuové indukční peci Balzers VSG 02 v ochranné atmosféře Ar a v ní následně byly i pozvolna ochlazovány. Výrazné ovlivnění koncentrace nečistot tavbou se nepředpokládá. Tento předpoklad bude v budoucnu ověřován. Prvotní experimenty s výrobou

a charakterizací drátů probíhaly na Mg-Zn slitinách přímo po odlití, bez homogenizačního žíhání. Časově omezená homogenizace v jistém smyslu probíhá při ochlazování v peci i před vlastní extruzí, kdy je vzorek umístěn do vyhřáté extruzní formy. Z důvodu dobré rozpustnosti Zn v Mg (článek D) a z hlediska malého rozptylu mechanických vlastností Mg-0,4Zn drátů [nepublikované výsledky] lze předpokládat, že homogenizační žíhání odlitých ingotů bude mít jen malý efekt na finální homogenitu Mg-0,4Zn drátů. Rovněž tento předpoklad bude třeba v budoucnu ověřit, především z hlediska existence dendritické mikrostruktury v ingotech.

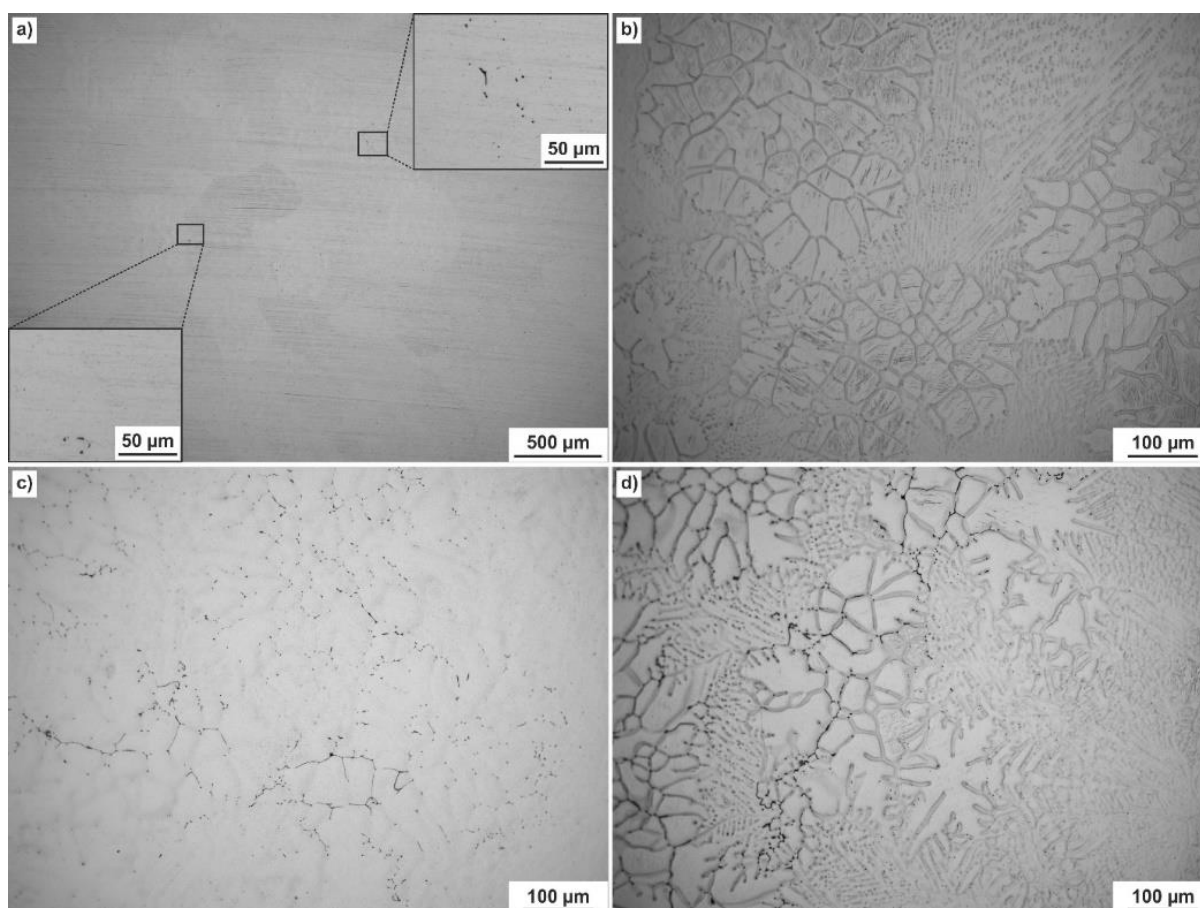


Obr. 3 Mikrostruktura ingotu komerčně čistého Mg, a) zobrazení zrn, b) uspořádané malé částice MgO, velká MgO částice v pravém horním rohu, c) detail skupiny částic (článek B).

Mikrostruktura původního ingotu Mg, který byl následně využit i pro slitiny Mg-0,4Zn a Mg-1Zn, je uvedena na Obr. 3 (článek B). Obr. 3a zobrazuje typickou mikrostrukturu Mg ingotu po odlití se zrna o velikosti v řádu milimetrů. Na Obr. 3b,c jsou znázorněny částice, které byly identifikovány jako MgO (článek B). Bylo zjištěno, že mohou ve finálním drátu iniciovat lom (článek B). V tomto ohledu by bylo využití ultra-čistého Mg výhodné. Pro ultra-čistý Mg se výskyt těchto částic, spojených s nedokonalou masivní produkcí Mg ingotů, nepředpokládá. Kruhové uspořádání menších částic (Obr. 3b) bylo typické pro celý ingot s přibližnou četností 6,6 uspořádání na 1 mm^2 výbrusu. Jedná se pouze o hodnotu vyplývající z počtu těchto uspořádání částic dělené celkovou plochou snímků při malém zvětšení. Pokud bychom chtěli diskutovat skutečnou 3D distribuci, bylo by nutné analyzovat velké množství takových snímků a využít stereologie.

Ingoty Mg, Mg-0,4Zn a Mg-1Zn byly mimo jiné charakterizovány v rámci bakalářské práce A. Jančové, která se na řešení této problematiky podílí [30]. Snímky zobrazující mikrostrukturu ingotů Mg-0,4Zn a Mg-1Zn jsou uvedeny na Obr. 4, detailní informace o těchto experimentech a podrobnější diskuse dosažených výsledků jsou uvedeny v práci [30].

Na Obr. 4a lze vidět detail místa na řezu válcového Mg-0,4Zn ingotu o průměru 8 mm, ležícího mimo středovou dendritickou oblast. Jsou zde zřejmá velká zrna. Bylo zjištěno, že přítomnost jiných fází je minimální a jejich velikost zřídka překračuje 5 μm . Na Obr. 4b je znázorněna středová oblast ingotu po naleptání obsahující typická dendritická zrna bez zřetelných fází. Na Obr. 4c je znázorněna středová oblast Mg-1Zn ingotu o průměru 8 mm. Lze vidět tenké tmavé fáze, jejichž morfologie je spjata s hranicemi zrn (Obr. 4d). Pokud bereme v úvahu fázový diagram Mg-Zn je pravděpodobné, že se jedná o fázi $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ nebo $\text{Mg}_{13}\text{Zn}_{12}$ nebo MgZn , v závislosti na tom, kterou interpretaci Mg-Zn fázového diagramu čtenář preferuje [27]. To naznačuje i podobnost s ilustracemi v práci, která diskutuje omezení tažnosti a tvorbu trhlin v souvislosti s touto fází [31]. Z tohoto důvodu je třeba ingoty Mg-1Zn homogenizovat pro dosažení rovnoměrné koncentrace Zn, kdy stav se Zn pouze v tuhém roztoku je dle binárního fázového diagramu dosažitelný. Přesto je pro přímou extruzi s velký redukčním poměrem vhodnější využít slitinu Mg-0,4Zn, kde se problémy s významnějším výskytem fáze $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ a příliš velké zpevnění díky Zn nepředpokládají.

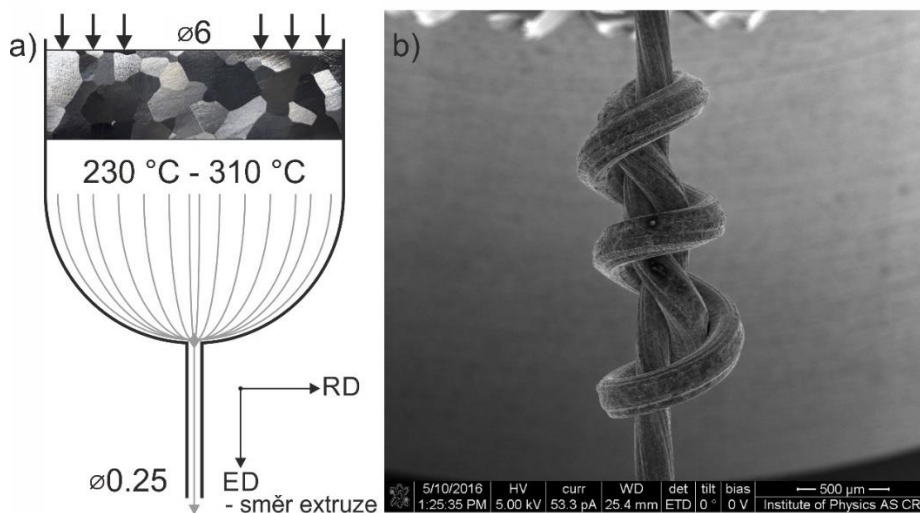


Obr. 4 Mikrostruktura ingotů slitin Mg-Zn. a) Mg-0,4Zn po Struers OP-S, b) Mg-0,4Zn leptáno, c) Mg-1Zn po Struers OP-S, d) Mg-1Zn leptáno.

2.2 Výroba drátů

Existuje několik postupů, kterými je možné tenký Mg drát vyrobit. Nejčastěji používanou metodou je tažení za studena, která je schopná vytvářet dráty z různých slitin, ovšem je vhodné drát mezi jednotlivými kroky tažení žíhat [32]. Dále se využívá tažení za tepla [33] nebo kombinace tažení za tepla a za studena, čímž lze zefektivnit celý tvářecí proces [34]. Výhodné je též použití kombinace různých tvářecích metod jako je extruze a tažení [35] nebo úhlové kanálové protlačování (ECAP) a tažení [36]. V současné době se také intenzivně pracuje na dalších alternativních metodách výroby drátů [37-39].

V této práci se budeme zabývat především přímou extruzí za tepla. Na rozdíl od řady jiných materiálů lze v případě Mg využít velký extruzní poměr 1:576, díky kterému jsme schopni připravit výsledný drát s průměrem 250 μm v jednom kroku (článek A, článek B). Jedná se o jednoduchou technologii, která zajišťuje typickou extruzní texturu a nevyžaduje další úpravy drátu, jako je následné žíhání. Schéma procesu přímé extruze je znázorněno na Obr. 5a. Z Obr. 5b je zřejmá dobrá plasticita výsledného drátu při geometricky složité deformaci.



Obr. 5 a) Schéma tvářecí formy pro výrobu drátů metodou přímé extruze za tepla, b) uzel na tenkém drátu z komerčně čistého Mg.

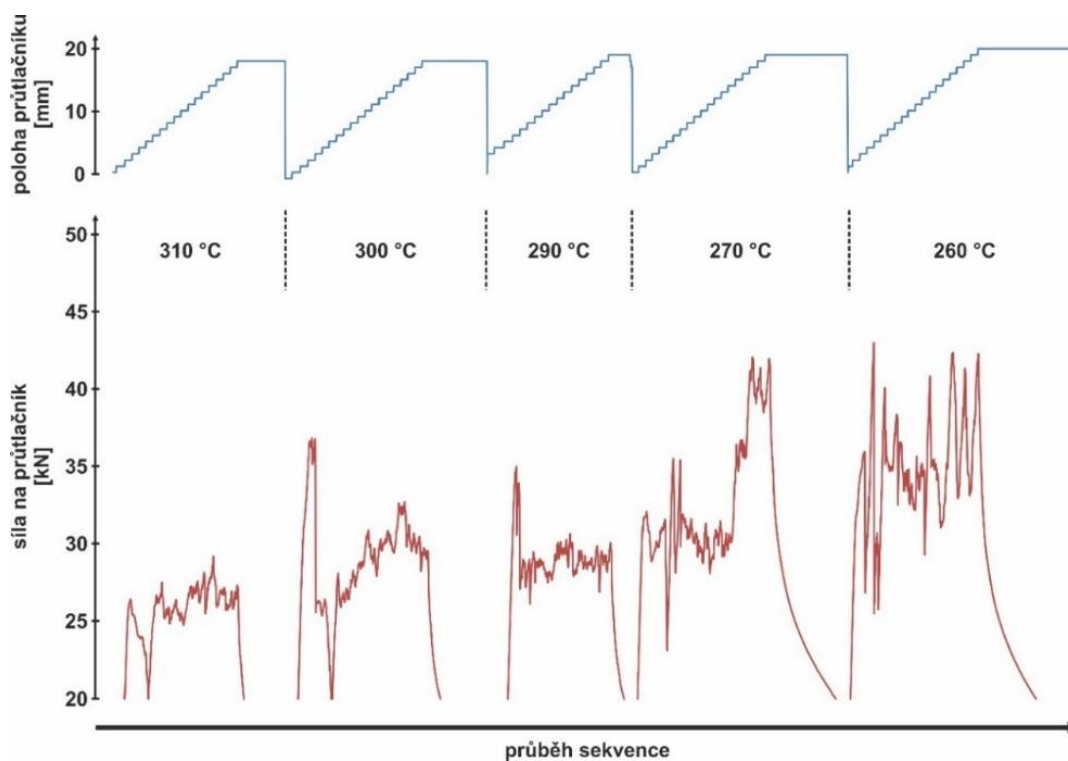
Design tvářecí formy tvoří vnější forma s vyhříváním s vyměnitelnou vložkou obsahující vlastní extruzní kanál. Tak lze vyrobit a nahradit konkrétní vložku v případě, kdy je poškozena. K poškození kanálu vložky docházelo opakovaně ve fázi, kdy nebylo známé vhodné složení drátů a bylo experimentováno s více slitinami. Například mikrolegování Y, často využívané pro významné zlepšení mechanických vlastností Mg slitin, omezilo

tvářitelnost slitiny natolik, že nebylo možné 250 μm drát vyrobit v žádné dostupné kombinaci tvářecích parametrů. Pro čistý Mg lze opakovaně vyrábět i dráty s průměrem 150 μm . Z hlediska další využitelnosti byly ovšem jako ideální zvoleny dráty s průměrem 250 μm , především pro vhodné dvojčatění (článek A). Dalším rozhodovacím kritériem byla také průměrná velikost částic MgO, které dráty s větším průměrem ovlivňují méně (článek B). Pokusy byly provedeny také s výrobou drátu s průměrem 50 μm , opět v jednom kroku s počátečním průměrem Mg tyče 6 mm. Přestože byly vyrobeny segmenty drátu s délkou 5 až 10 cm, semi-kontinuální výroby drátu (celistvý drát při spotřebování všeho materiálu vloženého do formy) nebylo možné dosáhnout. Přerušování drátu bylo doprovázeno zvukovými a zřídka i světelnými projevy, naznačující lokální zapálení Mg drátu ve výstupním kanálu. Principiálně je to možné díky odlehčení formy v místě výstupu drátu, kdy nedochází k tak prudkému poklesu teploty jako o několik milimetrů dál, avšak je již umožněn přístup vzduchu. Zápalná teplota čistého Mg je 595 až 642 $^{\circ}\text{C}$ v závislosti na tloušťce MgO na povrchu Mg [40]. Nicméně, je známo, že teplota zapálení je závislá jak na tlaku okolní atmosféry, tak na složení slitiny [41]. Pro velký redukční poměr, poměrně velkou rychlost výstupu Mg drátu z extruzní formy a při velkých tlacích v extruzní formě je pravděpodobné, že měřená teplota formy nedosahuje teploty drátu (ovlivněné třením a jinými efekty). Také je pravděpodobné, že z extruzní formy vychází čistý kov a zapálení není omezeno přítomností vrstvy oxidů. Z tohoto důvodu bylo od experimentů s výrobou 50 μm prozatím upuštěno, přestože je jejich výroba z čistého Mg úpravou extruzní formy dosažitelná.

V současném stavu je použité experimentální zařízení funkční, avšak náročné na sestavení (vysokotlaký lis s pomalým posuvem je využíván i pro další činnosti). Problematické je také řešení tepelné izolace při vyšších provozních teplotách.

Při správném sesazení formy je výroba drátu velice efektivní. Kvůli tomu, že se nejedná o kontinuální výrobní proces, je možné vyrobit souvislý drát s maximální délkou pouze v řádech desítek metrů. Pro uvažovanou aplikaci to ovšem není zásadní překážkou. Na Obr. 6 je znázorněn vývoj polohy a síly při jedné výrobní sekvenci drátu. Byl zaznamenán průběh pěti vzorků z komerčně čistého Mg. Síla potřebná pro protlačení klesá s rostoucí teplotou protlačování. Jedná se o část drátů využitých ke studiu procesních parametrů (článek B). Forma byla vyhřáta na 310 $^{\circ}\text{C}$ a s časem postupně chladla až na 260 $^{\circ}\text{C}$. Rychlost posuvu průtlačníku byla pro všechny vzorky v této sekvenci $\sim 0,2$ mm/s. Typický vzorek pro protlačování má v současnosti průměr 6 mm a délku 18 až 22 mm. Průtlačník se pohybuje až do úrovně, kdy extruzní kanál přechází v zakřivenou oblast. Materiál v této polokulové oblasti (Obr. 5) zůstává a je vytlačen s pomocí dalšího vzorku. Pokud je výroba drátu bez komplikací

(segmentace drátu i v rámci první části vzorku), je drát z tohoto objemu materiálu jasně oddělen. Tento fakt lze také pozorovat v záznamu síly na průtlačník na Obr. 6. Výrobní cyklus začíná protlačením několika metrů drátu z předchozího vzorku a následně dlouhého drátu z většiny vzorku následujícího. V některých případech dochází pro tuto úvodní část materiálu ke zvýšení síly na průtlačník, jako v případě vzorku extrudovaného při 300 °C na Obr. 6. To může být způsobeno nečistotou ve výstupním kanále. Je zřejmé, že se rozptyl hodnot zatížení zvyšuje s klesající teplotou. Přestože výsledky mechanických zkoušek ukazují, že nižší teplota produkuje mechanicky lepší dráty (článek B), z hlediska efektivity výrobního procesu je vhodné využít spíše vyšších teplot (>290 °C). Limit zatížení průtlačníku pro minimální riziko poškození v současnosti využívané extruzní formy byl stanoven na 55 kN. Dále bylo zkoumáno protlačování slitin Mg-Zn. V rámci bakalářské práce [30] bylo zjištěno, že zatížení na průtlačník při 300 °C ve špičkách dosahuje pro komerčně čistý Mg, Mg-0,4Zn a Mg-1Zn po řadě hodnot < 23 kN, < 40 kN a > 58 kN. Přestože byly v rámci experimentů části Mg-1Zn drátů vyrobeny, bylo od jejich další produkce ustoupeno z důvodu technologických limitů extruzní formy. Odlišná hodnota maximálního zatížení pro komerčně čistý Mg v práci [30] oproti Obr. 6 je způsobena menším opotřebením extruzního kanálu použitého pro práci [30].



Obr. 6: Příklad záznamu polohy a síly při protlačování, teplota postupně zleva klesá z 310 °C na 260 °C. Záznam síly zdola omezen pro vyloučení dat nesouvisejících přímo s extruzí drátu. Technologické přestávky nejsou v záznamu znázorněny.

2.3 Základní charakterizace

2.3.1 Tahové zkoušky

Mechanické vlastnosti Mg drátů se různí dle použitých legujících prvků a parametrů jejich výroby. V současné době již není problém dosáhnout dostatečné pevnosti slitin pro biomedicínské aplikace [40,41]. Výrazného zvýšení pevnosti lze dosáhnout legováním Mg biodegradabilními prvky vzácných zemin (tj. např. Y, Gd) [42,43]. Problémem těchto příměsí je doposud velmi omezená znalost jejich vlivu na lidský organismus při dlouhodobých expozicích a míra jejich ukládání v těle při plném rozpuštění biodegradabilního implantátu. Existují studie, které prokazují, že vlivem prvků vzácných zemin dochází k jednoznačně negativním efektům [44]. V první fázi ověřování konceptu výrobní technologie jsme tedy se zaměřili na čistý Mg.

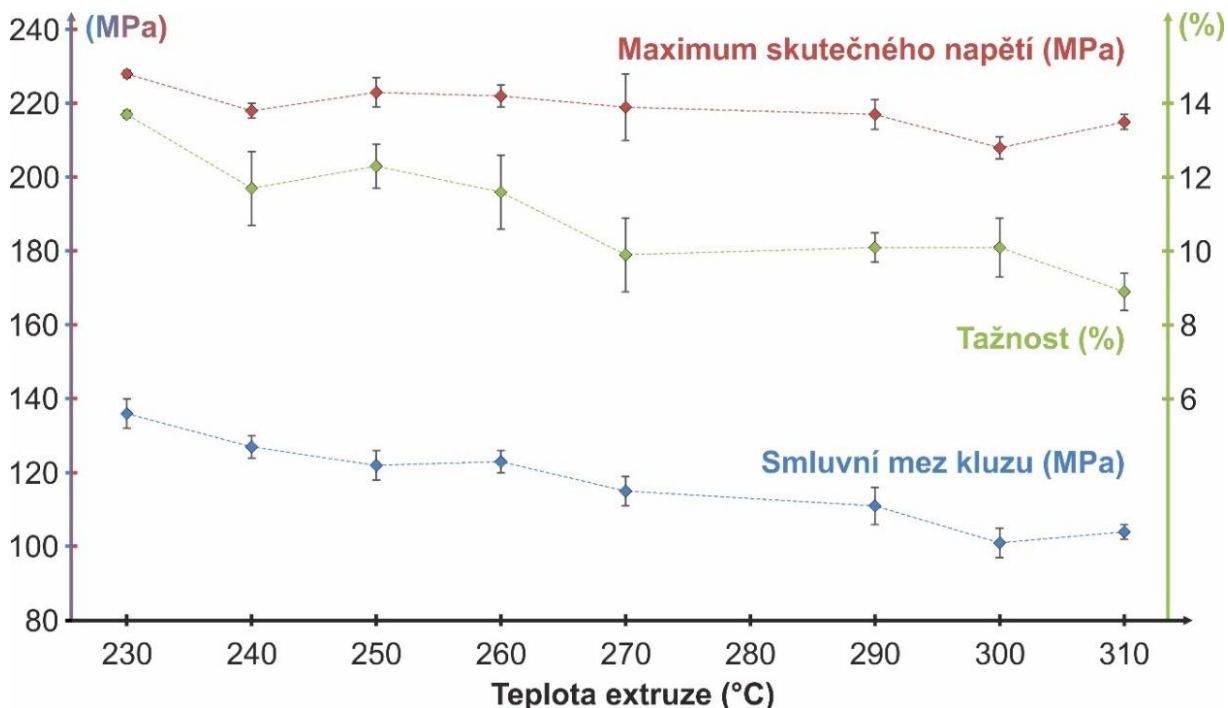
Přehled výsledků tahových zkoušek prováděných na drátech z komerčně čistého Mg je uveden v příloženém článku B. Obecně lze tvrdit, že z čistého Mg je možné vhodnou technikou vyrobit drát, který má v lékařské praxi velmi slibnou perspektivu uplatnění. Přehled mechanických vlastností tenkých drátů z Mg slitin lze najít např. v [30] nebo [40]. Zásadním předpokladem spolehlivého měření mechanických vlastností materiálu takto tenkých drátů je dostupnost vhodného experimentální vybavení. Především je třeba mít k dispozici siloměry s dostatečnou citlivostí. Dalším problémem, který je nutné řešit, je vhodné upnutí testovaných drátů. Z důvodu nízké meze kluzu Mg a malých rozměrů vzorků dochází občas při upínání vzorku k mírné plastické deformaci, kvůli které dojde při zkoušce k přetržení drátu v místě upnutí, což je pro tuto zkoušku nevhodné. Musí být využity čelisti a upínací zařízení adaptované pro tento typ zkušebních těles. Výhodou je, že poškození při upínání má za následek nižší hodnotu mechanických vlastností a nedojde tedy k jejich nadhodnocení.

Kvůli náhodnému výskytu technologických defektů je třeba v souladu se statistickou teorií nejslabšího článku vzít v úvahu vliv délky měřeného vzorku drátu. V článku A byl např. prokázán vliv délky zkušební vzorku na celkové prodloužení do lomu. Pomocí testování zkušebních vzorků s různou délkou (30 mm, 200 mm, 300 mm) byl navržen koeficient umožňující přepočet výsledků tahových zkoušek na pevnostní charakteristiky odpovídající drátu velké délky. Jedná se pouze o orientační metodiku, která však poskytuje spolehlivý konzervativní odhad tažnosti materiálu drátů větších délek, než jaké budou finálně používány v klinické praxi.

Vhodnějším přístupem by bylo využití analýzy spolehlivosti pro určení pravděpodobnosti porušení drátu konkrétní délky. Příklad použití tohoto přístupu je uveden

v [45]. Daný postup však vyžaduje poměrně velké množství vzorků. Jelikož existuje široká škála extruzních parametrů, které je třeba testovat, byl tento přístup vyhodnocen jako příliš časově náročný. Přehled výstupů z tahových zkoušek (článek B) je graficky znázorněn na Obr. 7. Pro přehlednost byla v tomto grafu využita jen data pro rychlost průtlačníku 0,2 mm/s. Kompletní množinu výsledků lze nalézt v tabulce 2 v článku B. Především je zřejmé, že mez kluzu a tažnost klesají se zvyšující se teplotou extruze. Maximum skutečného napětí vykazuje pouze mírný sestupný trend. Při interpretaci těchto výsledků je třeba vzít v úvahu možnou nehomogenitu vstupního ingotu, která může způsobit mírné lokální změny materiálových vlastností. Je tedy vhodné teplotu tváření udržet co nejnižší, avšak je nutné také dbát na zatížení formy (Obr. 6).

Pro porovnání lze uvést, že např. v případě slitiny Mg-0,8Ca bylo dosaženo meze pevnosti 235 MPa a tažnosti 9,4 % [40]. Ve stejné práci bylo pro tažený drát o průměru 274 μm ze slitiny ZEK100 (Mg-1Zn-0,5RE-0,5Zr, RE = kovy vzácných zemin) dosaženo meze pevnosti 458 MPa a tažnosti 10,6 %. Pokud uvažujeme přímou extruzi, pak stejní autoři publikovali studii, ve které připravovali dráty s průměrem 500 μm [46]. Pro obě výše zmíněné slitiny se nepodařilo dosáhnout tažnosti přesahující 2 %, pro slitiny AL36 (Mg-6Li-3Al) a AX30 (Mg-3Al-0,8Ca) však ano.



Obr. 7: Grafické znázornění výsledků tahových zkoušek pro rychlost průtlačníku 0,2mm/s a různé teploty extruze (tabulka 2, článek B).

Složení použité slitiny a technologie výroby drátů má tedy zásadní vliv na jejich využitelnost v praxi. Úvaha o požadovaných mechanických vlastnostech materiálu drátů pro fixaci sternu a možnostech jejich dosažení je předmětem části článku B. V případě drátů určených pro fixaci sternu u malých dětí by se požadovaných vlastností dosáhlo i v případě použití komerčně čistého Mg. Dalšími faktory, které je třeba z hlediska aplikace drátů v klinické praxi brát v úvahu, jsou též rychlost koroze a degradace mechanických vlastností materiálu kvůli dlouhodobému a dynamickému působení prostředí těla pacienta.

Dále byly zkoumány slitiny Mg-0,4Zn a Mg-1Zn. Jelikož nebylo možné dosáhnout bezproblémové výroby Mg-1Zn drátů, bylo vyhodnoceno jen několik vzorků s délkou 50 mm. Naměřené pevnostní charakteristiky jsou shrnuty v Tab. 2. Hodnoty pro slitinu Mg-1Zn vypovídají o velké nehomogenitě drátů. Pro srovnání jsou v této tabulce uvedeny i hodnoty pro čistý Mg z článku B. Porovnání hodnot tažnosti je třeba brát s rezervou, neboť byl v daném případě použit jiný přístroj a jiné experimentální uspořádání než v případě experimentů, jejichž výsledky jsou uvedeny v článku B. Materiály Mg-0,4Zn a Mg-1Zn byly testovány za shodných podmínek. Prokázalo se, že drát ze slitiny Mg-0,4Zn může mít výrazně lepší vlastnosti než drát vyrobený z komerčně čistého Mg. V závislosti na výrobní sekvenci se u některých z těchto drátů projevila ostrá mez kluzu. Pokud se neprojevila, dosahuje smluvní mez kluzu Mg-0,4Zn cca 200 až 220 MPa, což představuje dvojnásobek meze kluzu čistého Mg. Studium příčin naznačeného zvýšení meze kluzu pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) budou předmětem dalšího výzkumu. Lze očekávat souvislost s rychlým ochlazením drátu z oblasti fázového diagramu, kde je Zn plně rozpuštěn v Mg. Toto ochlazení, ke kterému dochází v důsledku velké výstupní rychlosti drátu z extruzní formy, může mít za následek tvorbu velmi malých fází, které mohou efektivně blokovat pohyb dislokací. Lze v tomto ohledu očekávat analogii s poznatky a výsledky uvedenými v článku D a práci [27].

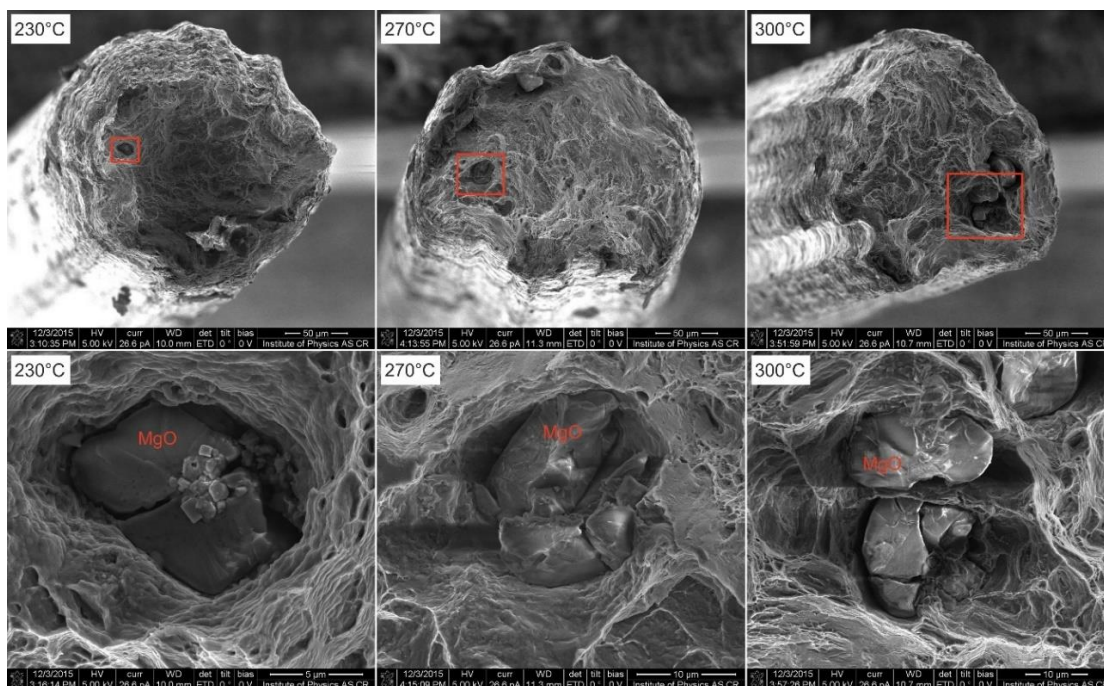
materiál	smluvní mez kluzu (MPa)	maximum skutečného napětí (MPa)	tažnost (%)
komerčně čistý Mg	101 ± 4	208 ± 3	10,1 ± 0,8
Mg-0,4Zn	216 ± 1	263 ± 2	15,9 ± 3,6
Mg-1Zn	176 ± 18	233 ± 12	11,6 ± 2,3

Tab. 2: Srovnání mechanických vlastností Mg a Mg-Zn drátů připravených při teplotě 300 °C.

Tyto výsledky se staly motivací pro další výzkum drátů ze slitiny Mg-0,4Zn. Díky malému obsahu Zn lze tento materiál bez větších problémů tvářet. Největší výhodou je razantní zvýšení meze kluzu, což zajistí tvarovou stálost implantátů v prvních fázích po implantaci, kdy je nutné, aby dráty přenášely veškeré zatížení. Velmi příznivou skutečností je, že ke zvýšení pevnosti nedochází na úkor snížení tažnosti (viz Tab. 2). Jedná se však o výsledky předběžných testů, které musí být dále ještě ověřeny. Z hlediska testování drátů je problematické přesně určit jejich průměr. V budoucnu tak budeme pro srovnání drátů vyrobených různými technologiemi používat především maximální dosaženou sílu. Výsledky tahových zkoušek tak budeme vztahovat k technologii výrobního procesu (čištění, leptání, potahování, splétání lanek) a nikoli jen k materiálovým vlastnostem.

2.3.2 Fraktografie

V rámci článku B byly zkoumány lomové plochy drátů z komerčně čistého Mg. Byly stručně diskutovány změny v charakteru lomové plochy pro teploty extruze 230 °C a 300 °C. Pozornost byla zaměřena zejména na výskyt a identifikaci částic na lomové ploše ve vazbě na nečistoty v Mg ingotu (Obr. 3). Na Obr. 8 jsou zobrazeny lomové plochy drátů vyrobených z komerčně čistého Mg při různých teplotách extruze. Výskyt křehkých částic je zřejmý na všech zobrazených lomových plochách. Pomocí metody SEM-EDS bylo určeno, že jde o částice MgO.



Obr. 8: Lomové plochy 250 μm drátu z komerčně čistého Mg po tahových zkouškách při 20 °C, pro teploty extruze 230 °C, 270 °C a 300 °C. Detaily zobrazují částice MgO.

Nebyla pozorována korelace mezi teplotou extruze a množstvím částic MgO na lomové ploše. Ke vzniku těchto částic dochází kvůli nedokonalé čistotě ochranné atmosféry při tavně, v důsledku vlhkosti nebo díky využití recyklovaného Mg [47]. Přestože MgO částice nemusí vždy lom iniciovat, snižují užitečný nosný průřez drátů. Je zřejmé, že by bylo vhodné využívat Mg který takové částice neobsahuje. Jednou z možností, jak tomuto předejít, je využití ultračistého Mg, který je ovšem nákladný. Výhodnější možností tedy bude najít takového dodavatele komerčně čistého Mg, který je schopný dodat Mg s minimálním obsahem těchto částic. Na Obr. 8 je také patrná nedokonalá geometrie povrchu drátů, na kterém jsou viditelné poměrně hluboké rýhy způsobené opotřebením extruzního kanálu. Daný problém se již v poslední době podařilo u drátů vyrobených ze slitiny Mg-0,4Zn minimalizovat.

2.4 Mikrostruktura a textura

Z hlediska vlastností drátů je velmi důležitá mikrostruktura materiálu, ze kterého jsou vyrobeny. Především výsledná velikost zrn ovlivňuje dosažitelné mechanické vlastnosti [48]. K výrobě drátů se používá extruze za tepla, kdy při poměrně vysokých teplotách dochází k dynamické rekrytalizaci materiálu. Studium závislosti velikosti zrn na teplotě extruze byl věnován článek B (komerčně čistý Mg) a bakalářská práce [30] (slitiny Mg-0,4Zn a Mg-1Zn). Výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v Tab. 3. Je třeba zmínit, že ve výsledné velikosti zrn jsou započítány stereologické efekty. Více informací lze nalézt v normě ASTM E112-10 [49] nebo v práci [50] a příslušných zdrojích. Pro článek A byla použita starší hodnota koeficientu, než doporučuje norma [49]. Výsledná velikost zrn byla tedy pro srovnání v Tab. 3 přepočítána.

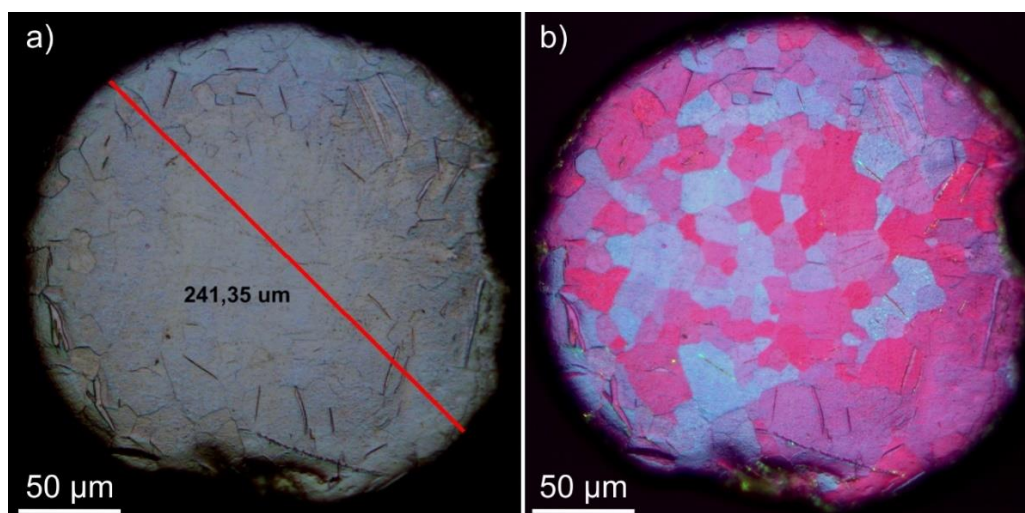
materiál / teplota extruze	velikost zrn (μm)	reference	zdroj dat, rok výroby
komerčně čistý Mg / 300°C	13 \pm 2	článek A	SEM-EBSD, 2015
komerčně čistý Mg / 300°C	14	článek B	SEM, leptáno, 2015
komerčně čistý Mg / 300°C	17	[30]	SEM, leptáno, 2015
komerčně čistý Mg / 300°C	25	[30]	SEM, leptáno, 2018
ultra-čistý Mg / 300 °C	12	článek B	SEM, leptáno, 2017
komerčně čistý Mg / 260°C	11	článek B	SEM, leptáno, 2015
komerčně čistý Mg / 260°C	15	[30]	SEM, leptáno, 2015
komerčně čistý Mg / 230°C	7	článek B	SEM, leptáno, 2015
komerčně čistý Mg / 230°C	9	[30]	SEM, leptáno, 2015
Mg-0,4Zn / 300°C	7	[30]	SEM, leptáno, 2018
Mg-1Zn / 300°C	6	[30]	SEM, leptáno, 2018

Tab. 3: Srovnání velikostí zrn Mg a Mg-Zn drátů. Rozdílné hodnoty pro shodný materiál a parametry ukazují na rozdíly mezi dráty z jiných výrobních sekvencí.

Je zřejmé, že v souladu s Halovým-Petchovým zákonem zvýšení pevnostních charakteristik (Obr. 7, Tab. 2) odpovídá snížení velikosti zrn. U drátů extrudovaných při 300 °C je patrná změna velikosti zrna komerčně čistého Mg mezi rokem výroby 2015 a 2018.

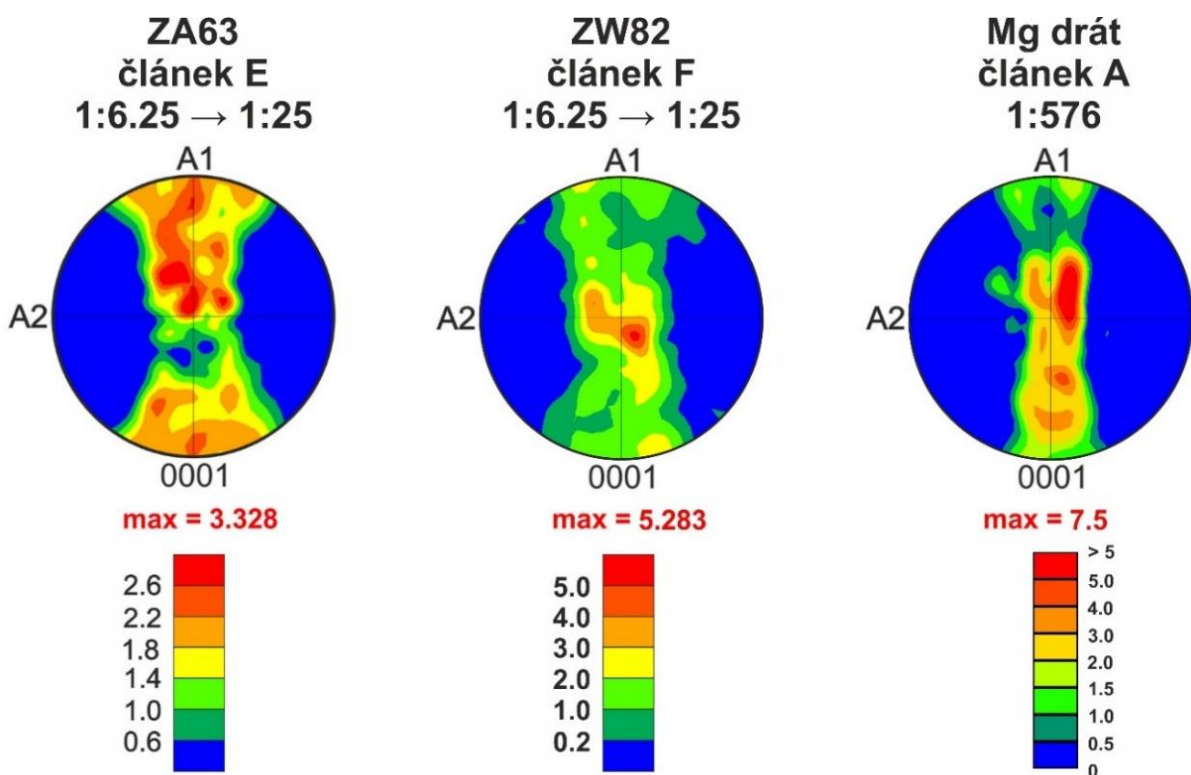
To může být způsobeno rozdílnou čistotou vstupního materiálu (stejný ingot, jiná oblast odběru), vyšší skutečnou teplotou extruze (upravené experimentální uspořádání, lepší izolace) nebo případně i určitou změnou manipulace s drátem během výroby. Tyto problémy budou aktuální v případě, že bude nutné produkovat velká množství drátu pro finální aplikaci. Oproti tomu není patrný významný rozdíl ve velikosti zrn mezi ultra-čistým Mg a komerčně čistým Mg. Z Tab. 3 lze také vyvodit, že využitím slitiny Mg-0,4Zn jsme pro extruzi při 300 °C schopni dosáhnout velikosti zrn srovnatelné s komerčně čistým Mg extrudovaným za nízké teploty (230 °C). Pokud uvážíme vyšší mez kluzu pro Mg-0,4Zn a její dobrou tvárnost při 300 °C, je zřejmé, že legování je celkově efektivnější než snižování teploty extruze. Dále Tab. 3 ukazuje, že využití slitiny Mg-1Zn nepřináší další výrazné zmenšení velikosti zrn a není tedy z hlediska mikrostruktury a mechanických vlastností efektivní.

Na Obr. 9 je znázorněn průřez drátem z ultra-čistého Mg extrudovaného při 300 °C. Z Obr. 9a je zřejmé, že průměr drátu je cca 241 μm, přestože původní průměr extruzního kanálu byl 250 μm. Podobného efektu je dosahováno pro většinu Mg drátů a jedná se pravděpodobně o důsledek opotřebení extruzního kanálu a deformace extruzní formy. Na Obr. 9 jsou rovněž patrné již dříve diskutované podélné rýhy (viz Obr. 8). Na obvodu drátu lze pozorovat deformační dvojčata vznikající během extruze drátu kvůli manipulaci s drátem nebo během metalografické přípravy (článek A). Pro zviditelnění velikosti zrn bylo na Obr. 9b využito polarizovaného světla (článek B). Výsledná velikost zrn pro drát z ultra-čistého Mg je 12 μm, což odpovídá výsledkům pro komerčně čistý Mg. Díky tomu lze reálně předpokládat, že mechanické vlastnosti ultra čistého Mg a komerčně čistého Mg nebudou příliš lišit. Použití velmi drahého ultra čistého Mg tak lze omezit na korozní testy.



Obr. 9: Průřez drátu z ultra-čistého Mg extrudovaného při 300 °C. Světelná mikroskopie, a) světlé pole, b) polarizované světlo.

Dalším důležitým faktorem při zkoumání extrudovaného materiálu je jeho textura. Silná textura může u materiálů s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou vést k výrazné anizotropii mechanických vlastností [51]. Pokud chceme tvářenou Mg slitinu využívat ke konstrukčním účelům, je výhodné anizotropii mechanických vlastností minimalizovat. Velmi tenké Mg dráty jsou v tomto ohledu výjimečné, protože máme jen velice omezené možnosti, jak texture ovlivnit. V Mg slitinách se jedná především o anizotropii meze kluzu, která lze redukovat například pomocí vhodné disperze kvazikrystalických částic obsahujících kovy vzácných zemin (článek F) i kvazikrystalických částic bez těchto nákladných příměsí (článek E). Zjednodušeně lze tvrdit, že symetrie (shodné velikosti) meze kluzu v tahu/tlaku je dosaženo omezením dvojčatění, které je v případě Mg a jeho slitin důležitým mechanismem plastické deformace. Dvojčatění je definováno jako vytvoření oblasti krystalové mříže (dvojčete), která je vůči původní krystalové mříži orientována tak, že je z geometrického hlediska zrcadlena konkrétní rovinou nebo vytvořena rotací o 180° kolem obecné osy [52]. Pro materiály, jejichž krystalová mřížka má nízkou symetrii, je dvojčatění často výhodné, neboť neexistuje dost nezávislých, energeticky výhodných skluzových systémů pro realizaci plastické deformace [52].



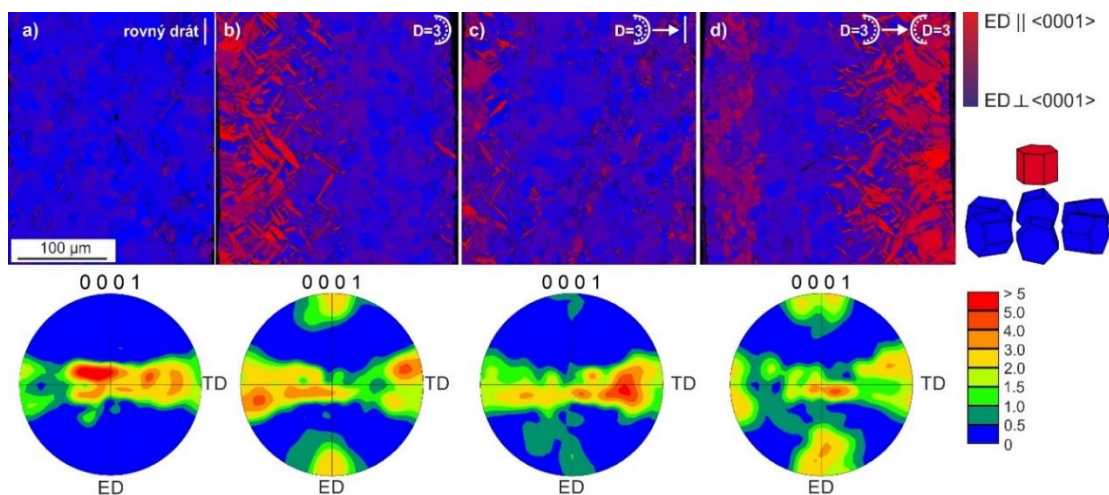
Obr. 10: Extruzní (0001) textury pro slitiny ZA63, ZW82 a drát z komerčně čistého Mg. A2 je směr extruze. Extruzní poměr je uveden nad pólovými obrazci. Pro ZA63 a ZW82 se jedná o extruzi ve dvou krocích, s celkovým extruzním poměrem $\sim 1:156$.

Na Obr. 10 jsou znázorněny extruzní (0001) textury pro slitiny ZA63, ZW82 a pro drát z komerčně čistého Mg. Lze vidět, že normály k (0001) rovinám jsou natočeny především kolmo ke směru extruze (A2). Intenzita textury hraje důležitou roli v jejím vlivu na anizotropii mechanických vlastností. Pro slitiny ZA63 a ZW82 bylo dosaženo symetrie meze kluzu v tahu/tlaku, především díky nízké intenzitě textury a disperzi částic i-fáze (článek E, článek F). To však není pro tenký Mg drát dosažitelné, neboť udržujeme obsah fází na minimu a intenzita textury je kvůli velkému extruznímu poměru vysoká (Obr. 10). Z pohledu textury je většinou uvažována anizotropie tah/tlak ve směru extruze. Tento fakt není ovšem pro tenké dráty tak důležitý, neboť se významné tlakové zatěžování ve směru extruze nepředpokládá. Pro tenké dráty jsou důležité mechanismy plastické deformace při ohybu a v tahu ve směru extruze.

V případě hořčíku je nejdůležitější tahové dvojčatění, které je označováno podle roviny, která jej definuje, jako $\{10\bar{1}2\}$. Také je možné toto dvojčatění označit pomocí misorientace vůči původní (rodičovské) krystalové mříži, ze které se dvojčce vytvořilo. Tahová dvojčata v Mg lze v notaci osa-úhel psát jako $86^\circ \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [53]. V případě Mg je tento typ dvojčatění při pokojové teplotě energeticky druhý nejvýhodnější mechanismus plastické deformace, hned po skluzu po bazálních (0001) rovinách. To obecně platí především pro případ ideální geometrické orientace krystalové mříže vůči směru namáhání [54]. V polykrystalu tedy budou existovat zrna, pro která bude dvojčatění výhodné a zrna, pro která bude výhodnější jiný skluzový systém. Jelikož kritické skluzové napětí aktivace jednotlivých skluzových systémů je závislé na teplotě, je i aktivita dvojčatění silně závislá na teplotě. Kvůli faktu, že dvojčatění vytváří v materiálu plošné poruchy je zřejmé, že velmi ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. Je tedy možné pomocí dvojčatění materiál ovlivnit cíleně, či dosáhnout textury materiálu takové, aby vhodná dvojčatění umožňovala [55]. Dalším fenoménem, který je pro Mg typický, je reverzibilita dvojčatění. V určitých, krystalograficky vhodně orientovaných, případech byl v Mg a Mg slitinách v důsledku změny zatížení pozorován návrat dvojčete do původní orientace [56].

Pro dráty z komerčně čistého Mg připravené pomocí přímé extruze je patrné, že drát vydrží opakovaný ohyb a lze na něm bez problémů vázat uzle (Obr. 5b). To je důležitý předpoklad pro využití v implantologii. Vysvětlením této, pro tenký Mg drát nepříliš typické vlastnosti, je výše zmíněné reverzibilní dvojčatění (článek A). Díky metodě SEM-EBSD je možné určit mikrostrukturu a texturu drátů z komerčně čistého Mg. Výhodou této metody je úplná informace o orientaci měřeného materiálu s velmi malým krokem. Pomocí dalšího

zpracování dat lze zvolit takovou reprezentaci výsledků, která názorně demonstuje $\{10\bar{1}2\}$ dvojčatění, vyskytující se na kompresní straně drátu při ohybu (článek A). Na Obr. 11 je využito faktu, že se $\{10\bar{1}2\}$ dvojčata vyznačují natočením krystalové mřížky o 86° a toho, že se ohybem drátu vytváří póly textury ve směru ED (Obr. 11). Červené oblasti na Obr. 11 lze tedy přisuzovat tahovým dvojčatům vzniklým kvůli ohybu drátu. Orientace směru $\langle 0001 \rangle$ všech zrn v rovném drátu (Obr. 11a) jsou v souladu s texturou natočeny kolmo ke směru extruze. Ohyb drátu, jeho narovnění a následný ohyb do druhého směru jsou zobrazeny na Obr. 11b-d. Přestože lze pozorovat akumulaci deformace a zjemnění zrn v důsledku reverzibility dvojčatění (Obr. 11c,d), je tento mechanismus výhodný z hlediska plasticity tenkých Mg drátů při ohybu. Podrobná analýza této problematiky je uvedena v článku A.



Obr. 11: EBSD mapy zobrazující odklon $\langle 0001 \rangle$ osy od směru extruze (ED). a) rovný drát, b) ohyb kolem tyče $\varnothing 3$ mm, c) ohyb kolem tyče $\varnothing 3$ mm a následné narovnění, d) ohyb kolem tyče $\varnothing 3$ mm a následný ohyb do opačného směru (článek A).

Dále byly předběžně charakterizovány dráty připravené extruzním kanálem o průměru $50 \mu\text{m}$. Z technologických důvodů je dosažený průměr drátu vyšší. Pro výrobu těchto drátů nebyl nalezen jednoznačně reprodukovatelný postup výroby. Z hlediska mikrostruktury je patrné, že velikost zrn je významná vzhledem k průměru drátu. Také jsou zde patrná dvojčata a gradienty deformace, které ovšem mohou pocházet z přípravy vzorku. Přestože je principiálně možné takto tenké dráty vyrobit a charakterizovat, doposud pro ně nebylo nalezeno uplatnění.

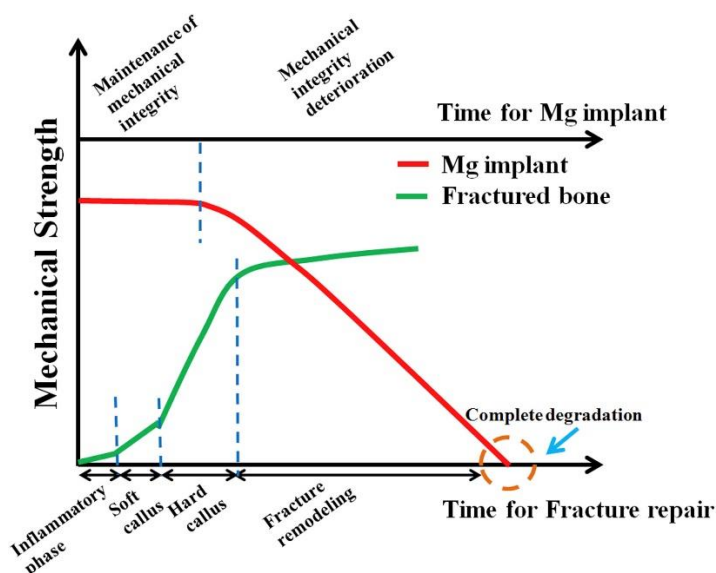


Obr. 12: EBSD IPF mapa $\sim 50 \mu\text{m}$ drátu z komerčně čistého Mg.

2.5 Povrchová úprava drátů a výroba lanek

[nepublikované výsledky]

Pokud je cílem tenké dráty vyrobené z Mg nebo slitin typu Mg-Zn využít pro biodegradabilní aplikace, při kterých dochází k přenosu mechanických zatížení, je třeba řešit zhoršení mechanických vlastností v důsledku degradace drátu. Ideální průběh postupné degradace v případě použití Mg implantátu je znázorněn na Obr. 13. Klesající mechanickou pevnost implantátu postupně nahrazuje příspěvek hojící se kosti. V počátečních fázích degradace je třeba rychlému poklesu pevnostních charakteristik implantátu zabránit [10]. Vzhledem k tomu, že použité materiály mají poměrně nízkou korozní odolnost a že daný technologický postup výroby neumožňuje dosáhnout výrazných mikrostrukturních a chemických gradientů, je vhodné pro zvýšení ochrany drátů proti korozi použít jejich povrchovou úpravu.



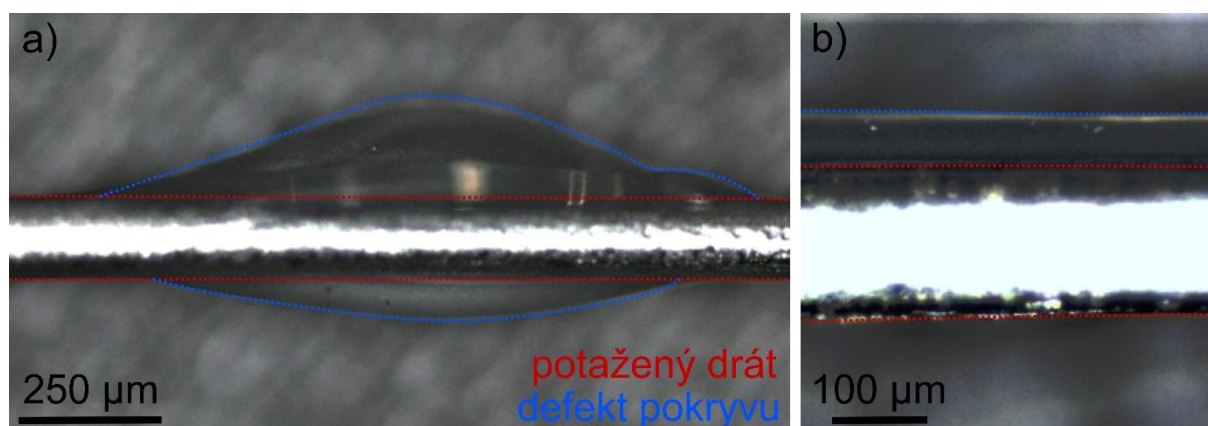
Obr. 13: Schématické znázornění ideální degradace biodegradabilního implantátu, převzato z [10].

Pro Mg slitiny existuje široká škála povrchových úprav, které zlepšují korozní odolnost, bioaktivitu a které je možné upravit na míru konkrétní aplikaci [11]. Významná část těchto úprav, jako je například vytvoření vrstvy hydroxylapatitu [57], je však pro tenké dráty nevhodná. Křehké povrchové vrstvy nevydrží intenzivní ohyb, ke kterému dochází při vázání drátů. Proto je třeba využít pro tyto účely vhodné biodegradabilní polymery, které jsou schopné velké ohybové deformace drátů snést. Podrobný přehled současně využívaných polymerů poskytuje práce [58]. V rámci prvních experimentů byl využit polymer kyseliny mléčné (PLA) v levotočivé variantě (PLLA – poly-L-lactide), který vykazuje velmi dobrou biokompatibilitu a je pro biodegradabilní aplikace často využíván. Poskytuje ovšem jen

omezené mechanické vlastnosti z důvodu nízké krystalinity [16] a je velmi křehký. Z toho důvodu byl pro potahování drátů zvolen komerčně dostupný polymer se zdravotní certifikací, kopolymer L-laktidu a ϵ -kaprolaktonu v molárním poměru 70/30. Využitím PLLA/PCL kopolymerů lze dosáhnout velmi dobrých mechanických vlastností [59], které lze dále zlepšovat pomocí dalších úprav [60]. Další výhodou využití biodegradabilních polymerů pro zpomalení korozní rychlosti je možnost navázání léčiv v polymerní vrstvě. Zejména se jedná o antibiotika, která mohou výrazně zlepšit přijetí implantátu organismem [61].

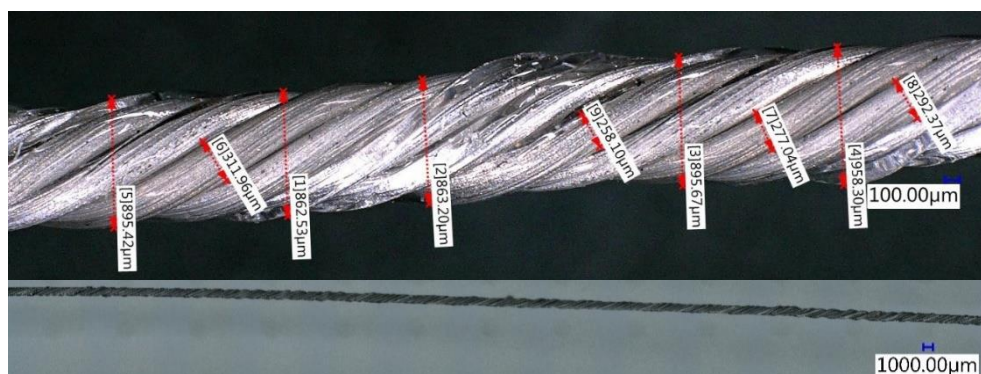
Při dosažení velkých ohybů během fixace hrudní kosti je nutné, aby polymerní vrstva ohyb vydržela bez výrazného poškození. Úvodní experimenty ukazují, že to je pro PLLA/PCL možné. Tyto vrstvy byly připravovány pokrýváním drátu PLLA/PCL z roztoku chloroformu a acetonu. Této problematice se spolu s popisem metod potahování a očištění drátu před vlastním nanesením polymerní vrstvy podrobně věnuje práce [62].

Výsledný průměr drátů ($\sim 250 \mu\text{m}$) nedosahuje tloušťky v současnosti využívaných drátů pro mediální sternotomii (článek B). Pokud chceme zachovat vhodné vlastnosti tenkých Mg drátů, je vhodné tyto dráty splétat do lanek [40]. Jako ideální se jeví využití 7 drátů v konfiguraci centrálního drátu a 6 okolních v hexagonálním uspořádání. Protože je splétání drátů, které nejsou produkovány kontinuálně, poměrně technologicky náročné, postačí pro prvotní experimenty stočení drátů pomocí definovaného počtu otáček pomocí ruční vrtačky. Je tak možné produkovat lanka geometricky podobná, která ovšem nedosáhnou maxima mechanických vlastností, kterých by bylo možné použitím optimálního postupu splétání drátů dosáhnout.



Obr. 14: Chyby pokryvu drátů při nanesení PLLA/PCL kopolymeru z roztoku. a) Proměnlivá tloušťka polymeru při použití kapiláry o průměru $600 \mu\text{m}$, b) nerovnoměrné nanesení polymeru, převzato z [62].

Na Obr. 14 a Obr. 15 jsou zřejmé některé dílčí nedostatky stávající technologie splétání lanka a potahování drátů. Stočené Mg lanko používané pro současné experimenty lze vidět na Obr. 15. Jednotlivé dráty lanka jsou pokryty $\sim 10 \mu\text{m}$ PLLA/PCL kopolymeru. Na Obr. 14 lze vidět typické chyby potahování (proměnná geometrie), které jsou diskutovány v práci [62]. Tyto chyby jsou dále umocněny jednoduchou technologií stočení lanka (Obr. 15). V současné fázi vývoje není nezbytné naznačené technologické problémy řešit. Pokud takto vyrobené lanko obstojí v dalším testování (korozní testy, mechanické zkoušky, in vitro a in vivo testy), pak lze nákladným zlepšením technologie výroby snížit rozptyl hodnot a výsledný produkt vylepšit. Pokud bude z hlediska dalších testů dostatečný i tento nedokonalý produkt, budeme se s finálním výrobkem vždy pohybovat na bezpečné straně odhadu rizik, což je v rámci uvažovaného využití lanek velkou výhodou. Z hlediska potahování je vhodnější potahovat jednotlivé dráty a již potažené je splétat do lanek. Tento postup je výhodný zejména z toho důvodu, že je možné dosáhnout tenkých vrstev polymeru.



Obr. 15: Stočené lanko z Mg-0,4Zn drátů pokrytých PLLA/PCL kopolymerem.

V rámci předběžných pokusů probíhá potahování drátů manuálně a není tak možné zajistit přesnou kontrolu technologických parametrů, jako je např. rychlost posuvu drátu a udržení drátu přesně v ose. Bylo však prokázáno, že pečlivým postupem lze opakovaně dosáhnout tenké ($\sim 10 \mu\text{m}$) vrstvy kopolymeru PLLA/PCL. V současné době na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. probíhá v rámci projektu Technologické agentury ČR vývoj zařízení pro potahování drátů. Díky aplikaci výsledků tohoto projektu bude možné všechny podstatné technologické parametry potahování řídit.

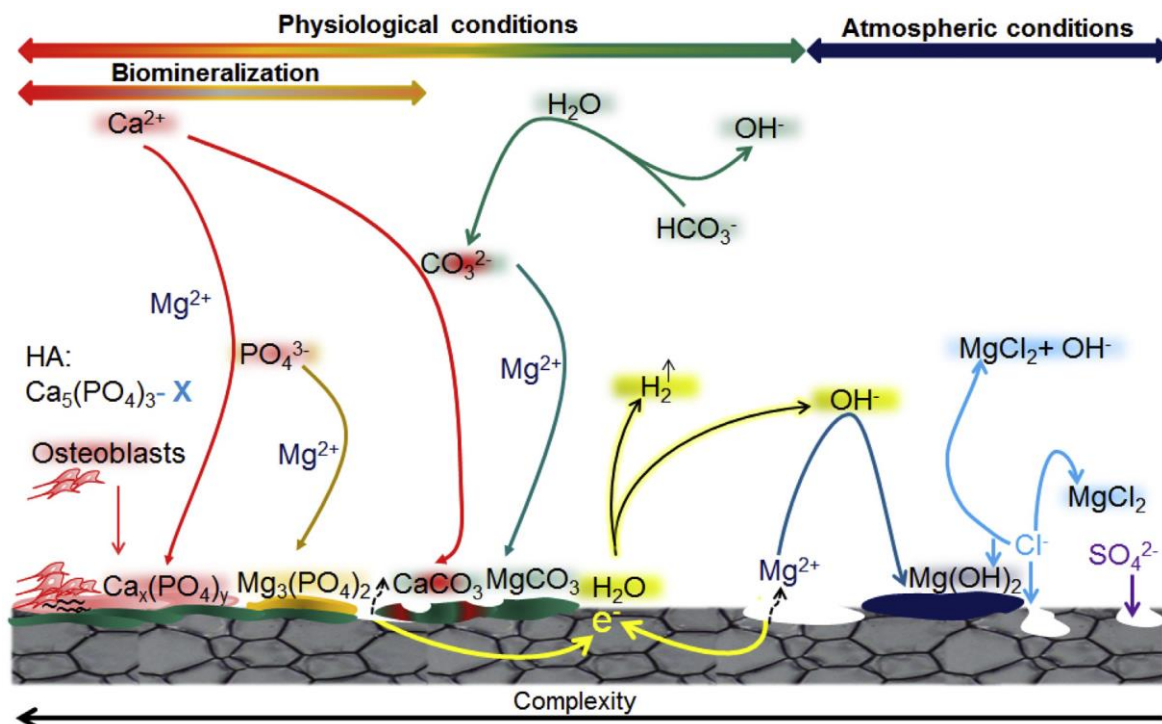
2.6 Koroze v umělých roztocích

[nepublikované výsledky]

Korozní testy jsou nedílnou součástí vývoje biodegradabilních implantátů, neboť je zapotřebí porozumět možným korozním produktům, jejich nukleaci a vzájemné interakci předtím, než se přistoupí k nákladným in vitro a in vivo testům. Existuje široká škála možných roztoků, které lze pro tyto testy použít. Základním roztokem je fyziologický roztok (tj. vodný roztok NaCl), který je však vhodný pouze pro nejzákladnější charakterizaci objemových vzorků, například pro určení efektu intenzivní plastické deformace na korozní vlastnosti (článek D). Další možností jsou pufrы, obecně používané pro stabilizaci pH. Fosfátový pufr (PBS - Phosphate Buffered Saline) je sice z hlediska výzkumu degradace nevhodný, nicméně může být využit jako médium bohaté na fosfor. Dalším krokem k simulaci reálného fyziologického prostředí je Hankův solný roztok (HBSS - Hanks' balanced salt solution), který přidává další chloridové anionty a vápenaté kationty kvůli obsahu CaCl_2 . Právě absence vápenatých kationtů představuje největší rozdíl PBS oproti prostředí lidského organismu. HBSS také obsahuje organickou glukózu a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Varianta bez $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a glukózy bývá označována jako simulovaný tělní roztok (SBF - simulated body fluid). Přehled složení výše zmíněných roztoků lze nalézt v práci [63]. Ve zmíněné práci lze také nalézt reakci čistého Mg na ponoření do těchto roztoků. Korozní experimenty realizované ve těchto roztocích však adekvátně nesimulují korozní procesy, ke kterým dochází ve skutečném tělním prostředí. Omezení použití SBF a podobných roztoků pro testy biokompatibility jsou diskutovány v [64].

Pro účely korozních a in vitro testů Mg a jeho slitin se jako nejvýhodnější ukazuje využití minimálního esenciálního média a jeho modifikací (DMEM, α MEM, EMEM). MEM oproti SBF obsahuje širokou škálu organických látek, jako jsou například aminokyseliny. Přehled nejdůležitějších složek těchto roztoků je uveden v práci [65]. Korozní proces Mg v MEM je velmi komplikovaný. V závislosti na geometrii povrchu a parametrech korozního testu mohou probíhat různé chemické reakce. Nejvíce pozornosti je věnováno vzniku $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO a různých fosfátů vápníku, včetně hydroxylapatitu. Přehled řady možných reakcí je patrný z Obr. 16, přejatého ze souhrnné práce [65]. SBF (a jeho varianty) by v kombinaci s pufrem ve formě $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ mělo být využíváno především pro korozní testy za účelem měření rychlosti koroze [65]. Z hlediska korozních testů za účelem zjištění biokompatibility a interakce s buňkami je doporučeno využití MEM (a jeho modifikací) za přidání FBS (fetální bovinní sérum). Toto je výhodné i pro velmi malé implantáty, kdy může

nukleace a morfologie jednotlivých sloučenin výrazně ovlivnit integritu implantátu. V práci [66] je zdůrazněna nezbytnost využití MEM+FBS pro in vitro testy, což je dáno podobností s krevní plazmou a adsorpcí proteinů a precipitací nerozpustné vrstvy solí na povrchu implantátu.

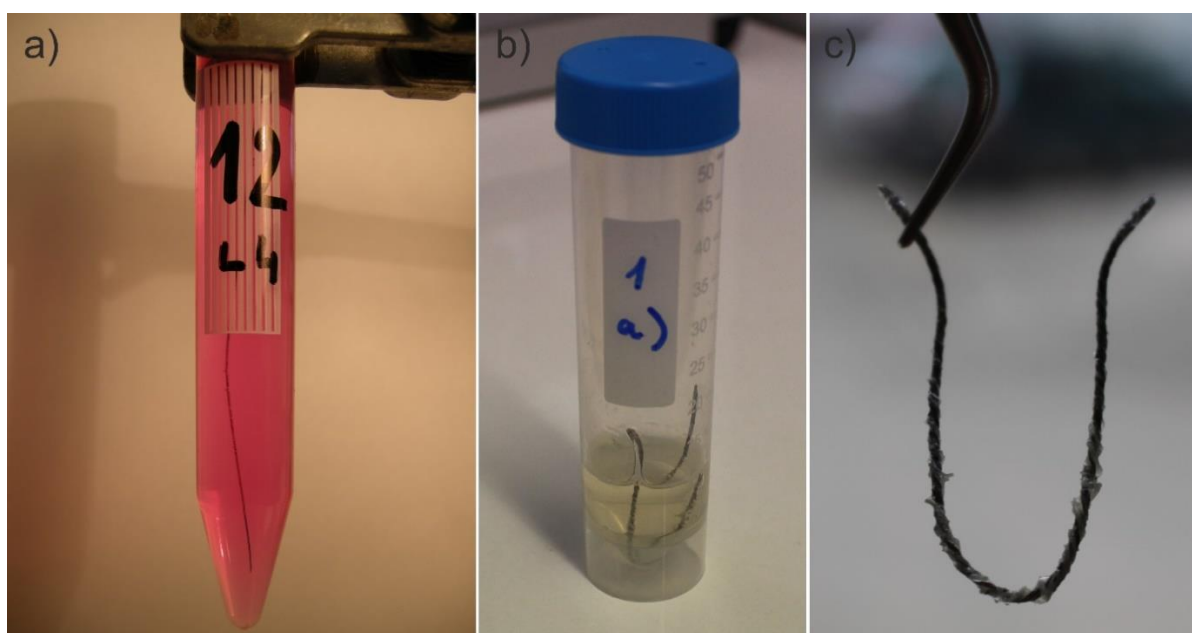


Obr. 16: Schématický přehled reakcí při korozních a in vitro testech [65].

Vzhledem ke složitému charakteru koroze Mg slitin je poměrně náročné identifikovat jednotlivé korozní produkty. Jejich morfologie závisí na řadě faktorů a není tak jednoduché nalézt jednoznačnou vazbu mezi jejich morfologií a chemickým složením. Pro tyto účely je vhodné využít metody SEM-EDS, která je schopná určit poměr Ca/P, jehož znalost může přispět ke specifikaci daného korozního produktu a především k odlišení fosfátů Ca od Mg(OH)_2 . Nejtypičtější povrchovou morfologií vznikající při korozi Mg slitin je vrstva, která má deskovitý charakter s trhlinami. V tomto ohledu se může jednat jak o Mg(OH)_2 , tak o některý z fosfátů vápníku či uhličitanů [67].

Z důvodu nedostatečné přesnosti metody EDS při zjišťování absolutních koncentrací je vhodnější využívat pro odhad varianty fosfátu vápníku výše zmíněný poměr Ca/P. Širší škála charakterizačních technik včetně rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy) byla využita v [68]. V této práci je uveden přehled morfologií vrstev v závislosti na jejich Ca/P poměru. Je zde uvedeno, že $\text{Ca/P} \sim 1,00$ odpovídá amorfnímu fosfátu vápenatému, který je jedním z iniciálních stádií nukleace, $\text{Ca/P} \sim 1,50$ odpovídá fosforečnanu vápenatému $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a $\text{Ca/P} \sim 1,33$ odpovídá $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_{6,5}\text{H}_2\text{O}$

(fosforečnanu oktavápenatému). Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ má Ca/P poměr 1,67, který však může být především kvůli substituci Mg, Na a jiných prvků za Ca i nižší [69]. Vznikají tak substituované hydroxylapatity, které jsou popsány v práci [70]. Pokud EDS nedostačuje, je výhodné použít Ramanovu nebo infračervenou spektrometrii [71]. Z těchto dvou technik je pro studium tenkých Mg drátů vhodnější Ramanova spektroskopie, neboť lze získat data z velmi malých oblastí [72] a její použití není omezeno případnou přítomností vody [73]. Vzhledem k využití složitého média (α MEM/DMEM) je velmi obtížné složení korozních produktů kvantifikovat. Detailní popis korozních médií, jejich efektů na korozi Mg a důležitých chemických reakcí je uveden v práci [74].



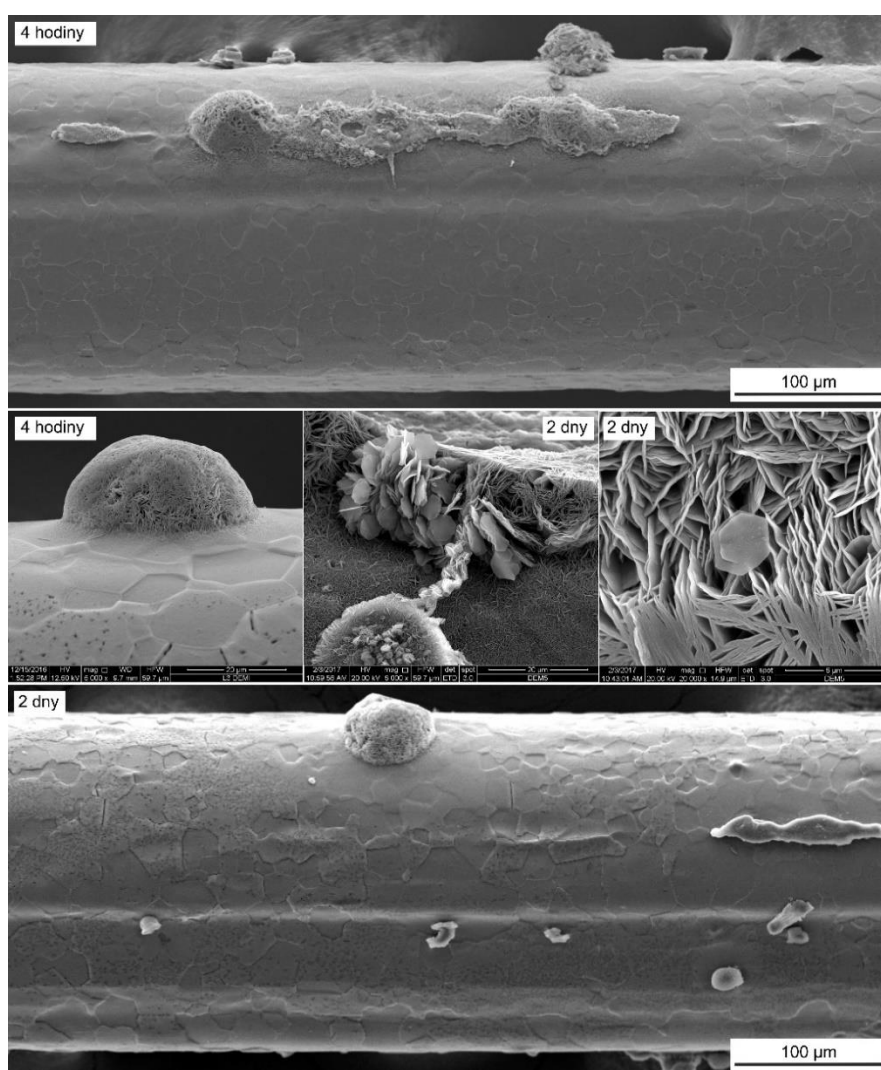
Obr. 17: Korozní testy, a) ultra-čistý Mg drát v α MEM, b) Mg-0,4Zn lanko v DMEM, c) Mg-0,4Zn lanko pokryté PLLA/PCL po 1 týdnu v DMEM, pro tahové zkoušky.

Korozní testy jsou prováděny na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. Převážně používané médium pro korozní testy je α MEM či DMEM, vždy s přidáním FBS a antibiotik (penicilin a streptomycin). Pro testy v α MEM byl využit inkubátor se vzduchem, pro další testy v DMEM byl již využíván inkubátor s atmosférou s obsahem 5 % CO_2 , což kvůli následnému obsahu HCO_3^- v roztoku reguluje pH a poskytuje další přiblížení skutečnému tělnímu prostředí [75]. Korozní testy rovných segmentů drátu byly realizovány v α MEM (Obr. 17a), finální Mg-0,4Zn lanka potažená PLA/PCL byla testována v DMEM.

2.6.1 Jednotlivé dráty

Demineralizovaná voda

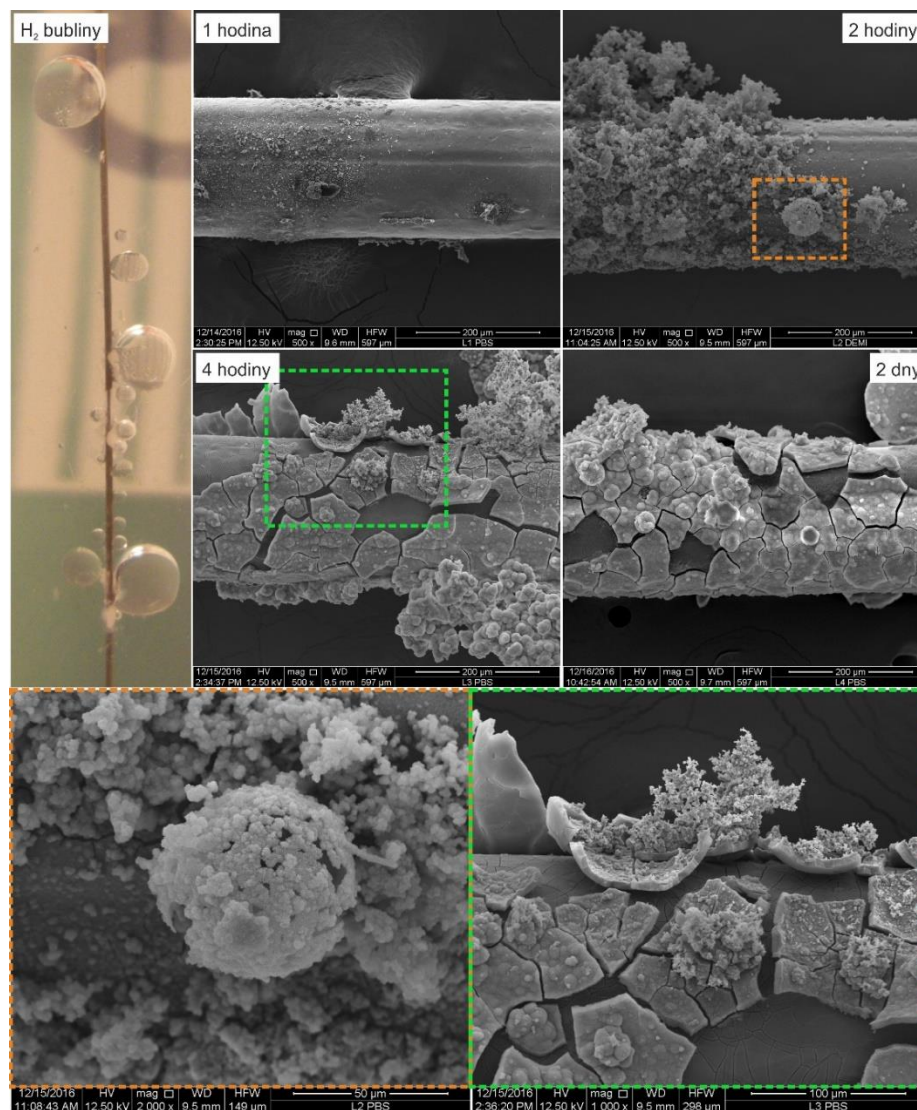
Častým produktem koroze je hydroxid hořečnatý. Pro účely popsání morfologie částic $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vznikajícího ve vodě byl odleptaný ultra-čistý Mg za pokojové teploty ponořen do demineralizované vody a po určitých časových intervalech byl zkoumán pomocí SEM. Několik pořízených snímků je zobrazeno na Obr. 18. Místa s výraznější nukleací $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pravděpodobně souvisí s lokálně vyšší koncentrací příměsí, přítomností intermetalických částic či nečistot na povrchu. Nukleace rovněž probíhá přednostně na nerovném povrchu. Je zřejmé, že dochází ke vzniku lokalizovaných útvarů $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Při větším zvětšení je patrný deskovitý charakter částic hydroxidu. V příhodné orientaci těchto desek, kdy růst krystalu není omezen okolím, vznikají krystaly s hexagonální symetrií [76]. To reflektuje hexagonální strukturu $\text{Mg}(\text{OH})_2$, s prostorovou grupou $P\bar{3}m1$ (No. 164).



Obr. 18: Mikromorfologie povrchu drátů z ultra-čistého Mg o průměru 250 μm vystavených 4 hodiny, resp. 2 dny účinkům demineralizované vody.

Fosfátový pufr (PBS)

Dalším médiem, které se při studiu vlivu prostředí na Mg slitiny používá, je fosfátový pufr. Jedná se o roztok s obsahem chloridů NaCl, KCl a fosfátů KH_2PO_4 a Na_2HPO_4 . Přestože toto médium není pro simulaci reálných tělních roztoků příliš vhodné, neboť neobsahuje některé velmi důležité komponenty, jako např. Ca^+ [74,77], existují práce, které pro korozní zkoušky Mg toto médium využívají [78]. V rámci našeho výzkumu bylo zjištěno, že tenké Mg dráty degradují v PBS velice rychle a ztrácejí integritu v rámci prvních 4 hodin. Stejný závěr platí i pro neodleptané dráty z ultra-čistého Mg. Absence důležitých anorganických složek tvořících základní stavbu fosfátů vápníku a uhličitánů způsobuje rychlou lokální korozi také kvůli přítomnosti chloridů v roztoku. Výsledná morfologie korozních produktů je unikátní, významně odlišná od morfologie částic korozních produktů vznikajících v minimálních esenciálních médiích (αMEM a DMEM).



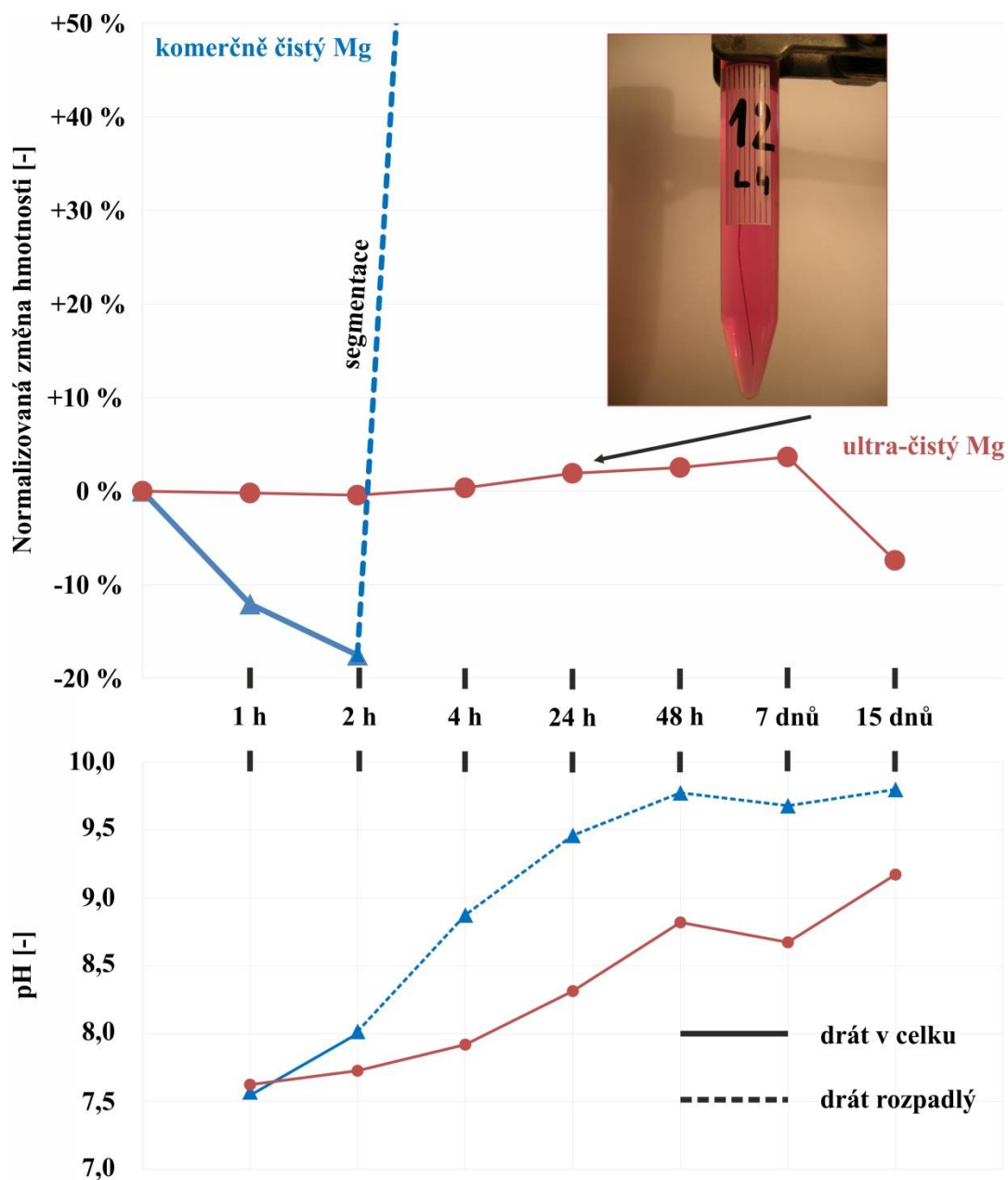
Obr. 19: Korozní produkty a bubliny vodíku vznikající na povrchu drátu o průměru 250 µm z ultra-čistého Mg v PBS.

PBS je médium, kde při korozi Mg vzniká kvůli velmi rychlé degradaci velké množství H_2 , který je pozorovatelný na povrchu Mg drátů v podobě velkých bublin (Obr. 19). Rozhraní H_2 s PBS slouží jako nukleační místo pro tvorbu korozních produktů o jiném složení, než je typické složení korozní vrstvy na Mg drátech. V tomto ohledu lze hledat analogie s podobným chováním při korozi v α MEM (článek C), kde ovšem nedochází k tak významné tvorbě H_2 . Na Obr. 19 lze vidět vývoj koroze v rámci prvních dvou dnů. V první hodině dochází přednostně ke korozi na místech obsahující nečistoty či defekty. Kvůli redepozici v okolí částic se vytváří oblast s drobnými precipitáty. Přesto na povrchu drátu existují oblasti, kde vzniká souvislá korozní vrstva bez výrazných defektů. Po dvou hodinách oblasti s precipitáty zvětšují kvůli pokračující redepozici materiálu a kvůli zvětšení povrchu vystaveného koroznímu médiu. Kvůli významné a rychlé tvorbě H_2 jsou tyto oblasti porézní a geometricky

složitě. Tvorba takovýchto oblastí pokračuje během celého procesu koroze drátů. Po čtyřech hodinách začíná převládat další mechanismus koroze v PBS, kterým je oddělování svrchní vrstvy korozních produktů podél celého drátu. Oddělování desek je pravděpodobně způsobeno vodíkem, který se uvolňuje z nově odhaleného povrchu a deformuje tak korozní produkty, které jsou v hydratovaném stavu dobře ohebné. Delší časy koroze jsou charakteristické velkými tloušťkami desek v oblastech bez defektů a nečistot a kompletní degradací celého průřezu drátu v oblastech, kde v prvních hodinách docházelo k redepozici materiálu a nerovnoměrné korozi. Z výsledků vyplývá, že PBS je pro tenké Mg dráty nevhodné médium, které nepřináší žádné využitelné informace kromě významnosti zdrojů Ca^+ a $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ v korozním médiu.

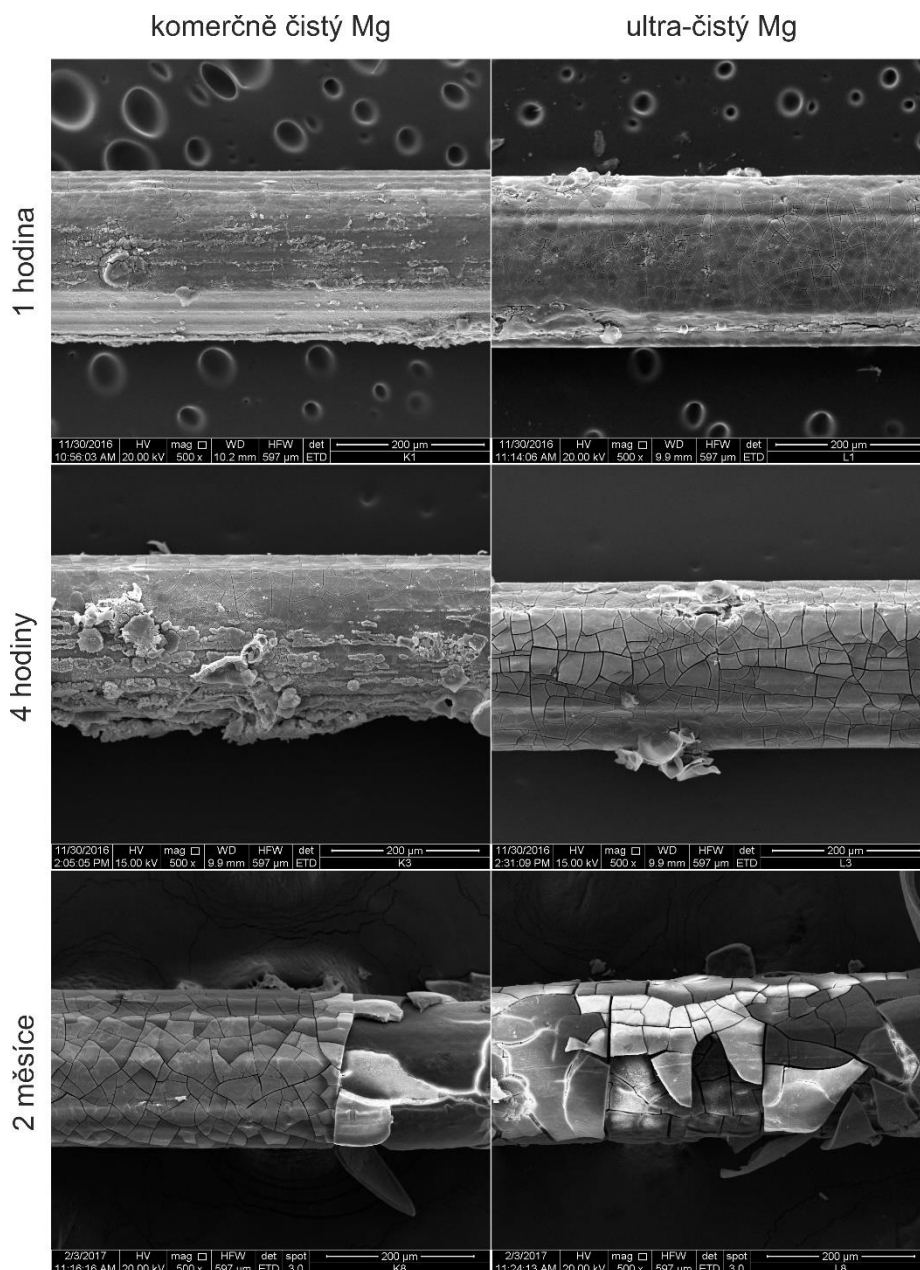
Testy Mg drátů v α MEM

V první fázi byly testovány tenké dráty z komerčně čistého a ultra-čistého Mg v α MEM s přidáním FBS a antibiotik. Byl použit inkubátor s normální atmosférou. Základní přehled vlivu obsahu nečistot při korozi v α MEM je uveden v grafu na Obr. 20. Je patrné, že komerčně čistý Mg je pro potřeby implantátů nevhodný, neboť velice rychle ztrácí celistvost. V prvních 4 hodinách již většina vzorků nebyla kompaktní. Pokud komerčně čistý Mg srovnáme s ultra-čistým Mg, je patrný výrazný rozdíl, kdy ultra-čistý, Mg neztrácí celistvost (většina vzorků) ani po 15 dnech v α MEM při 37 °C. V případech, kdy k poškození drátu korozi došlo, bylo toto poškození silně lokálního charakteru. Je tedy pravděpodobné, že tato degradace je způsobena přítomností částice MgO (článek B), fází obsahující Fe nebo jiné nečistoty, či mechanickým poškozením drátu během procesu výroby. Vlastní obsah původního čistého Mg po 15 dnech degradace může být minimální (viz dále). Důležité je, že korozní produkty zachovávají původní tvar drátu a jsou v hydratovaném stavu schopny snést manipulaci. Rozdíl v korozi mezi komerčně čistým Mg a ultra-čistým Mg je s největší pravděpodobností způsoben nečistotami obsaženými v komerčně čistém Mg, kvůli nimž tak dochází k segmentaci drátu [77]. Zvětšení povrchu vystaveného médiu následně vede k dalšímu urychlení koroze, především kvůli efektu redepozice nečistot (převážně Fe) na povrch drátu [78].



Obr. 20: Změna hmotnosti tenkých drátů z čistého Mg a pH média při korozi v DMEM. Přerušovaná čára značí ztrátu celistvosti drátů, kdy tuhá složka pro další analýzu byla získána lyofilizací.

Dále je na Obr. 20 zobrazena závislost pH média na době zkoušky. Dle předpokladu se pH zvyšuje s pokračující korozi Mg. Tyto předběžné testy byly prováděny v α MEM bez lokální stabilizace pH pomocí systému $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, tedy v inkubátoru bez 5% CO_2 atmosféry. Efekt tohoto pufru je diskutován v práci [74]. Přestože jde o značný nárůst pH, který sleduje trend rozpouštění a segmentace drátů, předběžné výsledky dalších testů naznačují, že se nejedná o zásadní problém z hlediska biokompatibility těchto drátů.



Obr. 21: SEM snímky nejvíce zachovalých oblastí drátů při korozi v α MEM.

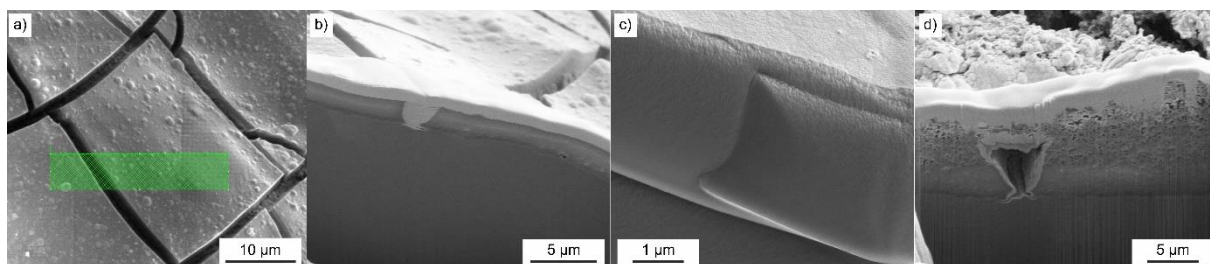
Přehled morfologie korozních produktů komerčně čistého Mg a slitiny Mg-0,2Zn v α MEM a slitiny Mg-0,4Zn v DMEM je uveden a diskutován v práci [74], která tuto kapitulu doplňuje a rozšiřuje. Zde se tedy zaměříme na rozdíly mezi ultra-čistým Mg a komerčně čistým Mg v α MEM (Obr. 21).

Pokud srovnáme chování drátů v α MEM po 1 h a 4 h, lze nahlédnout, že menší obsah nečistot pro ultra-čistý Mg lokalizaci koroze omezuje. Nicméně lze vidět, že i pro ultra-čistý Mg existují oblasti, kde dochází k lokální tvorbě velkých H_2 bublin spolu s tvorbou charakteristických tenkých útvarů. Po dvou měsících se charakter oblastí drátů, které ještě zůstaly celistvé (většina ultra-čistého Mg), příliš neliší. Z tohoto pohledu lze vyvodit, že

oblasti komerčně čistého Mg bez výrazného vlivu nečistot jsou schopny korodovat uniformně. Jako největší problém komerčně čistého Mg se tedy jeví lokalizované nečistoty. Také kvůli faktu, že lokalizovaná koroze je pozorovaná i na ultra-čistém Mg, je třeba hledat slitiny Mg, které lokalizaci koroze omezí. Využití ultra-čistého Mg tedy není ani ekonomicky výhodné, ani neposkytuje ochranu vůči lokálnímu poškození drátů, která by negativní ekonomickou stránku vyvážila.

Základní morfologie při korozi tenkých Mg drátů

Koroze Mg drátů bez ohledu na chemické složení korozních produktů probíhá dvěma základními mechanismy. Jedná se o růst souvislé vrstvy korozních produktů v rámci celého drátu, kdy vznikají typické morfologie desek, které se po čase odlupují (Obr. 21) a o tvorbu tenkých útvarů na rozhraní H_2 s MEM, které rostou a stávají se místem pro další tvorbu korozních produktů. Pro ilustraci těchto korozních produktů byl mimo jiné využit i Ga^+ fokusovaný iontový svazek v SEM. Typické deskovité útvary jsou znázorněny na Obr. 22. Je třeba mít na paměti, že trhliny ve vrstvě mohly vzniknout rychlým vysušením při vložení vzorku do vakua (naprašovačka/SEM). Pro ochranu povrchu a lepší kontrast a vodivost byla ve většině případů na vrstvu korozních produktů nanášena tenká vrstva Pt (Obr. 22b,d).

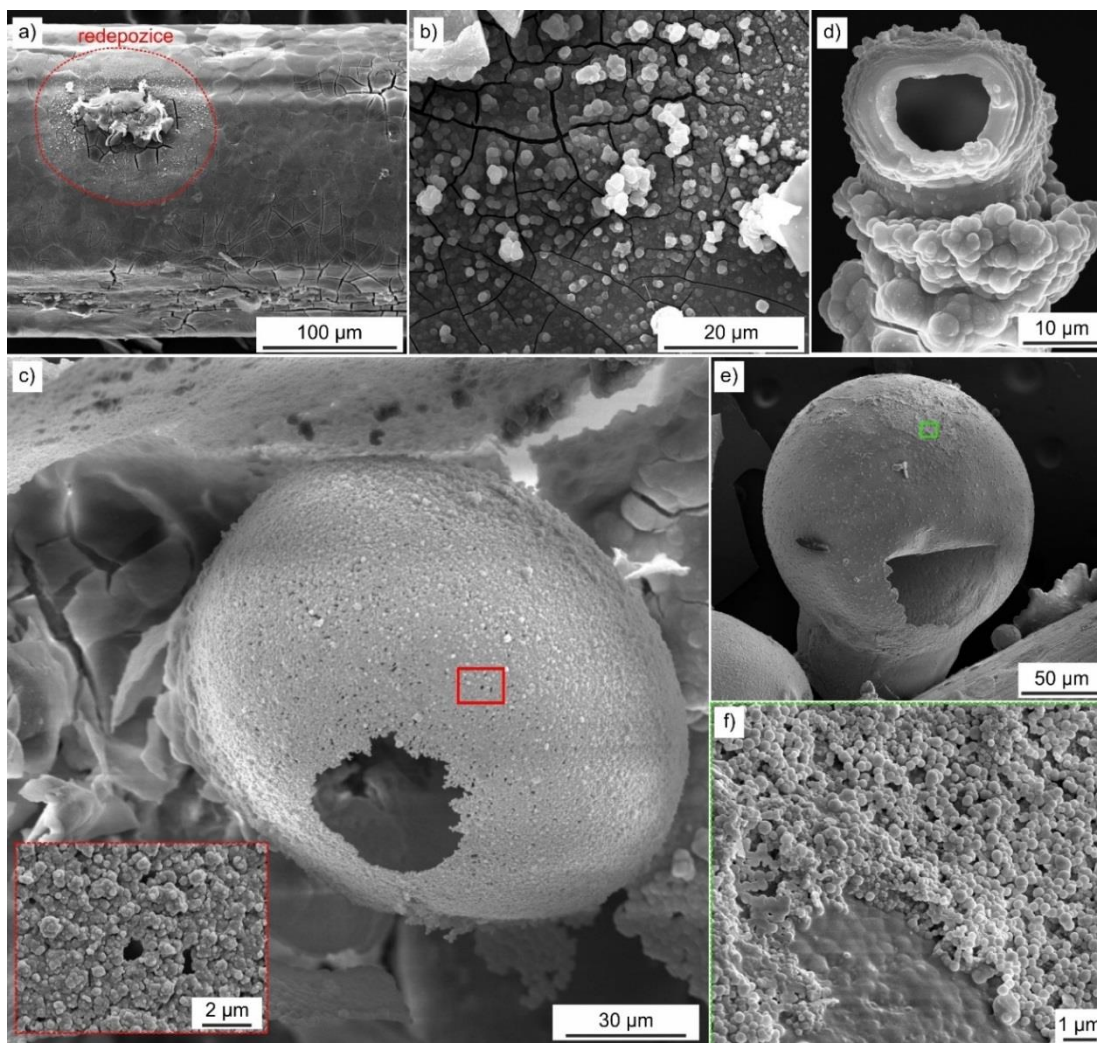


Obr. 22: Korozní produkty deskovitého tvaru na Mg drátech po korozi v α MEM. a) oblast pro FIB řez na snímku b), b) desky korozních produktů s Pt na povrchu a v trhlíně, c) detail vrstvy odprašované pod úhlem, d) porézní vrstva s dutinou kvůli generaci H_2 .

Korozní vrstva může být buď kompaktní (Obr. 22 b, c) nebo porézní (Obr. 22 d). Analogické snímky lze pro Mg-0,4Zn dráty nalézt v práci [74]. Zajímavým faktem na Obr. 22c je odlišné odprašování jednotlivých oblastí vrstvy v případech, kdy odprašování probíhá pod úhlem. V budoucím výzkumu bude upřesněno, zda se je tato morfologie spojena s mikrostrukturou vrstvy korozních produktů. Z hlediska degradace drátů jsou důležitější oblasti, kde dochází k lokalizované korozi. Detailní porovnání jednotlivých materiálů drátů je v současné době stále vyhodnocováno, nicméně kvalitativně probíhá na všech drátech bez povrchové ochranné vrstvy lokální koroze analogicky. Na Obr. 23 je patrná morfologie

korozních produktů na povrchu drátů, kde je pravděpodobně vyšší koncentrace nečistot nebo se zde vyskytuje jiná fáze.

Obr. 23a dokumentuje morfologii korozních produktů, typickou pro všechny zkoumané materiály drátů, vystavených účinkům MEM. Oblast lokální koroze se vyznačuje útvary vznikajícími na rozhraní plyn-médium. Detail oblasti, kde je nukleace korozních útvarů urychlena kvůli redepozici, je zobrazena na Obr. 23b. Obdobný korozní mechanismus je popsán v práci [81]. Pro komerčně čistý Mg v α MEM se podařilo zachytit první stádia nukleace na větších bublinách H_2 (Obr. 23c). V případě, že bublina plynu se v porovnání s rychlostí koroze zvětšuje jen velmi pomalu, dochází postupně k jejímu úplnému uzavírání. Vzniká tak ohraničený útvar, který je po dalším růstu vrstvy korozních produktů pro buňky neprostupný. Přestože se předpokládá, že in vivo bude tento problém omezen kvůli pohybu okolních tkání, které neumožní tak výraznou tvorbu lokálně stabilních bublin, je třeba s tímto efektem počítat a co nejvíce jej omezit. Pro implantáty s poměrně velkými rozměry byly tyto uzavřené kapsy vznikající kvůli produkci H_2 pozorovány in vivo například v práci [82]. Pokud se během nukleace korozních produktů objem plynu zvětšuje rychlostí srovnatelnou se růstem korozních produktů, dochází k uzavírání pouze části bubliny, která se pak zvětšuje pouze ve směru, ve kterém není omezena korozními produkty. To je znázorněno na Obr. 23e (podrobněji viz článek C). Pokud probíhá generace plynu rychle, vyskytují se na povrchu miskovité nebo deskové útvary, které zhruba kopírují tvar velkých bublin H_2 (Obr 21, vpravo dole). Na Obr. 23e je zobrazen kulový útvar s již kompaktní vrstvou korozních produktů, na Obr. 23f je detail nukleace další vrstvy.



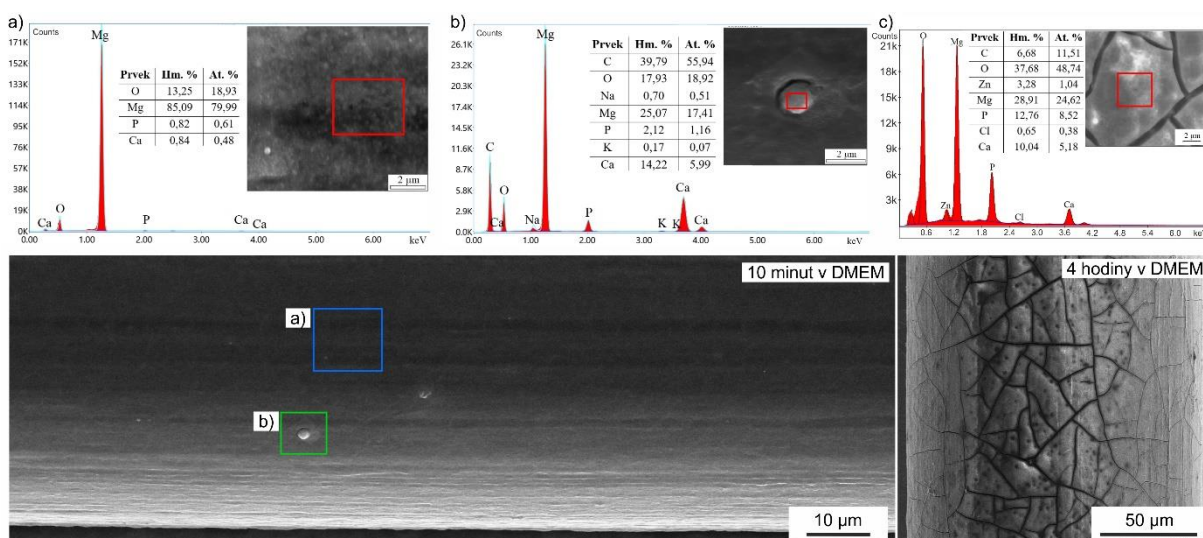
Obr. 23: Korozní produkty při lokální korozi a interakce s H_2 . a) lokální koroze a redepozicí indukovaná nukleace v okolí b), detail oblasti redepozice, c) první vrstva nukleace na rozhraní α MEM/ H_2 , d) trubicové útvary při středně rychlé generaci H_2 , e) korozní produkty kopírující rozhraní plyn-médium, f) detail počátku nukleace dalších vrstev.

Chemické složení korozních produktů

Je poměrně složité chemicky přesně charakterizovat korozní produkty vznikající ve složitých médiích jako je α MEM a DMEM (přesné složení těchto roztoků je uvedeno v [74]). V rámci dizertační práce jsme pro tyto účely využili především metodu EDS v SEM a následně Ramanovu spektroskopii. Ukázalo se však, že použití uvedených metod pro úplnou chemickou charakterizaci složitých korozních produktů na tenkých Mg drátech není příliš vhodné [74]. Z hlediska charakterizace by teoreticky bylo možné využít rentgenovou difrakci, nicméně standardní difraktometry principiálně takto lokalizované korozní produkty na tenkých drátech měřit nemohou. Bylo by možné připravit ploché vzorky s velkým povrchem, na nichž bychom mohli získat informace o celkovém zastoupení korozních produktů. Spojit

výsledky rentgenové strukturní analýzy s konkrétní morfologií korozních produktů však bude komplikované. Z tohoto ohledu by bylo zajímavé využít synchrotronu jako zdroje záření a provést na drátech komplexnější analýzu. Přehled metodik pro využití synchrotronu pro studium biodegradabilních implantátů je uveden v práci [83]. Z předběžných výsledků ovšem vyplývá, že při korozi v MEM se na povrchu drátů vyskytuje velká škála korozních produktů, které může být velmi složité od sebe odlišit [74]. Další technikou, která by byla pro tento typ analýz vhodná je XPS (fotoelektronová spektroskopie) s vysokým rozlišením, která umožňuje pomocí dekonvoluce identifikovat jednotlivé fosfáty, uhličitany a hydroxidy [84]. Pokud se podaří připravit vzorky vhodné pro tato měření, bude tato technika využita v budoucím výzkumu. Díky tomu, že pomocí fokusovaného iontového svazku lze s korozními produkty relativně dobře pracovat (Obr. 22), je pravděpodobné, že budou připraveny vzorky pro různé techniky transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

Ilustrace části výsledků práce [74] je znázorněna na Obr. 24. Jedná se o měření SEM-EDS na korozních produktech vznikajících na Mg-0,4Zn drátech v DMEM s využitím inkubátoru s CO₂ atmosférou. Na Obr. 24 a, b jsou na SEM snímku znázorněny dvě oblasti na povrchu drátu po 10 min v DMEM a jejich EDS spektra. V daném případě byl vzorek pokryt tenkou vrstvou C s definovanou tloušťkou pomocí systému Leica EM ACE600. V následných EDS analýzách byla tato vrstva C automaticky odečtena. Je třeba také uvažovat možnou kontaminaci povrchu vzorku v SEM. Vzorek vystavený účinkům DMEM po dobu 4 hod (viz Obr. 24 c) touto vrstvou pokryt nebyl.

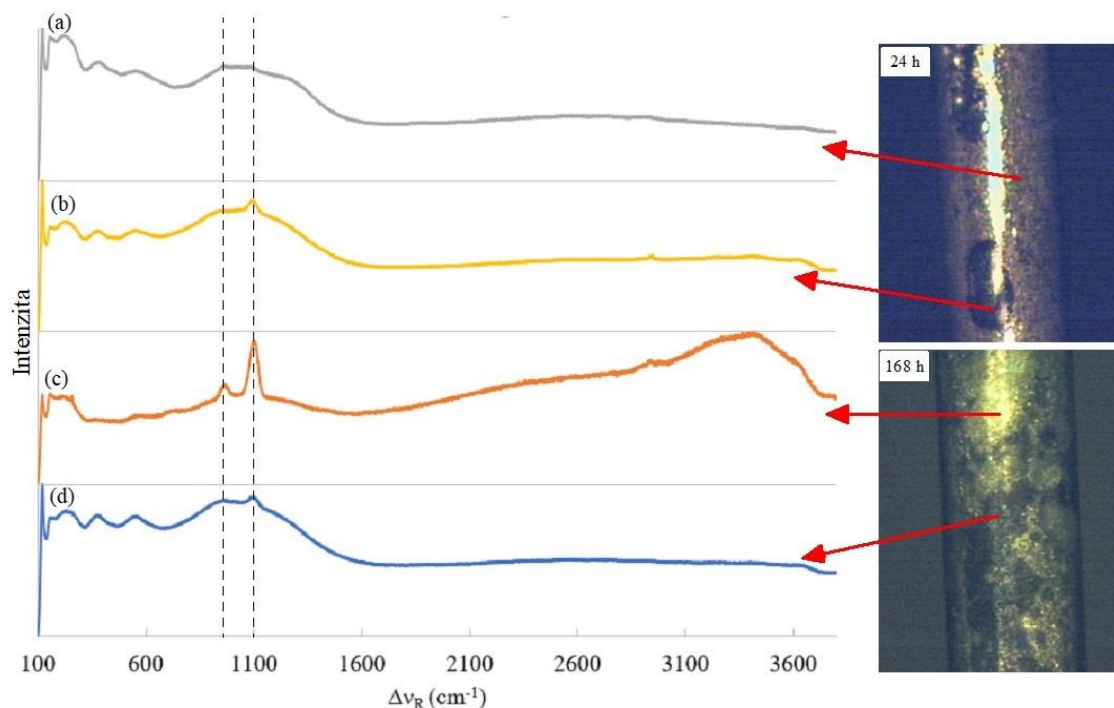


Obr. 24: Příklad EDS analýzy z práce [74]. a) Povrch Mg-0,4Zn drátu po 10 minutách v DMEM s CO₂ atmosférou, b) zárodek lokální koroze se stejnými podmínkami, c) povrch Mg-0,4Zn drátu po 4 hodinách v DMEM s CO₂ atmosférou.

Výsledky uvedené na Obr. 24 zobrazují, že již po 10 min lze detekovat určité množství Ca a P (Obr. 24a), naznačující tvorbu fosfátů již v prvních fázích koroze slitiny Mg-0,4Zn v DMEM. Převažujícími korozními produkty jsou však pravděpodobně $\text{Mg}(\text{OH})_2$ či MgO [74]. Výsledky orientační analýzy prvního zárodku lokální koroze jsou uvedeny na Obr. 24b. Přestože lze kvůli složité geometrii povrchu zárodku pochybovat o spolehlivosti stanovení koncentrace C pomocí EDS softwaru, zvýšená koncentrace C byla na podobných útvarech pozorována i pro vzorky bez naprašování C a pro vzorky naprašované Au. Prozatímni neověřené výsledky vykazují vyšší koncentraci C i pro malé útvary na povrchu H_2 bublin na Obr. 23c. V tomto případě, na počátku nukleace při lokalizované korozi, se s největší pravděpodobností jedná o CaCO_3 , což naznačují i výsledky práce [77]. Obr. 24c zobrazuje EDS analýzu typického povrchu Mg-0,4Zn drátu po 4 hod v DMEM. V porovnání s povrchem drátu po 10 min v DMEM (Obr. 24a) je zřejmý výrazný nárůst obsahu Ca a P. Pokud budeme sledovat poměr Ca/P, který by instrumentálně neměl být ovlivněn tak výrazně, je zřejmé, že dle tohoto poměru nelze fosfát Ca přímo identifikovat [74]. Poměr Ca/P $\sim 0,61$ je pro libovolný fosfát Ca příliš nízký. Z důvodu komplexnosti DMEM a 5% CO_2 atmosféry v inkubátoru se pravděpodobně jedná o fosfáty, ve kterých dochází k substituci funkčních skupin. V práci [70] je podrobně popsán mechanismus substituce pro hydroxylapatit, kdy Mg^{2+} a Zn^{2+} mohou ve velké míře nahrazovat Ca^{2+} v hydroxylapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Také může docházet k substituci uhličitany CO_3^{2-} a dalších složek vyskytujících se v DMEM [70]. Kvůli poměrně malé tloušťce vrstev korozních produktů ($\sim 1,3 \mu\text{m}$ po 4h, Mg-0,4Zn drát v DMEM, [74]) je obsah Mg zjištěný pomocí EDS ovlivněn materiálem drátu. Nelze tak ani využít poměr $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$, který by jinak mohl být zajímavým ukazatelem. Hlavním přínosem SEM-EDS je tedy potvrzení, že se na povrchu drátu vytváří složité korozní produkty, obsahující fosfáty a uhličitany. Deskovité korozní útvary pokrývající většinu povrchu drátů tedy nejsou ani v prvních fázích koroze pouze $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ či jejich kombinace.

Technikou umožňující prokázat přítomnost některých sloučenin je Ramanova spektroskopie. S využitím mikroRamanovy spektroskopie je možné přibližně korelovat SEM-EDS výsledky útvarů pozorovaných v SEM se získanými spektry. Na Obr. 25 jsou znázorněna spektra získaná z nepokrytých Mg-0,2Zn drátů po korozi v αMEM , kde na horizontální ose je vyneseno Ramanův posuv $\Delta\nu_R$. Ve světelném mikroskopu bylo možné na povrchu drátů pozorovat světlé a tmavé oblasti, které se svými spektry příliš nelišily. Ramanova spektroskopie je v prvním přiblížení schopna identifikovat zejména CO_3^{2-} skupinu na pozici $\Delta\nu_R = 1097 \text{ cm}^{-1}$. Tato skupina je pozorovatelná v téměř všech Ramanových

spektrech a to přesto, že se v případě α MEM jednalo o inkubátor bez CO_2 atmosféry. Další výraznou skupinou, naznačující přítomnost substituovaných fosfátů vápníku, je PO_4^{3-} na pozici $\Delta\nu_R = 963 \text{ cm}^{-1}$. Ve světlé oblasti lze po 168h v α MEM (viz Obr. 25c) pozorovat i široký pík OH^- skupiny v rozmezí 3100 až 3650 cm^{-1} . Detailnější diskuze k prvotním výsledkům získaným pomocí Ramanovy spektroskopie je uvedena v práci [74].



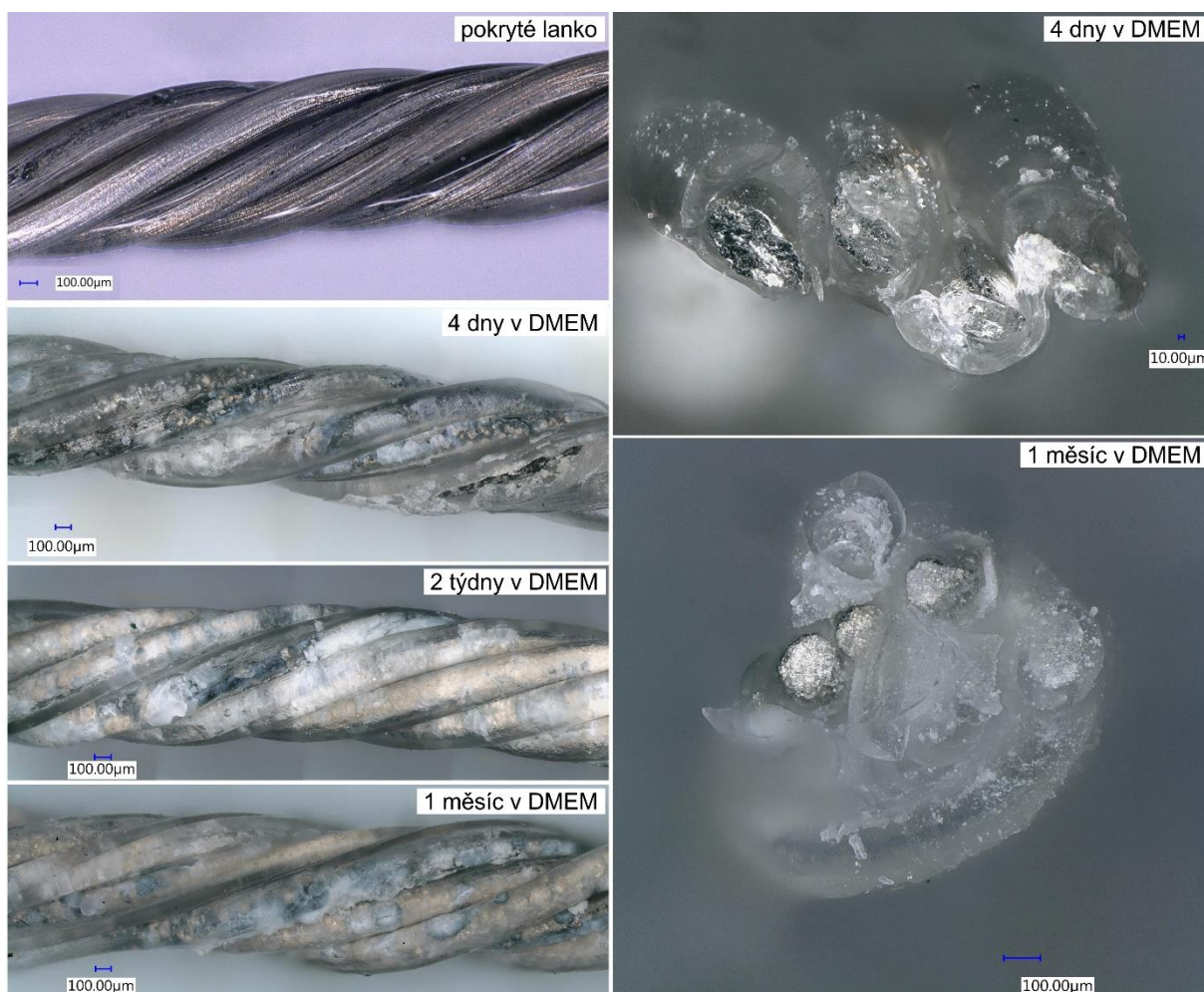
Obr. 25 Ramanova spektra korozních produktů na Mg-0,2Zn drátu ponořeném v α -MEM: (a) a (b) 24 h, (c) a (d) 168 h, převzato z [74]

2.6.2 Mg-0,4Zn lanka

Na základě vyhodnocení výsledků mechanických zkoušek jednotlivých drátů, tváření a korozních testů byl pro výrobu lanek zvolen drát ze slitiny Mg-0,4Zn pokrytý kopolymerem PLLA/PCL. Pro finální využití pro fixaci sterny je nejčastěji využíván drát s průměrem větším než $700 \mu\text{m}$ (článek B). Chceme-li zachovat co nejlepší ohybové vlastnosti (článek A), je splétání lanek z tenkých drátů vhodný postup. V případě lokální koroze jednoho z drátů nedojde díky rozhraní mezi jednotlivými dráty k porušení celého nosného průřezu lanka, což přispěje k zajištění spolehlivé funkčnosti implantátu. Dalším přínosem pokrytí drátů polymerem je jeho využití jako nosiče léčiv v medicínské praxi. Příklad lanka spleteného z drátů je znázorněn na Obr. 15. Jedná se o poměrně složitý systém, při jehož degradaci bude probíhat široká škála často protichůdných procesů.

Postupná degradace lanek spletených z pokrytých Mg-0,4Zn drátů v důsledku působení DMEM je znázorněna na Obr. 26. Na povrchu lanek lze pozorovat světlejší a tmavší korozní

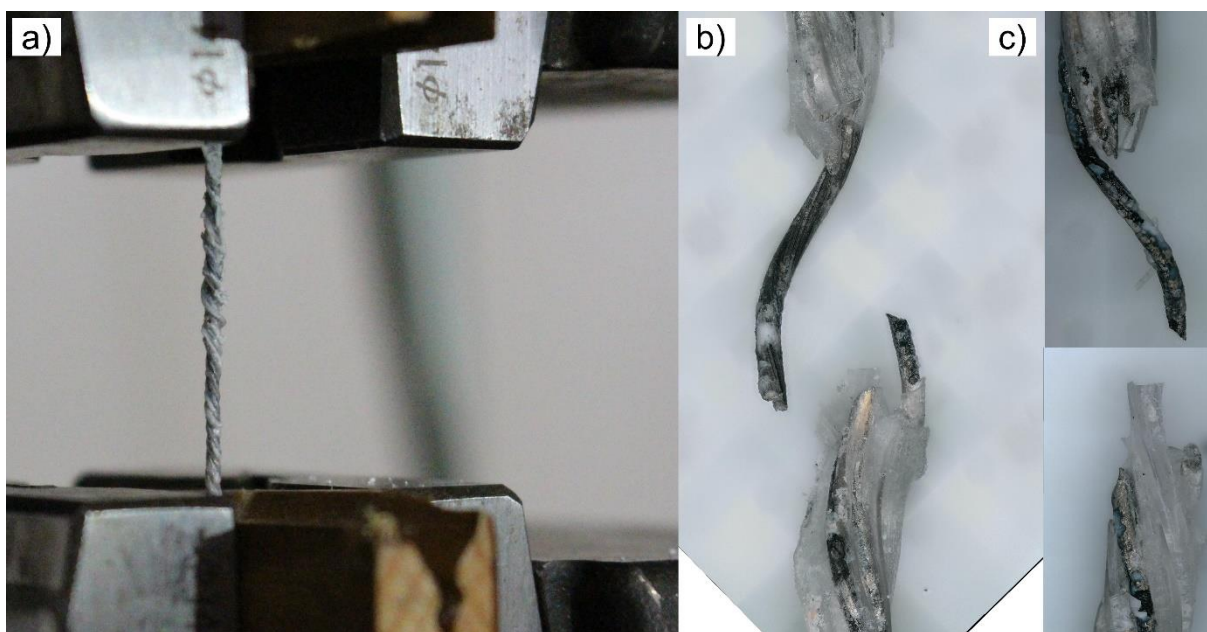
produkty. Světlé oblasti mohou mít vyšší podíl dutin kvůli malým H_2 bublinám [74] nebo mohou mít vyšší obsah složek obsahující OH^- skupinu, jak naznačuje Obr. 25c. Velmi dobrým zjištěním je, že přestože dochází k postupnému nahrazování Mg (viz lom na Obr. 26), celková geometrie lanka zůstává v průběhu jednoho měsíce podobná, což svědčí o relativně pomalé degradaci. Je pravděpodobné, že v prostředí živého organismu bude docházet k resorpci korozních produktů, a tedy i k odlišné rychlosti změn tvaru a funkce implantátu. Pozitivní je, že si lanka i po jednom měsíci v DMEM zachovala ohebnost a šlo s nimi bez problémů manipulovat. Vznikající korozní produkty jsou tedy v hydratovaném stavu vhodné pro přenos zatížení. Toto zjištění poněkud rozptýlilo prvotní obavy, které navozoval křehký vzhled lomových ploch některých korozních produktů v SEM. To je s největší pravděpodobností způsobeno vysušením vzorků během přípravy a umístěním vzorků do vakua naprašovačky či komory elektronového mikroskopu.



Obr. 26: 3D světelná mikroskopie Mg-0,4Zn lanek pokrytých kopolymerem PLLA/PCL při degradaci v DMEM, inkubátor s 5% CO_2 atmosférou.

Z hlediska posuzování reálné možnosti svazování hrudní kosti daným implantátem je nutné alespoň orientačně experimentálně ověřit míru degradace mechanických vlastností lanek. Přestože by z hlediska přenositelnosti výsledků bylo vhodnější použít testy na živých zvířecích modelech, z hlediska etiky práce s pokusnými zvířaty je bezpodmínečně nutné provést dostatečný počet zkoušek v simulovaných tělních roztocích. Je však třeba vzít v úvahu, že v reálném prostředí živého těla mohou být výsledky horší i lepší, než výsledky dosažené v prostředí simulovaném.

Na Obr. 27a je znázorněno upnutí lanka do trhačického stroje. Jako upínací přípravek byly do plochých čelistí umístěny vložky z měkkého dřeva s drážkou. Jedná se o jednoduché řešení, které v rámci předběžných testů vykazovalo nejmenší tendenci lanka poškodit. Nebylo pozorováno výrazné vytahování lanek z čelistí. Na Obr. 27b,c jsou znázorněna přetržená lanka, vystavená po dobu 96 hod, resp. 1 měsíce degračním účinkům DMEM. Lze pozorovat, že povrch některých drátů je plně nahrazen korozními produkty, zatímco jiné jsou stále v kovovém stavu.

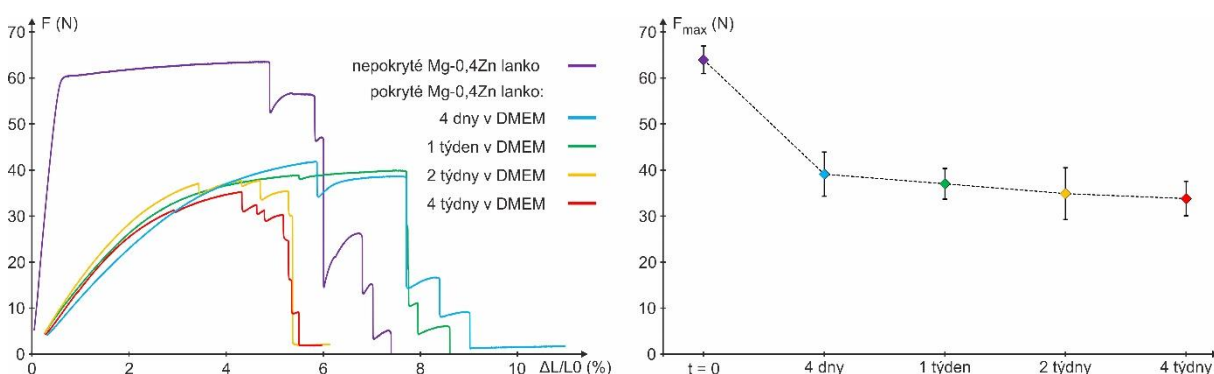


Obr. 27: Tahové zkoušky lanek spletených z Mg-0,4Zn drátů pokrytých kopolymerem PLLA/PCL po degradaci v DMEM, inkubátor s 5% CO₂ atmosférou: a) upnutí lanka v čelistech, b) porušené lanko po 96 hod v DMEM, c) porušené lanko po 1 měsíci v DMEM.

Hlavními důvody tohoto jevu mohou být i) vyšší koncentrace příměsí nebo nižší koncentrace nečistot v určité části ingotu, ii) lepší kvalita povrchu, kdy koroze nahrazených drátů byla urychlena nečistotami, iii) lepší kvalita povrchu na konkrétním drátu. Přestože je v plánu podrobnější studium, je pravděpodobné, že tento rozptyl korozních vlastností nebude

v rámci použitého materiálu možné spolehlivě eliminovat. Z tohoto ohledu je velmi výhodné spleťání více drátů do lanka, neboť se tak výsledné mechanické vlastnosti zprůměrují a rozptyl hodnot se sníží. Protože se zdá, že je určitá část drátů korozními produkty nahrazena již po 96 hodinách v DMEM, je nutné zkoumat, zda jsou tyto dráty schopné přenášet požadované tahové zatížení.

Na Obr. 28 jsou graficky znázorněny výsledky úvodních testů zaměřených na ověření míry degradace mechanických vlastností lanek spletených z pokrytých Mg-0,4Zn drátů. Naměřené výsledky byly porovnány s výsledky naměřenými v předchozích experimentech na lankách spletených z nepokrytých drátů o délce 100 mm. Dosažené výsledky by v další fázi výzkumu měly být doplněny testy lanek spletených z pokrytých drátů, která nebyla vystavena účinkům DMEM. Pro zobrazení dat byly vybrány křivky s hodnotou maxima síly nejbližší průměru zobrazenému na Obr. 28 vpravo. Data jsou reprezentována křivkami závislosti síla-deformace. Vzhledem k problémům souvisejícím s experimentálním vývojem těchto lanek a jejich složité struktuře není vhodné využít plochu průřezu pro přepočítání síly na napětí. Dosažená maximální síla vypovídá jak o vlastnostech materiálu, tak o geometrii lanka, kvalitě stočení a pokryvu a lze díky ní přímo odhadovat využitelnost lanek v praxi.



Obr. 28: Vlevo: Tahové křivky (síla-deformace) pro lanka vyrobená z nepokrytých Mg-0,4Zn drátů délky 100 mm a pro lanka délky 40 mm vyrobená z pokrytých drátů, jejichž střední část byla degradována v DMEM. Vpravo: Závislost maximální dosažené síly na době degradace.

Pro nepokryté lanko bylo dosaženo maximální síly 64 ± 3 N. Orientační přepočítání na napětí lze v tomto případě provést, neboť nedochází k tak výrazné změně geometrie lanka jako u degradovaných lanek z drátů s polymerním pokryvem. Pokud plochu průřezu lanka, spleteného ze 7 drátů, uvažujeme jako sedminásobek průměrné plochy jednoho drátu o průměru 230 μ m, dostáváme smluvní mez kluzu 208 MPa a maximum skutečného napětí 229 MPa. Tyto hodnoty jsou o něco nižší než hodnoty naměřené na jednotlivých drátech – viz

Tab. 2 (smluvní mez kluzu 216 ± 1 MPa, maximální napětí 263 ± 2 MPa). Z hlediska technologie výroby lanek a možnosti jejich uplatnění v praxi však lze závěr, že jejich mechanické vlastnosti jsou zhruba srovnatelné s mechanickými vlastnostmi výchozích drátů, považovat za velmi perspektivní. Z grafů uvedených na Obr. 28 je zřejmé, že polymerní vrstva zásadně mění lineární oblast deformace lanek. Mez kluzu pokrytých degradovaných lanek v této fázi, kdy není k dispozici dostatečně velký soubor dat, zatím nelze určit.

Na všech křivkách je patrné, že po dosažení maximální síly dojde k porušení drátu na okraji lanka, které je kvůli geometrii stočení a lokálním defektům uspořádání lanek nejvíce zatěžováno. Následuje celkový pokles síly související se zmenšením celkového nosného průřezu. Velmi pozitivním faktem je, že po geometrickém přeuspořádání lanka po porušení prvního drátu dochází ve většině případů dále ke zpevnování, kdy dráty, které nebyly dosud z geometrických důvodů namáhány limitně, začnou přenášet větší zatížení. Obdobný jev nastává po každém porušení drátů. V závěru tahové zkoušky síla v některých případech neklesá až k nule, což je způsobeno výrazným natahováním polymeru pokrytí, který udržuje hodnotu síly mezi 1 a 3 N. V těchto případech byly testy po čase přerušeny. Velmi důležitým závěrem je, že i dráty které byly z části již nahrazeny korozními produkty (Obr. 26, Obr. 27) stále přenáší poměrně vysoké síly (Obr. 28). Zda jsou hydratované korozní produkty schopné po geometrické redistribuci zpevnovat bude předmětem dalšího výzkumu.

Překvapivým zjištěním je spíše jen pozvolný pokles maximální síly s dobou degradace v DMEM. Lanka po 4 dnech dosahovala $F_{max} = 39 \pm 5$ N a po 1 měsíci $F_{max} = 34 \pm 4$ N. Oproti předpokladům se tak zdá, že při statické korozi v simulovaném prostředí lidského těla dochází k velmi rychlé počáteční degradaci mechanických vlastností, která se však následně stabilizuje. To je v souladu s výsledky práce [74]. Jednou z otázek zůstává, zda většinu přenosu zatížení realizují dráty, které lokálně nekorodovaly a zůstaly z větší části v kovovém stavu. Pro jednotlivé nepotažené Mg-0,4Zn dráty byla naměřena maximální síla $F_{max} = 10,5 \pm 0,1$ N (viz Tab. 2). Přestože jsou mechanické vlastnosti lanka dány zejména zbylými dráty v kovovém stavu, příspěvek korozních produktů ke zpevnění může být nezanedbatelný. Důležité je také, že k prvním porušením drátů dochází i pro dlouho exponovaná lanka až po více jak 2 % deformace. Dosažené výsledky naznačují, že i v případě, že by nebylo technicky možné zlepšit výrobu lanek tak, aby všechny dráty korodovaly uniformně, jsou rozptýly hodnot mechanických vlastností dostatečně malé pro využití tohoto produktu v praxi. V tomto ohledu jsou tyto výsledky velice slibné a ospravedlňují plánování dalších experimentů včetně využití živých zvířecích modelů.

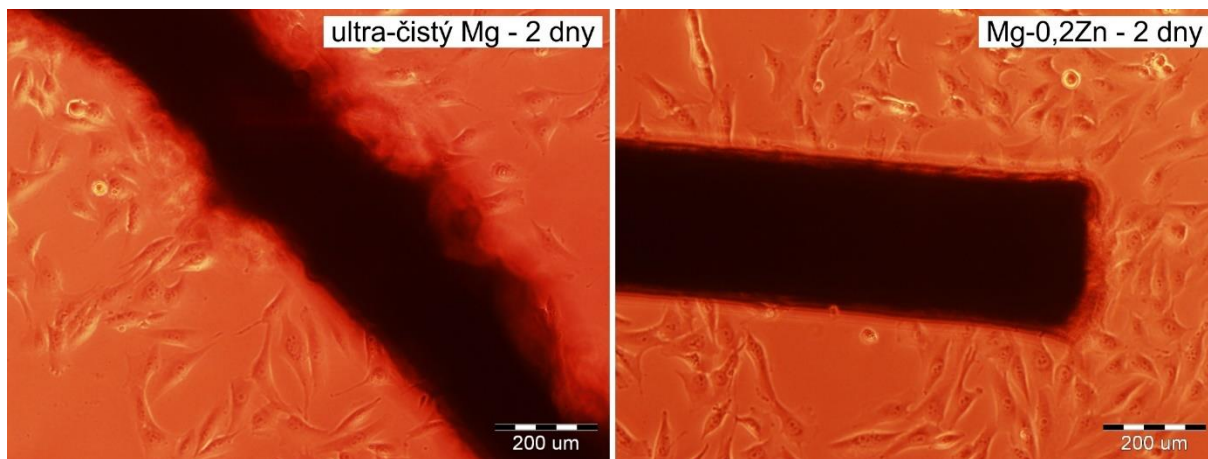
2.7 Úvodní in vitro a in vivo testy

[nepublikované výsledky]

V této kapitole budou stručně uvedeny základní informace o prvních in vitro a in vivo testech, jejichž výsledky se nyní zpracovávají. Data byla získána v rámci kolaborace řady pracovišť a příprava článků shrnujících dosažené výsledky dosud probíhá. Z tohoto důvodu nejsou v této dizertační práci uvedeny žádné detailní informace, ale pouze úvodní komentář k předběžným výsledkům.

2.7.1 In vitro testy na Mg a Mg-0,2Zn drátech

V rámci spolupráce s Mgr. Elenou Filovou, Ph.D. z Fyziologického ústavu AV ČR, v.v.i. byly provedeny in vitro testy s využitím buněčných kultur MG63 (lidský kostní osteosarkom). Cílem bylo zejména zjistit vliv přítomnosti drátu na přežití buněk a případné rozdíly mezi drátem z ultra-čistého Mg a ze slitiny Mg-0,2Zn. Na Obr. 29 je zobrazen stav drátů po 2 dnech v kultuře MG63 v DMEM s přidavkem 10 % FBS. Tento drát byl po 4 dnech již z velké části rozpuštěn. Drát ze slitiny Mg-0,2Zn se rozpouštěl výrazně pomaleji (Obr. 29 vpravo), což je v souladu s poznatky získanými v rámci korozních testů v simulovaných roztocích.



Obr. 29: In vitro testy s nepokrytými dráty z ultra-čistého Mg a Mg-0,2Zn.

Úplné rozpuštění drátu z ultra-čistého Mg poskytuje možnost sledovat případnou cytotoxicitu způsobenou rychlým uvolněním velkého množství Mg do poměrně malého objemu média. Testy byly prováděny s dráty délky 2 až 30 mm v miskách s obsahem 6 ml DMEM+FBS po dobu až 6 dnů. V rámci podrobného vyhodnocení nebyly prokázány statisticky významné rozdíly ($p < 0,05$) v počtu buněk mezi vzorky s dráty všech délek po 6 dnech degradace a kontrolními vzorky.

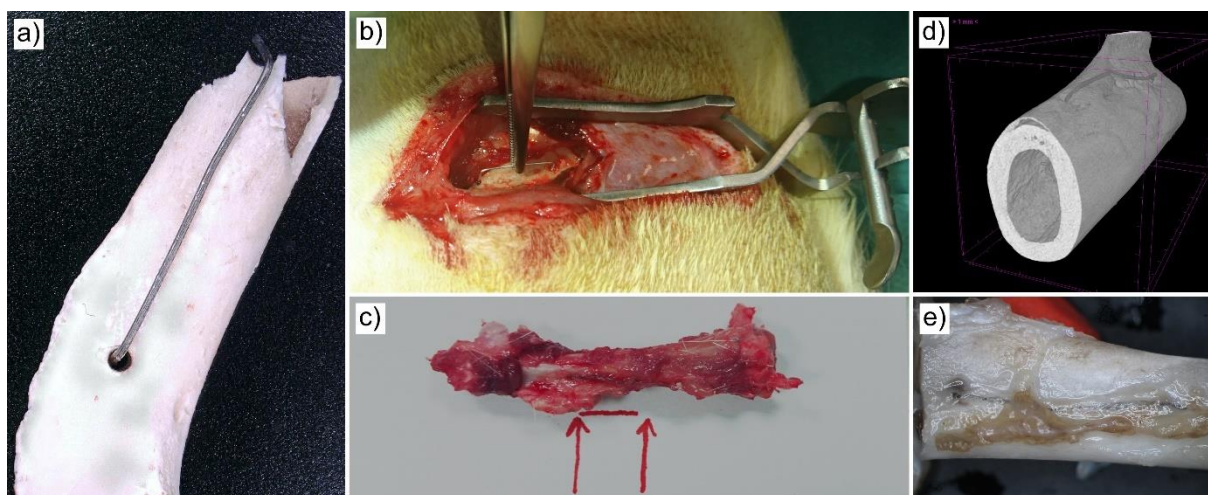
Ze zjištěných výsledků vyplývá, že ani výrazné zvýšení pH v důsledku rozpouštění Mg po dostatečně dlouhé době výrazným způsobem negativně neovlivňuje stav buněk. Konfluence po šesti dnech bylo dosaženo u všech vzorků. Předběžné výsledky také ukazují, že po 3 dnech byly pozorovány vyšší počty MG63 pro slitinu Mg-0,2Zn než pro ultra-čistý Mg. Spíše než případné cytotoxicitě v důsledku rozpouštění ultra-čistého Mg to lze přičíst pomalejší degradaci Mg-0,2Zn a nižší tvorbě H₂ bublin. V rámci vývoje bylo na základě mechanických a korozních testů rozhodnuto, že ideálním materiálem pro výrobu drátu bude Mg-0,4Zn, kde Zn může být stále plně v tuhém roztoku i za pokojové teploty [85]. Otázkou tedy je, zda lze poznatky o nulové cytotoxicitě drátů extrapolovat z Mg-0,2Zn na slitinu Mg-0,4Zn. Vzhledem k tomu, jsou k dispozici výsledky testů slitiny Mg-6Zn na mnohem větších implantátech [26], není bezpodmínečně nutné in vitro testy drátů ze slitiny Mg-0,4Zn provádět, především díky faktu, že Mg i Zn jsou prvky běžně se v těle vyskytující se. Práce [86] poskytuje podrobné srovnání korozních rychlostí Mg implantátů in vivo a in vitro. Pokud je zvoleno vhodné médium, obecně lze odhadnout, že rychlost koroze in vivo bude 1 až 3x nižší než in vitro. Z tohoto ohledu se po prvotní verifikaci nulové či nízké cytotoxicity vyplatí přejít k živým zvířecím modelům.

2.7.2 In vivo testy Mg-0,4Zn na femuru potkanů

Úvodní in vivo testy byly prováděny ve spolupráci s Ing. Pavlem Kleinem, Ph.D. v Biomedicinském centru Lékařské fakulty UK v Plzni. Plný popis podmínek a procesu implantace bude k dispozici v budoucích publikacích. Projekt „*Ověření bezpečnosti a účinnosti hořčíkového drátku na modelu potkana s experimentálně indukovaným kostním defektem*“ byl schválen příslušnými institucemi (ID MSMT-20084/2019-3).

Pro prvotní analýzu účinku Mg drátu na hojení kosti byl jako vhodný model zvolen femur potkana. Při implantaci byly využity jednotlivé dráty (ultra-čistý Mg, Mg-0,4Zn a pokrytý Mg-0,4Zn) ve tvaru spony do sešívačky (Obr. 30a). Pro implantaci byly do kosti vyvrtány dva otvory, do nichž byl drát zapuštěn. V některých případech byla pod částí drátu na povrchu vyfrézována drážka, která simulovala povrchový defekt na kosti. Vložení drátu do kosti lze vidět na Obr. 30b, femur po explantaci po uplynutí 1 měsíce na Obr. 30c. Na Obr. 30d je znázorněna 3D rekonstrukce pořízené pomocí rentgenové mikrotomografie (μ CT). Na povrchu je patrný zbytek Mg-0,4Zn drátu, který nepřiléhá přesně na povrch kosti. To je dáno geometrií experimentu, který tak umožňuje na jednom pokusném zvířeti sledovat jak místa s výrazným poškozením a přímým kontaktem drátu s kostí (otvory), tak i místa s poškozením kosti v blízkosti drátu bez přímého kontaktu implantátu s kostí. Obr. 30e

zobrazuje oblast s drátem pomocí 3D světelné mikroskopie. Určitá část drátů mohla být při explantaci nebo následné manipulaci poškozena, neboť byla během hojení zakomponována do okolní tkáň. Tyto problémy budou řešeny v dalších etapách tohoto experimentálního programu. Doposud nebylo analyzováno dostatečné množství vzorků, aby bylo možné vyvodit reprezentativní závěry o rychlosti degradace Mg a Mg-0,4Zn drátů. V první fázi testování materiálů a procesu implantace a explantace bylo využito tří pokusných zvířat – pro každý typ drátu jedno. Na základě výsledků těchto a dalších experimentů byla navržena další etapa testů in vivo, ve které bylo využito dalších 8 pokusných zvířat, u kterých byl použit drát ze slitiny Mg-0,4Zn, přičemž 4 z nich byly pokryty kopolymerem PLLA/PCL a 4 pokryty nebyly. Doba mezi implantací a explantací byla pro všechna pokusná zvířata 1 měsíc. V současné době probíhá vyhodnocení těchto dat. Hlavní pozornost je zaměřena na efekt polymerního povrchu na okolní tkáň a na ověřování, zda okolí implantátu nevykazuje patologické změny.

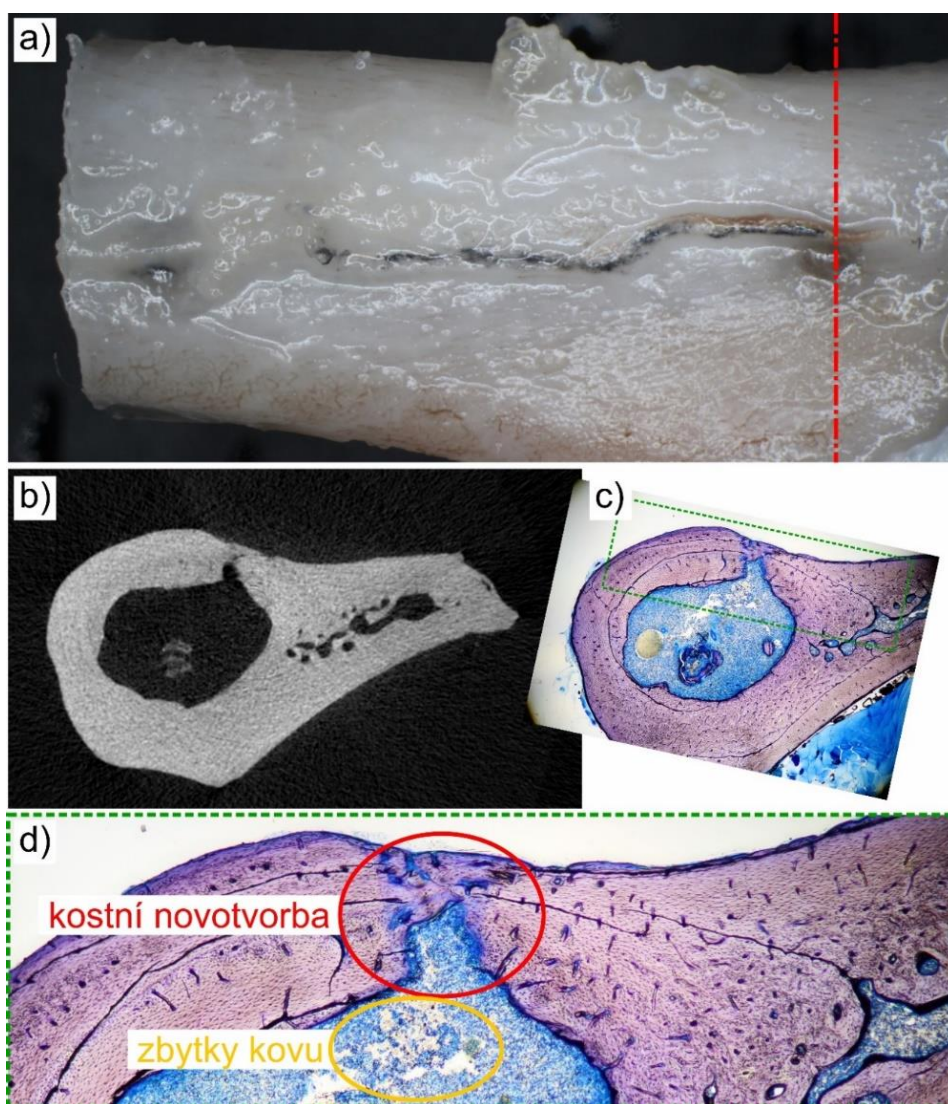


Obr. 30: In vivo testy s Mg-0,4Zn dráty, a) model umístění implantátu b) implantace drátu, c) stav po explantaci, d) μ CT části kosti s drátem, e) povrch kosti.

V rámci spolupráce s I.LF UK a VFN byly vzorky po explantaci fixovány, dehydratovány, nasnímány pomocí rentgenové mikrotomografie a zality. Ze zalitých vzorků byly následně připraveny výbrusy o tloušťce 60 μ m, které byly barveny po dobu pěti minut pomocí 1% roztoku toluidinové modři v 30% ethanolu při 60° C. Následně, po omytí destilovanou vodou a diferenciaci v 96% ethanolu, byly barveny 12 minut v 0,2% roztoku toluidinové modři v PBS (pH = 9.1) při 60 °C.

Na Obr. 31 jsou pro ilustraci shrnuty výsledky charakterizace oblasti vstupu pokrytého Mg-0,4Zn drátu do kosti. Na Obr. 31a je část femuru s přibližným vyznačením místa pro výbrus a μ CT řez, který je uveden na Obr. 31b a 31c. Obr. 31d pak poskytuje detail otvoru

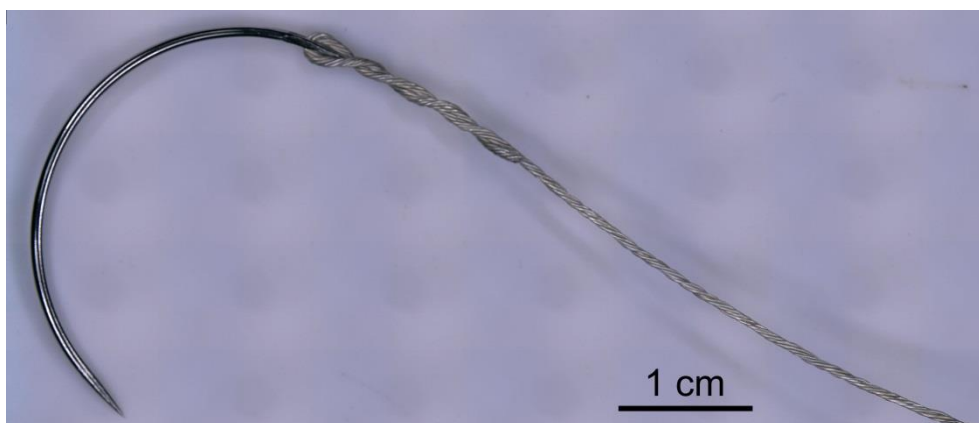
s patrnou kostní novotvorbou a zbytky kovu v oblastech, kde drát zasahoval do dřevěné dutiny. Ve většině případů si po jednom měsíci kovový drát nezachoval integritu a v některých případech se dokonce plně rozpustil. Z prvotních výsledků μ CT vyplývá, že kostní novotvorba je pozorovatelná spíše v případě pokrytých Mg drátů, zatímco zhojení defektu je výraznější v případě drátů nepokrytých. Materiál drátu neměl prokazatelně negativní vliv na zhojení defektů. Více závěrů bude možné uvést po histopatologickém vyhodnocení, které je v současnosti prováděno. V tomto ohledu budou výsledky tohoto výzkumu porovnány s výsledky práce [87], která zkoumá in vivo degradaci a kostní novotvorbu na stejném zvířecím modelu pro větší Mg implantáty.



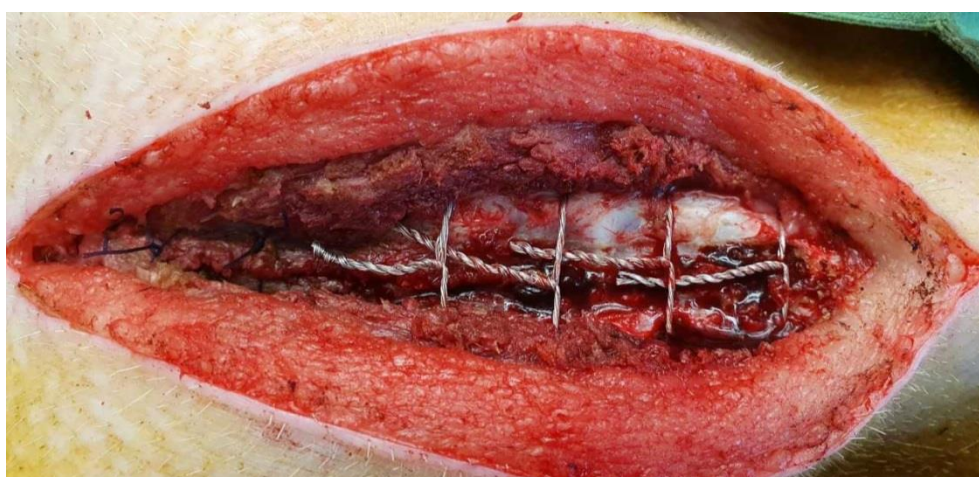
Obr. 31: Řez kostí potkana v oblasti vyvrtaného otvoru po 1 měsíci, Mg-0,4Zn drát pokrytý PLLA/PCL, a) 3D mikroskopie kosti b) mikrotomografický řez, c) výbrus v přibližně stejném místě, d) detail otvoru a okolí s výraznou kostní novotvorbou.

2.7.3 *In vivo* testy na sternu prasat

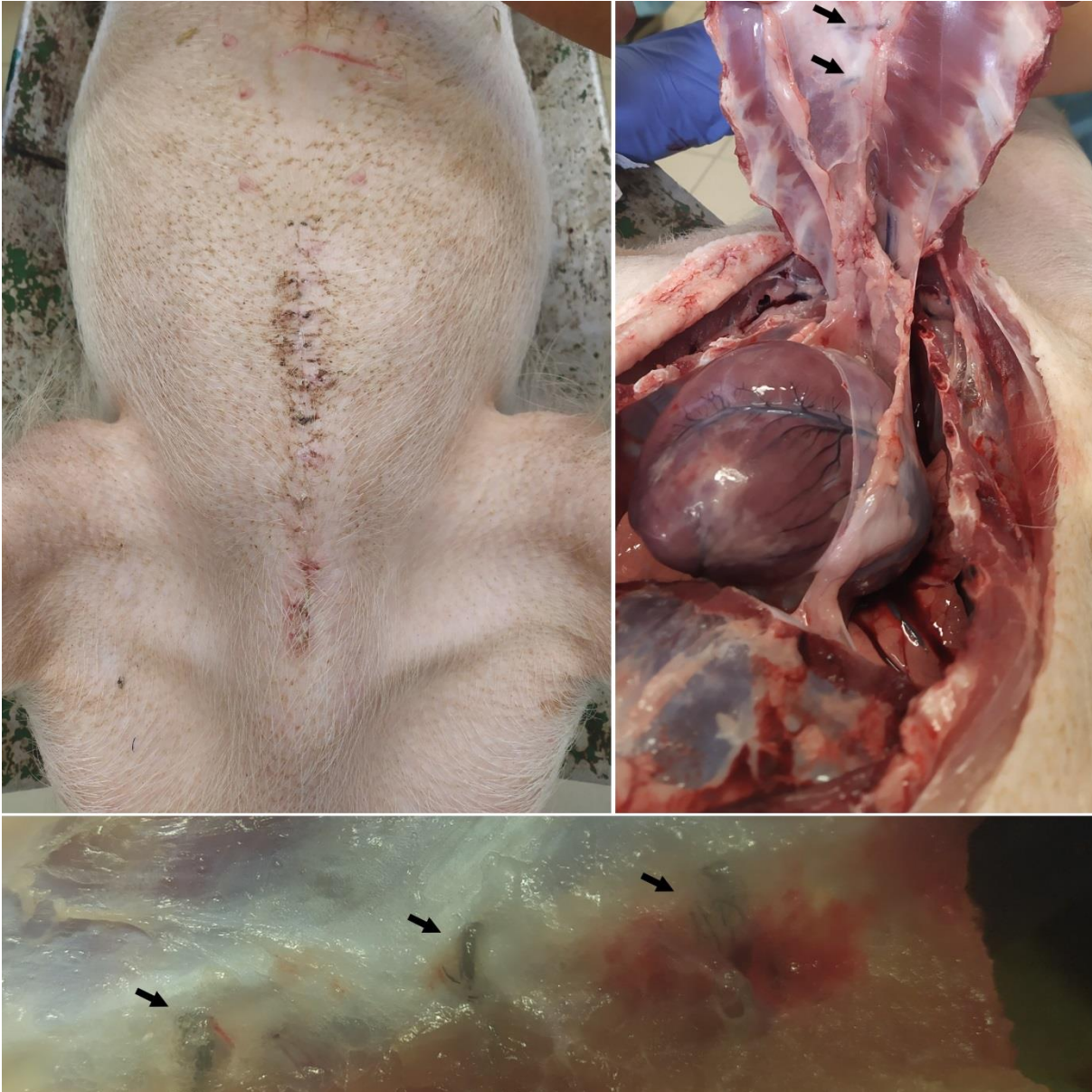
V současné době jsou prováděny testy na sternu prasat v rámci spolupráce s MVDr. Štefanem Juhásem, Ph.D. a jeho spolupracovníky z Ústavu živočišné fyziologie a genetiky AV ČR, v. v. i. Přestože nelze doposud vyvodit objektivní závěry, již dvě prasata bez problémů přežila fixaci sternu po dobu jednoho měsíce a nyní probíhají navazující testy na dalších třech prasatech s delší expozicí. Pro fixaci sternu byl využit prototyp přípravku pro svazování hrudní kosti, na kterém se v současné době intenzivně pracuje a je předmětem transferu technologií (Obr. 32). Na Obr. 33 a Obr. 34 jsou pak s ohledem na transfer technologií bez dalších komentářů znázorněna fixace sternu prasete pomocí těchto prototypů a postup explantace a následné analýzy.



Obr. 32: Prototyp biodegradabilního lanka na bázi tenkých Mg drátů potažených polymerem. To je určeno pro svazování hrudní kosti po invazivních operacích srdce, především u dětí. Na vývoji se podílí FJFI ČVUT v Praze, ÚSMH AV ČR a FZÚ AV ČR.



Obr. 33: Fixace sternu prasete pomocí Mg-Zn lanek. Delší konce lanek slouží pro více lokací pro histopatologické vyšetření okolní tkáně.



Obr. 34: Vyjmutí celé oblasti sterna po 1 měsíci od implantace. Šipky ukazují pozice jednotlivých lanek.

2.8 Spolupráce a organizace výzkumu

Významnou součástí aktivit realizovaných v rámci této dizertační práce bylo vytvoření funkční pracovní skupiny z pracovníků několika institucí. Díky této spolupráci lze provádět náročný mezioborový výzkum a vývoj zaměřený na výzkum a vývoj tenkých Mg-Zn drátů pro bioaplikace v klinické praxi. Náročnost této problematiky spočívá v její komplexnosti, neboť je v jejím rámci třeba vzít v úvahu řadu různorodých aspektů. Organizace a plánování aktivit v této oblasti vyžaduje alespoň základní znalost všech procesů, které jsou pro vývoj a využití Mg-Zn lanek pro fixaci hrudní kosti třeba. Na Obr. 35 jsou zobrazena loga institucí, které se na tomto výzkumu a vývoji podílejí.



Obr. 35: Loga institucí podílejících se na výzkumu tenkých Mg-Zn drátů pro bioaplikace.

V následující části textu budou stručně uvedeny úkoly jednotlivých pracovišť jak v minulosti, tak v rámci předpokládané budoucí spolupráce. V případě prvních tří institucí se jedná o původce myšlenky využití tenkých Mg drátů pro bioaplikace. Lze tak předpokládat, že se společně budou také společně podílet na případné komercializaci tohoto produktu, pokud bude v delším časovém horizontu ověřeno, že je bezpečný, přínosný a z ekonomického hlediska opodstatněný.

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze (katedra materiálů)

Na katedře materiálů FJFI ČVUT v Praze se provádí mechanické zkoušky, především instrumentované zkoušky tvrdosti, a mikroskopická pozorování pomocí laserového skenovacího mikroskopu LEXT OLS5000. Katedra disponuje velkým množstvím přístrojů, které jsou a budou pro výzkum tenkých Mg drátů využívány. V budoucnosti zde budou prováděny únavové zkoušky a případná fraktografická analýza. Katedra materiálů také poskytuje zázemí pro organizaci výzkumu na ostatních pracovištích a školí studenty. Lze předpokládat, že budou navázány spolupráce se studenty všech stupňů studia. Pro úkoly spojené s vývojem Mg implantátů, na FJFI ČVUT v Praze a FEL ČVUT v Praze jsou vypsány studentské práce na témata spojená s tímto výzkumem.

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

(oddělení dielektrik, oddělení materiálové analýzy)

Na Fyzikálním ústavu AV ČR byla vyvinuta a probíhá výroba drátů pomocí metody přímé extruze, včetně odlévání slitin a jejich chemické charakterizace. Také je zde využívána metoda EBSD a Ga⁺ fokusovaný iontový svazek v SEM. Mimo podrobné analýzy vstupních materiálů a výsledných Mg a Mg-Zn drátů je také využívána mikroRamanova spektroskopie pro analýzu korozních produktů. V budoucnosti lze předpokládat využití transmisní elektronové mikroskopie pro analýzu Mg-0,4Zn drátů v závislosti na parametrech extruze. Také je plánováno zlepšení extruzní formy a zvýšení efektivity výroby drátů.

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i.

(oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů)

Hlavní činnosti prováděné na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR jsou korozní testy v simulovaných tělních médiích a potahování drátu biodegradabilními kopolymery. V rámci dílčího projektu GAMA2 Technologické agentury České republiky je vyvíjeno zařízení, které umožní přesné nastavení a kontrolu parametrů potahování. Také se zde využívá široké škály charakterizačních technik jako je 3D světelná mikroskopie a SEM. Probíhají zde také schůze k řešení vývoje implantátů a koordinuje se zde další postup.

Všeobecná fakultní nemocnice v Praze a 1. lékařská fakulta Univerzity Karlovy

(ústav patologie, stomatologická klinika 1. LF UK a VFN)

V rámci VFN v Praze a 1. LF UK probíhá příprava vzorků získaných z pokusů na zvířatech, jejich následné zkoumání pomocí μ CT a histopatologická vyhodnocení.

Biomedicínské centrum Lékařské fakulty UK v Plzni

(laboratoř preklinických studií, laboratoř buněčné regenerativní medicíny)

Biomedicínské centrum LF UK v Plzni zajišťuje in vivo testy na malých zvířecích modelech a poskytuje svou expertízu pro vyhodnocení procesu implantace na potkanech.

Ústav živočišné fyziologie a genetiky AV ČR, v. v. i.

(laboratoř buněčné regenerace a plasticity)

Na Ústavu živočišné fyziologie a genetiky AV ČR jsou realizovány in vivo testy simulující podmínky finální aplikace vyvinutých implantátů. Na miniprasatech zde budou prováděny fixace hrudní kosti po mediální sternotomii pomocí potažených Mg-0,4Zn lanek.

Fyziologický ústav AV ČR, v. v. i.

(oddělení biomateriálů a tkáňového inženýrství)

Fyziologický ústav AV ČR zajišťuje in vitro testy na buněčných kulturách.

2.9 Směry dalšího výzkumu

Úkolem této kapitoly je seznámit čtenáře s plánovanými budoucími experimenty a úkony, z nichž některé jsou již v přípravě a jiné se pohybují prozatím v čistě teoretické rovině. Je možné, že některé z těchto stručně navrhovaných projektů nebudou nikdy z hlediska své náročnosti či z časových důvodů provedeny. Cílem této práce je ovšem i vyvolat odbornou diskuzi na toto téma a případně navázat nové spolupráce, které jsou vždy vítány.

Vývoj přenositelné extruzní formy

Jak již bylo diskutováno v kapitole 2.2, probíhá výroba drátů na Fyzikálním ústavu AV ČR s využitím experimentálního lisu s maximálním dosažitelným zatížením ~300 kN. Tento lis disponuje dostatečně pomalým posuvem, je možné zaznamenávat působící síly a je na něm možné provádět extruzi za tepla. Tento lis je nicméně využíván i k dalším experimentům, především pro úhlové kanálové protlačování se stejným průřezem [51]. Kvůli tomu je nutné před každým protlačováním drátu formu znovu sestavit. Existují plány na vývoj přenositelné, lépe tepelně izolované formy. Kvůli tomu, že se síla potřebná pro protlačení Mg-0,4Zn drátu o průměru 250 μm při 300 °C je menší než 40 kN, bylo by možné pro tyto účely využít běžně dostupná zařízení pro tahové/tlakové zkoušky, která mají často horní limit zatížení 100 kN. Pokud se vyhřívání formy realizuje topnými patronami spolu s kontrolními termočlánky přímo v těle formy a zajistí se dostatečná tepelná izolace od zbytku trhačského stroje, jednalo by se o elegantní řešení, které by bylo poměrně jednoduše přenositelné. Výroba drátů by se tak realizovala na přístrojích, kterých je na spolupracujících institucích relativně mnoho.

Optimalizace procesu potahování tenkých drátů biodegradabilními kopolymery

Úvodní úvahy a výsledky k tomuto projektu poskytla ve svém výzkumném úkolu Bc. Anežka Jančová [62]. V souvislosti s dokončením zařízení pro potahování drátů na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. by bylo vhodné najít takové parametry potahování (šířka kapiláry, viskozita polymeru, rychlost posuvu, orientace posuvu), které budou z hlediska kvality výsledné povrchové vrstvy ideální. Dále bude třeba vyřešit, jak dosáhnout požadované tloušťky polymerní vrstvy a ověřit, jak bude tloušťka vrstvy ovlivňovat degradaci in vivo. V tomto ohledu bude také nutné testovat mechanické vlastnosti pokrytých drátů a zajistit, aby polymerní vrstva vydržela manipulaci s lanky při implantaci. Také je třeba identifikovat nejčastější defekty, které se při pokrývání vyskytují, vyhodnotit jejich vliv na funkčnost implantátu a případně je eliminovat.

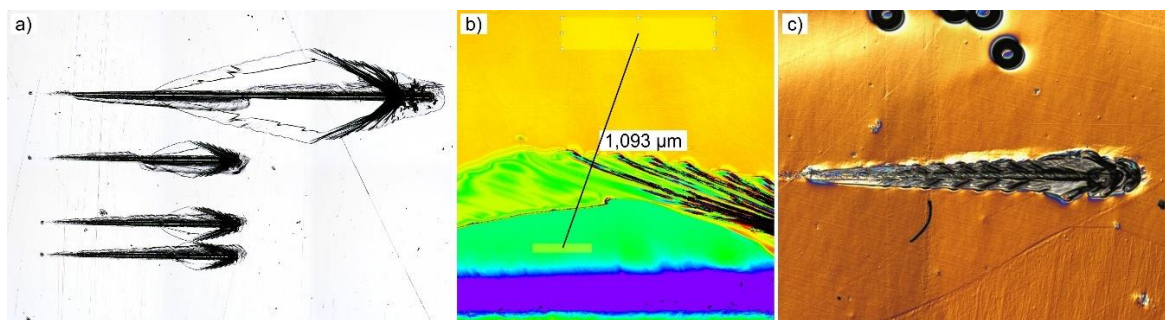
Funkcionalizace polymerních povrchů

Paralelně s hledáním optimálních parametrů pokrývání drátů, bude vhodné řešit způsoby dalšího využití polymerní vrstvy. Nebezpečnou komplikací při mediální sternotomii a následné fixaci hrudní kosti je infekce. Práce [88] uvádí přítomnost *Staphylococcus aureus* nebo *Staphylococcus epidermidis* v ráně jako vážné riziko spojené s mediální sternotomií u dětí. V tomto ohledu by bylo velmi výhodné do biodegradabilních polymerních povrchů přidávat antibiotika. Bylo by tak možné docílit postupného uvolňování léčiva, které by navíc bylo aplikováno lokálně. Lze navázat na práci [61], která možnost realizace tohoto přístupu již potvrdila pro větší implantáty. Také je vhodné řešit smáčivost a propustnost polymeru pro vodu [15], což může ovlivnit korozní rychlost kovové části lanek a ovlivnit vhodnost povrchu polymeru pro růst buněk.

Vliv metody sterilizace na vlastnosti polymerního povrchu

Běžně využívané sterilizační metody, jako jsou sterilizace vlhkým teplem (vodní párou), horkým vzduchem nebo formaldehydem, jsou ze své podstaty pro Mg-Zn lanka potažená kopolymerem PLLA/PCL nevhodné. Pro využití implantátů v praxi je třeba nalézt metodu sterilizace, která je nejvhodnější. Je otázkou, zda sterilizace pomocí UV záření poškozuje polymer a zda radiační sterilizace gama zářením vlastnosti polymerních povrchů skutečně ovlivňuje tak výrazně, jak je uvedeno v práci [89]. Další možností je sterilizace pomocí etylenoxidu nebo sterilizaci urychlenými elektrony, která je alternativou k metodě využívající gama záření. Díky tomu, že je třeba zkoumat vliv metody sterilizace na tenkou vrstvu PLLA/PCL a její soudržnost s Mg podkladem, nabízí se pro tyto účely využít mikro/nanoindentoru na katedře materiálů FJFI ČVUT v Praze. Při vrypových zkouškách lze změřit sílu, při které dojde k odtržení polymerní vrstvy od Mg podkladu. Prvotní zkoušky na nesterilizovaném polymeru jsou zobrazeny na Obr. 36.

Tyto vrstvy PLLA/PCL na vyleštěném Mg byly připraveny metodou spin coating. Na Obr. 36a je zobrazeno několik vrypů na tenké (~1 μm) vrstvě polymeru, kdy při zhruba stejné síle dochází k odtržení polymerní vrstvy od substrátu. Pomocí laserového skenovacího konfokálního mikroskopu lze detailně analyzovat morfologii povrchu Mg substrátu a výsledného poškození polymeru (Obr. 36b). Pro lepší zobrazení lze využít i polarizované světlo a diferenciální interferenční kontrast. Jak lze vidět na Obr. 36c u tlustších vrstev (~10 μm) při dosud použitých úrovních síly k odtržení nedocházelo.



Obr. 36: První vrypové zkoušky PLLA/PCL na Mg. a) tenká vrstva polymeru b) 3D rekonstrukce části povrchu pomocí skenovacího laserového mikroskopu, c) vryp na silné vrstvě polymeru s využitím polarizovaného světla a diferenciálního interferenčního kontrastu.

Bylo by tak teoreticky možné na rovných vzorcích s polymerní vrstvou různé tloušťky porovnat různé metody sterilizace z hlediska odolnosti polymerní vrstvy. Důležitým parametrem by také byla drsnost podkladu, která by byla dána do souvislosti s kvalitou povrchu drátů před nanášením polymeru.

Únavové zkoušky lanek a koroze pod napětím

Na katedře materiálů FJFI ČVUT v Praze bylo vyvinuto zařízení pro testování šíření trhliny na malých vzorcích, které pomocí magnetů využívá rezonance jak pro vybudení výchylek, tak pro vlastní měření růstu únavové trhliny [90]. Toto zařízení by bylo možné adaptovat pro testování Mg-0,4Zn lanek. Pokud by se toto podařilo, bylo by následně možné z principu bezkontaktního buzení výchylek upravit aparaturu tak, aby umožňovala testování v DMEM+FBS. S využitím CO₂ inkubátoru a pumpy by bylo možné dosáhnout testování v proudícím médiu, které by se blížilo podmínkám v tělním prostředí. Při použití 3D tisku hrudní kosti a spolupráce s lékaři by následně bylo možné simulovat zatěžování hrudní kosti po sternotomii při dýchání a kašli, jak pro miniprasata, tak pro dětské pacienty. Již existují studie, které by mohly poskytnout vstupní hodnoty zatěžování hrudní kosti pro tyto experimenty [91]. V tomto ohledu není ovšem současně využívané zařízení, založené na rezonančním principu, nejvhodnější. Daleko výhodnější alternativou by bylo využít lineárního elektromagnetického aktuátoru, který je v rámci bakalářské a následné diplomové práce na FJFI a FEL ČVUT v Praze v současnosti vyvíjen. V případě dostupnosti finančních prostředků by zcela nejvýhodnější řešení bylo využití dynamického mechanického analyzátoru (DMA), jako je například zařízení ElectroForce DMA 3200.

Studie proveditelnosti konceptu

Již nyní jsou k dispozici první výsledky in vivo a mechanických zkoušek Mg-0,4Zn lanek po vystavení médiu. V práci [91] je uvedeno, že doposud využívaný odhad maximálního zatížení hrudní kosti u dospělých (180-400 N) může být výrazně nadhodnocen kvůli testování ex vivo (*rigor mortis*) a s aplikací zatížení jen na několika málo místech. Podrobné in vivo experimenty na prasatech v práci [91] prokázaly, že pro prasata ve váhovém rozmezí 49 až 68 kg dosáhlo maximální zatížení při velmi silném kašli pouze 44 ± 71 N. Běžná zatížení byla řádově nižší. Díky tomu, že jediné lanko po 1 měsíci degradace v DMEM vydrží spolehlivě zatížení větší než 30 N a díky faktu, že je pro fixaci sterny využíváno převážně 6 lanek, lze jejich využití považovat za perspektivní a přistoupit k dalším testům. Z mechanického hlediska se v prvním přiblížení zdá, že lanka spletená z drátů vyrobených ze slitiny Mg-0,4Zn mohou být pro fixaci hrudní kosti u dětí použitelná. Více o tomto napoví dynamické zkoušky v korozních médiích a in vivo testy.

3 Shrnutí a závěr

Tato práce shrnuje výsledky dosavadního úsilí o vývoj implantátů na bázi hořčíku použitelných pro fixaci hrudní kosti po mediální sternotomii převážně u dětských pacientů. Práce je koncipována jako soubor článků doplněný sjednocujícím komentářem, který je následně rozšířen o stručný přehled nových, dosud nepublikovaných poznatků a výsledků. Hlavním úkolem práce je na příkladu vývoje konkrétního implantátu demonstrovat postup prací a během toho generovat výstupy základního výzkumu.

Byly provedeny experimenty se slitinami obsahující kvazikrystalickou i-fázi, především s ohledem na jejich výslednou texturu a možnost pomocí metody přímé extruze ovlivňovat rozložení částic i-fáze ve slitině. Bylo zjištěno, že čistota vstupního materiálu pro biodegradabilní implantáty je v případě Mg velmi důležitá, neboť i malé množství Fe může vést k silné lokální korozi. V Mg ingotech byl oxid MgO identifikován jako nečistota, která může způsobovat potíže při výrobě tenkých Mg drátů. V rámci práce byly metodou přímé extruze s velkým redukčním poměrem vyrobeny 250 μm dráty z Mg, Mg-0,2Zn a Mg-0,4Zn. Pro tyto materiály byly následně stanoveny jejich základní mechanické a strukturní charakteristiky. V čistém Mg byl identifikován mechanismus reverzibilního dvojčatění, zajišťující velmi dobrou plasticitu drátů v ohybu. Byl zkoumán vliv Zn na mechanické a korozní vlastnosti Mg-Zn slitin. Slitina Mg-0,4Zn byla zvolena jako ideální kompromis mezi složitostí výroby drátů a jeho užitnými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že vhodným materiálem pro pokryv drátů omezujícím lokální korozi a umožňujícím další funkcionalizaci implantátů je kopolymer PLLA/PCL. Pro zajištění dostatečných mechanických vlastností a co nejvyšší bezpečnosti a spolehlivosti byl implantát pro fixaci sternu koncipován jako lanko stočené ze sedmi Mg-0,4Zn drátů individuálně pokrytých PLLA/PCL. Na jednotlivých drátech i lankách byly provedeny mechanické zkoušky a korozní testy v médiích simulující prostředí lidského těla. Ve statických korozních podmínkách byly identifikovány hlavní korozní produkty a byl popsán mechanismus počátečních fází koroze. Byla prokázána nukleace korozních produktů na rozhraní vodík-médium. Na základě informací uvedených v dostupných literárních pramenech lze předpokládat, že dosažené vlastnosti vyvíjených lanek by mohly být pro zamýšlenou aplikaci v klinické praxi adekvátní. Byly provedeny in vitro testy pro zjištění případné cytotoxicity. Prvotní in vivo testy neodhalily žádné závažné překážky, které by nedovolovaly aplikaci těchto lanek pro fixaci hrudní kosti.

Vývoj pokrytých Mg-0,4Zn lanek bude pokračovat a výsledky této práce budou využity v dalším výzkumu. V poslední části práce jsou naznačeny možné budoucí projekty navazující na dosud získané poznatky. Tyto projekty budou realizovány v rámci spolupráce řady výzkumných organizací, jejichž přehled je uveden. Pokud nenastanou žádné nenadálé závažné komplikace, lze reálně očekávat, že výsledky této dizertační práce budou přínosné pro nemalé množství dětských pacientů vyžadujících fixaci sternu po mediální sternotomii.

Literatura

- [1] *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ISBN 978-0-87170-657-7.
- [2] Lehké konstrukce automobilů – využití hořčíku. MM průmyslové spektrum [online]. Praha: MM průmyslové spektrum, 2016 [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/lehke-konstrukce-automobilu-vyuziti-horciku>
- [3] SONG, J., J. SHE, D. CHEN a F. PAN. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020, **8**(1), 1–41. ISSN 2213-9567.
- [4] TSAI, A.P., A. NIIKURA, A. INOUE, T. MASUMOTO, Y. NISHIDA, K. TSUDA a M. TANAKA. Highly ordered structure of icosahedral quasicrystals in Zn-Mg-RE (RE \equiv rare earth metals) systems. *Philosophical Magazine Letters*. 1994, **70**(3), 169–175. ISSN 0950-0839.
- [5] SINGH, A., M. NAKAMURA, M. WATANABE, A. KATO a A.P. TSAI. Quasicrystal strengthened Mg–Zn–Y alloys by extrusion. *Scripta Materialia*. 2003, **49**(5), 417–422. ISSN 1359-6462.
- [6] CHEN, Y., Z. XU, Ch. SMITH aj. SANKAR. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia*. 2014, **10**(11), 4561–4573. ISSN 1742-7061.
- [7] REDDY, S.T., S.S. SOMAN a J. YEE. Magnesium Balance and Measurement. *Advances in Chronic Kidney Disease*. 2018, **25**(3), 224–229. ISSN 1548-5595.
- [8] MYRISSA, A., N.A. AGHA, Y. LU, E. MARTINELLI, J. EICHLER, G. SZAKÁCS, C. KLEINHANS, R. WILLUMEIT-RÖMER, U. SCHÄFER a A.-M. WEINBERG. In vitro and in vivo comparison of binary Mg alloys and pure Mg. *Materials Science and Engineering: C*. 2016, **61**, 865–874. ISSN 0928-4931.
- [9] SAHA, P., M. ROY, M.K. DATTA, B. LEE a P.N. KUMTA. Effects of grain refinement on the biocorrosion and in vitro bioactivity of magnesium. *Materials Science and Engineering: C*. 2015, **57**, 294–303. ISSN 0928-4931.
- [10] ZHAO, D., F. WITTE, F. LU, J. WANG, J. LI a L. QIN. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective. *Biomaterials*. 2017, **112**, 287–302. ISSN 0142-9612.
- [11] WAN, P., L. TAN a K. YANG. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bio-adaptability: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2016, **32**(9), 827–834. ISSN 1005-0302.
- [12] DOROZHKIN, S.V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys. *Acta Biomaterialia*. 2014, **10**(7), 2919–2934. ISSN 1742-7061.
- [13] LEE, J.T.Y., Y. LENG, K.L. CHOW, F. REN, X. GE, K. WANG a X. LU. Cell culture medium as an alternative to conventional simulated body fluid. *Acta Biomaterialia*. 2011, **7**(6), 2615–2622. ISSN 1742-7061.
- [14] SADOWSKA, J.M., F. WEI, J. GUO, J. GUILLEM-MARTI, M.-P. GINEBRA a Y. XIAO. Effect of nano-structural properties of biomimetic hydroxyapatite on osteoimmunomodulation. *Biomaterials*. 2018, **181**, 318–332. ISSN 0142-9612.
- [15] WITECKA, A., A. YAMAMOTO, J. IDASZEK, A. CHLANDA a W. ŚWIĘSZKOWSKI. Influence of biodegradable polymer coatings on corrosion, cytocompatibility and cell functionality of Mg-2.0Zn-0.98Mn magnesium alloy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016, **144**, 284–292. ISSN 0927-7765.

- [16] JIANG, W., Q. TIAN, T. VUONG, M. SHASHATY, Ch. GOPEZ, T. SANDERS a H. LIU. Comparison Study on Four Biodegradable Polymer Coatings for Controlling Magnesium Degradation and Human Endothelial Cell Adhesion and Spreading. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2017, **3**(6), 936–950.
- [17] DENG, J.H., M.W. FU a W.L. CHAN. Size effect on material surface deformation behavior in micro-forming process. *Materials Science and Engineering: A*. 2011, **528**(13), 4799–4806. ISSN 0921-5093.
- [18] BELLUCCI, D., A. SOLA, M. GAZZARRI, F. CHIELLINI a V. CANNILLO. A new hydroxyapatite-based biocomposite for bone replacement. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, **33**(3), 1091–1101. ISSN 0928-4931.
- [19] KIRKLAND, N.T. a BIRBILIS, N. *Magnesium Biomaterials: Design, Testing, and Best Practice*. New York: Springer International Publishing, 2014. ISBN 978-3-319-02122-5.
- [20] HU, H., X. NIE a Y. MA, 2014. Corrosion and Surface Treatment of Magnesium Alloys. In: CZERWINSKI, F.. *Magnesium Alloys - Properties in Solid and Liquid States*. London: IntechOpen, ISBN 978-953-51-1728-5.
- [21] ZAMIN, M. The Role of Mn in the Corrosion Behavior of Al-Mn Alloys. *Corrosion*. 1981, **37**(11), 627–632. ISSN 0010-9312.
- [22] DING, D., J. ROTH a R. SALVI. Manganese is toxic to spiral ganglion neurons and hair cells in vitro. *Neurotoxicology*. 2011, **32**(2), 233–241. ISSN 1872-9711.
- [23] BOCK, N.A., F.F. PAIVA, G.C. NASCIMENTO, J.D. NEWMAN a A.C. SILVA. Cerebrospinal fluid to brain transport of manganese in a non-human primate revealed by MRI. *Brain research*. 2008, **1198**, 160–170. ISSN 0006-8993.
- [24] YUEN, C.K. a W.Y. IP. Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(5), 1808–1812. ISSN 1742-7061.
- [25] HILLIS, James E. The Effects of Heavy Metal Contamination on Magnesium Corrosion Performance. *SAE Transactions*. 1983, **92**, 553–559. ISSN 0096736X.
- [26] ZHANG, S., X. ZHANG, Ch. ZHAO, J. LI, Y. SONG, Ch. XIE, H. TAO, Y. ZHANG, Y. HE, Y. JIANG a Y. BIAN. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(2), 626–640. ISSN 1742-7061.
- [27] NĚMEC, M., V. GÄRTNEROVÁ, M. KLEMENTOVÁ a A. JÄGER. Analysis of intermetallic particles in Mg–12wt.%Zn binary alloy using transmission electron microscopy. *Materials Characterization*. 2015, **106**, 428–436. ISSN 1044-5803.
- [28] SHI, F., Y. YU, X. GUO, Z. ZHANG a Y. LI. Corrosion behavior of as-cast Mg₆₈Zn₂₈Y₄ alloy with I-phase. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, **19**(5), 1093–1097. ISSN 1003-6326.
- [29] 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*. 2012, **36**, 28–43. ISSN 0364-5916.
- [30] JANČOVÁ, A. Mikrostruktura a mechanické vlastnosti biodegradabilních hořčíkových drátů. Praha, 2019. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Katedra materiálů. Vedoucí práce K. TESÁŘ..
- [31] LI, P., D. HOU, E.-H. HAN, R. CHEN a Z. SHAN. Solidification of Mg–Zn–Zr Alloys: Grain Growth Restriction, Dendrite Coherency and Grain Size. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2020, **33**(11), 1477–1486. ISSN 2194-1289.
- [32] DODYIM, N., K. YOSHIDA, T. MURATA a Y. KOBAYASHI. Drawing of magnesium fine wire and medical application of drawn wire. *Procedia Manufacturing*. 2020, **50**, 271–275. ISSN 2351-9789.

- [33] MILENIN, A., P. KUSTRA, D. BYRSKA-WÓJCIK, M. WRÓBEL, M. PAČKO, J. SULEJ-CHOJNACKA, S. MATUSZYŃSKA a V. PIDVYSOTS'KYI. The influence of the parameters of hot drawing of MgCa alloys wires on the mechanical properties that determine the applicability of the material as a high strength biodegradable surgical thread. *Procedia Manufacturing*. 2020, **50**, 804–808. ISSN 2351-9789.
- [34] KUSTRA, P., A. MILENIN, D. BYRSKA-WÓJCIK, O. GRYDIN a M. SCHAPER. The process of ultra-fine wire drawing for magnesium alloy with the guaranteed restoration of ductility between passes. *Journal of Materials Processing Technology*. 2017, **247**, 234–242. ISSN 0924-0136.
- [35] SUN, L., J. BAI, F. XUE, L. TAO, Ch. CHU a J. MENG. Exceptional texture evolution induced by multi-pass cold drawing of magnesium alloy. *Materials & Design*. 2017, **135**, 267–274. ISSN 0264-1275.
- [36] YAN, K., J. SUN, J. BAI, H. LIU, X. HUANG, Z. JIN a Y. WU. Preparation of a high strength and high ductility Mg-6Zn alloy wire by combination of ECAP and hot drawing. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, **739**, 513–518. ISSN 0921-5093.
- [37] SHARIFZADEH, M., M. ali ANSARI, M. NARVAN, R. ABDI BEHNAGH, A. ARAEE a M.K. BESHARATI GIVI. Evaluation of wear and corrosion resistance of pure Mg wire produced by friction stir extrusion. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015, **25**(6), 1847–1855. ISSN 1003-6326.
- [38] VOO, N.Y. a A.O. OLOFINJANA. Multi-stream Casting of Wire Directly from Melt. *Procedia Engineering*. 2017, **174**, 195–205. ISSN 1877-7058.
- [39] PENG, Q., H. FU, J. PANG, J. ZHANG a W. XIAO. Preparation, mechanical and degradation properties of Mg–Y-based microwire. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2014, **29**, 375–384. ISSN 1751-6161.
- [40] SEITZ, J.-M., D. UTERMÖHLEN, E. WULF, Ch. KLOSE a F.-W. BACH. The Manufacture of Resorbable Suture Material from Magnesium – Drawing and Stranding of Thin Wires. *Advanced Engineering Materials*. 2011, **13**(12), 1087–1095. ISSN 1438-1656.
- [41] GRIEBEL, A.J. a J.E. SCHAFFER, 2016. Fatigue and Corrosion Fatigue of Cold Drawn WE43 Wires. In: MANUEL M.V., A. SINGH, M. ALDERMAN a N.R. NEELAMEGGHAM. *Magnesium Technology 2015*. Cham: Springer International Publishing, ISBN 978-3-319-48185-2.
- [42] GU, X., Y. ZHENG, Y. CHENG, S. ZHONG a T. XI. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2009, **30**(4), 484–498. ISSN 0142-9612.
- [43] HORT, N., Y. HUANG, D. FECHNER, M. STÖRMER, C. BLAWERT, F. WITTE, C. VOGT, H. DRÜCKER, R. WILLUMEIT, K.U. KAINER a F. FEYERABEND. Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg–RE alloys. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(5), 1714–1725. ISSN 1742-7061.
- [44] DRYNDA, A., N. DEINET, N. BRAUN a M. PEUSTER. Rare earth metals used in biodegradable magnesium-based stents do not interfere with proliferation of smooth muscle cells but do induce the upregulation of inflammatory genes. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2009, **91A**(2), 360–369. ISSN 1549-3296.
- [45] ZBERG, B., E.R. ARATA, P. J. UGGOWITZER a J.F. LÖFFLER. Tensile properties of glassy MgZnCa wires and reliability analysis using Weibull statistics. *Acta Materialia*. 2009, **57**(11), 3223–3231. ISSN 1359-6454.

- [46] SEITZ, J.-M., E. WULF, P. FREYTAG, D. BORMANN a F.-W. BACH. The Manufacture of Resorbable Suture Material from Magnesium. *Advanced Engineering Materials*. 2010, **12**(11), 1099–1105. ISSN 1438-1656.
- [47] LUN SIN, S., A. ELSAYED a C. RAVINDRAN. Inclusions in magnesium and its alloys: a review. *International Materials Reviews*. 2013, **58**(7), 419–436. ISSN 0950-6608.
- [48] SOMEKAWA, H. a T. MUKAI. Hall–Petch relation for deformation twinning in solid solution magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2013, **561**, 378–385. ISSN 0921-5093.
- [49] ASTM E112-10. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010. DOI: 10.1520/E0112-10.
- [50] MENDELSON, M.I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1969, **52**(8), 443–446. ISSN 0002-7820.
- [51] JÄGER, A., V. GÄRTNEROVA a K. TESAŘ. Microstructure and anisotropy of the mechanical properties in commercially pure titanium after equal channel angular pressing with back pressure at room temperature. *Materials Science and Engineering: A*. 2015, **644**, 114–120. ISSN 0921-5093.
- [52] CHRISTIAN, J.W. a S. MAHAJAN. Deformation twinning. *Progress in Materials Science*. 1995, **39**(1), 1–157. ISSN 0079-6425.
- [53] JIANG, L., J.J. JONAS, A.A. LUO, A.K. SACHDEV a S. GODET. Influence of {10-12} extension twinning on the flow behavior of AZ31 Mg alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, **445–446**, 302–309. ISSN 0921-5093.
- [54] KWEON, S. a D.S. RAJA. Investigation of the mechanical response of single crystal magnesium considering slip and twin. *International Journal of Plasticity*. 2019, **112**, 1–17. ISSN 0749-6419.
- [55] SONG, B., N. GUO, T. LIU a Q. YANG. Improvement of formability and mechanical properties of magnesium alloys via pre-twinning: A review. *Materials & Design*. 2014, **62**, 352–360. ISSN 0261-3069.
- [56] HOU, D., Q. LI a H. WEN. Study of reversible motion of $\{10\bar{1}2\}$ tensile twin boundaries in a magnesium alloy during strain path changes. *Materials Letters*. 2018, **231**, 84–86. ISSN 0167-577X.
- [57] WEN, S., X. LIU, J. DING, Y. LIU, Z. LAN, Z. ZHANG a G. CHEN. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coating on the surface of medical magnesium alloy and its corrosion resistance. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2021, **31**(2), 324–333. ISSN 1002-0071.
- [58] LI, L.-Y., L.-Y. CUI, R.-Ch. ZENG, S.-Q. LI, X.-B. CHEN, Y. ZHENG a M. Bobby KANNAN. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia*. 2018, **79**, 23–36. ISSN 1742-7061.
- [59] TODO, M., S.-D. PARK, T. TAKAYAMA a K. ARAKAWA. Fracture micromechanisms of bioabsorbable PLLA/PCL polymer blends. *Engineering Fracture Mechanics*. 2007, **74**(12), 1872–1883. ISSN 0013-7944.
- [60] TSUJI, H., K. TAMURA a Y. ARAKAWA. A versatile strategy for the synthesis and mechanical property manipulation of networked biodegradable polymeric materials composed of well-defined alternating hard and soft domains. *RSC Advances*. 2019, **9**(13), 7094–7106.
- [61] PRICE, J.S., A.F. TENCER, D.M. ARM a G.A. BOHACH. Controlled release of antibiotics from coated orthopedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1996, **30**(3), 281–286. ISSN 0021-9304.

- [62] JANČOVÁ, A. *Optimalizace procesů potahování tenkých hořčíkových drátů biodegradabilními polymery*. Praha, 2020. Výzkumný úkol. ČVUT v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Katedra materiálů. Vedoucí práce K. TESAŘ.
- [63] WANG, Ch., L. WU, F. XUE, R. MA, I.-I.N. ETIM, X. HAO, J. DONG a W. KE. Electrochemical noise analysis on the pit corrosion susceptibility of biodegradable AZ31 magnesium alloy in four types of simulated body solutions. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018, **34**(10), 1876–1884. ISSN 1005-0302.
- [64] BOHNER, M. a J. LEMAITRE. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? *Biomaterials*. 2009, **30**(12), 2175–2179. ISSN 0142-9612.
- [65] GONZALEZ, J., R.Q. HOU, E.P.S. NIDADAVOLU, R. WILLUMEIT-RÖMER a F. FEYERABEND. Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice. *Bioactive Materials*. 2018, **3**(2), 174–185. ISSN 2452-199X.
- [66] YAMAMOTO, A. a S. HIROMOTO. Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, **29**(5), 1559–1568. ISSN 0928-4931.
- [67] YANG, L. a E. ZHANG. Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, **29**(5), 1691–1696. ISSN 0928-4931.
- [68] WAGENER, V. a S. VIRTANEN. Protective layer formation on magnesium in cell culture medium. *Materials Science and Engineering: C*. 2016, **63**, 341–351. ISSN 0928-4931.
- [69] HIROMOTO, S. a A. YAMAMOTO. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta*. 2009, **54**(27), 7085–7093. ISSN 0013-4686.
- [70] ŠUPOVÁ, M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International*. 2015, **41**(8), 9203–9231. ISSN 0272-8842.
- [71] WILLUMEIT, R., J. FISCHER, F. FEYERABEND, N. HORT, U. BISMAYER, S. HEIDRICH a B. MIHAILOVA. Chemical surface alteration of biodegradable magnesium exposed to corrosion media. *Acta Biomaterialia*. 2011, **7**(6), 2704–2715. ISSN 1742-7061.
- [72] BORROMEO, L., U. ZIMMERMANN, S. ANDÒ, G. COLETTI, D. BERSANI, D. BASSO, P. GENTILE, B. SCHULZ a E. GARZANTI. Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2017, **48**(7), 983–992. ISSN 0377-0486.
- [73] LI, Z., M.J. DEEN, S. KUMAR a P.R. SELVAGANAPATHY. *Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring—Instrumentation and Potential*. 2014, **14**(9), 17275–17303. ISSN 1424-8220.
- [74] JANČOVÁ, A. *Charakterizace korozních produktů vznikajících při degradaci slitiny Mg-0,4Zn v minimálním esenciálním médiu*. Praha, 2021. Diplomová práce. ČVUT v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Katedra materiálů. Vedoucí práce K. TESAŘ.
- [75] SWAIN, J.E. A Self-Contained Culture Platform Using Carbon Dioxide Produced from a Chemical Reaction Supports Mouse Blastocyst Development In Vitro. *Journal of Reproduction and Development*. 2011, **57**(4), 551–555. ISSN 0916-8818.
- [76] WANG, Q., Ch. LI, M. GUO, L. SUN a Ch. HU. Hydrothermal synthesis of hexagonal magnesium hydroxide nanoflakes. *Materials Research Bulletin*. 2014, **51**, 35–39. ISSN 0025-5408.
- [77] MEI, D., S. V LAMAKA, X. LU a M.L. ZHELUDKEVICH. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review. *Corrosion Science*. 2020, **171**, 108722. ISSN 0010-938X.

- [78] ALVAREZ-LOPEZ, M., M.D. PEREDA, J.A. DEL VALLE, M. FERNANDEZ-LORENZO, M.C. GARCIA-ALONSO, O.A. RUANO a M.L. ESCUDERO. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(5), 1763–1771. ISSN 1742-7061.
- [79] WILLIAMS, G., N. BIRBILIS a H.N. MCMURRAY. Controlling factors in localised corrosion morphologies observed for magnesium immersed in chloride containing electrolyte. *Faraday Discussions*. 2015, **180**(0), 313–330. ISSN 1359-6640.
- [80] LAMAKA, S.V., D. HÖCHE, R.P. PETRAUSKAS, C. BLAWERT a M.L. ZHELUDKEVICH. A new concept for corrosion inhibition of magnesium: Suppression of iron re-deposition. *Electrochemistry Communications*. 2016, **62**, 5–8. ISSN 1388-2481.
- [81] ZELLER-PLUMHOFF, B., D. LAIPPLE, H. SLOMINSKA, K. ISKHAKOVA, E. LONGO, A. HERMANN, S. FLENNER, I. GREVING, M. STORM a R. WILLUMEIT-RÖMER. Evaluating the morphology of the degradation layer of pure magnesium via 3D imaging at resolutions below 40 nm. *Bioactive Materials*. 2021, **6**(12), 4368–4376. ISSN 2452-199X.
- [82] HÄNZI, A.C., I. GERBER, M. SCHINHAMMER, J. F LÖFFLER a P.J. UGGOWITZER. On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg–Y–Zn alloys. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(5), 1824–1833. ISSN 1742-7061.
- [83] ZELLER-PLUMHOFF, B., D. TOLNAI, M. WOLFF, I. GREVING, N. HORT a R. WILLUMEIT-RÖMER. Utilizing Synchrotron Radiation for the Characterization of Biodegradable Magnesium Alloys—From Alloy Development to the Application as Implant Material. *Advanced Engineering Materials*. 2021, **in-press**, 2100197. ISSN 1438-1656.
- [84] DONG, H., F. LIN, A. R BOCCACCINI a S. VIRTANEN. Corrosion behavior of biodegradable metals in two different simulated physiological solutions: Comparison of Mg, Zn and Fe. *Corrosion Science*. 2021, **182**, 109278. ISSN 0010-938X.
- [85] OKAMOTO, H. Comment on Mg-Zn (magnesium-zinc). *Journal of Phase Equilibria*. 1994, **15**(1), 129–130. ISSN 1054-9714.
- [86] SANCHEZ, A.H.M., B.J.C. LUTHRINGER, F. FEYERABEND a R. WILLUMEIT. Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review. *Acta Biomaterialia*. 2015, **13**, 16–31. ISSN 1742-7061.
- [87] HIROMOTO, S., E. NOZOE, K. HANADA, T. YOSHIMURA, K. SHIMA, T. KIBE, N. NAKAMURA a K. DOI. In vivo degradation and bone formation behaviors of hydroxyapatite-coated Mg alloys in rat femur. *Materials Science and Engineering: C*. 2021, **122**, 111942. ISSN 0928-4931.
- [88] EDWARDS, M.S. a C.J. BAKER. Median sternotomy wound infections in children. *Pediatric infectious disease*. 1983, **2**(2), 105–109. ISSN 0277-9730.
- [89] ATHANASIOU, K.A., C.M. AGRAWAL, F.A. BARBER a S.S. BURKHART. Orthopaedic applications for PLA-PGA biodegradable polymers. *Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic & Related Surgery*. 1998, **14**(7), 726–737. ISSN 0749-8063.
- [90] KOVARIK, O., A. MATERNA, J. SIEGL, J. CIZEK a J. KLECKA. Fatigue Crack Growth in Plasma-Sprayed Refractory Materials. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2019, **28**(1), 87–97. ISSN 1544-1016.
- [91] PAI, S., R.M. DUNN, R. BABBITT, H.M. STROM, J.F. LALIKOS, G.D. PINS a K.L. BILLIAR. Characterization of Forces on the Sternal Midline Following Median Sternotomy in a Porcine Model. *Journal of Biomechanical Engineering*. 2008, **130**(5). ISSN 0148-0731.

Vlastní publikace vztahující se k tématu disertační práce

1) Publikace v impaktovaných časopisech

- [I] SINGH, A., T. HIROTO, M. ODE, H. TAKAKURA, K. TESAŘ, H. SOMEKAWA a T. HARA. Precipitation of stable icosahedral quasicrystal phase in a Mg-Zn-Al alloy. *Acta Materialia*. 2022, **225**, 117563. ISSN 1359-6454.
- [II] TESAŘ, K., H. SOMEKAWA a A. SINGH. Achieving yield symmetry in an extruded Mg-Zn-Y alloy by more effective dispersion of quasicrystalline i-phase. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2021, **52**, 2185–2194. ISSN 1543-1940.
- [III] TESAŘ, K., H. SOMEKAWA a A. SINGH. Development of texture and grain size during extrusion of ZA63 alloy containing stable quasicrystalline i-phase and its effect on tensile and compression strength. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, **849**, 156340. ISSN 0925-8388.
- [IV] TESAŘ, K., K. BALÍK, Z. SUCHARDA a A. JÄGER. Direct extrusion of thin Mg wires for biomedical applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020, **30**(2), 373–381. ISSN 1003-6326.
- [V] NĚMEC, M., A. JÄGER, K. TESAŘ a V. GÄRTNEROVÁ. Influence of alloying element Zn on the microstructural, mechanical and corrosion properties of binary Mg-Zn alloys after severe plastic deformation. *Materials Characterization*. 2017, **134**, 69-75. ISSN 1044-5803.
- [VI] JÄGER, A., S. HABR a K. TESAŘ. Twinning-detwinning assisted reversible plasticity in thin magnesium wires prepared by one-step direct extrusion. *Materials & Design*. 2016, **110**, 895–902. ISSN 0264-1275.

2) Recenzované (neimpaktované) publikace v databázích Web of Science nebo Scopus

- [VII] JÄGER, A., K. TESAŘ, J. NĚMEČEK, A. MILENIN a J. NĚMEČEK. Microstructure and Micromechanical Properties of Mg Microtubes Prepared by Laser Dieless Drawing. *Key Engineering Materials*. 2018, **784**, 21–26. ISSN 1662-9795.

3) Další publikace

- [VIII] TESAŘ, K. a K. BALÍK. Nucleation of corrosion products on H₂ bubbles: A problem for biodegradable magnesium implants?. *Materials Today*. 2020, **35**, 195–196. ISSN 1369-7021.
- [IX] TESAŘ, K. Biodegradabilní hořčičkové implantáty. *Pražská Technika*. 2020, **1/2020**, 24–25. ISSN 1213-5348.
- [X] TESAŘ, K., V. HAIBLÍKOVÁ a A. JÄGER. Využití metody SEM-EBSD pro analýzu struktury tenkých Mg drátů připravených přímou extruzí s vysokým redukčním poměrem. In: *JuveMatter 2016 - Sborník přednášek studentské vědecké konference*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2016, s. 93–97. ISBN 978-80-01-05999-9.

Článek A



Twinning-detwinning assisted reversible plasticity in thin magnesium wires prepared by one-step direct extrusion



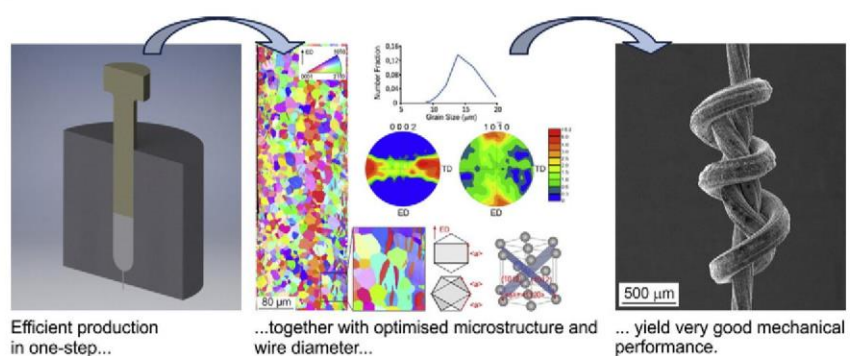
A. Jäger*, S. Habr, K. Tesař

Laboratory of nanostructures and nanomaterials, Institute of Physics AS CR, Na Slovance 1999/2, 182 21 Prague, Czech Republic

HIGHLIGHTS

- Magnesium wires with diameters of 250 μm were prepared by one-step direct extrusion with an extreme reduction ratio of 576:1.
- Small wire diameter combined with medium grain size of 14 μm and strong texture yielded very good mechanical properties.
- Reversible bending plasticity was mainly achieved by $\{10\bar{1}2\}$ twinning-detwinning in the compression zone of bended wires.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2016
Received in revised form 15 July 2016
Accepted 4 August 2016
Available online 6 August 2016

Keywords:

Magnesium
Sutures
Severe plastic deformation
Microforming
Bending
Twinning-induced grain refinement

ABSTRACT

The present study examines the micromechanisms of plastic deformation in magnesium wires with diameters of 250 μm , which were prepared by one-step direct extrusion with a high reduction ratio of 576:1 at a temperature of 577 K. It is shown that small wire diameter combined with appropriate microstructure (grain size $14 \pm 2 \mu\text{m}$ and strong texture) can yield convenient mechanical properties even in pure Mg. Reversible bending plasticity is achieved by abundant $\{10\bar{1}2\}$ twinning-detwinning of selected variants in the compression zone and moderate dislocation activity in the tensile zone of bended wires. The $\{10\bar{1}2\}$ twinning during bending is facilitated by the medium grain size and by the strong texture with the c-axis of grains roughly perpendicular to the extrusion direction. Intense or repeated plastic bending of wires results in twinning-induced grain refinement in the compression zone. Tensile tests conducted at room temperature and at strain rates of 10^{-3} and 10^{-1} s^{-1} reveal maximum true stresses of 198 ± 2 and $246 \pm 4 \text{ MPa}$ and ductility values of 10 and 8%, respectively. In contrast with bending, tensile deformation of wires almost exclusively includes dislocation mechanisms, and a minor contribution of any twinning mode is observed.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Global technological development has created increasing demand for new materials with special physical and chemical properties. The well-known biocompatibility, recyclability and abundant natural resources of Mg combined with very good specific strengths of Mg alloys

* Corresponding author.
E-mail address: jager@fzu.cz (A. Jäger).

have introduced viable alternatives for applications where other materials (typically Al based) still dominate [1]. Despite the numerous benefits, one of the main obstacles often excluding Mg and its alloys from many potential applications is the hexagonal close packed (hcp) structure that deteriorates formability during hot shaping and ductility of components at ambient temperatures [2]. This is caused by an insufficient number of active deformation mechanisms available in Mg at ambient and even at elevated temperatures and often leads to cracking. A lack of active slip systems at ambient temperatures gives rise to frequent deformation twinning [3]. Twinning is a particularly important feature in all hexagonal metals because it represents a basic mechanism of their plastic deformation and is capable of partially accommodating plastic strain. Well-established twinning modes in magnesium occur on the following planes: $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}3\}$, $\{10\bar{1}1\}-\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}2\}-\{10\bar{1}3\}$ and $\{10\bar{1}3\}-\{10\bar{1}2\}$ [3–5]. Among these, $\{10\bar{1}2\}$ is the most prominent twinning plane that reorients the magnesium lattice around the $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ rotation axis by an angle of $\sim 86^\circ$. Due to the hexagonal symmetry of magnesium, the $\{10\bar{1}2\}$ twinning mode has six crystallographically equivalent variants with possible twinning planes and shear directions of $(10\bar{1}2)[\bar{1}011]$, $(01\bar{1}2)[0\bar{1}11]$, $(\bar{1}102)[1\bar{1}01]$, $(\bar{1}012)[10\bar{1}1]$, $(0\bar{1}12)[01\bar{1}1]$ and $(1\bar{1}02)[\bar{1}101]$.

Magnesium wires are becoming a promising candidate for the emerging generation of bioabsorbable materials in medicine for sutures [6], stents [7] and reinforcement of medical composites [8,9]. In contrast with Fe, which has also been considered for bioabsorbable applications, Mg degrades more uniformly [10]. However, several issues persist regarding Mg wires that must be addressed in order to meet the following requirements for surgery and other applications: i) good mechanical performance combining strength with ductility (i.e., toughness) [11], ii) use of toxicity-free alloying to improve strength [12], iii) cost-effective fabrication (ideally in one step) [6] and iv) appropriate degradation rate in the aggressive environment of the human body [11,13]. Although degradation rate of pure magnesium in physiological environment of human body can be too high, this can be accomplished through the surface treatments [14,15]. This study makes an attempt to push forward issues outlined in points i), ii) and iii).

The aim of this paper is to point out the microstructural arrangement of pure Mg wires that exhibits favourable mechanical performance. It is shown that small wire diameter combined with appropriate microstructure (grain size $14 \pm 2 \mu\text{m}$ and strong texture) yields very good mechanical properties. Furthermore, such properties are attainable via one-step direct extrusion even in pure Mg, which lacks classical strengthening mechanisms achievable through alloying and grain size reduction. The experiments presented in this article also emphasize the importance of strong texture and ease of $\{10\bar{1}2\}$ twinning in obtaining properties characteristic of firm yet ductile materials.

2. Experimental part

Magnesium ingot with a purity of 99.9+ % and an estimated grain size of several millimetres was used in the present study as the initial material. Chemical composition determined by glow discharge optical emission spectrometer (GDOES) with certified Mg standards is given in Table 1. A cylindrical billet of ~ 6 mm in diameter and ~ 17 mm in length was machined from the cast ingot. Direct extrusion was conducted on a well-lubricated billet at a temperature of ~ 577 K and at a relatively low ram speed of 0.2 mm/s to facilitate processing via a high reduction ratio and to maintain reasonable loading of the plunger (~ 1 GPa). The initial and exit diameters of the extrusion die were

Table 1
Chemical composition of Mg measured by GDOES with certified standards.

Element	Mg	Zn	Cu	Al	Si	Fe	O
Conc. wt. %	99.91	0.04	0.006	0.004	<0.005	~ 0.003	<0.02

6 mm and 0.25 mm, respectively, which correspond to a reduction ratio of 576:1 and a total imposed plastic strain of ~ 6.36 .

The microstructure was analysed by the electron backscatter diffraction (EBSD) technique. EBSD measurements were performed at 15 kV using an FEI Quanta 3D FEG scanning electron microscope (SEM) fitted with a TSL/EDAX Hikari camera. Sample preparation for microscopic techniques consisted of grinding with progressively finer SiC papers and mechanical polishing with diamond suspensions of particle sizes of 3 and 1 μm . Final polishing was performed with a solution of colloidal silica (Struers OP-S) followed by ion milling (PECS by Gatan). The percentage of the material that could be indexed by EBSD was $> 85\%$, and the mapping step was selected to be 0.2 or 0.5 μm depending on the feature size present in the microstructure. The grain size was calculated by the linear intercept method in OIM TSL software and multiplied by the geometrical coefficient of 1.7 to obtain equivalent spherical diameter.

As-extruded wires without any thermal treatment or surface modification were tested in tension at room temperature and at two strain rates of 10^{-3} and 10^{-1} s^{-1} on an Instron 5882 testing machine. The gauge length of wires was 30 mm. At least three samples were tested, and the results were averaged for each strain rate. Because the wires lack classical bone-like shape which enables firm grip, tensile data were corrected for possible pulling out of the wires from the jaws. A coefficient of correction was determined by measuring wires with different gauge lengths. For example, the coefficient for a wire with 30 mm gauge length was 0.61. Thus, as-measured value $\sim 17\%$ for the strain rate 10^{-3} s^{-1} was reduced to $\sim 10\%$. We are convinced that these corrected values give more realistic ductility than as-measured values. Apart from uniaxial tensile properties, multi-axial plasticity needed for optimum performance in a working environment was also investigated by bending the wires around a simple device with various radii (≤ 4 mm). Standard three-point bending could not be performed due to insufficient stiffness stability of the thin wires.

3. Results and discussion

3.1. As-extruded microstructure

Fig. 1a shows the inverse pole figure (IPF) map detailing the as-extruded microstructure through the whole wire section. The microstructure consists of equiaxed and entirely recrystallized grains with a mean size of $14 \pm 2 \mu\text{m}$. Fig. 1b shows the grain size distribution in as-extruded wire. Pole figures in Fig. 1c reveal a strong texture in which the c -axis of grains tends to be perpendicular to the extrusion direction (ED). This aligns basal planes mostly parallel with the ED (i.e., parallel with the longitudinal wire axis). Such texture is commonly observed in extruded pure magnesium and in many Mg alloys [16,17]. Despite a completely recrystallized microstructure with equiaxed grains, $\{10\bar{1}2\}$ deformation twins are also observed (Fig. 1d). These twins are largely located close to the perimeter, and twin boundary traces (i.e., twin boundaries) tend to be aligned parallel to the longitudinal axis of a wire (i.e., to the ED). Pole figures in Fig. 1c suggest that these twin variants do not alter the typical as-extruded texture observed in Mg because they cause rotation of the c -axis by 86° in the plane perpendicular to the ED. Thus, the basal planes of these twins remain nearly parallel with the ED as for the parent crystals.

Analysis reveals a simple rule for the preferential occurrence of $\{10\bar{1}2\}$ twin variants in the as-extruded microstructure. Because $\{10\bar{1}2\}$ twinning reorients the magnesium lattice around the $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ axes, which lie in a basal plane and correspond to the $\langle a \rangle$ vector of the hexagonal close packed unit cell (Fig. 1e), the twinning preferentially occurs on those $\{10\bar{1}2\}$ planes in which the $\langle a \rangle$ vector is the most collinear with the ED. If there are two $\langle a \rangle$ vectors with similar deviation from the ED within a grain and both fulfil the criterion for minimum deviation (see scheme in Fig. 1d), then either two “ $\langle a \rangle$ related” $\{10\bar{1}2\}$ twin variants originate or only one variant is activated, but the twins are usually

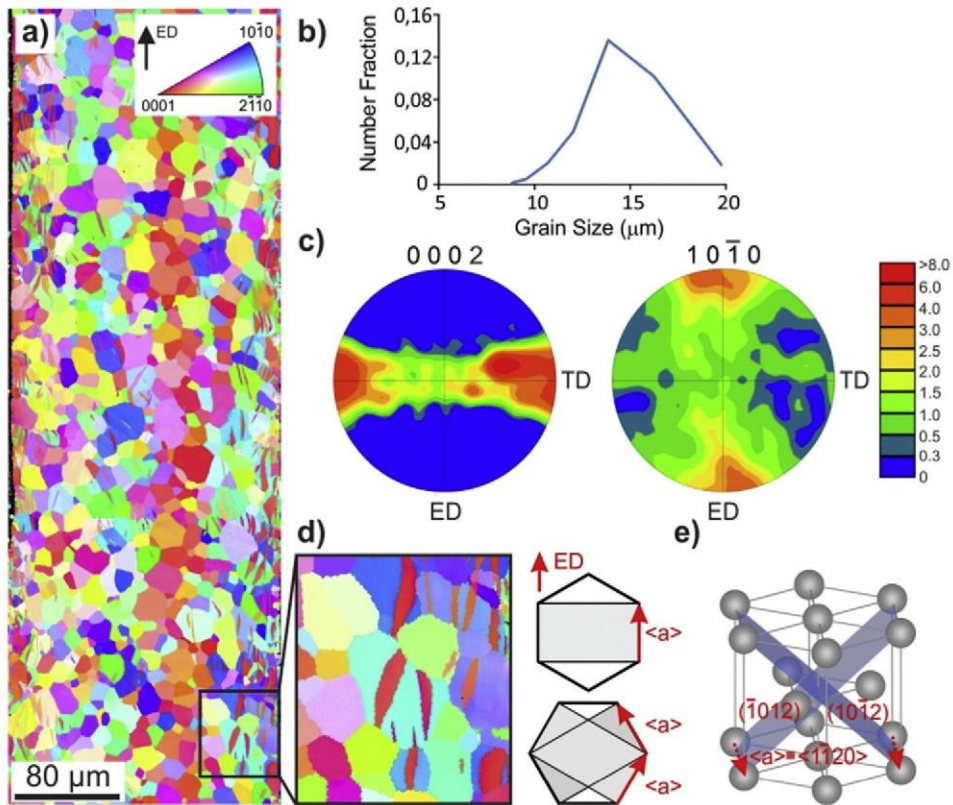


Fig. 1. a) Inverse pole figure (IPF) map of as-extruded wire; b) grain size distribution; c) (0002) and $\{10\bar{1}0\}$ direct pole figures; d) detail of the map in a) with aligned twins and a scheme of preferred a rotation axis for twinning. The ED is vertical. e) Orientation of the two $\{10\bar{1}2\}$ twinning planes in the hcp unit cell and their intersections with the $\langle a \rangle$ vector that coincides with the $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ rotational axis.

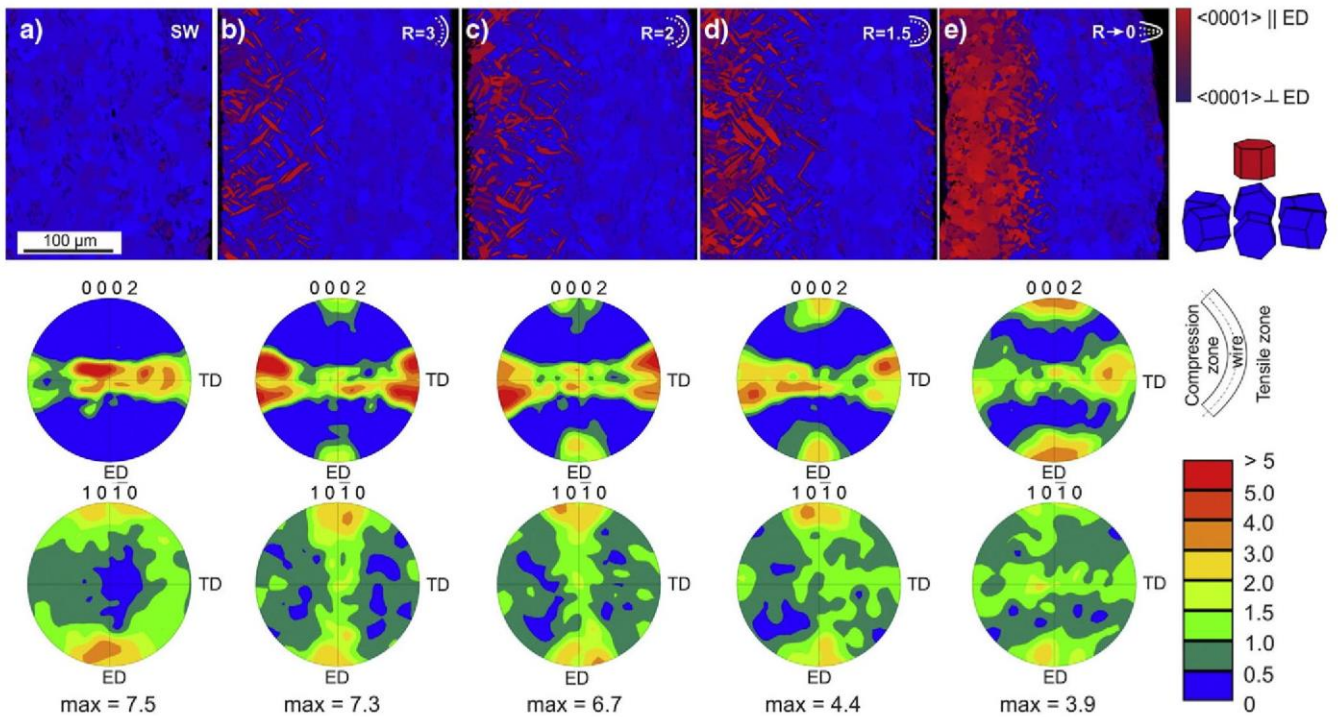


Fig. 2. $\{10\bar{1}2\}$ twinning in a straight wire (SW) and during bending around various radii R (in mm) as indicated in the upper right. Colour scheme on the right depicts orientation of the c-axis with respect to the ED (ED is vertical); original as-extruded orientation is in blue, and twinned orientation is in red. Scale bar in a) is valid for all micrographs. Corresponding (0002) and $\{10\bar{1}0\}$ direct pole figures below are calculated from OIM maps and show texture evolution during bending due to $\{10\bar{1}2\}$ twinning.

distorted and the twinning plane is often not parallel with the observed twin boundary trace. This is in agreement with other authors, e.g., [18,19], who observed that $\{10\bar{1}2\}$ boundaries need not coincide with the twinning plane even though twinning theory suggests that twin boundary traces should be parallel with the plane of twinning to possess minimum energy. We assume that these aligned twins originate either in the extrusion process or during subsequent manipulation (e.g., retrieving of a wire, sample preparation) because it is not technically feasible to avoid partial bending, squeezing or slight tension of the thin wires. For unambiguous identification and to distinguish from other twin variants, these twins are designated hereafter as extrusion twins or extrusion twin variants.

3.2. Bending of wires

From a practical standpoint, microstructure analysis during plastic bending of a wire is an important issue because it provides feedback for possible weak points in many load bearing applications, e.g., making knots. During bending, the stress state varies continuously from compression on the inner side to tension on the outer side of a bent wire. To elucidate the microstructure development, Fig. 2a–e show a set of orientation imaging microscopy (OIM) maps measured on the longitudinal sections of the as-extruded wires bent around various radii R . In this representation, blue colour depicts orientation of the c -axis perpendicular to the ED, while red colour denotes orientation parallel to the ED due to $\{10\bar{1}2\}$ twinning. We can see an increasing propensity of $\{10\bar{1}2\}$ twinning with decreasing bending radius R , which results, after bending around sharp edges, in a completely reoriented region on the compression zone of the wire (Fig. 2e). The propensity of twinning combines two factors: increasing number and increasing thickness of the $\{10\bar{1}2\}$ twins. This results in mutual intersections and coalescence of twins via twin growth. Two obvious features are systematically observed for $\{10\bar{1}2\}$ twinning in the compression zone: i) variants with $\{10\bar{1}2\}$ twin boundary trace running $\sim 45^\circ$ to the ED are preferred, which is consistent with the observations of Baird et al. [20] who investigated bending in rolled Mg-3wt.%Al-1wt.%Zn alloy sheets; and ii) these variants alter the texture.

A set of (0002) and $\{10\bar{1}0\}$ direct pole figures (PFs) in Fig. 2a–e point out the influence of the twinning process on the texture evolution during bending. (0002) PFs show that the as-extruded orientation of the c -axis, which is for all grains approximately perpendicular to the ED, is gradually reoriented via $\{10\bar{1}2\}$ twinning to be parallel with the ED. The twin variants that arise during bending are hereafter labelled as bending twins or bending twin variants. It is worth mentioning that PFs in Figs. 1 and 2a slightly differ. Although both PFs depict the textures for as-extruded wires, a slight difference can be caused by insufficient

statistics for texture calculations given by a limited area from which EBSD measurements could be performed. Furthermore, we noted that the position of the main maximum within horizontal bands in (0002) PFs is changing along the wire length. This can be closely connected with the microstructure of as-cast Mg before extrusion but influence of other effects during extrusion cannot be ruled out as well.

Although analysis of twin variants activated under multi-directional loading of bending is complex, there is general agreement that $\{10\bar{1}2\}$ twins follow the Schmid law provided they are not constrained by other factors [26]. In this work, it is found that bending twin variants preferentially occur on those $\{10\bar{1}2\}$ planes in which the rotation axis $\langle a \rangle \equiv \langle 11\bar{2}0 \rangle$ for twinning is non-parallel with the ED (Fig. 3a).

Examination of the grains containing both extrusion $\{10\bar{1}2\}$ twin variants and bending $\{10\bar{1}2\}$ twin variants suggests that extrusion variants are not significant obstacles for the growth and coalescence of the bending variants. This is depicted in Fig. 3b for a wire with $R=4$, where the density of bending twin variants is still acceptable for straightforward analysis. We can see that the bending twin variant (in blue) penetrates and absorbs several extrusion twins (in pink).

Fig. 3c quantifies the microstructures in Fig. 2a–e and shows the increasing area fraction of bending twin variants on the compression zone of a wire with decreasing bending radii. In contrast, the area fraction of extrusion twin variants on the tensile zone of a wire bent around various radii remains practically unchanged in the same range of bending radii and corresponds to $8.9 \pm 1.8\%$. Surprisingly, no twinning activity is detected on the tensile zone during bending, although some authors reported twinning in three-point bending of relatively thick magnesium sheets with similar orientation of the c -axis. A stress-state on the tensile zone anticipates the formation of $\{10\bar{1}1\}$ compression twins, which are easily able to accommodate the bending strain during c -axis compression [36]. However, McClelland et al. noted that the tensile zone of bent magnesium alloy was rather prone to strongly disfavoured $\{10\bar{1}2\}$ twins, i.e., so-called geometrically necessary than to the stress-state anticipated $\{10\bar{1}1\}$ compression twins [23].

3.3. Reverse bending of wires

Fig. 4 represents a wire bent around a radius of 1.5 mm (a), which is then straightened (b) and finally bent again around a radius of 1.5 mm in the opposite direction (c). One can clearly see substantial detwinning after straightening (b) and abundant $\{10\bar{1}2\}$ twinning on the other side of the wire after bending around a radius of 1.5 mm in the opposite direction (c). Corresponding (0002) PFs point out textural changes caused by reverse bending. While PF in Fig. 4a shows a strong intensity around the ED, which is caused by bending twins, this maximum practically disappears after wire straightening in Fig. 4b and the original texture is

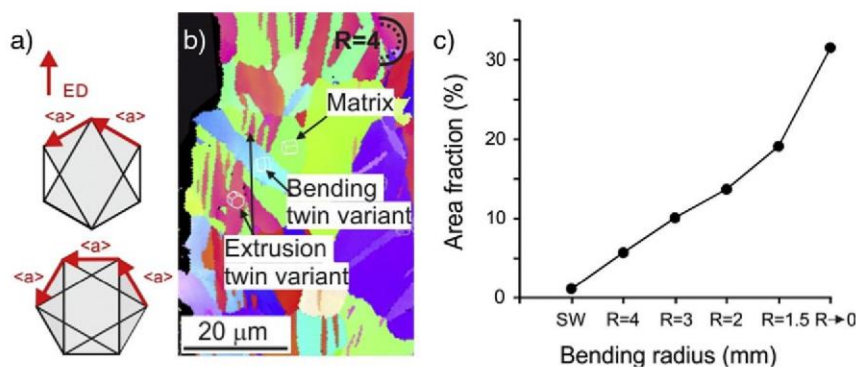


Fig. 3. a) Scheme of rotational axes for $\{10\bar{1}2\}$ twin variants preferred in the compression zone of a wire with respect to the ED; b) an example of extrusion twin variant penetrated by bending twin variant for $R=4$; c) increasing area fraction of $\{10\bar{1}2\}$ twinning with decreasing bending radius R (SW denotes straight wire).

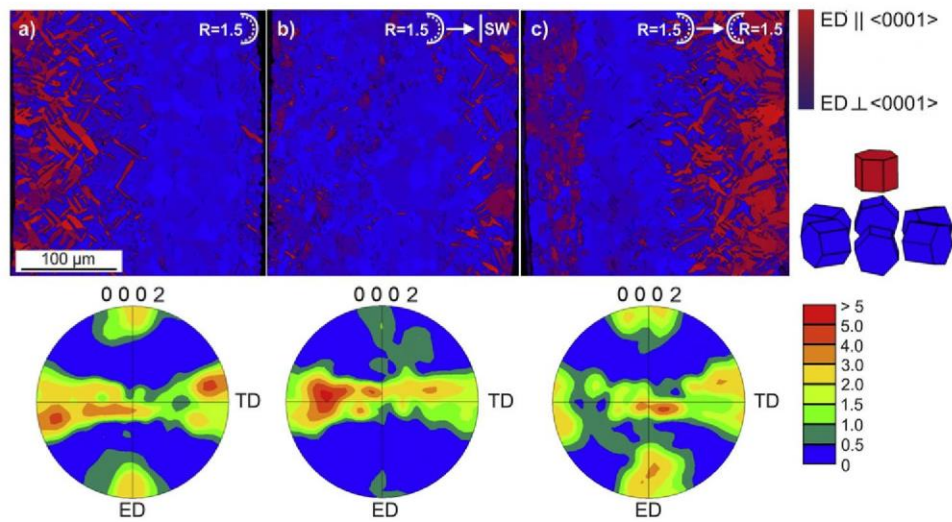


Fig. 4. A wire bent around a radius of 1.5 mm (a), then straightened (SW) (b) and consequently bent again around a radius of 1.5 mm in the opposite direction (c). Colour schemes on the right depict orientation of the c-axis with respect to the ED (ED is vertical); original as-extruded orientation is in blue, and twinned reorientation is in red. Scale bar in a) is valid for all micrographs. Corresponding (0002) pole figures below are calculated from OIM maps and show texture evolution during bending due to $\{10\bar{1}2\}$ twinning.

almost restored (see Fig. 2a). Slight residual maxima close to the ED in Fig. 4b are connected with few twins on the right-hand side of the map. These twins are likely formed during straightening, as the wire requires slight negative bending to restore its original shape. Finally, after reverse bending, a strong intensity around the ED appears again.

The microstructure evolution in Fig. 4 clearly depicts the $\{10\bar{1}2\}$ twinning-detwinning capability to accommodate plastic deformation in a thin Mg wire. These twins exclusively develop on the compression zone of a wire. It is well known that $\{10\bar{1}2\}$ twinning causes c-axis extension [24]. Due to the texture, the compression zone of a wire during bending actually causes c-axis extension and easily initiates $\{10\bar{1}2\}$ twinning because this mode has a very low critical resolved shear stress. While in the literature the critical resolved shear stresses (CRSSs) for deformation mechanisms in Mg vary, there is general agreement that $\{10\bar{1}2\}$ twinning has CRSS similar to the basal slip and much lower than $\langle c+a \rangle$ pyramidal and $\langle a \rangle$ prismatic slip [21,25,27]. Therefore, strong texture with the c-axis of grains aligned perpendicular to the ED is benefit which allows for the easy formation of $\{10\bar{1}2\}$ twins during wire bending to reversibly accommodate a strain on the compression zone of the wire [28]. The ease of $\{10\bar{1}2\}$ twinning is further assisted by the medium grain size ($14 \pm 2 \mu\text{m}$), which facilitates their propagation as too small grains are less prone to twinning [29,30]. Despite the noticeable twinning-detwinning capability, residual twins are observed on the compression zone of a wire after straightening and obvious grain refinement is observed.

Fig. 5 shows the microstructure of a wire after bending around a radius of 1.5 mm, straightened and then bent again around a radius of 1.5 mm in the opposite direction (cf. Fig. 4c). Three regions can be clearly distinguished in the microstructure. While the grain size in the middle region labelled as A in Fig. 5 is almost unchanged after bending, the grain size close to the wire perimeter is significantly influenced by twins. This twinning-induced grain refinement consists of two major steps. In the first step, bending twin variants on the compression zone of the wire split grains into smaller regions, and in the second step, when reverse tensile strain occurs, the detwinning process interferes with dislocations, which effectively prevents complete detwinning. As a result, reasonably equiaxed grains with high angle boundaries emerge. The grain refinement process is depicted in regions B and C (Fig. 5). Region B shows the microstructure after the bending sequence tension (i.e., no $\{10\bar{1}2\}$ twinning) followed by subsequent compression (i.e., abundant $\{10\bar{1}2\}$ twinning) and region C shows the microstructure

where compression (i.e., abundant $\{10\bar{1}2\}$ twinning) precedes tension (i.e., no $\{10\bar{1}2\}$ twinning). In the latter case, the average grain size is decreased from an initial value of $14 \pm 2 \mu\text{m}$ to $5 \pm 2 \mu\text{m}$ (region C, Fig. 5). The intensity of twinning is well documented by orientation of the unit cells in the magnified region B of Fig. 5 (i.e., in the tension-compression sequence). It can be seen that apparent twins are in fact the remains of the parent grain, and the observed matrix is the completely retwinned region. The overall appearance of the microstructure in Fig. 5 clearly

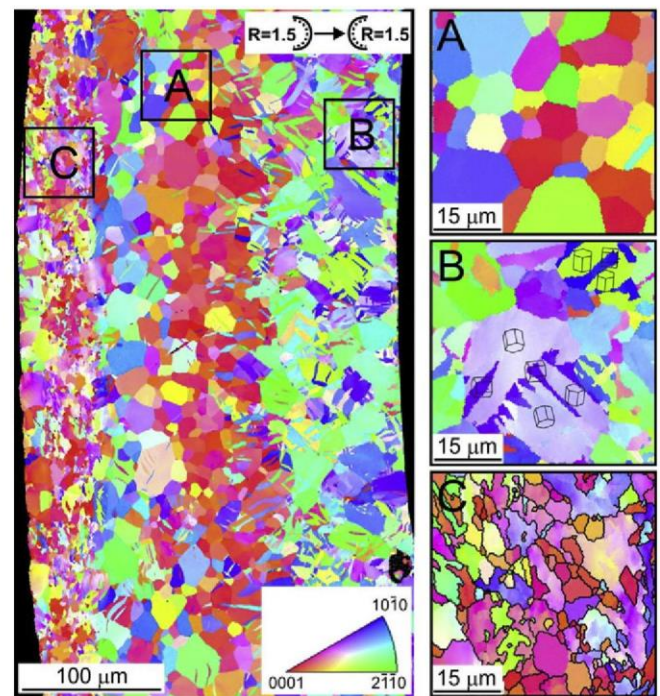


Fig. 5. Microstructure (IPF map) of a wire after bending around a radius of 1.5 mm, then straightening and finally bending again around a radius of 1.5 mm in the opposite direction (as sketched in the upper right) with three detailed maps of the graded microstructure (cf. Fig. 4c): region A shows the middle zone with the original microstructure; region B shows the highly twinned zone; and region C shows the fine grained zone due to twinning-induced refinement (grain boundaries with angle $\geq 15^\circ$ are in black). The ED is vertical.

demonstrates that strain gradients on the macro-scale can lead to a graded microstructure, as indicated by Jin et al. [31].

3.4. Repeated bending of wires

Growth and propagation of any deformation twins in polycrystalline agglomerates is generally accompanied by an increasing density of geometrically necessary dislocations to accommodate shape changes induced by twinning, e.g., [32]. Apart from this, new dislocations can also arise as a concurrent mechanism to twinning. Together with residual twins, these dislocations may introduce obstacles for further twinning-detwinning propagation. Therefore, the next step involves the inspection of lattice distortion caused by dislocations after repeated bending of wires.

Fig. 6 shows a set of Kernel Average Misorientation (KAM) maps with lattice distortions inside the bent wires. The colour scale bar in the KAM maps represents small misorientations from 0 to 5° of neighbouring points in the OIM maps. In other words, Fig. 6 shows dislocations that are retained in the grain interior after plastic bending deformation, while twin and grain boundaries with misorientations >5° are ignored. Moderate lattice distortions tractable in a straight wire (Fig. 6a) originate from the extrusion process, which stores some plastic deformation. Bending around a radius of 1.5 mm in Fig. 6b shows an increase in dislocation density not only on the compression zone of a wire but also on the tensile zone of the wire. Although most of the deformation is accommodated via {10 $\bar{1}2$ } twinning, the contribution of dislocations in the compression zone is evident during bending, and dislocation activity rises with decreasing bending radius (Fig. 6a–c). The recovery of dislocations is not easy at RT, and residual high angle twin boundaries also introduce hardly penetrable obstacles in dislocation spreading [33]. Despite the prosperous twinning-detwinning capability, repeated bending increases the number of residual twin boundaries and density of dislocations, which results in an increasing strain inside the matrix. As a consequence, initially beneficial micromechanisms gradually contribute to the deterioration of material integrity. Fig. 6d shows a wire after five bending cycles around a sharp edge, and a noticeable band of stress concentration which propagates through the whole wire diameter. With increasing number of cycles, the activity of twinning-detwinning-retwinning as the accommodating mechanism is gradually exhausted due to dislocations and residual twins, which may result in crack initiation. However, Fig. 7 demonstrates that during multiaxial loading beyond the elastic limit failure resistance is high enough for the formation of a tightened complex knot.

3.5. Uniaxial tension of wires

Fig. 8a shows stress-strain curves measured at two different strain rates. Both curves show extensive work hardening, very good

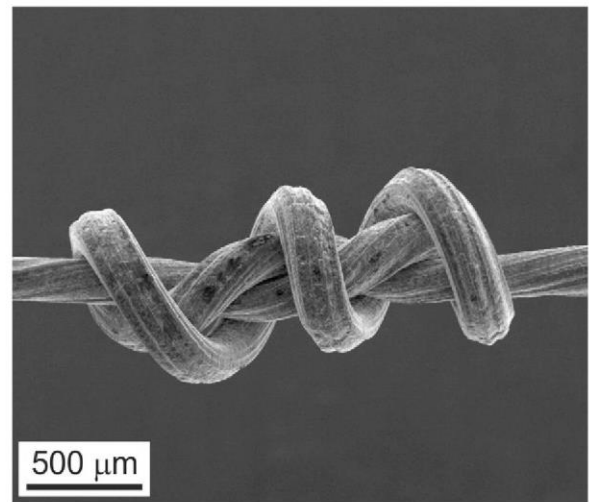


Fig. 7. SEM image of a tightened knot made on an as-extruded Mg wire.

maximum tensile stresses of 198 ± 2 and 246 ± 4 MPa and reasonable ductility of 10 ± 1 and $8 \pm 1\%$ for strain rates of 10^{-3} and 10^{-1} s^{-1} , respectively. Mg wires with a diameter of $\sim 100\text{--}400 \mu\text{m}$ are almost exclusively prepared by the combination of hot extrusion followed by multi-pass cold drawing with an intermediate annealing process. In this traditional setup, extrusion is used as the first step to obtain wires with diameter of few millimetres and the as-extruded wires are consequently subjected to gradual drawing to obtain desired sub-millimetre diameter. As a result, comparison of the tensile properties is only possible with this quite complex yet well-established processing route. It can be extracted from several studies that the values of maximum tensile strength and ductility for thin wires made of Mg alloys often yield similar values to that for pure Mg used in this work. Typically, maximum tensile strengths of 190–260 MPa and ductility in the range of 6 to 18% are reported in a number of studies dealing with alloyed Mg wires, such as (nominally in wt.%) Mg-0.8Ca, Mg-6Li-3Al [34] and Mg-4RE-0.4Zn, where RE = Rare Earths = {Gd, Y, Nd} [35]. An increased strength of approximately 500 MPa has been published for heavily alloyed Mg wires with the nominal composition Mg-4Y-3RE-0.6Zr (WE43) prepared by cold drawing [11] and Mg-7Y-0.2Zn prepared by the melt extraction technique [13]. However, an extensive amount of alloying and decreasing grain size in these alloys tend to deteriorate ductility ($\sim 2\text{--}4\%$), thus making the wires rather brittle. An exception from this trend seems to be cold drawn Mg-1Zn-0.5RE-0.5Zr (ZEK100) alloy with relatively low amount of alloying but still with high strength (>500 MPa) and a reasonable ductility ($\sim 5.6\%$) [34]. Nevertheless,

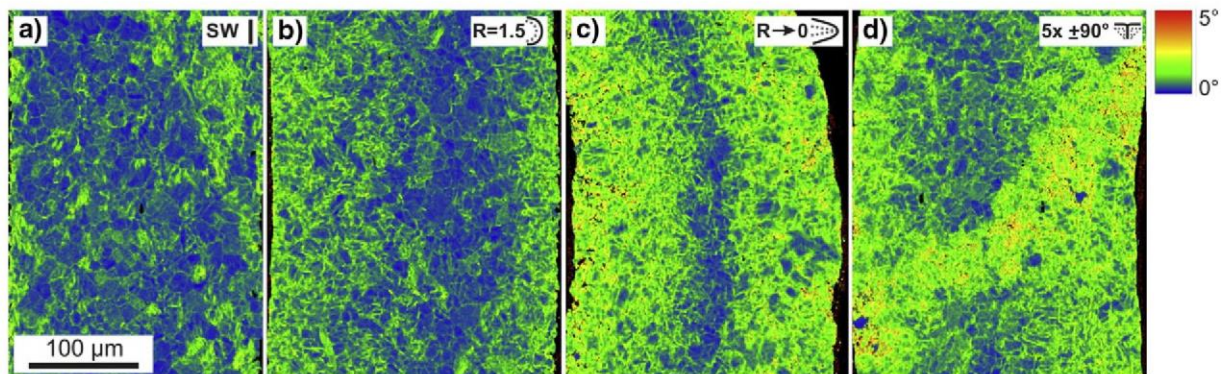


Fig. 6. Stress concentrations of the wires visualized via KAM; a) as-extruded straight wire; b) after bending around a radius of 1.5 mm; c) after bending around a sharp edge; d) after repeated bending ($5 \times \pm 90^\circ$) around a right angle. Note that a band of strain concentration in (d) goes through the entire wire at an angle of $\sim 45^\circ$ and may indicate the onset of failure.

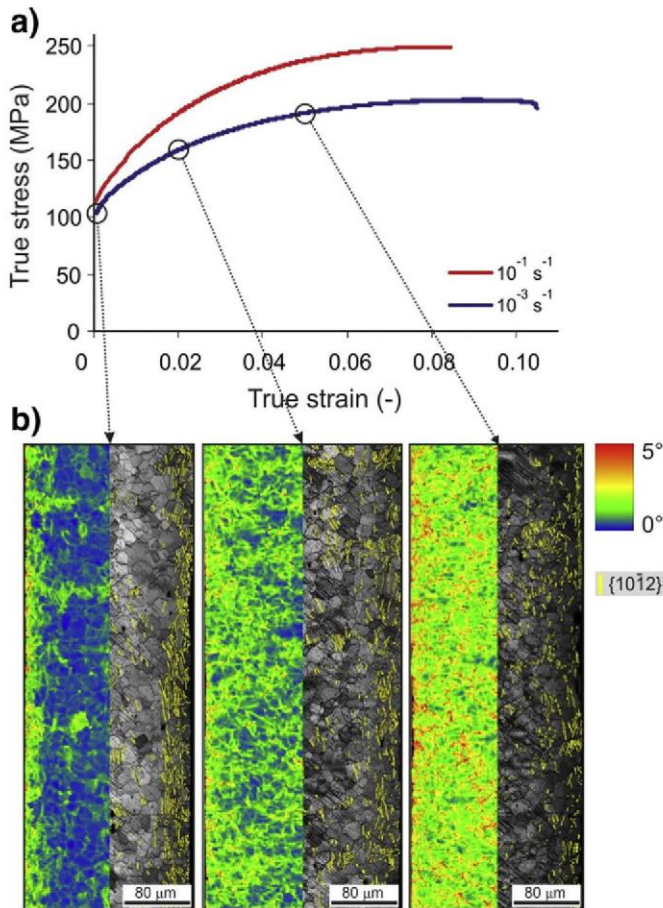


Fig. 8. a) Typical tensile true stress-true strain curves for Mg wires at room temperature and at two strain rates of 10^{-3} s^{-1} and 10^{-1} s^{-1} . b) Kernel Average Misorientation maps (left) and $\{10\bar{1}2\}$ twin boundaries (in yellow) superimposed with grey-scale image quality maps (right) for a strain rate of 10^{-3} s^{-1} and three plastic strains: 0, 2.5 and 5.6%. ED in b) is vertical.

considering toughness, which combines strength with ductility of a material into one parameter and can be calculated as the area under the stress-strain curve, pure Mg wires give as competitive tensile properties as many alloyed Mg wires.

Due to the grain size $14 \pm 2 \mu\text{m}$ (Fig. 1) and insufficient alloying (Table 1), pure Mg lacks substantial grain boundary, solid solution and second phase strengthening. On the other hand, twin boundaries can create effective obstacles for dislocation motion and strengthen the material. However, EBSD analysis of the wires strained in tension excludes significant contribution of anticipated twinning modes, notably $\{10\bar{1}1\}$, which could accommodate tensile deformation. In fact, only very few $\{10\bar{1}1\}$ twins are observed at a strain of 5.6%. Furthermore, the easiest $\{10\bar{1}2\}$ twinning mode is not allowed in tension of the wires due to the strong texture, which tends to orient the basal planes of grains parallel to the ED. In such case, $\{10\bar{1}2\}$ twinning would cause contraction of grains along the tensile direction if it occurs [22]. Despite the fact that $\{10\bar{1}2\}$ twins are geometrically disfavoured, careful analysis revealed detectable $\{10\bar{1}2\}$ twinning activity during tensile testing. Fig. 8b shows KAM maps and image quality maps superimposed with coloured $\{10\bar{1}2\}$ twin boundaries (in yellow) across the entire longitudinal section of the wires plastically strained to 0, 2.5 and 5.6%. Assessment of these maps given in Table 2 indicates that neither the area occupied by $\{10\bar{1}2\}$ twins nor the overall twin boundary length significantly increased during tensile deformation. Gradual shift

Table 2

Fraction of twin boundary length to the length of all high angle boundaries ($>10^\circ$) and area fraction occupied by twins in OIM maps at three strains during tensile tests of pure Mg wires.

Engineering tensile strain (%)	0	2.5	5.6
Fraction of $\{10\bar{1}2\}$ twin boundary length (%)	32.0 ± 3.6	33.4 ± 1.0	30.6 ± 3.4
Fraction of $\{10\bar{1}2\}$ twin area (%)	7.0 ± 1.7	6.8 ± 0.3	8.8 ± 1.0

of colour from blue to red in the KAM maps in Fig. 8b with increasing strain clearly points out that plastic deformation during tension is mainly accommodated by dislocations.

4. Summary

Within the framework of this work, we successfully prepared pure Mg wires with diameters of $250 \mu\text{m}$ via a very efficient one-step extrusion at a high reduction ratio of 576:1 at $T = 577 \text{ K}$ and elaborated microstructure evolution in this surface-constrained material during mechanical loading. The main results can be summarized as follows:

- It was shown that the wires made of pure Mg can yield convenient mechanical properties even without solid solution and/or second-phase strengthening mechanisms common in Mg alloys. Very good mechanical performance was attributed to an appropriate combination between intrinsic (strong texture, grain size $14 \pm 2 \mu\text{m}$) and extrinsic (wire diameter) parameters, which promoted strain accommodation through $\{10\bar{1}2\}$ twinning in bending deformation and dislocation activity with significant strengthening in tension.
- During bending, $\{10\bar{1}2\}$ twinning occurred exclusively on the compression zone, and the tensile zone showed only moderate dislocation activity without any twinning. The area occupied by twins increased with decreasing bending radii.
- Occurrence of $\{10\bar{1}2\}$ twin variants in the compression zone was closely related to the orientation relationship between the $\langle a \rangle$ vector and ED. Bending twin variants preferentially occurred on those $\{10\bar{1}2\}$ planes in which the rotation axis $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ for twinning was non-parallel with the ED.
- $\{10\bar{1}2\}$ Twinning-detwinning assisted reversible plasticity was observed during repetitive bending on the compression zone of a wire. Bending of wires yielded obvious twinning-induced grain refinement in a band of grains close to the surface. For example, bending around a radius of 1.5 mm, followed by straightening and bending again in the opposite direction around a radius of 1.5 mm resulted in a grain size reduction from 14 ± 2 to $5 \pm 2 \mu\text{m}$. The new grains were reasonably equiaxed with high angle boundaries.
- Tensile properties conducted at room temperature showed very good maximum tensile stresses of 198 ± 2 and $246 \pm 4 \text{ MPa}$ and ductility of 10 ± 1 and $8 \pm 1\%$ for strain rates of 10^{-3} and 10^{-1} s^{-1} , respectively. Moderate activity of $\{10\bar{1}2\}$ twinning mode and rare activity of $\{10\bar{1}1\}$ twinning mode was observed in tension.

Acknowledgement

This research was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (Centre of Excellence P108/12/G043). Part of the work was also supported by the Program for Advancing Strategic International Networks to Accelerate the Circulation of Talented Researchers JSPS R2608. The authors would like to thank V. Haiblikova for technical assistance with data processing.

References

- [1] H.E. Friedrich, B.L. Mordike (Eds.), *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2006.
- [2] M.M. Avedesian, H. Baker (Eds.), *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1999.
- [3] J.W. Christian, S. Mahajan, Deformation twinning, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 1–157.
- [4] D. Ando, J. Koike, Y. Sutou, Relationship between deformation twinning and surface step formation in AZ31 magnesium alloys, *Acta Mater.* 58 (2010) 4316–4324.
- [5] A. Jäger, A. Ostapovets, P. Molnar, P. Lejcek, $\{10\bar{1}2\}$ – $\{10\bar{1}2\}$ Double twinning in magnesium, *Philos. Mag. Lett.* 91 (2011) 537–544.
- [6] J. Seitz, E. Wulf, P. Freytag, D. Bormann, F. Bach, The manufacture of resorbable suture material from magnesium, *Adv. Eng. Mater.* 12 (2010) 1099–1105.
- [7] H. Hermawan, D. Dube, D. Mantovani, Developments in metallic biodegradable stents, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1693–1697.
- [8] R. Kruger, J. Seitz, A. Ewald, F. Bach, J. Groll, Strong and tough magnesium wire reinforced phosphate cement composites for load-bearing bone replacement, *J. Mech. Behav. Biomed.* 20 (2013) 36–44.
- [9] Y.H. Wu, N. Li, Y. Cheng, Y.F. Zheng, Y. Han, In vitro study on biodegradable AZ31 magnesium alloy fibers reinforced PLGA composite, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 545–550.
- [10] P.K. Bowen, J.A. Gelbaugh, P.J. Mercier, J. Goldman, J. Drelich, Tensile testing as a novel method for quantitatively evaluating bioabsorbable material degradation, *J. Biomed. Mater. Res., Part B* 100B (2012) 2101–2113.
- [11] A.J. Griebel, J.E. Schaffer, Fatigue and corrosion fatigue of cold drawn WE43 wires, in: M.V. Manuel, A. Singh, M. Alderman, N.R. Neelameggham (Eds.), *TMS Magnesium Technology 2015*, pp. 303–307.
- [12] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 63–72.
- [13] Q. Peng, H. Fu, J. Pang, J. Zhang, W. Xiao, Preparation, mechanical and degradation properties of Mg–Y-based microwire, *J. Mech. Behav. Biomed.* 29 (2014) 375–384.
- [14] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review, *Biomaterials* 27 (2006) 1728–1734.
- [15] J. Waterman, A. Pietak, N. Birbilis, T. Woodfield, G. Dias, M.P. Staiger, Corrosion resistance of biomimetic calcium phosphate coatings on magnesium due to varying pre-treatment time, *Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 1756–1760.
- [16] M.Z. Bian, A. Tripathi, H. Yu, N.D. Nam, L.M. Yan, Effect of aluminum content on the texture and mechanical behavior of Mg–1 wt% Mn wrought magnesium alloys, *Mat. Sci. Eng., A* 639 (2015) 320–326.
- [17] E. Meza-García, J. Bohlen, S. Yi, D. Letzig, V. Kräusel, D. Landgrebe, K.U. Kainer, Influence of alloying elements and extrusion process parameter on the recrystallization process of Mg–Zn alloys, *Mater. Today: Proceedings* 2S (2015) S19–S25.
- [18] J. Tu, S. Zhang, On the $\{10\bar{1}2\}$ twinning growth mechanism in hexagonal close-packed metals, *Mater. Des.* 96 (2016) 143–149.
- [19] X.Y. Zhang, B. Li, X.L. Wu, Y.T. Zhu, Q. Ma, Q. Liu, P.T. Wang, M.F. Horstemeyer, Twin boundaries showing very large deviations from the twinning plane, *Scr. Mater.* 67 (2012) 862–865.
- [20] J.C. Baird, B. Li, S. Yazdan Parast, S.J. Horstemeyer, L.G. Hector Jr., P.T. Wanga, M.F. Horstemeyer, Localized twin bands in sheet bending of a magnesium alloy, *Scr. Mater.* 67 (2012) 471–474.
- [21] A. Chapuis, B. Wang, Q. Liu, A comparative study between uniaxial compression and plane strain compression of Mg–3Al–1Zn alloy using experiments and simulations, *Mater. Sci. Eng. A* 597 (2014) 349–358.
- [22] M.R. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys part I: “tension” twins, *Mat. Sci. Eng., A* 464 (2007) 1–7.
- [23] Z. McClelland, B. Li, S.J. Horstemeyer, S. Brauer, A.A. Adedoyin, L.G. Hector Jr., M.F. Horstemeyer, Geometrically necessary twins in bending of a magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 645 (2015) 298–305.
- [24] S.G. Hong, S.H. Park, C.S. Lee, Role of $\{10\bar{1}2\}$ twinning characteristics in the deformation behaviour of a polycrystalline magnesium alloy, *Acta Mater.* 58 (2010) 5873–5885.
- [25] S.R. Agnew, M.H. Yoo, C.N. Tomé, Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y, *Acta Mater.* 49 (2001) 4277–4289.
- [26] A. Chapuis, Y. Xin, X. Zhou, Q. Liu, $\{10\bar{1}2\}$ Twin variants selection mechanisms during twinning, re-twinning and detwinning, *Mat. Sci. Eng. A* 612 (2014) 431–439.
- [27] Q. Yu, J. Zhang, Y. Jiang, Direct observation of twinning – detwinning – retwinning on magnesium single crystal subjected to strain-controlled cyclic tension – compression in $[0001]$ direction, *Philos. Mag. Lett.* 91 (2011) 757–765.
- [28] P. Molnar, A. Ostapovets, A. Jäger, Reversible motion of twin boundaries in AZ31 alloy and new design of magnesium alloys as smart materials, *Mater. Des.* 56 (2014) 509–516.
- [29] M.R. Barnett, *Scr. Mater.* 59 (2008) 696–698.
- [30] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, J.A. El-Awady, Grain size effects on dislocation and twinning mediated plasticity in magnesium, *Scr. Mater.* 112 (2016) 50–53.
- [31] L. Jin, J. Dong, J. Sun, A.A. Luo, In-situ investigation on the microstructure evolution and plasticity of two magnesium alloys during three-point bending, *Int. J. Plast.* 72 (2015) 218–232.
- [32] H. El Kadiri, J. Kapil, A.L. Oppedal, L.G. Hector Jr., S.R. Agnew, M. Cherkaoui, et al., The effect of twin–twin interactions on the nucleation and propagation of $\{10\bar{1}2\}$ twinning in magnesium, *Acta Mater.* 61 (2013) 3549–3563.
- [33] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, J.A. El-Awady, The role of twinning deformation on the hardening response of polycrystalline magnesium from discrete dislocation dynamics simulations, *Acta Mater.* 92 (2015) 126–139.
- [34] J.-M. Seitz, D. Utermohlen, E. Wulf, C. Klose, F.-W. Bach, The manufacture of Resorbable suture material from magnesium – drawing and stranding of thin wires, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 1087–1095.
- [35] L. Sun, J. Bai, L. Yin, Y. Gan, F. Xue, C. Chu, J. Yan, X. Wan, H. Ding, G. Zhou, Effect of annealing on the microstructures and properties of cold drawn Mg alloy wires, *Mater. Sci. Eng. A* 645 (2015) 181–187.
- [36] M.R. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys: part II. “Contraction” twins, *Mat. Sci. Eng., A* 464 (2007) 8–16.

Článek B



Direct extrusion of thin Mg wires for biomedical applications



K. TESAŘ^{1,2}, K. BALÍK³, Z. SUCHARDA³, A. JÄGER⁴

1. Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, Prague, 120 00, Czech Republic;
2. Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague, 182 21, Czech Republic;
3. Department of Composites and Carbon Materials, Institute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Sciences, V Holešovičkách 41, Prague, 182 09, Czech Republic;
4. Department of Mechanics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, Prague, 166 29, Czech Republic

Received 17 April 2019; accepted 11 November 2019

Abstract: Biodegradable wires, able to provide load-bearing support for various biomedical applications, are the novel trends in current biomaterial research. A thin 99.92% Mg wire with a diameter of 250 μm was prepared via direct extrusion with an extreme reduction ratio of 1:576. The total imposed strain in a single processing step was 6.36. Extrusion was carried out at elevated temperatures in the range from 230 to 310 $^{\circ}\text{C}$ and with various ram speeds ranging from ~ 0.2 to ~ 0.5 mm/s. The resulting wires show very good mechanical properties which vary with extrusion parameters. Maximum true tensile stress at room temperature reaches ~ 228 MPa and ductility reaches $\sim 13\%$. The proposed single-step direct extrusion can be an effective method for the production of Mg wires in sufficient quantities for bioapplications. The fractographic analysis revealed that failure of the wires may be closely connected with inclusions (e.g., MgO particles). The results are essential for determining the optimal processing conditions of hot extrusion for thin Mg wire. The smaller grain size, as the outcome of the lower extrusion temperature, is identified as the main parameter affecting the tensile properties of the wires.

Key words: biomedical materials; mechanical properties; fracture; nonferrous metals; magnesium

1 Introduction

Pure magnesium is principally very promising material due to its low density, reasonable specific strength and biodegradability in the human body. Inferior mechanical properties of this material are commonly overcome by alloying which allow the optimization for various applications, such as structural and biomedical [1]. Well-known property of pure magnesium is biodegradability [1]. This attribute can be employed in various ways. Since the magnesium has similar elastic modulus as bone tissue, it is an exceptional and biocompatible

material for various implants [2]. These implants are gradually replaced by human cells due to the biodegradability of magnesium and the fact that magnesium supports tissue regeneration [1,3]. Various porous forms of magnesium are used to further enhance this effect [4]. In terms of tuning biodegradable properties of pure Mg, the most viable elements are rare earth Y, Gd and Nd due to precipitation hardening and their reasonable biocompatibility [5–7]. Other widely used systems are Mg–Zn [8], Mg–Ca [9] and Mg–Zn–Al [10]. However, alloying elements may introduce additional problems in terms of biocompatibility and formability when considering very thin wires.

Therefore, it can be beneficial to use pure magnesium.

To obtain the required mechanical properties without the addition of alloying elements, it is necessary to employ techniques which reduce grain size or create a strong preferential orientation of grains (i.e., texture). Among these, severe plastic deformation techniques, such as equal channel angular pressing (ECAP) [11,12] and high-pressure torsion (HPT) [13], have been frequently used. However, they are limited by low productivity. Another way to reduce grain size to the desired level would be expanding the limits of high-productivity forming techniques such as direct extrusion [14]. The advanced design of the extrusion dies, together with recent progress in the development of high strength steels, has enabled to transform the conventional forming process into an efficient production method of thin Mg wires.

In recent years, significant attention has been paid to the possible application of thin Mg wires for stents and suture material [15] or as a support for phosphate cement or biodegradable polymers, used for bone replacements and fracture fixation devices [16,17]. For these applications, it is necessary to obtain Mg with high strength, while maximizing ductility, which is typically inferior for alloyed wires produced by cold drawing technique [18]. The main disadvantage of cold drawing is the number of processing steps to obtain small wire diameters. It is also necessary to anneal the material between subsequent cold drawing steps which is very time consuming and thus a costly process of Mg wire production [19].

Pure magnesium wires with very good mechanical properties could be used in a large number of applications, ranging from the suture material and bone support to the biodegradable composite reinforcement. For the purpose of magnesium bioabsorbable wire product development, we extruded Mg wire with a diameter of 250 μm . This was achieved by single-pass extrusion of a pure Mg billet with an initial diameter of 6 mm via extrusion die with extreme reduction ratio. In this work, we discuss the resulting mechanical properties and microstructure of the material with respect to the different processing parameters. This work determines the ideal processing parameters for this material and serves as a starting point for future research of

wires intended for sternal fixation and other bone support medical applications.

2 Experimental

The composition of the initial material, as measured by glow discharge optical emission spectrometry (GDOES), using the spectrometer Spectruma GDA HR 750, is listed in Table 1. For these measurements, a large number of certified reference materials were used to obtain reliable results.

Table 1 Chemical composition of pure Mg block as measured by GDOES (wt.%)

Zn	O	Cu	Al	Fe	Mg
0.04	0.02	0.006	0.004	0.003	Bal.

Electro-discharge machining (EDM) was used to cut cylindrical specimens with dimensions of $d6 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ from the block of pure Mg. These specimens were then cleaned in a 10% aqueous solution of HNO_3 to remove EDM residue and subjected to a direct extrusion process with the exit channel diameter of 250 μm . The scheme of the direct extrusion die with the relevant coordinate system is shown in Fig. 1, where ED and RD denote extrusion and radial direction, respectively. The resulting extrusion ratio for this die geometry equals 1:576. Processing was carried out at elevated temperatures in the range from 230 to 310 $^\circ\text{C}$ and at various ram speeds, from 0.2 to 0.5 mm/s. The wire was subsequently coiled on a $d100 \text{ mm}$ reel.

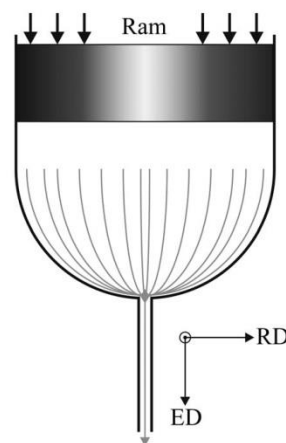


Fig. 1 Scheme of direct extrusion die channel with coordinate system for reference (ED—Extrusion direction; RD—Radial direction)

Magnesium wires with the gauge length of 30 mm were deformed on the Instron 5882 testing machine with 100 N load cell at room temperature (RT). Pneumatic grips for wire testing were used. The number of measurements for each ram speed was 3–8 to obtain statistically relevant data set. Additional tests were conducted to characterize the strain rate sensitivity of the extruded wires, with initial strain rates in the range from 10^{-4} to 10^{-1} s $^{-1}$.

For the purpose of microstructural analysis of the as-cast magnesium, a light microscope AxioObserver D1m was used. Sample preparation consisted of cold-mounting the specimens in an epoxy resin (Struers EpoFix), plane grinding with progressively finer SiC papers and mechanical polishing with diamond suspensions of particle sizes of 3 and 1 μm . Final polishing was performed with a solution of colloidal silica (Struers OP-S). In some cases, a 3% nital (solution of nitric acid in ethanol) was used to provide additional grain boundary and phase contrast. A routine examination of the grain size of the as-extruded wires was performed by etching the wire surface in 5% solution of nitric acid in distilled water for 20 s. The

surface topography of these etched wires was observed with scanning electron microscope FEI Phenom. A scanning electron microscope FEI Quanta 3D FEG was used for the fractographic analysis and energy dispersive spectrometry (EDS). For estimating the average grain size, a linear intercept method on at least three SEM micrographs was used with a total line length of 1000 μm : 500 μm in the ED and 500 μm in the RD. Since the grains were equiaxed for all wires, one average grain size was reported for each wire. Resulting average intercept length was multiplied by a factor of 1.57 to obtain average grain size [20].

3 Results and discussion

3.1 Tensile properties

Magnesium wires were extruded at different ram speeds and temperatures. Subsequently, the wires were deformed in tension at the initial strain rate of 1×10^{-3} s $^{-1}$. The results listed in Table 2 show that higher values of characteristic stresses $\sigma_{0.2}$, σ_{max} and elongation to failure A correspond with the lower temperature of extrusion and vice versa.

Table 2 Mechanical properties of Mg wires in respect to processing temperature and ram speed

Extrusion temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Ram speed/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{max}}/\text{MPa}$	$A/\%$	Number of tensile samples
230	0.2	136 \pm 4	228 \pm 1	13.7 \pm 0.1	3
	0.4	132 \pm 3	219 \pm 1	13.5 \pm 1.8	4
240	0.2	127 \pm 3	218 \pm 2	11.7 \pm 1.0	4
	0.2	122 \pm 4	223 \pm 4	12.3 \pm 0.6	5
250	0.3	124 \pm 3	221 \pm 5	11.5 \pm 1.7	5
	0.4	130 \pm 3	227 \pm 3	13.4 \pm 0.1	4
260	0.2	123 \pm 3	222 \pm 3	11.6 \pm 1.0	9
	0.3	121 \pm 4	225 \pm 1	10.3 \pm 0.6	5
	0.4	118 \pm 3	215 \pm 5	12.7 \pm 1.3	4
	0.5	118 \pm 4	217 \pm 1	12.5 \pm 0.8	4
270	0.2	115 \pm 4	219 \pm 9	9.9 \pm 1.0	6
	0.3	120 \pm 3	222 \pm 2	11.1 \pm 0.1	3
	0.4	118 \pm 2	221 \pm 3	11.0 \pm 1.1	4
	0.5	118 \pm 4	209 \pm 9	8.0 \pm 0.8	5
290	0.2	111 \pm 5	217 \pm 4	10.1 \pm 0.4	9
300	0.2	101 \pm 4	208 \pm 3	10.1 \pm 0.8	6
	0.3	106 \pm 1	220 \pm 2	11.5 \pm 1.0	5
	0.4	101 \pm 1	204 \pm 2	10.3 \pm 0.8	4
	0.5	107 \pm 2	214 \pm 1	9.5 \pm 0.3	4
310	0.2	104 \pm 2	215 \pm 2	8.9 \pm 0.5	6

$\sigma_{0.2}$ —Yield strength; σ_{max} —Maximum true tensile strength; A —Ductility

On the other hand, mechanical properties of the wires extruded at all temperatures are sufficient for many applications. From the data presented in Table 2, it is also apparent that the ram speed has only a minor effect on tensile properties. The ram speed can be maximized with respect to the strength limit of the extrusion die and plunger to produce the wires effectively and economically. It is important to mention that for such large reduction ratio and lower extrusion temperatures (230–260 °C) for pure Mg, the peak load on the press plunger can reach ~2 GPa. Nevertheless, if the presence of the inclusions in Mg ingot is controlled, the common value of the load on the press plunger at 300 °C reaches 880 MPa. The mechanical limit for extrusion die and plunger used in this work is ~2.2 GPa.

The best results of maximal true stress and ductility were achieved for the lowest extrusion temperature of 230 °C and low ram speed of 0.2 mm/s. High maximal true stress for this temperature is caused by lower activity of thermally activated phenomena triggering softening processes such as dynamic recovery, recrystallization and grain growth [18]. Processing temperature below 230 °C has caused problems with braking of the wire during the extrusion process.

Curves in Fig. 2 present the dependence of the tensile properties on the initial strain rate $\dot{\epsilon}$. Values of $\sigma_{0.2}$ and σ_{\max} decrease with decreasing initial strain rate and the dependence shows nearly linear course in semi-logarithmic scale (Fig. 2(a)). The main mechanism responsible for the changes in mechanical properties with strain rate can be connected with thermally activated dynamic recovery, easily taking place in very pure Mg even at room temperature and causing an observable dependence. At lower strain rates, dynamic recovery provides more time for relaxation of internal stresses. This lowers both values of characteristic stresses with decreasing strain rate. The resulting higher triaxiality of deformation promotes easier activation of additional slip systems and thus lowers the $\sigma_{0.2}$ and σ_{\max} [21].

The results also show that the ductility at a relatively fast strain rate of $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ is approximately 8% which is still good value for this material, sample geometry and dimensions (Fig. 2(b)). Error bars in Fig. 2 do not exceed 5% of the mean value for each data point and therefore are not presented in the graphs.

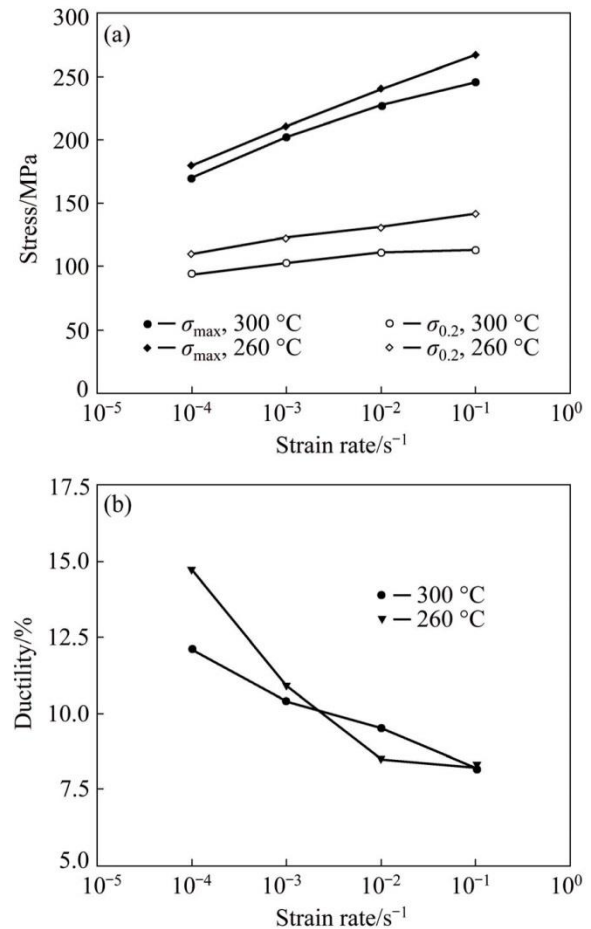


Fig. 2 Mechanical properties of Mg wires with respect to initial strain rate for two extrusion temperatures (260 and 300 °C): (a) $\sigma_{0.2}$ and σ_{\max} ; (b) Ductility

The obtained results of mechanical properties are interesting for biomedical applications. In this work, we produced 250 μm wires, which could be potentially used for fixation wires after median sternotomy in pediatrics. The physiologic loads on human sternum are commonly considered less than 400 N for an adult [22]. Ideally, we would design the wires to easily withstand 400 N load without the change of shape, under the yield strength. For that, we would need (for wires prepared at 230 °C, $\sigma_{0.2} \approx 130 \text{ MPa}$) no less than 63 wires. For single wires, this is clearly not achievable. However, usage of Mg wires with larger diameter could have a negative impact on the exceptional bending plasticity of these wires, as discussed by JÄGER et al [14]. Commonly, the sternal wires have diameter larger than 700 μm . Therefore, it would be beneficial to create at least 6-strand rope out of the 250 μm wire produced in this work. The diameter of this rope would be comparable to the ordinary

used wires and the presence of more wires supporting each site should significantly decrease the risk of failure during the biodegradation. It is clear that even when using 6-strand rope at a total of 6–8 sites, the wires do not achieve the required load-bearing capacity for an adult. However, the physiologic loads are significantly lower for children and infants, where the benefit of biodegradable sternal wires would be much higher. Apart from the usage of Mg wire ropes, careful biomechanical experiments and modeling are therefore still required to set the limits, where the Mg wire can be used from the mechanical point of view.

Another promising application would be biodegradable stents. For this, the wire diameter would ideally be even smaller [23]. The one-step method shown in this work is capable of producing Mg wires with diameter of 150 μm (at 300 $^{\circ}\text{C}$) without any problems. Furthermore, a 50 μm wire was also produced in limited quantities and quality, which is a current limit of the extrusion setup. In this work, we focus only on the 250 μm wire, intended mainly for sternal fixation.

3.2 Fractographic analysis

After the tensile testing at RT, selected samples with different ram speeds and extrusion temperature were subjected to fracture analysis in SEM. The observation of fracture surfaces revealed ductile behavior of the material and presence of particles in the microstructure (Fig. 3(a)). Figure 3(b) shows electron dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of the particle in Fig. 3(a). EDS analysis conducted on several particles identified their composition as MgO.

It is worth mentioning that the majority of fracture surfaces inspected after the tensile tests contained these MgO particles. These particles most likely originate from insufficient atmosphere control during Mg casting process [24]. Presence of these particles has a detrimental influence on the mechanical properties of thin Mg wires because their size is not negligible compared to the wire diameter. It is therefore necessary to carefully control metallurgical processes and prevent the formation of these particles.

Figure 4 shows the fracture surfaces which were taken in two planes: the first approximately parallel with ED and the latter perpendicular to ED.

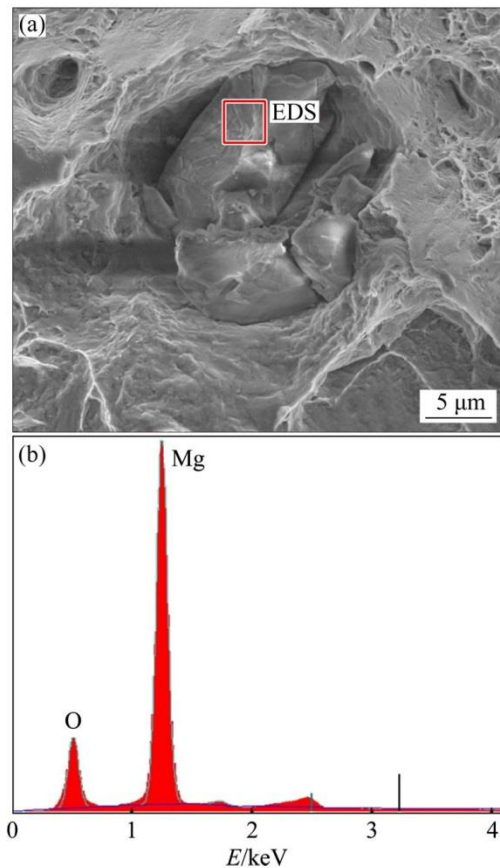


Fig. 3 SEM image of large MgO particles on fracture surface (a) and EDS spectrum of observed particle (b)

The extrusion temperature of Mg wires seems to have an influence on the overall profile of the fracture surface and associated morphology of the ductile dimples. For samples extruded at lower temperature (230 $^{\circ}\text{C}$), the fracture profile of the wire cross-section resembled a truncated cone (Fig. 4(a)). Thus, in the middle part of the cross-section, the equiaxed dimples were observed (Fig. 4(a)). In contrast, samples extruded at higher temperature (>290 $^{\circ}\text{C}$) were sheared through the whole cross-section and the dimples were rather deformed and elongated (Fig. 4(b)). Moreover, ductile dimples were not observed on the circumference areas of the cross-section due to the large amount of local shearing which indicates the activation of slip systems with higher critical resolved shear stress [21].

3.3 Microstructure

In order to explain differences in the mechanical properties of the wires processed under various conditions, microstructural characterization was performed. The initial microstructure of the

as-cast Mg ingot is composed of equiaxed grains with sizes varying from hundreds of micrometers up to centimeters (Fig. 5(a)). An occasional presence of other phases, identified as MgO by EDS, was also detected in the as-cast ingot. Figures 5(b, c) show the presence of MgO clusters identified as possible stress concentrators which initiate fracture in Mg wires during tensile testing (Fig. 3). Figure 5(b) shows a detail of MgO cluster with approximately circular shape and a larger MgO particle present in the upper right corner of the micrograph. Figure 5(c) shows a detail of a group of MgO particles surrounded by fine dispersion. It is rather difficult to remove oxide particles from the Mg ingot since they cannot be removed by melt settling [24].

Apart from the aforementioned initiation of the fracture process, larger particles could also cause geometrical irregularities of the wire cross-section.

A typical defect of the wire circularity is depicted by a white arrow in Fig. 5(d). Defects of this type are generally caused by three possible reasons: (1) The extrusion channel was damaged and a part of the die material partially blocked the extrusion channel; (2) Part of the 250 μm extrusion channel was blocked by MgO particle; (3) The channel is blocked by a foreign particle contained in lubricant or present in the extrusion channel from previous processing step. Another common defect of the hot-extruded wire is a diameter variance along the wire. This can be avoided by inspecting the wire diameter and reconditioning the extrusion die when the wire diameter variance is too large. For this purpose, the parts of the extrusion die, where the actual extrusion takes place, should be easily replaceable.

Despite the presence of oxide inclusions, the standard deviation of mechanical properties is very

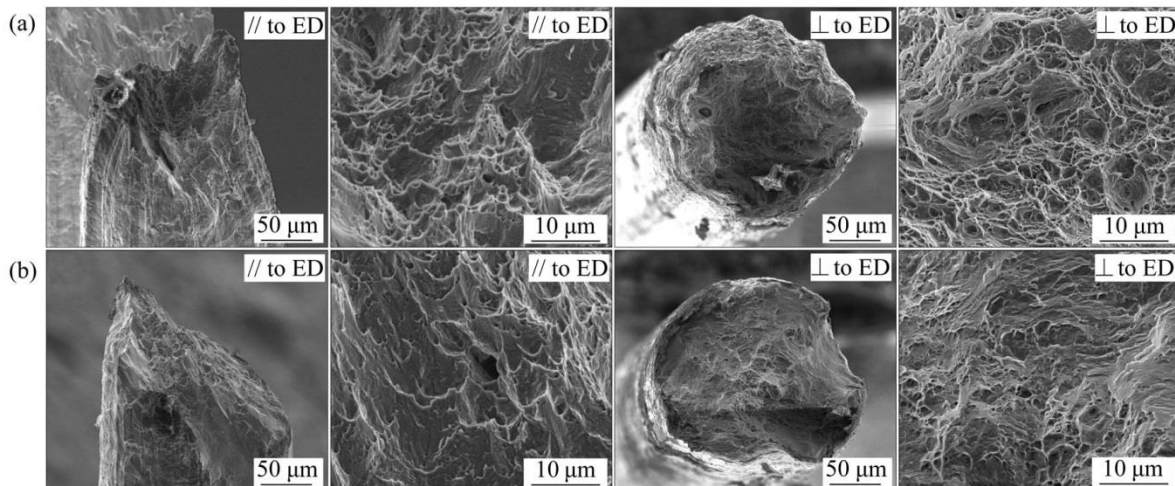


Fig. 4 Fracture surfaces of Mg wires after tensile test and details of ductile dimples from views approximately parallel (//) and perpendicular (\perp) to extrusion direction at different extrusion temperatures (strain rate $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$): (a) 230 $^{\circ}\text{C}$; (b) 300 $^{\circ}\text{C}$

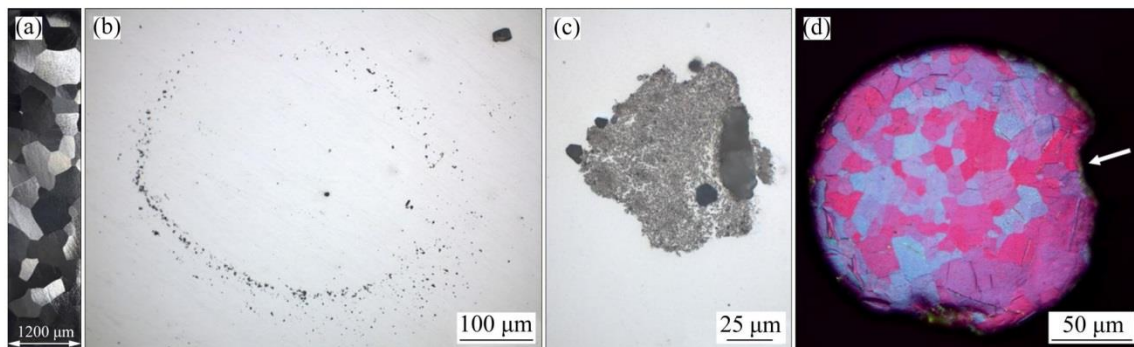


Fig. 5 Overview of microstructure of as-received Mg ingot (a), large cluster of MgO particles (b), detail of compact MgO cluster (c), and Mg wire cross-section (Arrow indicates irregularity of wire, possibly caused by MgO particle blocking die exit channel (polarized light)) (d)

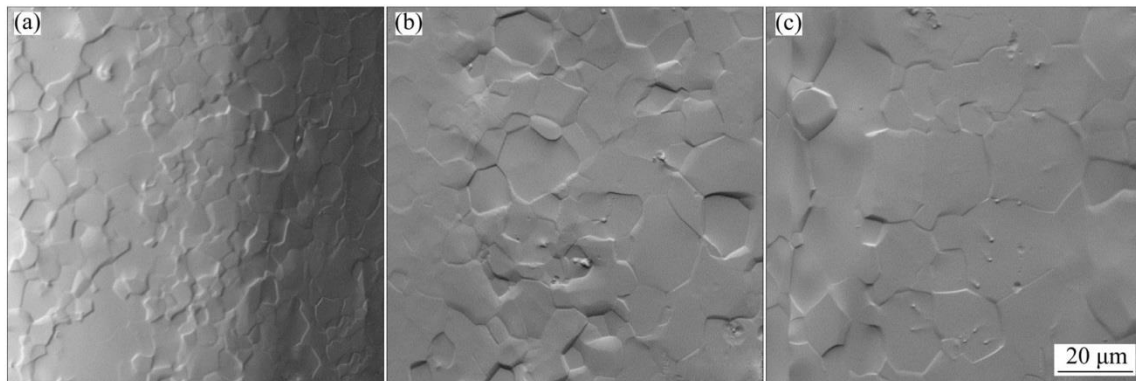


Fig. 6 SEM micrographs comparing grain size of Mg wires produced at different extrusion temperatures (ram speed is 0.2 mm/s for all wires): (a) 230 °C; (b) 260 °C; (c) 300 °C

small (Table 2). This may imply that MgO particles were distributed in each tensile test sample. With respect to the observed MgO on fracture surfaces, removing the MgO particles could improve the ductility. The presence of some twins on the perimeter of the wire (Fig. 5(d)) is likely connected with the mechanical preparation of the sample. On the other hand, bending of the wires produced reversible $\{10\bar{1}2\}$ mechanical twinning as an accommodating mechanism of plastic deformation [14]. Since twinning is a well-defined preparation artifact, it is possible to calculate grain size even when the twinning occurs.

In order to qualitatively compare differences in grain size for different extrusion temperatures, the wires were etched in 5% nitric acid and then studied by SEM. Figure 6 shows microstructures produced by extruding the wire at three different temperatures, namely 230, 260 and 300 °C. It can be seen that with increasing extrusion temperature, the resulting grain size is also increased. The average grain sizes for microstructures shown in Fig. 6 were 7, 11 and 14 μm for 230, 260 and 300 °C, respectively. This supports results in Table 2, where mechanical properties are best for the wire extruded at 230 °C as it approximately follows the Hall–Petch relationship [25,26]. On the other hand, the differences in the grain size were not noticeable for various ram speeds used in this work. Grain size of produced wires is quite large, considering the extrusion ratio that was used [27]. This is caused by the fact that the wires are exposed to elevated temperature during their reeling. Nevertheless, the resulting grain size is beneficial, as explained in detail in Ref. [14].

4 Conclusions

(1) Mechanical behavior of 99.92% magnesium wires with a diameter of 250 μm prepared by a single-step direct extrusion, with respect to the processing parameters and microstructure was analyzed. For the material processed at 230 °C, maximum tensile stress of (228 ± 1) MPa and corresponding ductility of $(13.7\pm 0.1)\%$ were obtained. Considering the purity of Mg matrix used, and effectiveness of the wire processing technique, this is an outstanding result.

(2) Fractographic analysis revealed the presence of MgO particles as a significant contributor to failure. High strain rate sensitivity of mechanical properties was attributed to the dynamic recovery which easily took place in very pure Mg and supported the development of necking at lower tensile strain rates. Triaxiality in necking in the case of lower strain rates facilitated activation of slip systems with higher critical resolved shear stress. This conclusion was further supported by the fractographic analysis of ductile dimples, present on the fracture surfaces.

(3) Different grain size of the as-extruded wire was the main reason for the different tensile properties achieved by lowering the extrusion temperature. These results are crucial for the ongoing development of biodegradable magnesium wires, finally intended for sternal wiring of infants and children, where current methods of non-degradable sternal fixation introduce the most severe complications.

Acknowledgments

Financial support of the Czech Technical University in Prague in the frame of the project SGS18/191/OHK4/3T/14 and financial support of the European Regional Development Fund (project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16-019/0000778) are gratefully acknowledged. The authors would like to thank A. JANČOVÁ and M. KRÍŽKOVÁ for technical assistance.

References

- [1] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, DIAS G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review [J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 1728–1734.
- [2] WITTE F. The history of biodegradable magnesium implants: A review [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6: 1680–1692.
- [3] LI Xia, LIU Xiang-mei, WU Shui-lin, YEUNG K W K, ZHENG Yu-feng, CHU P K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 45: 2–30.
- [4] YAZDIMAMAGHANI M, RAZAVI M, VASHAEE D, MOHARAMZADEH K, BOCCACCINI A R, TAYEBI L. Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 71: 1253–1266.
- [5] FARZADFAR S A, SANJARI M, JUNG I H, ESSADIQI E, YUE S. Role of yttrium in the microstructure and texture evolution of Mg [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528: 6742–6753.
- [6] HORT N, HUANG Y, FECHNER D, STÖRMER M, BLAWERT C, WITTE F, VOGT C, DRÜCKER H, WILLUMEIT R, KAINER K U, FEYERABEND F. Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg–RE alloys [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6: 1714–1725.
- [7] HADORN J P, AGNEW S R. A new metastable phase in dilute, hot-rolled Mg–Nd alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 533: 9–16.
- [8] YAN Yang, CAO Han-wen, KANG Yi-jun, YU Kun, XIAO Tao, LUO Jie, DENG You-wen, FANG Hong-jie, XIONG Han-qing, DAI Yi-long. Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg–Zn alloys produced by powder metallurgy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 1277–1289.
- [9] BIAN Dong, ZHOU Wei-ru, LIU Yang, LI Nan, ZHENG Yu-feng, SUN Zhi-li. Fatigue behaviors of HP-Mg, Mg–Ca and Mg–Zn–Ca biodegradable metals in air and simulated body fluid [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 41: 351–360.
- [10] CHU C L, HAN X, BAI J, XUE F, CHU P K. Fabrication and degradation behavior of micro-arc oxidized biomedical magnesium alloy wires [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 213: 307–312.
- [11] JÄGER A, GÄRTNEROVÁ V, MUKAI T. Micro-mechanisms of grain refinement during extrusion of Mg–0.3at.%Al at low homologous temperature [J]. *Materials Characterization*, 2014, 93: 102–109.
- [12] JÄGER A, GÄRTNEROVÁ V, TESAŘ K. Microstructure and anisotropy of the mechanical properties in commercially pure titanium after equal channel angular pressing with back pressure at room temperature [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 644: 114–120.
- [13] ZHANG C Z, ZHU S J, WANG L G, GUO R M, YUE G C, GUAN S K. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg–Zn–Ca alloy processed by high pressure torsion [J]. *Materials & Design*, 2016, 96: 54–62.
- [14] JÄGER A, HABR S, TESAŘ K. Twinning–detwinning assisted reversible plasticity in thin magnesium wires prepared by one-step direct extrusion [J]. *Materials & Design*, 2016, 110: 895–902.
- [15] BAI Jing, YIN Ling-ling, LU Ye, GAN Yi-wei, XUE Feng, CHU Cheng-lin, YAN Jing-li, YAN Kai, WAN Xiao-feng, TANG Zhe-jun. Preparation, microstructure and degradation performance of biomedical magnesium alloy fine wires [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24: 523–530.
- [16] KRÜGER R, SEITZ J M, EWALD A, BACH F W, GROLL J. Strong and tough magnesium wire reinforced phosphate cement composites for load-bearing bone replacement [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, 20: 36–44.
- [17] WU Y H, LI N, CHENG Y, ZHENG Y F, HAN Y. In vitro study on biodegradable AZ31 magnesium alloy fibers reinforced PLGA composite [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29: 545–550.
- [18] QIAO Yan-dang, WANG Xin, LIU Zu-yan, WANG Er-de. Microstructures, textures and mechanical properties evolution during cold drawing of pure Mg [J]. *Microscopy Research*, 2013, 1: 8–15.
- [19] CHAO H Y, SUN H F, CHEN W Z, WANG E D. Static recrystallization kinetics of a heavily cold drawn AZ31 magnesium alloy under annealing treatment [J]. *Materials Characterization*, 2011, 62: 312–320.
- [20] MENDELSON M I. Average grain size in polycrystalline ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, 52: 443–446.
- [21] RODRIGUEZ A K, AYOUB G A, MANSOOR B, BENZERGA A A. Effect of strain rate and temperature on fracture of magnesium alloy AZ31B [J]. *Acta Materialia*, 2016, 112: 194–208.
- [22] MCGREGOR W E, TRUMBLE D R, MAGOVERN J A. Mechanical analysis of midline sternotomy wound closure [J]. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, 1999, 117: 1144–1150.
- [23] ANG H Y, BULLUCK H, WONG P, VENKATRAMAN S S, HUANG Y Y, FOIN N. Bioresorbable stents: Current and upcoming bioresorbable technologies [J]. *International Journal of Cardiology*, 2017, 228: 931–939.
- [24] LUN SIN S, ELSAYED A, RAVINDRAN C. Inclusions in magnesium and its alloys: A review [J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58: 419–436.
- [25] YUAN W, PANIGRAHI S K, SU J Q, MISHRA R S. Influence of grain size and texture on Hall–Petch relationship for a magnesium alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65: 994–997.

- [26] SOMEKAWA H, MUKAI T. Hall–Petch relation for deformation twinning in solid solution magnesium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 561: 378–785.
- [27] SUN Hong-fei, LI Cheng-jie, XIE Yang, FANG Wen-bin. Microstructures and mechanical properties of pure magnesium bars by high ratio extrusion and its subsequent annealing treatment [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(S): s445–s449.

直接挤压成形生物医用镁合金细丝

K. TESAŘ^{1,2}, K. BALÍK³, Z. SUCHARDA³, A. JÄGER⁴

1. Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, Prague, 120 00, Czech Republic;

2. Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague, 182 21, Czech Republic;

3. Department of Composites and Carbon Materials, Institute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Sciences, V Holešovičkách 41, Prague, 182 09, Czech Republic;

4. Department of Mechanics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, Prague, 166 29, Czech Republic

摘要: 生物可降解丝可为各种生物医学应用提供承重支撑, 是目前生物材料研究的新趋势。通过直接挤压制备出直径为 250 μm 的 99.92% 镁丝, 挤压比达 1:576。单个加工步骤的总施加应变为 6.36。挤压温度为 230~310 $^{\circ}\text{C}$, 挤压速度为 0.2~0.5 mm/s。得到的金属丝具有良好的力学性能, 其力学性能随挤压参数的变化而变化。室温下最大真拉应力可达 228 MPa, 塑性可达 13%。结果表明, 单步直接挤压法是一种有效的生产具有足够性能的生物医用镁丝的方法。断口分析表明, 镁丝的失效可能与夹杂物(如 MgO 颗粒)密切相关。由于挤压温度低而导致的晶粒尺寸细小, 是影响镁丝拉伸性能的主要参数。

关键词: 生物医用材料; 力学性能; 断裂; 有色金属; 镁

(Edited by Bing YANG)

Článek C



Uncovered

Nucleation of corrosion products on H₂ bubbles A problem for biodegradable magnesium implants?

K. Tesar^{1,2,*}, K. Balík³

¹ Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, Prague 120 00, Czech Republic

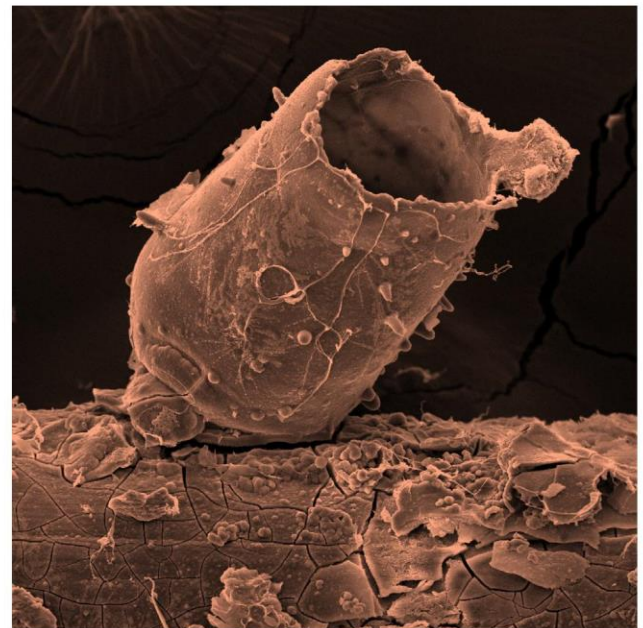
² Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague 182 21, Czech Republic

³ Department of Composites and Carbon Materials, Institute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Sciences, V Holešovičkách 41, Prague 182 09, Czech Republic

tesarkar@fzu.cz (K. Tesar), balik@irms.cas.cz (K. Balík)

Biodegradable implants can offer a substantial improvement in the quality of life of patients that otherwise would need a second surgery to remove the implant. To achieve this, we need to fully understand the corrosion mechanisms and degradation of the implant materials that could be used for various clinical applications. Magnesium is an ideal material in terms of *in vivo* degradation, especially due to its natural occurrence in the human body. The excess magnesium produced during the implant degradation is excreted via the kidneys [1]. Another benefit of magnesium is the formation of a wide range of corrosion products on the surface of the implants. Most of them are calcium phosphates, very similar to the inorganic constituent of human bone, the hydroxyapatite [2]. Therefore, magnesium is an excellent candidate for bone support applications such as screws and plates.

The need for metallic biodegradable implants is not limited to large bone support applications only [3]. Recent development of magnesium wires has enabled other possible uses, such as stents, sutures, wire-reinforced composites, pulmonary artery banding or sternal fixation [4]. The main advantage of metallic wire



implants is their ability to maintain the shape during the degradation. Although this may cause problems for some applications, such as wound closure sutures, in many cases it is necessary to maintain the shape and mechanical strength, as for the fixation of sternal halves after median sternotomy. Therefore, the magnesium wires could be used together with the novel biodegradable shape memory polymers [5].

There are many issues to be addressed before a magnesium wire with 250 μm in diameter can be safely employed as a sternal fixation. The necessary bending plasticity can be achieved by the use of twinning as the deformation mechanism due to the favorable microstructure and texture [4]. The mechanical strength, as well as the corrosion resistance, can be improved by alloying, for example with zinc [6]. The onset of degradation could be controlled by a biodegradable polymer coating of desired properties. Although the mechanical strength needed for safe sternal fixation for adults is currently too high for magnesium alloys, the most promising employment of magnesium-based sternal wires

is for pediatric patients, where the physiological loads on sternum are much lower [7]. The use of Mg-based wires would also limit complications, such as post-sternotomy pain syndrome and further reduce surgical interventions to a minimum. This would substantially improve the quality of life of children who need invasive heart surgery.

One of the key obstacles of magnesium usage as an implant is the understanding and control of the hydrogen gas generation. Hydrogen is produced during the degradation and forms bubbles on the surface of the implant. Since commercially pure magnesium is often used, the presence of hydrogen bubbles is closely connected with the iron impurities. These impurities further localize hydrogen generation via the electrochemical re-deposition of a thin iron film [8]. Once the bubble is created, the interface between the body solution and the hydrogen gas serves as the nucleation site for calcium phosphates. Depending on the rate of the hydrogen generation, the bubble is either fully enclosed by calcium phosphates or the constrained bubble grows and forms an open tube, as shown in the image. At the initial stage, the calcium phosphate layer is transparent, flexible and rich in calcium. Focused ion beam cross-sectioning revealed that after this initial state, the layer thickens and the phosphorus content increases rapidly. This is connected with the brittle fracture behavior of these hollow shapes. For thin magnesium wires, this localization of hydrogen can be a problem for several reasons. The loss of mechanical integrity as the outcome of local corrosion is the main problem. A possible solution could be sought by using ultra-pure magnesium. However, even ultra-pure magnesium tends to corrode locally, according to our results. The other option is to design the polymer coating in a way that the localization of hydrogen generation could be minimized. The use of thinner wires made into ropes can also lower the risk of the critical loss of mechanical integrity due to the localized corrosion.

The cover image of this issue depicts a SEM image of a growing calcium orthophosphate tube on top of the commercially pure magnesium wire with a diameter of 250 μm . This particular wire degraded for 48 hours in the alpha modification of Minimal Essential Medium (αMEM) with fetal bovine serum and antibiotics. A thin gold layer was deposited on this particular sample to enable better conductivity. A scanning electron microscope Quanta 450 was used for this image. The width of the micro-

graph is 300 μm . It is necessary to mention that the cracks in the calcium phosphate layer on the wire are at least partially caused by the vacuum exposure during the sample preparation and observation. An additional observation by 3D optical microscopy or laser scanning confocal microscopy is always necessary to correctly interpret the information provided by electron microscopy on such samples. The closed or partially closed morphological features provide an obstacle for tissue healing and are therefore very undesirable as described above.

However, it is worth to mention, that the hydrogen generation *in vivo* is limited by the complex dynamics of a living body environment. An *in vivo* study or a non-static model of simulated body environment is needed to fully understand the kinetics of nucleation on the interface between the hydrogen gas and the body solution. The recent results reported in this issue will contribute to the ongoing development of biodegradable magnesium-based wires for invasive heart surgery and hopefully will result in fewer complications connected with the need for multiple surgeries and other postoperative complications such as persistent anterior chest wall pain.

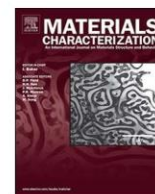
Acknowledgements

Financial support of the Czech Technical University in Prague in the frame of the project SGS18/191/OHK4/3T/14 and financial support of the European Regional Development Fund (project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16-019/0000778) is gratefully acknowledged. The authors would like to sincerely thank L. Borecká for SEM operation and A. Jančová, M. Křížková, J. Maňák, Z. Sucharda and M. Žaloudková for technical assistance.

Further reading

- [1] W. Jahnen-Dechent, M. Ketteler, Clin. Kidney J. 5 (Suppl_1) (2012) i3–i14, <https://doi.org/10.1093/ndtplus/sfr163>.
- [2] M. Zuo et al., Mater. Lett. 240 (2019) 279–283, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.001>.
- [3] H.-S. Han et al., Mater. Today 23 (2019) 57–71, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.05.018>.
- [4] A. Jäger, S. Habr, K. Tesař, Mater. Design 110 (2016) 895–902, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.016>.
- [5] G.I. Peterson, A.V. Dobrynin, M.L. Becker, Adv. Healthcare Mater. 6 (21) (2017) 1–16, <https://doi.org/10.1002/adhm.201700694>.
- [6] M. Němec et al., Mater. Character. 134 (2017) 69–75, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.017>.
- [7] W.E. McGregor, D.R. Trumble, J.A. Magovern, J. Thorac. Cardiovasc. Surg. 117 (6) (1999) 1144–1150, [https://doi.org/10.1016/S0022-5223\(99\)70251-5](https://doi.org/10.1016/S0022-5223(99)70251-5).
- [8] D. Höche et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 1279–1291, <https://doi.org/10.1039/C5CP05577F>.

Článek D



Influence of alloying element Zn on the microstructural, mechanical and corrosion properties of binary Mg-Zn alloys after severe plastic deformation

Martin Němec^{a,*}, Aleš Jäger^b, Karel Tesař^c, Viera Gärtnerová^d

^a Department of Electrotechnology, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, Technická 2, 166 27 Prague 6, Czech Republic

^b Department of Mechanics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic

^c Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, 120 00 Prague 2, Czech Republic

^d Struers GmbH, Vědeckotechnický park, Přílepská 1920, 252 63 Roztoky, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Corrosion
Mechanical properties
Mg-Zn alloys
Microstructure
Severe plastic deformation

ABSTRACT

This work presents an analysis of the microstructural, mechanical and corrosion properties of two binary Mg-Zn alloys. Mg-6 wt%Zn and Mg-12 wt%Zn cast alloys were subjected to annealing followed by quenching and processed via equal channel angular pressing with applied back-pressure (ECAP-BP). After ECAP-BP, both alloys were thoroughly examined and showed partially recrystallized and highly deformed areas. High-angle annular dark-field imaging revealed a difference in Zn content across the α -Mg matrix of the Mg-12 wt%Zn after ECAP-BP due to the growth of MgZn₂ nanoparticles. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) was carried out to qualify an average Zn content in these areas, and a variation in Zn content up to 2 at.% was found. Compression tests revealed mechanical anisotropy and a significant increase in the strength of both alloys after ECAP-BP. The yield strength, $\sigma_{0.2}$, was in the range from 269 to 385 MPa depending on the composition and compression axis. The initial state alloys showed yield strengths, $\sigma_{0.2}$, of only 75–150 MPa but improved ductility. The corrosion rates of the Mg-Zn alloys in the initial state, evaluated using a hydrogen evolution method in NaCl solution, were higher for Mg-12 wt%Zn. The corrosion rates of both alloys after ECAP-BP were higher than those of the initial state. Light microscopy observations did not reveal any preference for corrosion propagation, including transcrystalline, intercrystalline or interphase corrosion, in any of the materials.

1. Introduction

Magnesium and its alloys have been thoroughly investigated due to their various advantageous properties and employment in a number of applications [1]. Recently, the investigation of Mg and its alloys has increasingly expanded into the field of biocompatible and biodegradable materials. Among metallic elements, Mg possesses a Young's modulus closest to a human bone. Therefore, it is a suitable candidate for bone implants with minimized adverse effects, such as stress shielding of the bone [2]. It also exhibits a positive effect on the healing of bone tissue and favorable biocompatibility because it has the highest natural volume content in the human body among metals.

Mg was first considered for biomedical implants more than a hundred years ago, and its properties as a biomaterial have been reviewed by many authors [3–6]. However, control of the corrosion rate of Mg biomaterials remains the most challenging issue and still has not been solved, thus limiting the use of Mg in this field [3,5].

Mechanical and corrosion properties of a material are the most important with respect to the applications of biodegradable implants. A

fundamental way to tailor the corrosion properties of Mg biomaterials is alloying [4]. One of the proper biocompatible elements for alloying of Mg is zinc. The benefits of Zn addition to improve corrosion properties of Mg alloys have been thoroughly investigated by several authors [4–9]. Addition of Zn up to its solubility limit in Mg (approximately 6.2 wt%), improve the corrosion properties of Mg [9]. Zinc is able to elevate the corrosion potential of magnesium alloys and to improve the corrosion resistance. In addition, Zn has beneficial effects on the corrosion film and can also elevate the charge transfer resistance of magnesium and thus reduce the corrosion rate [8]. However, taking into account Zn concentrations over solubility limit, corrosion properties are deteriorated due to a formation of secondary phases, which are responsible for production of excessive hydrogen gas [7–9].

The addition of Zn to Mg results in a continuous increase of the yield strength as the Zn concentration increases from 1 to 6 wt% [9]. Although solid solution alloying with Zn causes significant improvement of mechanical properties [4], these can be further improved by grain refinement using severe plastic deformation (SPD) [10] and by Zn alloying over solubility limit via secondary phases.

* Corresponding author.

E-mail addresses: nemecm22@fel.cvut.cz (M. Němec), aljag@seznam.cz (A. Jäger), tesarkar@fjfi.cvut.cz (K. Tesař).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.017>

Received 18 August 2017; Received in revised form 3 October 2017; Accepted 12 October 2017

Available online 13 October 2017

1044-5803/ © 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

The microstructure of the α -Mg matrix and a distribution of secondary phases and intermetallic particles have an important impact on mechanical and corrosion properties of a particular alloy. Effect of alloying and various annealing treatment on mechanical properties of Mg alloys was addressed in the works by Cui et al. [11,12]. The microstructural evolution of intermetallic particles subjected to SPD was thoroughly investigated and characterized in our previous work [13,14]. The microstructural evolution of the α -Mg matrix due to SPD was addressed, for example, in [15–17]. However, the effect of grain refinement using SPD combined with the presence of secondary phases on the mechanical and corrosion properties has not been found in the literature. Therefore, the aim of this work is to find the connection between the microstructural features and the mechanical and corrosion properties of the two binary Mg-Zn alloys processed by equal-channel angular pressing with applied back pressure (ECAP-BP).

2. Material and Methods

Magnesium with 99.9% purity and an appropriate amount of high-grade zinc were melted in a graphite crucible under an Ar atmosphere to prepare two binary magnesium alloys with a nominal composition of Mg-6 wt%Zn (hereafter referred to as Mg6Zn) and Mg-12 wt%Zn (hereafter referred to as Mg12Zn). Subsequent thermal treatment consisted of annealing at 320 °C for 20 h to homogenize the microstructure and quenching in warm water. This state is hereafter referred to as the initial state. The material was then processed by ECAP-BP. The following processing parameters were used: a die inter-channel angle of 90° and a corner angle of 0°, 4 passes via a Bc route, and an applied back pressure of ~400 MPa to prevent cracking during processing. The processing temperature for Mg6Zn was 220 °C, 220 °C, 220 °C and 160 °C for the 1st, 2nd, 3rd and 4th ECAP-BP pass, respectively. The processing temperature for Mg12Zn was gradually decreased from 200 °C to 185 °C, 170 °C and 155 °C for the 1st, 2nd, 3rd and 4th ECAP-BP pass, respectively. In both cases, ECAP geometry leads to an imposed strain of ~1.15 per pass.

Specimens for metallographic observation were prepared by conventional cutting (ID-ED plane for specimens after ECAP-BP, see Fig. 1), grinding and polishing followed by etching in a 5% picric acid solution. The microstructure was examined using light microscopy (LM) with a Zeiss Axio Observer D1m. Thin foils for the transmission electron microscopy (TEM) observation were prepared by grinding of 3 mm disks down to a thickness of approximately 50 μ m and subsequent Ar ion

polishing using a Gatan PIPS. In addition to conventional TEM, the following TEM techniques were employed for micro- and nanostructural analyses: high-angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging and electron energy-loss spectroscopy (EELS). Each TEM technique was performed using an FEI Tecnai TF20 X-twin operated at 200 kV and equipped with a GIF Quantum SE. The EEL spectra were processed using Gatan Digital Micrograph.

Mechanical properties were characterized using uniaxial compression tests. Specimens for the compression tests from the Mg6Zn and Mg12Zn after ECAP-BP were cut along three (ID, ED and TD) directions by electrical-discharge machining. The nomenclature used for the description of the orientation between the compression axes and the coordinates of the ECAP-BP billet are shown in Fig. 1. Compression specimens with dimensions of 4 × 4 × 8 (width × thickness × length) mm³ were deformed at a strain rate of $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ using an Instron 5882 machine at room temperature (RT). At least two measurements were performed for each orientation to verify reproducibility. All compression tests were performed to specimen rupture.

Corrosion properties were investigated by the measurement of a corrosion rate using a hydrogen evolution method [18]. Specimens for corrosion rate measurement were prepared by conventional cutting (ID-ED plane for specimens after ECAP-BP) and grinding. They were subsequently immersed in static 9 g/l NaCl solution at a temperature of 37 °C (simulation of human body temperature). To prevent dissolution of the hydrogen released from the specimens in the NaCl solution, the solution was saturated with hydrogen prior to exposure of the specimens. Each specimen was exposed in the NaCl solution for 26 h. The amount of hydrogen released from the specimens was recorded for the first and the last 2 h of the exposure time at ~15 min intervals. Prior to each measurement, the pressure of the released hydrogen was adjusted to the atmospheric pressure. The adjustment of the hydrogen pressure was performed using a compensatory vessel with mercury connected to the burette. The indicatory manometer was filled by a dodecane (C₁₂H₂₆) hydrocarbon to prevent the dissolution of the hydrogen released from the specimen as well.

3. Results and Discussion

3.1. Initial State α -Mg Matrix of Mg6Zn and Mg12Zn Alloys

In depth microstructure characterization of the initial state of Mg12Zn prior to ECAP-BP processing was described in [13]. The microstructure consists of α -Mg grains with a size of approximately 150 μ m and a large number of second phase particles with sizes from 1 to 10 μ m that were identified as Mg₂₁Zn₂₅ phase. Other nano-sized particles were also detected, notably MgZn₂ nanoparticles with sizes ranging from 5 to 10 nm that adopted a specific orientation relationship (OR) toward the α -Mg matrix [13]. An initial microstructure of the Mg6Zn after the same heat treatment as Mg12Zn (320 °C for 20 h with subsequent quenching) is shown in Fig. 2a. The microstructure consists of large α -Mg grains (supersaturated solid solution of Zn in Mg) and a low number of large Mg₂₁Zn₂₅ microparticles with different morphology distributed predominantly at the grain boundaries. In comparison with the Mg12Zn microstructure after the same heat treatment (Fig. 2c), the average grain size is slightly larger and the number of intermetallic particles is considerably lower.

3.2. Severely Deformed α -Mg Matrix of the Mg6Zn and Mg12Zn Alloys

The microstructure of Mg12Zn after ECAP-BP (4 passes via Bc route) was thoroughly analyzed in [14]. The microstructure consisted of highly deformed and partially recrystallized regions with MgZn₂ and Mg₂₁Zn₂₅ particles variously affected by ECAP-BP processing. The microstructure of Mg6Zn after ECAP-BP processing (4 passes via Bc route) observed using LM was very similar to the microstructure of Mg12Zn

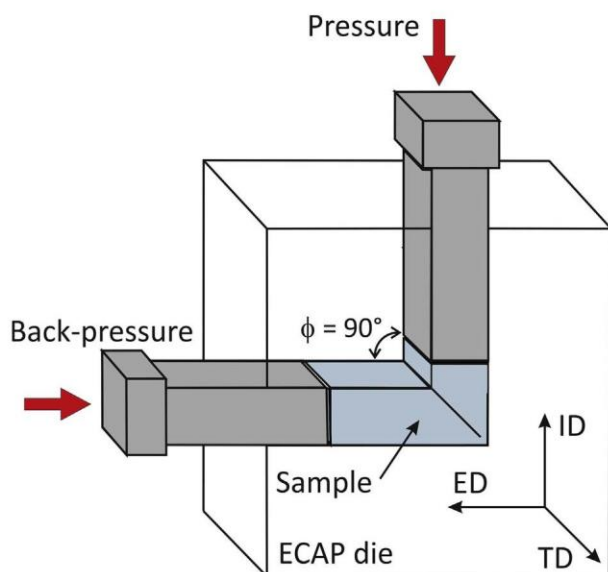


Fig. 1. Schematic drawing of an ECAP die. Orientation between the compression axis and the coordinates of the specimen after ECAP-BP processing is shown.

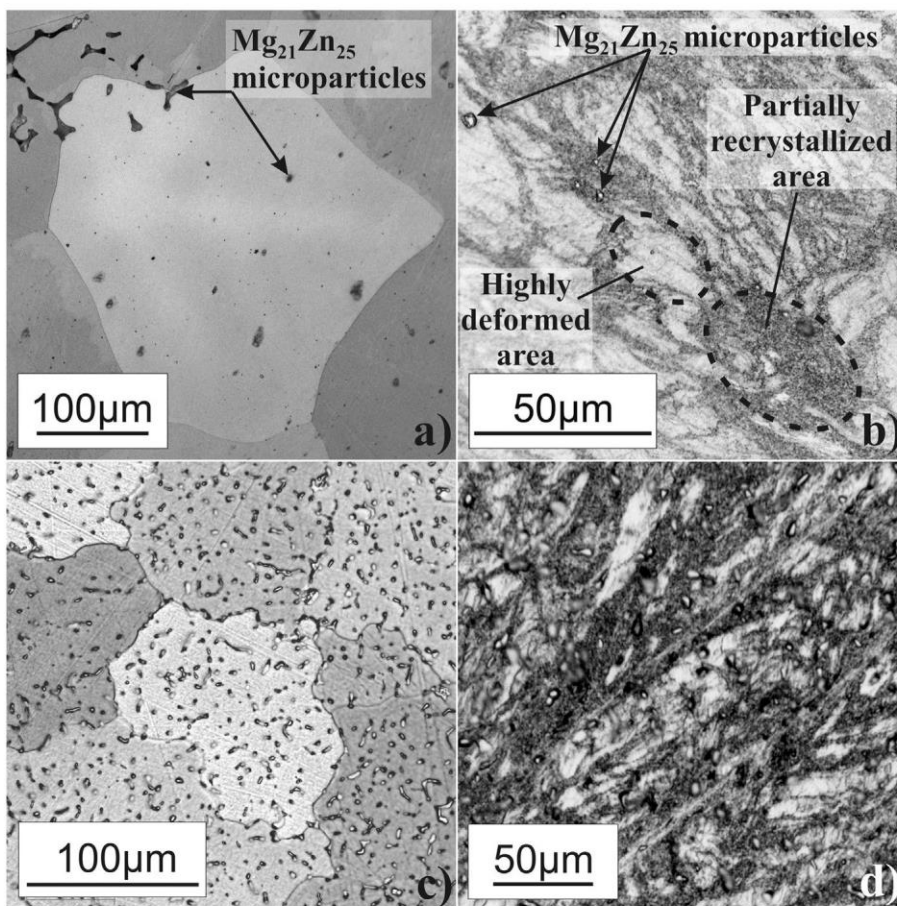


Fig. 2. Microstructure of Mg6Zn and Mg12Zn alloys (LM images). a) a typical α -Mg grain of the initial state of Mg6Zn alloy and a distribution of $Mg_{21}Zn_{25}$ microparticles. b) a typical microstructure of the Mg6Zn alloy after ECAP-BP consisting of highly deformed and partially recrystallized areas. A lower amount of $Mg_{21}Zn_{25}$ microparticles is also visible. c) and d) show Mg12Zn after the corresponding treatments as Mg6Zn in a) and b), respectively, for comparison.

after ECAP-BP (compare Fig. 2b and Fig. 2d). It can be seen that partially recrystallized areas of the α -Mg matrix (dark areas) alternate with highly deformed areas (light areas) of the α -Mg matrix. However, the lower amount of $Mg_{21}Zn_{25}$ microparticles in the Mg6Zn specimen is obvious. Mg-Zn alloys after SPD with a composition similar to the Mg6Zn have also been analyzed by other authors [15,16]. They found and described extensive twinning, areas with various amount of recrystallization, nano-sized precipitates and similar microstructural features that are present in the microstructure of Mg6Zn analyzed in this work.

Mutual misorientation of α -Mg matrix grains and secondary phases prior to ECAP-BP combined with ECAP geometry caused local variations in accumulated deformation. Beside fragmentation during ECAP-BP, the elevated temperature of the processing also supports a growth of the $MgZn_2$ nanoparticles [14]. The growth of the $MgZn_2$ nanoparticles was dependent on a type of the α -Mg matrix area but in general increased chemical inhomogeneity in the solid solution of the α -Mg matrix. This chemical inhomogeneity of the Zn distribution in solid solution of the α -Mg matrix is discussed in the next section.

3.3. Zn Distribution in an α -Mg Matrix of the Mg-12 wt%Zn

The α -Mg matrix of the Mg12Zn processed by ECAP-BP consists of two different types of microstructural areas: highly deformed and partially recrystallized. It was shown that $MgZn_2$ nanoparticles get larger in the partially recrystallized areas of the α -Mg matrix after ECAP-BP [14]. During this process, a majority of the zinc from the supersaturated solid solution of α -Mg matrix is consumed mainly by the $MgZn_2$ nanoparticles and results in the inhomogeneous distribution of Zn in the α -Mg matrix. Consequently, either Zn depleted or Zn saturated zones can occur after ECAP-BP. Zn saturated zones are therefore located close

to the $MgZn_2$ nanoparticles after ECAP-BP. This phenomenon can also be seen in the work by Basha et al. [16] (Fig. 10b in the reference article), yet the authors did not pay any closer attention to this phenomenon.

Gradual changes of Zn concentration in the microscale can have significant impact on material properties, particularly corrosion resistance. Therefore, in this section, the initial states of Mg12Zn and Mg12Zn after ECAP-BP were investigated using HAADF-STEM combined with EELS to obtain an overview of Zn inhomogeneity in the α -Mg matrix.

3.3.1. HAADF-STEM Imaging

HAADF-STEM image contrast strongly depends on average atomic number, Z, (the higher the Z-number the higher the brightness) thus giving a qualitative information about chemical gradients. HAADF-STEM images of Mg12Zn alloy in Fig. 3a–c show a general overview of the $MgZn_2$ nanoparticles in the initial state α -Mg matrix. Details of the microstructure (Fig. 3d–f) acquired at higher magnification show chemical composition differences represented by a grayscale contrast of the α -Mg matrix. The Zn concentration in at.% inscribed in the images were measured using an EELS technique and will be described in the next subsection. While there is no obvious contrast in the α -Mg matrix of the initial state Mg12Zn alloy (Fig. 3a and d), the highly deformed and partially recrystallized α -Mg matrix after ECAP-BP (Fig. 3e and f) exhibits perceptible contrast resulting in darker and brighter areas. The brighter areas in the partially recrystallized α -Mg matrix are visible especially around the $MgZn_2$ nanoparticles (Fig. 3f).

3.3.2. EELS Analysis

The EELS technique was performed as the next step after HAADF-STEM imaging to acquire approximate quantitative information about

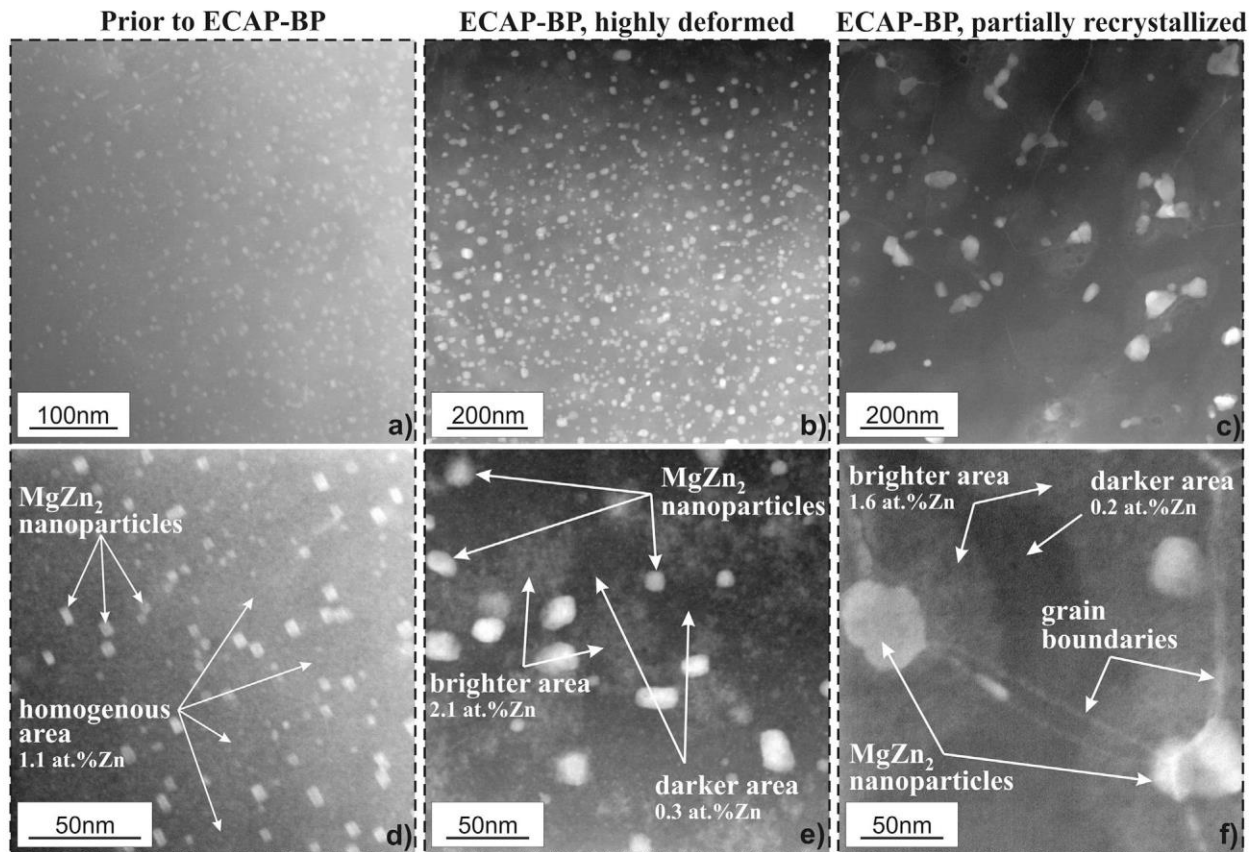


Fig. 3. HAADF-STEM images show Z-contrast of the microstructure of Mg12Zn alloy: a–c) general overview of initial state α -Mg matrix, highly deformed and partially recrystallized regions of α -Mg matrix after ECAP-BP, respectively; d–f) details of α -Mg matrix with homogeneous contrast in the initial state (d) and brighter and darker areas in (e, f) caused by variation in Zn concentration as determined using EELS.

Table 1
EELS acquisition and quantification parameters.

Convergence semi-angle α (mRad)	Collection semi-angle B (mRad)	t/λ	Zn-L background (eV)	Zn-L integration (eV)	Mg-K background (eV)	Mg-K integration (eV)
11,3	29,4	0,2–0,4	900–1010	1020–1095	1225–1300	1305–1380

Table 2
Averaged relative atomic concentrations of Zn in different areas of the α -Mg matrix of the Mg12Zn after ECAP-BP as obtained using EELS and quantified using elemental ratio method.

Initial state homogenous area		ECAP highly def. darker area		ECAP highly def. brighter area		ECAP part. recryst. darker area		ECAP part. recryst. brighter area	
Average (at.% Zn)	Std. dev. (at.% Zn)	Average (at.% Zn)	Std. dev. (at.% Zn)	Average (at.% Zn)	Std. dev. (at.% Zn)	Average (at.% Zn)	Std. dev. (at.% Zn)	Average (at.% Zn)	Std. dev. (at.% Zn)
1,0 ^a	0,5	0,3 ^a	0,3	2,1 ^a	1,0	0,2 ^a	0,2	1,6 ^a	0,6

^a See Section 3.3.2 for an explanation of the average value meaning.

the inhomogeneous distribution of Zn in the α -Mg matrix of Mg12Zn. Due to possible microstructural instability of the Mg-Zn specimens under the electron beam, the EELS was preferred over energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) because of its low acquisition time to obtain sufficient signal. As presented in Fig. 3, five different types of Zn distributions in the α -Mg matrix were examined using HAADF-STEM: i) homogenous area in an initial state of α -Mg matrix; ii) darker area in a highly deformed α -Mg matrix after ECAP-BP; iii) brighter area in a highly deformed α -Mg matrix after ECAP-BP; iv) darker area in a partially recrystallized α -Mg matrix after ECAP-BP; and v) brighter area in a partially recrystallized α -Mg matrix after ECAP-BP.

A hundred spectra were acquired from each type of Zn distribution (ten spectra from ten different instances for each type of Zn distribution). To minimize the effect of plural scattering during data

acquisition, only areas near the specimen edges with low thickness (t) to mean free path (λ) ratio ($t/\lambda < 0.4$) were selected. The signal from the Zn-L and Mg-K edges after background subtraction was quantified using an elemental ratio method [19,20] to obtain relative Zn content in at.%. The relative Zn contents from each type of area were subsequently averaged over corresponding sets of the hundred spectra. Quantification errors of individual spectra were disregarded (they are in general in order of 10% [19,20]). Parameters setting for data acquisition are listed in Table 1 and the obtained results are shown in Table 2. Although the standard deviations of the results may seem to be quite high, the results prove well the gradients of the Zn distribution. Moreover, the results are in accordance with the HAADF-STEM imaging. Averaged relative atomic concentrations belonging to appropriate types of areas are also inscribed in Fig. 3d–f. The results in Table 2

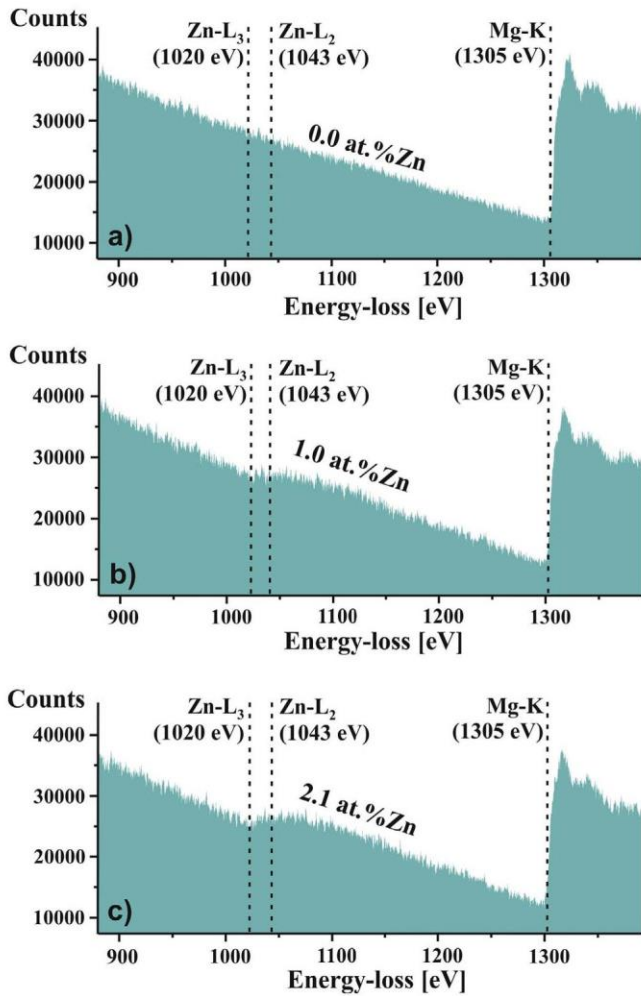


Fig. 4. Typical raw EEL spectra in Mg12Zn taken from different sites of the α -Mg matrix after ECAP-BP with Zn concentration close to resulting average values. a) Zn was not detected, b) approximately 1 at.% of Zn, c) approximately 2 at.% of Zn.

clearly indicate how significant the differences in Zn concentration are in the α -Mg matrix, most notably after ECAP-BP where Zn concentrations vary by approximately 2 at.%. The EELS results therefore confirmed the presence of Zn concentration inhomogeneity in Mg12Zn after ECAP-BP and revealed depleted zones (Fig. 3f) with negligible Zn concentration in-between grown MgZn₂ nanoparticles after ECAP-BP. Fig. 4 shows typical raw EEL spectra from sites with Zn concentrations close to the resulting averages.

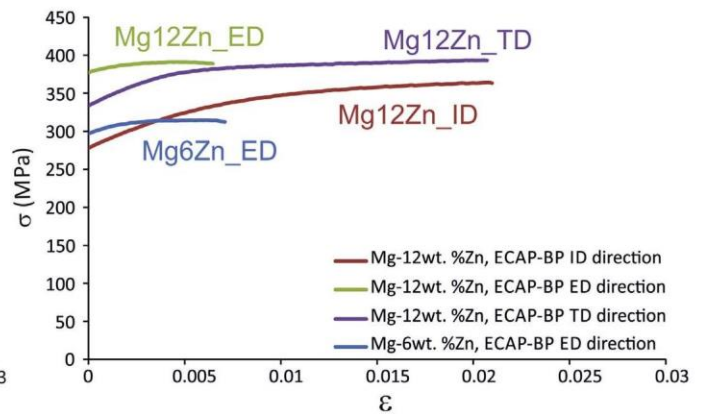
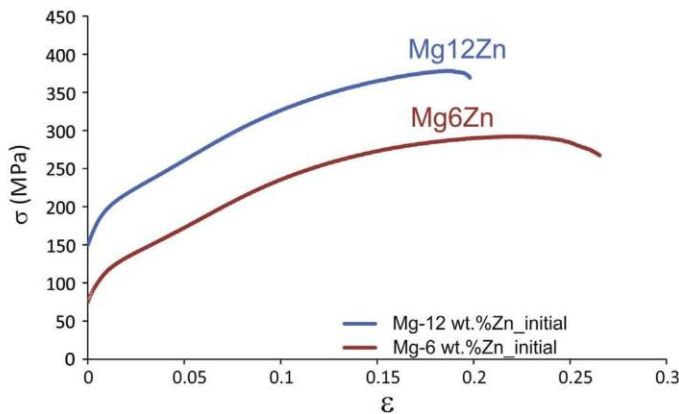


Fig. 5. Compression true stress – true strain curves measured at RT and at a strain rate of $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. For Mg6Zn and Mg12Zn. Initial state (i.e., prior to ECAP-BP) is on the left and σ - ϵ curves after ECAP-BP are on the right (for denotation see Fig. 1).

Table 3

The compression values of the yield stress $\sigma_{0.2}$, maximum stress σ_{max} and compressive strain to failure ϵ at RT for Mg6Zn and Mg12Zn in different conditions and pure Mg after ECAP for comparison (data for pure Mg taken from [22]). Each number is an average of at least two measurements.

	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	A (%)
Mg6Zn, initial state	75	290	26
Mg12Zn, initial state	150	362	19
Mg6Zn, ECAP – ED	302	314	0.7
Mg12Zn, ECAP – ED	385	391	0.6
Mg12Zn, ECAP – ID	269	355	2.1
Mg12Zn, ECAP – TD	340	393	2.1
Pure Mg, ECAP at $\sim 200^\circ\text{C}$ [22]	58–82	152–210	8–10

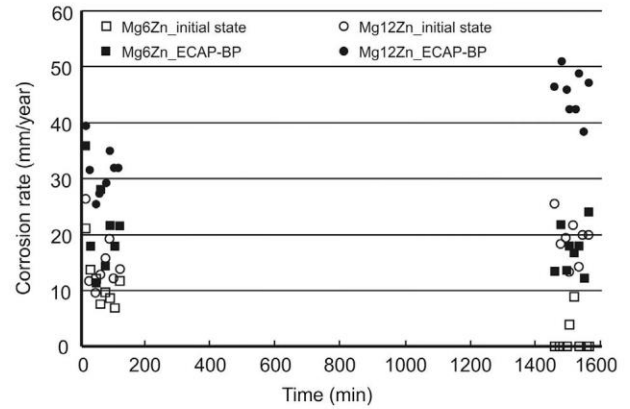


Fig. 6. Results of the corrosion rate measurement using a hydrogen evolution method. Obtained values for corrosion rates are represented by empty squares, filled squares, empty circles and filled circles for initial state Mg6Zn, Mg6Zn after ECAP-BP, initial state Mg12Zn and Mg12Zn after ECAP-BP, respectively.

A higher average concentration of Zn was expected in the α -Mg matrix of the initial state of Mg12Zn, because the solubility limit of Zn in Mg at 320°C is slightly above 2 at.% [21]. A Zn concentration of 12 wt% (that corresponds to approximately 5 at.%) highly exceeds this value. The EELS analysis shows in average only 1 at.% of Zn concentration in the initial state of α -Mg. After a solution treatment at 320°C for 20 h and subsequent quenching in warm water, the α -Mg should remain supersaturated by approximately 2 at.% of Zn. Since the specimens were stored at the RT, the EELS analysis revealed a precipitation process in the initial state Mg12Zn alloy at the RT resulting in the creation of MgZn₂ nanoparticles as shown in [13].

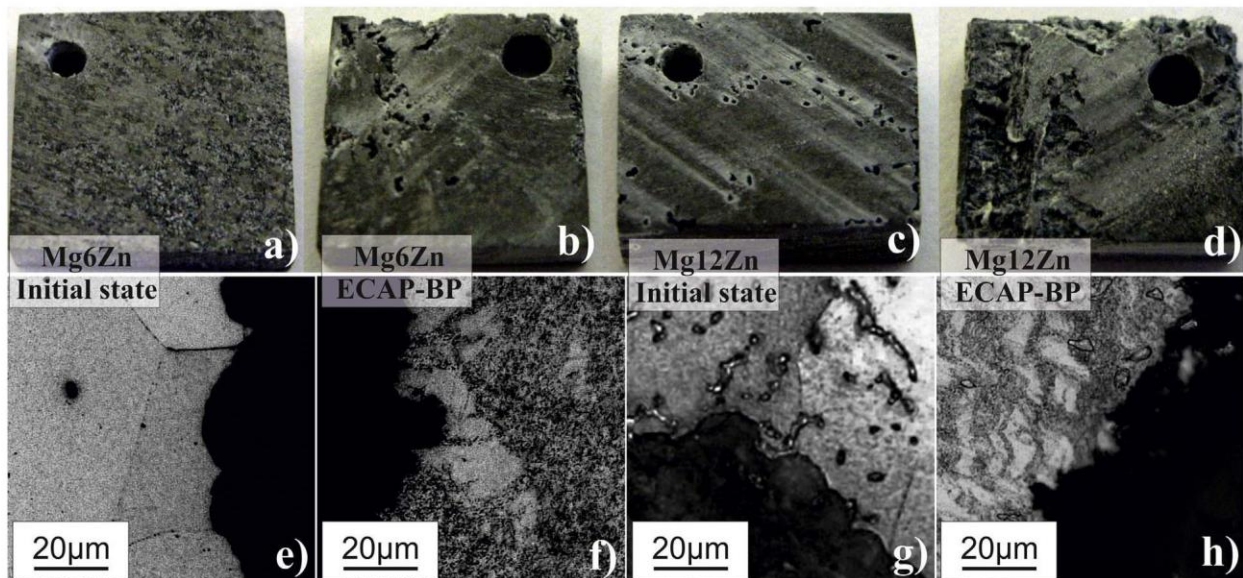


Fig. 7. Specimens after 26 h of exposure in an NaCl solution. Photos of specimens are shown in a)–d). Each specimen has a drilled hole with a diameter of about 1.5 mm for a plastic fiber to fix it in the NaCl solution. Corresponding LM images from the cross-sections are shown in e)–h). No preference of the corrosion sites in both initial state alloys and different areas after ECAP-BP was observed by LM.

3.4. Mechanical Properties of Mg6Zn and Mg12Zn

Fig. 5 shows the characteristic true stress–true strain compression curves of the Mg6Zn and Mg12Zn after ECAP-BP measured along ID, ED and TD directions. Curves of the initial state Mg6Zn and Mg12Zn are also shown for comparison. In the case of Mg6Zn after ECAP-BP, only the ED direction was measured due to a limited material quantity. The measured values of the yield stress $\sigma_{0.2}$, maximum stress σ_{max} and compressive strain to failure ϵ are listed in Table 3.

Fig. 5 and Table 3 show that initial state Mg–Zn alloys have noticeable strain to failure and significant strain hardening, but the yielding occurs at relatively low stresses. In contrast, Mg–Zn after ECAP-BP demonstrates a two- to threefold increase in the yield strength, a tendency to equilibrium between hardening and softening processes, and a reduced compressive strain to failure. The material processed by ECAP-BP also exhibits directional dependence of compression properties. This mechanical anisotropy has already been observed in hexagonal close packed Titanium subjected to ECAP-BP [23] and the results show that specimen orientation also has a noticeable impact on mechanical properties of Mg12Zn alloy. A similar tendency can be expected for Mg6Zn alloy as well. The yield stress and maximum stress for initial state Mg12Zn are 2 to 3 times higher than pure Mg subjected to different ECAP conditions (see Table 3) [22], which highlights the strengthening effect of Zn. In the case of the Mg12Zn alloy after ECAP-BP the yield stress and maximum stress is 2 to 6 times higher than that for pure Mg after ECAP. However, in contrast to pure Mg after ECAP, Mg12Zn alloy after ECAP-BP is very brittle in all compression directions. Systematically higher values of both characteristic stresses for Mg12Zn in comparison with Mg6Zn (both initial and ECAP-BP states) are mainly caused by the higher concentration of Mg₂₁Zn₂₅ micro-particles and smaller grain size in the initial state.

3.5. Corrosion Properties of Mg6Zn and Mg12Zn

Specimens of Mg6Zn and Mg12Zn alloys in the initial state as well as specimens after ECAP-BP processing were exposed to an NaCl solution at 37 °C (human body temperature) for 26 h to determine the influence of ECAP-BP on the corrosion rate. The results of corrosion rate using a hydrogen evolution method are shown in Fig. 6. It is clearly seen that the corrosion rates of the initial state alloys are lower than

that of the materials after ECAP-BP, and the corrosion rate of Mg6Zn for both initial and ECAP-BP specimens is markedly lower than those of Mg12Zn. The corrosion rate for Mg6Zn in the initial state (empty squares), was negligible at the end of the exposure, except for two instances (the two non-zero values in the lower-right part of the graph). These two non-zero values were caused by the loosening of whole fragments of material from the specimen during exposure. The loosening of whole fragments also accounted for higher fluctuations of data for the other alloys.

Macro photos of the specimens after corrosion rate measurement are shown in Fig. 7a–d. Visual inspection revealed that the less eroded surface is in the case of initial state Mg6Zn and the most eroded surface is associated with the case of Mg12Zn after ECAP-BP. The results are in accordance with measured corrosion rates (Fig. 6). Cross-sections of the specimens after corrosion tests were examined by LM (Fig. 7e and g). It can be seen that there are no preferences for the initial state in both alloys in terms of transcrystalline or intercrystalline corrosion. Additionally, no pronounced dependence of corrosion progress on microstructure of α -Mg area after ECAP-BP (i.e., partially recrystallized or highly deformed) was found (Fig. 7f and h).

The results indicate that the alloy with lower Zn content has higher corrosion resistance than alloy with higher Zn content. Alloying over the solid solubility limit is beneficial for the improvement of mechanical properties through hardening effects but considerably deteriorate corrosion properties. A similar conclusion has been drawn by Zhang although for a different corrosion rate measurement technique [8]. Our results show that the corrosion rate in an NaCl solution is significantly increased in the case of ultrafine-grained Mg–Zn alloy processed by ECAP-BP compared to the coarse-grained alloy in the initial state. It has been reported that various Mg-alloys processed by extrusion exhibit slower corrosion rate than the as-cast states [9]. However, this is not the case of Mg6Zn and Mg12Zn processed by multiple ECAP-BP, where the grain refinement has the opposite effect.

4. Conclusions

Two Mg–Zn binary alloys were prepared into two microstructural states: i) annealing followed by quenching and ii) severe plastic deformation. Both alloys were subjected to compression and corrosion testing to reveal the influence of microstructure on properties.

Initial microstructures consist of α -Mg grains and $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ micro-particles with different morphologies. Mg-6 wt%Zn alloy in the initial state has approximately two times larger average grain size and considerably lower quantity of $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ microparticles compared to the Mg-12 wt%Zn. The α -Mg matrix of both alloys after ECAP-BP consists of two types of areas: partially recrystallized and highly deformed.

The EELS technique combined with HAADF-STEM revealed that Zn is more concentrated close to MgZn_2 intermetallic particles and α -Mg grain boundaries. Zn concentration in the α -Mg matrix after ECAP-BP can vary by approximately 2 at. %.

Compression tests at room temperature of the Mg-Zn binary alloys showed that the strength increases with the concentration of Zn and is higher for specimens after ECAP-BP. Thus, the Mg-12 wt%Zn after ECAP-BP alloy has the highest strength. In comparison with initial state alloys, the yield stress of ECAP-BP counterparts is increased by a factor of 2–3 at the expense of ductility.

Results of the corrosion tests indicate that alloy with lower Zn content has higher corrosion resistance than alloy with higher Zn content. Alloying over the solid solubility limit improves the mechanical properties but considerably deteriorates the corrosion properties. Corrosion rates of both Mg-Zn alloys are significantly increased by multiple passes of the ECAP-BP.

Acknowledgement

Financial support offered by GACR GBP108/12/G043, SGS16/151/OHK3/2T/13 and MEYS (Project No. 8F15004) is greatly appreciated.

References

- [1] C. Bettles, M. Barnett, *Advances in Wrought Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2012.
- [2] J. Nagels, M. Stokdijk, P.M. Rozing, Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty, *J. Shoulder Elb. Surg.* 12 (2003) 35–39.
- [3] F. Witte, The history of biodegradable magnesium implants: a review, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1680–1692.
- [4] B. Chen, Ch. Lu, D. Lin, X. Zeng, Microstructural evolution and mechanical properties of $\text{Mg}_{95.5}\text{Y}_{3}\text{Zn}_{1.5}$ alloy processed by extrusion and ECAP, *Met. Mater. Int.* 20 (2014) 285–290.
- [5] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review, *Biomaterials* 27 (2006) 1728–1734.
- [6] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 63–72.
- [7] G. Song, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1696–1701.
- [8] S. Zhang, X. Zhang, Ch. Zhao, J. Li, Y. Song, Ch. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta Biomater.* 6 (2010) 626–640.
- [9] Y. Chen, Z. Xu, Ch. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4561–4573.
- [10] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 881–981.
- [11] Y. Cui, Y. Li, Z. Wang, X. Ding, Y. Koizumi, H. Bian, L. Lin, A. Chiba, Impact of solute elements on detwinning in magnesium and its alloys, *Int. J. Plast.* 91 (2017) 134–139.
- [12] Y. Cui, et al., Regulating twin boundary mobility by annealing in magnesium and its alloys, *Int. J. Plast.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.08.002>.
- [13] M. Němec, V. Gärtnerová, M. Klementová, A. Jäger, Analysis of intermetallic particles in Mg–12 wt.%Zn binary alloy using transmission electron microscopy, *Mater. Charact.* 106 (2015) 428–436.
- [14] M. Němec, V. Gärtnerová, A. Jäger, Influence of severe plastic deformation on intermetallic particles in Mg–12 wt.%Zn alloy investigated using transmission electron microscopy, *Mater. Charact.* 119 (2016) 129–136.
- [15] A. Singh, H. Somekawa, T. Mukai, Formation of nano-twin domains by nucleation and multiplication of twins during fracture of a magnesium alloy, *Philos. Mag.* 94 (2014) 898–913.
- [16] D.A. Basha, J.M. Rosalie, H. Somekawa, T. Miyawaki, A. Singh, K. Tsuchiya, Microstructure study of a severely plastically deformed Mg–Zn–Y alloy by application of low angle annular dark field diffraction contrast imaging, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17 (2016) 115–127.
- [17] V. Gärtnerová, A. Singh, A. Jäger, T. Mukai, Deformation behavior of ultra-fine-grained Mg–0.3 at% Al alloy in compression, *J. Alloys Compd.* 726 (2017) 651–657.
- [18] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, An Hydrogen Evolution Method for Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001, pp. 255–262.
- [19] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, third ed., Springer, New York, 2011.
- [20] C.C. Ahn, *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas*, second, Wiley, Pasadena, 2004.
- [21] H. Okamoto, Supplemental literature review of binary phase diagrams: Cs–In, Cs–K, Cs–Rb, Eu–In, Ho–Mn, K–Rb, Li–Mg, Mg–Nd, Mg–Zn, Mn–Sm, O–Sb, and Si–Sr, *J. Phase Equilib. Diffus.* 34 (2013) 251–263.
- [22] F.S.J. Poggiali, C.L.P. Silva, P.H.R. Pereira, R.B. Figueiredo, P.R. Cetlin, Determination of mechanical anisotropy of magnesium processed by ECAP, *J. Mater. Res. Technol.* 3 (2014) 331–337.
- [23] A. Jäger, V. Gärtnerová, K. Tesař, Microstructure and anisotropy of the mechanical properties in commercially pure titanium after equal channel angular pressing with back pressure at room temperature, *Mater. Sci. Eng. A* 644 (2015) 114–120.

Článek E



Development of texture and grain size during extrusion of ZA63 alloy containing stable quasicrystalline *i*-phase and its effect on tensile and compression strength

Karel Tesar^{a, b, c}, Hidetoshi Somekawa^a, Alok Singh^{a, *}

^a Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, 305-0047, Japan

^b Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, Prague, 120 00, Czech Republic

^c Department of Dielectrics, Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague, 182 21, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2020

Received in revised form

6 July 2020

Accepted 7 July 2020

Available online 6 August 2020

Keywords:

Metals and alloys

Microstructure

Quasicrystals

Scanning electron microscopy (SEM)

Mechanical properties

ABSTRACT

We have focused on dispersion of quasicrystalline *i*-phase in a “Rare Earth-free” magnesium alloy Mg–6Zn–3Al (ZA63). The alloy was chill-cast to produce orthorhombic ϕ phase interdendritically and quasicrystalline *i*-phase particles with strong pinning effect at grain boundaries, giving the boundaries a very curved shape. The cast alloy was subjected to a two-step direct extrusion process to study phase (particle) distribution, grain structure, microtexture and related parameters using a host of techniques associated with scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the resulting mechanical properties. The first extrusion (at 563 K) with a small extrusion ratio of 6.25:1 produced a dispersion of ϕ phase along the extrusion direction and *i*-phase decorating the boundaries of grains of size of about 30 μm with a mild basal texture. The second extrusion (at 483 K) with an extrusion ratio of 25:1 reduced the average grain size to $\sim 2 \mu\text{m}$, with comparable yield strength $287.0 \pm 4.1 \text{ MPa}$ in tension and 299.0 MPa in compression (elongations $\sim 21\%$). The *i*-phase was found to be stable by differential scanning calorimetry (DSC) and the ϕ phase appeared to transform to the *i*-phase.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnesium is one of the most promising structural materials in respect to its lowest density as an engineering metal and availability as a resource [1,2]. However, the mechanical properties of magnesium and its alloys suffer from severely limited dislocation slip and twinning systems, leading to low strength and poor ductility. Among other strengthening methods, refining grain size is very effective in addressing the poor properties in magnesium alloys [3]. A combination of dispersion of a hard phase and wrought processing is often employed to obtain fine grains. Wrought processing also introduces a strong basal texture in magnesium alloys, which can be manipulated to balance strength and ductility.

Among hard intermetallic phases, a quasicrystalline icosahedral (*i*-) phase, a non-periodic but ordered phase, has gained attention. It occurs as a stable phase in Mg–Zn–RE alloys, where RE is a rare-

earth element Y, Ho, Dy, Gd, Tb or Er, with an approximate stoichiometry of $\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{RE}$ [4]. This stable phase exists in equilibrium with α -Mg to make a two-phase field [4–6], so that two phase alloys of various compositions can be made. Alloys containing *i*-phase, especially in Mg–Zn–Y, have been studied by wrought processing such as rolling and extrusion as well as hot compression (e.g. Ref. [7–17]), to show excellent properties. These alloys show a very fine grain size and weak texture resulting in high strength, good ductility and low yield anisotropy [9,12,14]. Microstructural features such as interface formation between *i*-phase and the matrix have also been studied in detail [18].

Even though excellent properties can be obtained in Mg–Zn–RE alloys, the cost and availability of rare earth elements can be prohibitive. Therefore a “rare-earth free” alloy has been explored in Mg–Zn–Al system [19]. A ternary phase commonly known as the Bergman phase $\text{T-Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$ [20] was early recognized to be closely related to *i*-phase due to the icosahedral symmetry of the atomic clusters on the vertices and center of its BCC structure (Space group $Im\bar{3}$, 162 atoms/unit cell). Each atomic cluster, known as Bergman cluster, consists of 6 successive shells of an

* Corresponding author.

E-mail address: alok.singh@nims.go.jp (A. Singh).

icosahedron, a pentagonal dodecahedron, a larger icosahedron, a truncated icosahedron, a larger pentagonal dodecahedron and finally a larger icosahedron starting from the center. This phase led to synthesis of *i*-phase by rapid solidification [21–23]. These *i*-phase were thus metastable phase, and no stable *i*-phase was believed to exist in Al–Mg–Zn system [24]. However, since an *i*-phase Al–Mg–Zn system was then shown to be produced by mechanical alloying and ageing characteristics [25–28], a stable *i*-phase in this system is now accepted, in a narrow composition of Mg₄₄Zn₄₁Al₁₅ [29]. Even though no stable *i*-phase was known to exist then, *i*-phase was shown to form interdendritically on conventional solidification of Mg–Zn–Al alloys such as ZA84 (Mg–8% Zn–4%Al in wt%), which was fairly stable against heat-treatment [30], as well as on die-casting of ZA85 alloy [31]. This *i*-phase transformed to another ternary phase ϕ -Al₅Mg₁₁Zn₄ on very long heat treatment [30] (also shown to be related to the *i*-phase [32]). Following this work, Somekawa et al. [19] used an alloy of similar composition to make extruded rods reinforced by *i*-phase in ZA84 alloy. The *i*-phase in the cast alloy survived the temperature and pressure of the extrusion.

In the present study, a ZA63 magnesium alloy containing *i*-phase has been processed by a two-step direct extrusion process. The purpose of the two extrusion process is to obtain a uniform dispersion of fine particles, which can result in a homogeneous microstructure such as uniform grain size. In case of a single extrusion the extrusion pressure is extremely high and strain is not uniformly applied to the bulk, leading to inhomogeneous microstructure. After processing, phase distribution was determined qualitatively and quantitatively by image analysis, and correlated with crystallographic texture determined by electron backscattered diffraction (EBSD). Mechanical properties after each extrusion were determined by tensile and compression tests. The microstructure and texture parameters after each extrusion step are discussed, and correlated with the mechanical properties. Successful tailoring of the properties of this alloy would be more beneficial when considering a rather high cost of yttrium in the ZW alloys. Presence of various phases in the ZA63 alloy is discussed in consideration of the phase equilibria of the Al–Mg–Zn system. The effects of the individual phases in the microstructure, especially grain boundary pinning and grain size, are correlated with the thermomechanical processing used for this material. Furthermore, thermal analysis is performed to examine the stability of the phases, particularly the *i*-phase.

2. Materials and methods

The composition of the ZA63 used in this study is shown in Table 1. The material was melted in an inert atmosphere and then chill-cast in a steel mold. The mold was made of SS400 steel (JIS, equivalent of ASTM A36) with mold cavity of 100 mm diameter and 200 mm height, and outer dimensions of length and breadth 210 cm each and height 250 mm. The melt was poured at 1023 K. The as-cast material was processed by two steps of the direct extrusion. Extrusion ratio of the first step was 6.25:1 and extrusion speed 0.5 mm/s. An initial diameter of 100 mm was reduced to 40 mm at temperature of 563 K. The second step of the extrusion was performed with an extrusion ratio of 25:1 and extrusion speed

of 0.2 mm/s, reducing the rod from 40 mm to 8 mm in diameter, at temperature 483 K.

Samples for the SEM and SEM-EBSD were cut from the rod in a plane defined by axial and radial direction of the rod. Thereafter, the samples were mechanically ground using a SiC foil up to P1500 and then mechanically polished with a polycrystalline diamond suspensions with particle size of 3 μm and 1 μm . Afterwards, a mechanical-chemical polishing using Struers OP-S suspension was employed. A Zeiss Sigma field emission scanning electron microscope (SEM) was used for microstructure observations and EBSD measurements. A backscatter detector was used to obtain distinctive phase contrast. For the microstructure studies on transmission electron microscope (TEM), a JEOL JEM-200FX-II microscope operating at 200 kV was used for bright field (BF) contrast images and electron diffraction patterns. A FEI Tecnai G2 F30 microscope operating at 300 kV was used for scanning transmission electron microscopy (STEM) combined with high angle annular dark field imaging (HAADF) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). HAADF imaging was performed at minimum camera length of 80 mm to obtain elemental contrast. Images at higher camera length (300 mm or more) were recorded to allow observation of such features as grain boundaries along with elemental contrast, referred to as ADF (annular dark field) images here [33].

Image analysis was performed in ImageJ program in order to quantitatively characterize area of phases and other important parameters [34,35]. SEM images with a brightness/contrast setting beneficial to the subsequent image analysis were used. Magnification of 200 \times was chosen in order to obtain reasonably large statistics of the large phase distribution. To obtain the distribution of small particles in the second case the magnification was chosen with respect to the microstructure. The lower particle area limit for the 200 \times magnification was set to the 0.1 μm^2 . The distribution of small particles was obtained by characterizing a cropped area of the image which did not contain any larger particles. The threshold for the brightness and contrast was set differently for each image in accordance with the differences between the images. Afterwards, the areas fulfilling the threshold conditions were converted to binary B/W image. Watershed segmentation was used to automatically separate or cut apart particles that were touching.

Mechanical properties of the extruded rods were evaluated by conducting tensile and compression tests on an Instron machine at an initial strain rate of 10⁻³/s. Specimens were machined from the extruded rods with tensile/compression axis along the extrusion direction. Dimensions of the tensile specimens were 3 mm in diameter and 15 mm gauge length. The compression specimens were 8 mm in height and 4 mm in diameter. Three specimens were tested for each tensile test, while one sample was tested for each compression test.

Differential scanning calorimetry was performed on PerkinElmer make Diamond model instrument. The as-cast and extruded alloys were scanned from 373 K to 693 K at rate 20 K/min in alumina pans under flowing nitrogen gas, held for 60 s, and then cooled back to the initial temperature at the same rate. Two heating and cooling cycles were performed for each sample.

3. Results

The microstructure after the processing is a result of dynamic recrystallization during extrusion. Hard phases in form of precipitates or dispersion play an important role in the dynamic recrystallization by becoming concentration points for dislocations resulting in nucleation of new grains [36]. Presence of intermetallic phases can have major impact on the microstructure through dynamic recrystallization, which includes phase distribution after each process, grain structure and size, as well as texture. These

Table 1
Chemical composition of magnesium alloys in this study.

Alloy	Composition (wt.%)							Mg
	Zn	Al	Y	Si	Fe	Mn	Cu	
ZA63	6.1	3.1	–	0.002	0.002	0.003	< 0.001	balance

features after each extrusion (first and second) are described in the following. A whole subsection is devoted to describing texture and grain size, since these are the most important outcomes of the wrought processing such as extrusion, and most important for determining the mechanical properties of strength and ductility. The mechanical properties from tensile and compression tests are described in a separate subsection. In the final subsection, effect of thermal analysis on the stability of the *i*-phase is described.

3.1. Phase distribution and grain structures

Fig. 1 shows microstructure of the as-solidified alloy. The optical image in (a) shows grains of over 200 μm in size. An intermetallic phase is distributed at the grain boundaries. The distribution of this phase is not uniform; it is not observed on all the grain boundaries. The grain boundaries are curved with zig-zag like shape. Fig. 1(b) is a TEM BF image of the intermetallic phase which occurs as a string of grains. It is identified as the ϕ phase. The grain boundaries are identified to be curvy because of pinning by particles of *i*-phase. A moving grain boundary during solidification or after recrystallization can become curved when pinned by particles. Two examples are shown in Fig. 1(c and d). (c) Shows that the shape of the grain boundaries is defined by pinning by particles in dark contrast, which are identified to be *i*-phase. An icosahedral twofold symmetry diffraction pattern from one the particles is shown inset. (d) Shows *i*-phase on a grain boundary triple junction. A diffraction pattern from the *i*-phase is inset. It is a pseudo-twofold diffraction pattern of type $\langle\tau10\rangle$ which occurs at 90° to a fivefold symmetry axis (which are of type $\langle1\tau0\rangle$) [37]. It is noticed that the *c*-axis of the α -Mg matrix (of the lower grain in the image) is along the fivefold reciprocal vector, as marked in the diffraction pattern. At the same time, the matrix grain was found to be close ($\sim 6^\circ$) to a $(11\bar{2}0)$ zone axis. From this crystallographic relationship, it can be concluded

that the *i*-phase here makes an orientation relationship (OR) OR3 described in Ref. [38]. The OR observed in Fig. 1(c), from the two diffraction patterns from the two phases, also confirms this OR.

The intermetallic phase (mostly ϕ) was distributed along the extrusion direction after the first extrusion, Fig. 2(a). In between strings of these particles, grain boundaries decorated with small particles can be observed, Fig. 2(b and c). Crystallographic contrast for the ZA63 alloy was achieved by the employment of backscatter detector in SEM. These small particles are strongly connected with grain boundaries with faceted interfaces (Fig. 2(d)). A fivefold diffraction pattern from one such particle is inset in Fig. 2(e) to show that these are *i*-phase. When the local density of these particles is low, it is common for the particles to occupy only grain boundary sites. The particles which are pinning the grain boundaries have distinctive sickle-like shape, Fig. 2(c and d), sectioned from cap-like shape.

The data presented in Table 2 show the quantitative characterization of the ZA63 alloy. To cover the whole range of particle sizes, counting was performed at three magnifications which measure particles in 3 ranges of particle size, with areas of over $0.5 \mu\text{m}^2$, from 0.05 to $0.5 \mu\text{m}^2$, and those in nanometer range. Equivalent size was obtained by calculating diameter from the average particle area.

The ternary phase was present in the alloy with similar morphology after the first extrusion. Diffraction patterns confirmed it to be ϕ phase. The composition measured from several points by EDS, was $43.6 \pm 1.4 \text{ Mg} - 42.7 \pm 0.7 \text{ Zn} - 13.7 \pm 1.0 \text{ Al}$ (in at%). The average composition of the *i*-phase pinning the grain boundaries such as marked by arrows in Fig. 2(d) was measured to be $76.9 \pm 2.0 \text{ Mg} - 16.1 \pm 0.7 \text{ Zn} - 7.0 \pm 1.7 \text{ Al}$. In the spectroscopy of these small particles, contributions from the matrix are expected to be larger. The compositions show Zn/Al ratio to be 2.7 ± 0.7 at%, in a fairly wide range close to the reported composition of the stable *i*-phase $\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{41}\text{Al}_{15}$ [26–29].

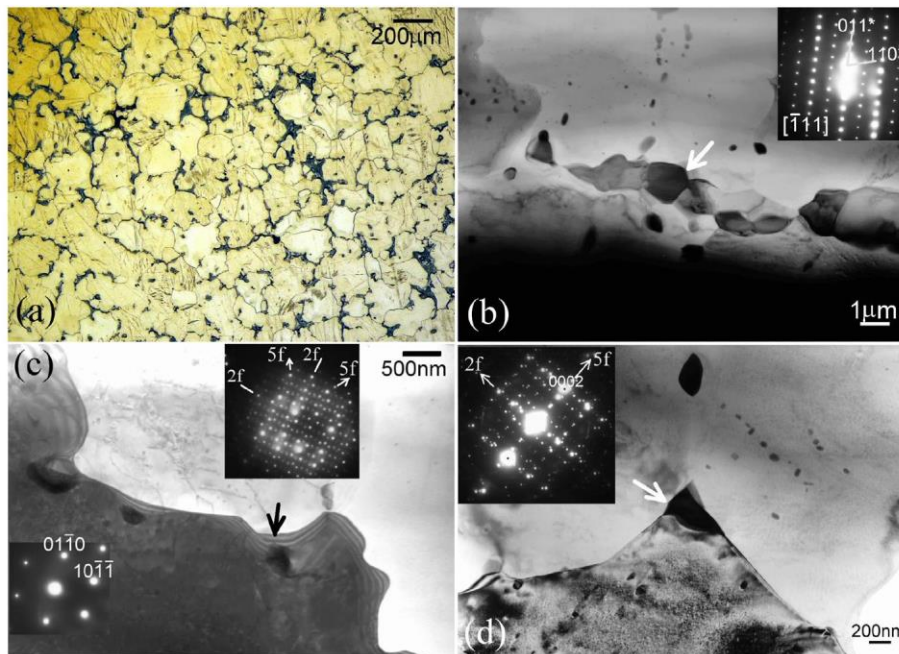


Fig. 1. Microstructure before extrusion. (a) An optical image showing the solidification grain structure and distribution of intermetallic phases (dark). (b) A TEM BF image showing an intermetallic phase. Diffraction from the intermetallic phase grain marked by an arrow is shown in the inset, and identified to be ternary ϕ phase (zone axis $[\bar{1}11]$). (c) A TEM BF image showing a wavy grain boundary featuring dark particles. Diffraction pattern from one particle marked by an arrow is shown inset (top) and is identified to be an icosahedral twofold zone axis pattern. A diffraction pattern from the bottom grain (in dark contrast) is inset on bottom left and identified to be $(11\bar{2}3)$ zone axis of α -Mg. (d) An *i*-phase particle on a grain boundary triple junction (marked by an arrow) and its diffraction pattern (inset top left) in a pseudo-twofold zone axis orientation. Diffraction spots (002) from the bottom grain are also present.

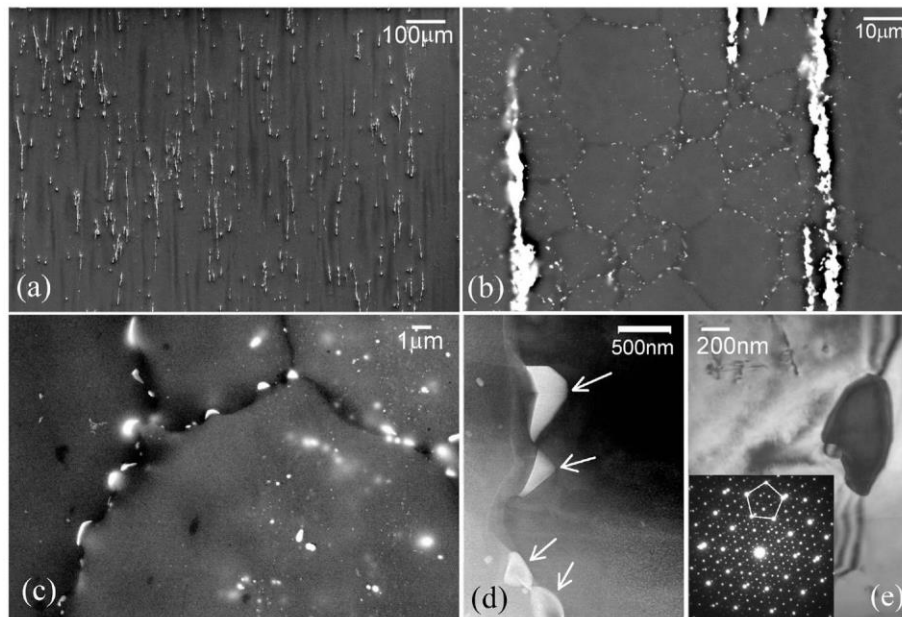


Fig. 2. Microstructure after first extrusion. (a) Backscatter SEM image of the phase distribution along the extrusion direction (vertical) showing large particle bands. (b) Another backscatter image in which intermetallic phase particles are observed to decorate the grain boundaries, shown in greater detail in (c). These particles appear to pin the grain boundaries, observed clearly (arrows) in STEM-ADF image in (d), and confirmed to be quasicrystalline *i*-phase by electron diffraction (e). A fivefold symmetry electron diffraction pattern from a particle on a grain boundary in (e) is inset.

Table 2
Image analysis results for particle size.

ZA63 Alloy	Particle			% of total area
	Count	Av. area	Eq. size	
1st extrusion				
200× (> 0.5 μm ²)	644	5.92 μm ²	—	1.77
2000× (0.05–0.5 μm ²)	128	0.17 μm ²	465 nm	1.03
HAADF (> 10 nm ²)	69	(2087 nm ²)	(52 nm)	(3.89)
2nd extrusion				
200× (> 0.5 μm ²)	2422	2.94 μm ²	—	3.29
2000× (0.05–0.5 μm ²)	222	0.14 μm ²	422 nm	1.41
HAADF (> 10 nm ²)	35	(3460 nm ²)	(66 nm)	(8.44)

After the second extrusion, dispersion of the intermetallic phase (the ϕ phase) was very straight along the extrusion direction, as shown in Fig. 3(a). In between, a distribution of very fine size particles occurred (Fig. 3(b)). TEM STEM-ADF image in Fig. 3(c) shows distribution of the particles in detail. At left bottom is linearly distributed ϕ phase, whose composition was found to be 51.6 ± 4.9 Mg– 36.1 ± 3.8 Zn– 12.3 ± 1.1 Al. EDS analysis of several small particles distributed in the matrix gave a composition of 86.1 ± 1.9 Mg– 8.4 ± 1.1 Zn– 5.5 ± 0.8 Al. Large value of magnesium content is assumed to be due to contribution from the matrix, since the particles are very small. The Zn/Al ratio in these particles is 1.55 ± 0.06 . This could be compared to that given by Bourgeois et. al [30] to be $Mg_{55 \pm 10}Zn_{26 \pm 5}Al_{19 \pm 4}$, the average Zn/Al ratio being 1.4. Diffraction patterns from these particles confirmed the *i*-phase structure, such as shown in Fig. 3(d). Fig. 4 shows that the grain size is very fine, and that the fine particles are distributed at the grain boundaries as well as in grain interiors. These images show that the grain shapes are strongly influenced by the strong pinning effect of these particles.

The phase composition after the second extrusion is identical to the phase composition after the first extrusion and it is therefore

important to discuss only the grain size and phase distribution. Fig. 3(c) is a typical image showing a region with a fine quasicrystalline particle dispersion. It can be deduced that the grain size in these particle-rich regions is very fine, ranging from 0.5 to 1.5 μm. This suggests that *i*-phase in ZA63 alloy is very effective in grain refinement.

What seems to be a limiting factor is the inhomogeneity in the particle distribution after the second extrusion. It is apparent from Fig. 5, that in the microstructure exist two distinctive regions: (i) fine grained regions with the grain size in the range from 0.5 to 1.5 μm, where large number of particles are present, (ii) almost particle-free zones with grain size in the range from 2 to 5 μm. The (i) and (ii) regions are according to the large particle bands, visible clearly parallel to the extrusion direction. These bands are potential weak links in the alloy otherwise strengthened by refining of the microstructure.

3.2. Grain sizes and crystallographic orientation texture

3.2.1. 1st extrusion

It can be seen from the IPF map in Fig. 6(a) that the grains are equiaxed. Grain size of 30.8 ± 11.0 μm, after factoring for stereological effect (average diameters multiplied by 1.74 [39]), also implies the limitation of this small extrusion ratio for this material. Relatively constant fraction of all high angle grain boundaries can be observed (Fig. 7). It is apparent that *i*-phase is effectively pinning the grain boundaries and thus refining the microstructure. As can be seen from the IPF maps, the grain size is rather large, due to a low extrusion ratio (6.25:1) in the first extrusion step, as also the higher extrusion temperature. From the grain size plots (Fig. 7(a)) it can be seen that the grain size is almost symmetrically distributed when we consider the area fraction of the grains. The misorientation plot (Fig. 7(c)) shows a distinctive peak near 30°, which is common for extruded magnesium alloys (e.g. Refs. [40–42]). A random misorientation was also plotted in the graph to make

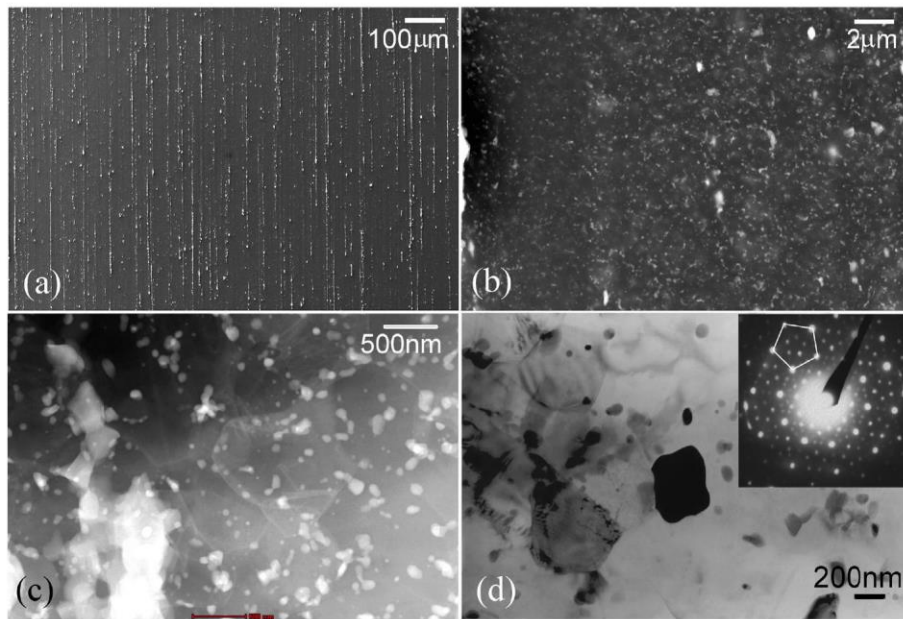


Fig. 3. Microstructure after second extrusion. (a) Backscatter SEM image showing distribution of intermetallic phases along the extrusion direction (vertical) and (b) the distribution of the finer phase, shown in greater detail in TEM images of (c) and (d). (c) A STEM-ADF image showing fine dispersion of the intermetallic phase; the coarser phase is also observed at left bottom. The finer phase is confirmed to be *i*-phase. (d) A TEM BF image showing the finer phase. A fivefold diffraction pattern from one particle in the center is inset.

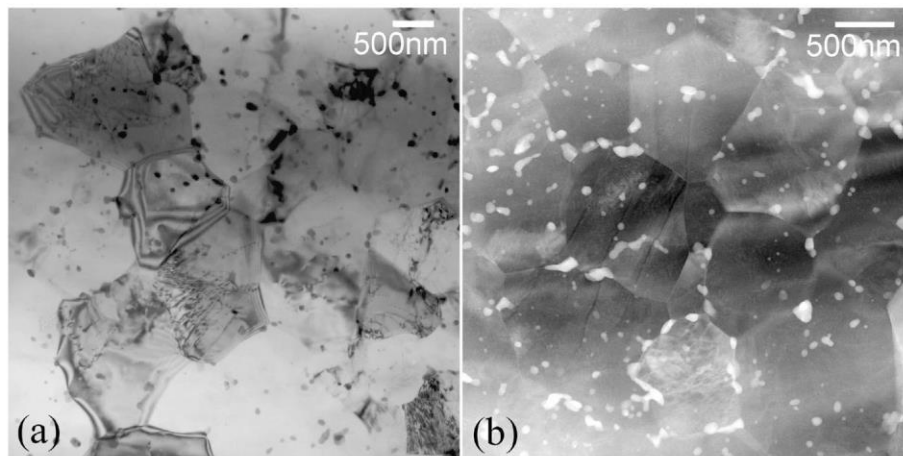


Fig. 4. Grain structure after second extrusion observed in (a) TEM BF contrast and (b) STEM-ADF. The grain shapes are strongly influenced by pinning of grain boundaries by *i*-phase particles.

comparison between the alloys.

The (0001) microtexture plot suggests that the extrusion texture in the specimen is not distinctive. The texture is overall weak and the presence of the (0001) poles outside normal extrusion fiber positions suggests activation of other than basal slip systems. Similar to the grain size, the weak microtexture is also a manifestation of a low extrusion ratio for achieving a fiber texture. The anisotropy of the material will be low in respect to the low intensity of the texture.

3.2.2. 2nd extrusion

The grain size varies widely in the specimen after the second extrusion step with the extrusion ratio of 25:1 (Fig. 7(b)). Overall grain size equals $1.97 \pm 1.04 \mu\text{m}$; however the plot of grain size and the map itself (Fig. 6(b)) suggest that there are bands of large grains

which are localized. In accordance with the SEM and TEM images, the bands of larger grains are caused by insufficient *i*-phase particle count within these bands.

It is apparent that the larger grains are present in the microstructure, namely those grains that have the diameter in the range from 3 to 8 μm . It is also concluded from the IPF maps and the grain size distribution that the grains within aforementioned bands without any *i*-phase particles have similar grain size. Although, this phenomenon is undesirable and should be prevented by imposing a slip deformation to the processing route, it is clear from this data that *i*-phase particles provide substantial grain refinement. Exactly the same thermomechanical treatment is imposed on the material (with different *i*-phase particle density) which enables quantification of the effect of the *i*-phase particle dispersion. The grain size of 4–8 μm which characterizes the regions almost without *i*-phase

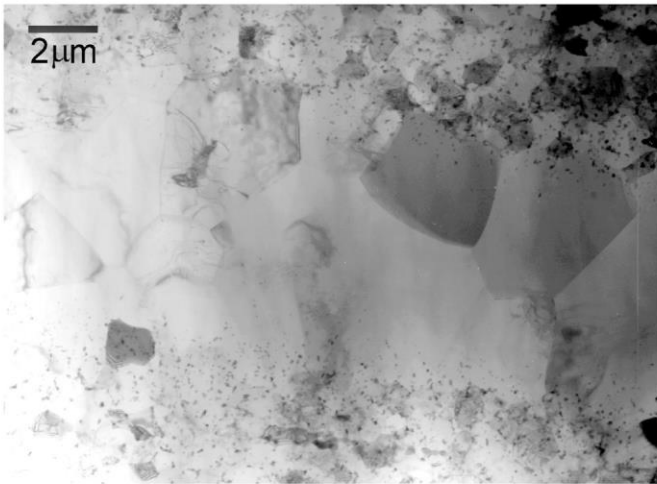


Fig. 5. Microstructure after second extrusion: A bright field image of a band with low particle density (horizontal middle) and high particle density (top and bottom). The grain size in the middle band is much larger compared to top and bottom. The extrusion direction is approximately horizontal.

particle dispersion is reduced to approximately $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$ within areas with the *i*-phase dispersion. The range of $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ is in between the previous in terms of *i*-phase density. The misorientation peak at 30° (Fig. 7(c)) is further promoted via higher extrusion ratio (25:1).

The texture is still weak ($\text{max} = 3.328$) after the second extrusion, Fig. 6(b). However, there is an apparent tendency to form a weak fiber. It can be seen that the texture is symmetrical alongside the A1 (transversal) direction which was not the case for the first extrusion. Yet another increase of the extrusion ratio would most likely further promote this extrusion fiber texture. Localized red areas within the texture plot are connected with the presence of the larger grains within the bands as well as with the texture itself. There is apparent band structure (red and green + blue bands) in the IPF maps, which is commonly observed in the extruded Mg-alloy rods.

3.3. Mechanical properties

It is clear from the previous subsections that dispersion of the *i*-phase results in very weak texture in both conditions of the extrusions. High ductility in terms of total elongation to failure are expected from this. The second extrusion results in very fine grain size limited only by uniformity of distribution of the fine particles

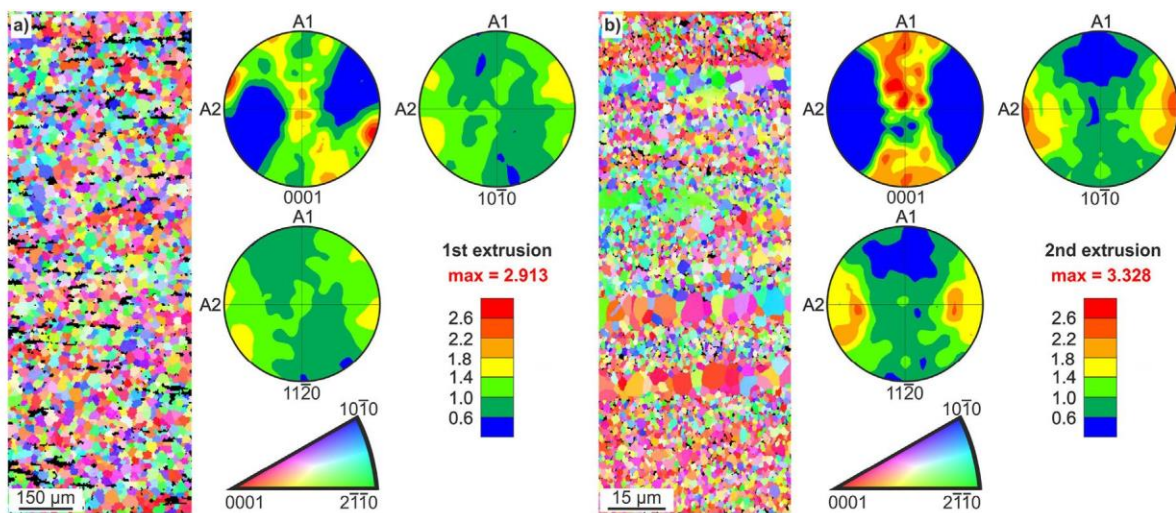


Fig. 6. IPF map (left) and pole figures along 0001 , $10\bar{1}0$ and $11\bar{2}0$ of ZA63 alloy after (a) first extrusion and (b) second extrusion. The extrusion direction is horizontal in each map. Two IPF maps of the size shown here were used to calculate the pole figures in each case.

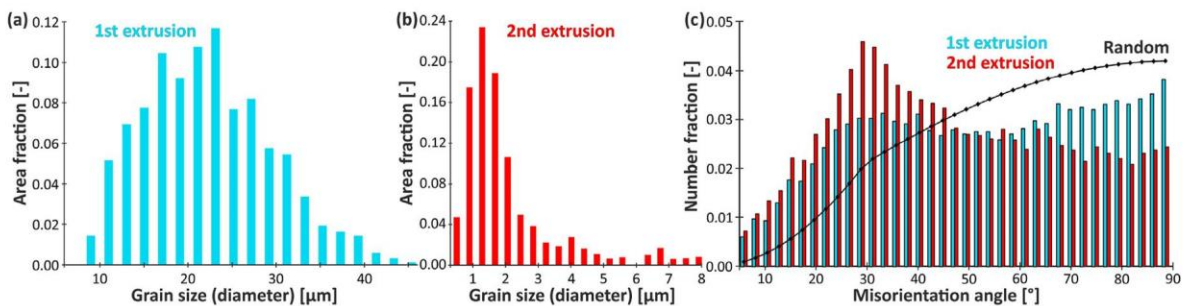


Fig. 7. Area fraction of grains according to size for first extrusion (a) and second extrusion (b), and number fractions of misorientation angles for first extrusion and second extrusion (c).

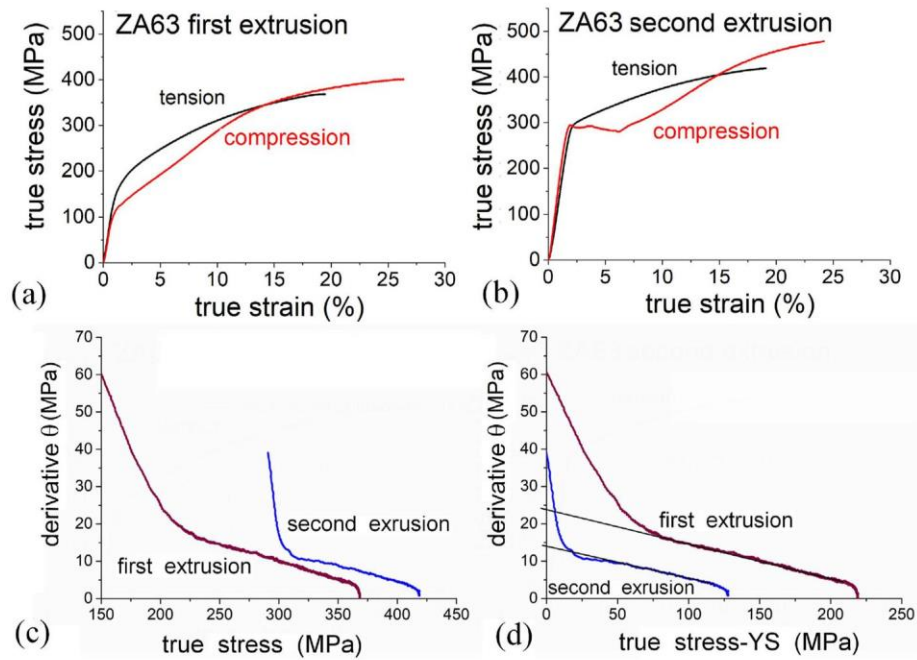


Fig. 8. True stress-true strain plots showing tensile and compression deformation behavior of (a) first extrusion and (b) second extrusion. Derivatives of stress vs. strain curves in the plastic region plotted against (c) true stress and (d) normalized true stress (subtracted by yield stress YS).

of *i*-phase. A weak texture and ultra-fine grain size is expected to result in high strengths in tension as well as compression along the extrusion axis.

The difference in tensile and compression deformation behavior are best observed in true stress-true strain plots, and thus they are plotted in Fig. 8. The mechanical properties are listed in Table 3 from engineering stress-strain plots for easy comparison with the published data. After first extrusion, the alloy shows a yield asymmetry, the ratio YAS (ratio of YS in compression to YS in tension, YS = yield stress), of about 0.7. However, strain hardening is observed after yielding in both tension and compression. The alloy shows large elongations in both tension and compression after each of the extrusions. After the second extrusion an isotropy of deformation is observed, i.e., equal YS in both tension and compression. The YAS is 1.04. However, a plateau is observed after yielding in compression, a characteristic of very fine grained magnesium alloys due to competing twinning and dislocation slip [43]. This plateau is about 6.2% strain in length. There is a hump within the plateau, at about 3.7% strain. This indicates that after the initial activation of the twins, another set of twins is activated after a certain amount of small strain hardening.

3.4. Stability of *i*-phase

To explore the stability of the phases, the alloy in each condition was thermally cycled in DSC. Each sample was heated and cooled

two times between temperatures 373 K and 693 K at 20 K/min. The presence of phases was checked again by TEM (limited to confirming the presence of *i*-phase; no detailed phase transformation study was performed). The heating and cooling plots for the first cycle are shown in Fig. 9. The heating plots of all the three samples of as-cast and extruded alloys show a prominent exothermic peak in the range of 366 (639 K) and 371.5 °C (644.5 K) (onsets ranging from 355 to 361 °C (628–634 K)). Correspondingly, a major exothermic peak is observed in the cooling plots, on setting in the range of 345 and 342 °C (618 and 615 K). The heating as well as cooling plots of the second extrusion sample show a series of multiple peaks. These are assumed to be due to multiple sizes of very small *i*-phase particles and several nucleation sites such as grain boundaries.

TEM of samples after the DSC run confirmed that the ternary phases were the *i*-phase. In fact, eutectic and lamellar phases were also found to be of *i*-phase, besides the grain boundary and small particles. In the as-cast sample, eutectic microstructure at several locations were observed. They were all identified to be *i*-phase (Fig. 10(a) as an example). An average composition can be given as $Mg_{40.9 \pm 0.7}Zn_{50.0 \pm 0.2}Al_{9.0 \pm 0.6}$. In case of the first extrusion alloy, particles on the grain boundaries still existed with the same morphology and confirmed to be *i*-phase, as shown in Fig. 10(b). Fig. 10(c) shows a lamellar phase along a grain boundary after DSC run of the second extrusion. Its structure was confirmed to be icosahedral by electron diffraction (a diffraction pattern inset) and

Table 3
Mechanical properties of the extruded alloys from engineering stress-strain data.

Extrusion Condition (temp. K)	Av. grain size (μm)	Tensile test			Compression		Yield Assy. Ratio
		YS (MPa)	UTS (MPa)	El. (%)	YS (MPa)	El. (%)	
1st (563)	30.8±11.0	149.0±0.3	305.3±0.1	20.2±2.0	108	23.7	0.72
2nd (483)	1.97±1.04	287.0±4.1	346.7±1.6	21.9±0.3	299	21.4	1.04

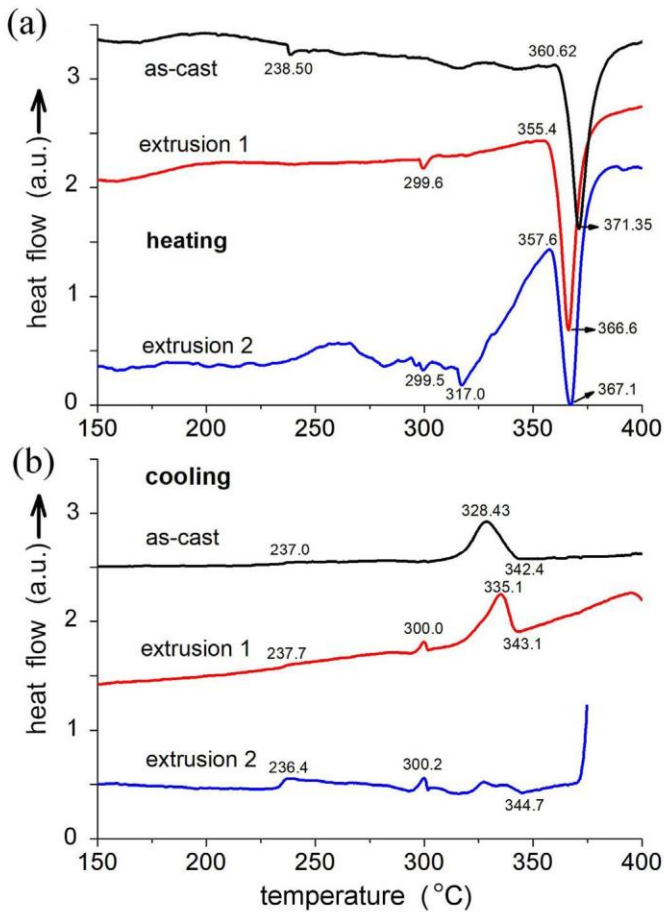


Fig. 9. Heating (a) and cooling (b) plots of differential scanning calorimetry (DSC) of as-cast, first extrusion and second extrusion.

average composition determined to be $Mg_{48.4\pm 1.9}Zn_{42.3\pm 1.6}Al_{9.6\pm 0.7}$. In a sign of grain growth, grain boundaries were generally not visible in this sample. Small particles could still be observed, as in Fig. 10(d). Average composition from the two larger particles was obtained to be $Mg_{77.2\pm 0.5}Zn_{15.3\pm 0.2}Al_{7.6\pm 0.5}$. Though contribution from the matrix cannot be eliminated in the composition of the small particles, it can be noticed that Zn/Al ratio is about 2.

4. Discussion

4.1. Phase equilibrium

The Bergman $T-Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$ phase in $Mg-Zn-Al$ system makes a wide phase field elongated along 40 at% Mg composition line [29]. The ϕ phase runs along a parallel composition line of 50 at % Mg with fixed Mg content and Zn/Al ratio varying in a narrow range of $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$. α -Mg does not make any equilibrium with the T-phase because of the intervening ϕ , but makes other two or three phase equilibrium depending upon the ratio of Al/Zn concentrations, namely, $\alpha + \phi + \gamma$, $\alpha + \phi$, $\alpha + i + \phi$, $\alpha + MgZn + i$ and $\alpha + MgZn$, where γ is $Mg_{17}Al_{12}$ [29]. The Bergman phase thus cannot occur in Mg-rich alloys. The i -phase $Mg_{44}Zn_{41}Al_{15}$ [28] makes three-phase possible equilibrium $\alpha + i + \phi$ and $\alpha + MgZn + i$.

The i -phase composition in ZA84 alloy is reported to be $Mg_{55\pm 10}Zn_{26\pm 5}Al_{19\pm 4}$ [30], close to the composition of the ϕ phase, and transforms to the ϕ phase after a very long term annealing because the alloy composition falls in the $\alpha + \phi$ phase field. Since the composition of these compounds are close, it is possible that instead of the i -phase being a metastable phase based on another compound, a metastability in the alloy composition during solidification leads to formation of the stable i -phase.

The cap-shaped morphology of the i -phase particles on grain boundaries of ZA63 alloy suggests nucleation and growth at these boundaries. It can thus be said with certainty that the cause of growth is diffusion along the grain boundaries. The source of solute is likely to be solute segregation at the grain boundaries/

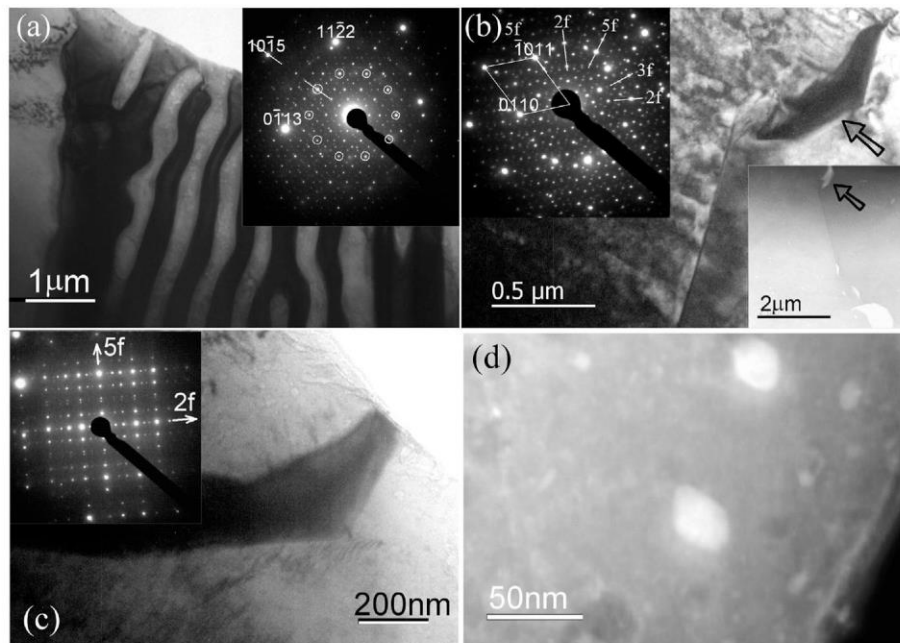


Fig. 10. TEM BF and STEM DF micrographs of (a) as-cast, (b) first extrusion and (c,d) second extrusion after two DSC heating and cooling cycles. (a) A dendritic morphology phase showing the structure of i -phase in the diffraction pattern along a fivefold axis, inset. (b) A particle on a grain boundary (shown in STEM DF image, inset bottom; the particle is pointed out by an arrow) confirmed to i -phase by diffraction along a twofold axis (inset top-left). The diffraction patterns also show spots from the matrix. (c) A lamellae of i -phase (a pseudo-twofold diffraction pattern inset) and (d) small particles observed in STEM DF condition in second extrusion alloy after DSC runs.

interdendritically formed during solidification. No solute segregation at grain boundaries was observed in the final form of the alloy. It can be assumed that after the dendritic solidification resulting in φ phase in the interdendritic spaces, the equilibrium shifted at the grain boundaries to form i -phase. It is noted that all phase compositions in the present study have aluminum content of 9–14 at%, in the region of the phase diagram where all the three ternary phases can exist.

In the original report on stable i -phase in this system [25], i -phase formed by mechanical alloying at compositions along a composition line $Mg_{37.5}(Al_{1-x}Zn_x)_{62.5}$ (i.e., in the T-phase region) are metastable and decompose into T phase with an exothermic peak at about 500 K in DSC. On the other hand, the stable i -phase with a composition $Mg_{47.5}Zn_{37.5}Al_{15}$ show sharpening of X-ray diffraction peaks upon heating in the DSC until an endothermic peak at about 700 K related to transformation into an i -phase related crystalline phase (approximant) τ_2 with likely partial melting.

Our DSC runs (Fig. 9) do not show any exothermic peaks indicating any transformation on heating. Microstructures after the (two) DSC runs do not show any sign that any large scale melting occurred. Many eutectic reactions are concentrated near the stability region of i -phase in the temperature range of 344–380 °C in the ternary phase diagram [29]. A possible endothermic reaction is $(Mg) + \varphi \rightleftharpoons \gamma + L$ at 368 °C (641 K), L being the liquid phase. There are also reactions involving two or more ternary phases such as eutectics $L + T \rightleftharpoons i + \varphi$ and $L + T \rightleftharpoons Mg_2Zn_3 + i$, both at 362 °C (635 K). A possible exothermic reaction is $L + \varphi \rightleftharpoons (Mg) + i$ at 345 °C (618 K). The small peaks such as at 300 °C (573 K) are related to binary phase precipitates, which have not been given attention in this study. Corresponding exothermic peaks on cooling suggest a reverse transformation. However, transformations have not been studied here and will be reported after a detailed study. All ternary phases have been confirmed to be the i -phase after cooling. The DSC peak temperatures can vary due to heterogeneous transformations depending on presence of grain boundaries, other interfaces and defects. These defect structures and their densities differ considerably between the three processed states of the present alloy.

The microstructure of the alloy after the second extrusion is very fine and complex with presence of a large area of grain boundaries due to a very fine grain size, a high density of fine i -phase particles which are on grain boundaries as well as grain interiors. Fine particles on grain boundaries and other defects can transform more easily heterogeneously, which can cause the instability observed in the heating plots of DSC (Fig. 9). Heat release beyond about 317 °C (590 K) of heating can be caused by grain growth that is expected to occur in very fine grained alloys on heating. The exothermic transformation on cooling seems to occur in stages, which is likely due to several types of nucleation sites such as grain boundaries and grain interiors.

4.2. Texture formation

The RE-free ZA63 alloy after the first extrusion shows a weak texture that has strong symmetrical poles tilted away from extrusion fiber. The dynamically recrystallized grains belonging to these poles originate probably in the low extrusion ratio and can be related to the activation of non-basal slip system or twinning. The strength of this pole, together with the fact that the position of the grains belonging to these poles is not related to the location of large particle clusters suggests activation of a non-basal deformation mechanism. Some studies suggest that orientation of the newly formed grains during DRX can be partly inherited from its parent grain [44]. This is not a probable cause for the existence of these

poles since the EBSD data were taken from two different locations of the sample, where both EBSD maps contained areas equivalent of ≈ 15 grains in the chill-cast ingot. Both EBSD maps had similar pole locations and the orientation spread of the grains belonging to those texture poles.

After the second extrusion, the material achieves broad fiber texture with a spread from the exact transverse direction fiber as seen for other alloys [45] and even for pure magnesium produced with extreme extrusion ratio [46]. The most important feature of the microstructure is the presence of large grain bands that have minimal density of i -phase particles. These regions are matching the texture of the remaining material. There is no observable change of the texture as in the case of fully DRX regions and unDRX regions in the work [47]. This, together with the observable regions of low i -phase particle density after the first regions, suggests that these large grain bands were created by grain growth due to limited local grain boundary pinning. This could be suppressed by selecting higher extrusion ratio for the first step of the extrusion process or by finding ideal parameters to perform a single extrusion. Another possibility would be introducing a shear deformation, where the texture-related anisotropy due to activation of different slip systems could be beneficial as well as the resulting finer distribution of particles [48]. Nevertheless, such approach is not suitable for large scale production.

4.3. Deformation behavior

Fig. 8 shows that the true stress-strain plots in tension and compression are close to each other, even though a yield asymmetry occurs after the first extrusion and a plateau occurs in compression in case of the second extrusion. It is also noticed that total strain in compression is more than in tension. Total elongations to fracture in compression can often be lower because of a rapid work hardening due to intense twinning after yielding. The work hardening rates θ plotted in Fig. 8(c and d) show a rapid fall initially with stress, attributed to elastic to plastic transition followed by a linear region, referred to as stages III and IV of work hardening [49]. It is observed in Fig. 8(d) that slopes of stage IV work hardening, indicated by black lines, are nearly equal for the first and second extrusions, leading to inference that the deformation mechanism is similar because of the similar textures. The difference in maximum work hardening rates, indicated by extrapolation of slopes to the y-axis as shown (about 24 MPa for the first extrusion and 14 MPa for the second extrusion), is due to the difference in the grain size [50]. Lower total work hardening is obtained after second extrusion, where the grain size is ultra-fine for most of the volume. The YAS of ~ 1.0 is obtained in this alloy when the average grain size is about 2 μm is similar to the case of ZW143 (61ZY) alloy [12,14]. In case of ZA84 extruded at 503 K with a ratio of 25:1, a similar YAS of ~ 1.0 was obtained with a similar average grain size of 2.3 μm [19].

4.4. Comparison with Mg–Zn–Y alloys containing i -phase

A similar double extrusion process was applied to a Mg–Zn–Y ZW82 (Mg-3at%Zn-0.5 at%Y) alloy containing i -phase [51]. It shows contrasting features to the present study. The first extrusion at 628 K with a ratio of 6.25:1 showed a steep decrease in the average grain size to $12.2 \pm 6.1 \mu m$ with a strong texture of max. intensity 10.7. Even after the first extrusion, i.e., with a low extrusion ratio, the grain misorientation angle plot had a distinctive peak near 30°. In the ZA63 alloy in this study, the final grain size is proportionately finer after the second extrusion, considering the initial grain size and the large extrusion ratio. In case of ZW82, however, the final average grain size of $5.2 \pm 2.1 \mu m$ was not so much finer than after

the first extrusion, especially considering the large extrusion ratio. This is attributed to the strong texture and finer distribution of *i*-phase after the first extrusion, which resists further deformation [51].

In case of the ZW82 alloy, the YS in tension and compression after the second extrusion were 259.4 ± 1.6 and 269 MPa, respectively, with large elongations to failure of 20–28%. Slopes of stage IV work hardening were different after the first and the second extrusion. The stage IV work hardening rate slope was much lower in case of the second extrusion, showing a sharp stage III to IV transition. This is attributed to introduction of lattice strain during the second extrusion. However, the total work hardening after the first and the second extrusion were almost the same, of about 120 MPa [51].

The double extrusion process proved uniquely effective for the ZW82 alloy. Full recrystallization eluded with single extrusion for this alloy, and consequently yield symmetry could not be achieved [14]. However, a full recrystallization of this alloy has been achieved by means of the present double extrusion process [51]. Yield symmetry was achieved even at a larger grain size of about 5 μm .

5. Conclusions

Microstructure of a ZA63 alloy after chill casting and microstructural evolution during a two step direct extrusion process in ZA63 alloy has been studied, and the effect on mechanical properties has been determined. This alloy is strengthened by ternary icosahedral quasicrystalline *i*-phase and categorized as “RE-free” alloy for being a *i*-phase containing alloy without any rare-earth element. The first extrusion was performed at an extrusion ratio of 6.25:1, and the second extrusion at 25:1; the first extrusion at higher temperature of 563 K than the second at 483 K. The main conclusions are as follows.

- As-cast solidification microstructure after chill casting contained (i) ternary orthorhombic ϕ phase occurring interdentritically and (ii) a quasicrystalline *i*-phase as particles at the grain boundaries with definite orientation relationship with the surrounding grains. Strong pinning behavior of the *i*-phase particles caused the grain boundaries to be highly curved.
- Full recrystallization occurred after the first extrusion with a mild texture (max 2.913) and a small average grain size of $30.8 \pm 11.0 \mu\text{m}$. The ϕ -phase was dispersed along the extrusion direction. *i*-phase particles decorated the grain boundaries, showing strong pinning effect.
- Full recrystallization was obtained again after the second extrusion with similarly mild texture (max 3.328) and an ultra-fine grain size of $1.97 \pm 1.04 \mu\text{m}$ with very fine distribution of *i*-phase particles inside grains and on grain boundaries.
- Due to inhomogeneity of the *i*-phase particles distribution at a fine scale, larger grains of size in the range of 4–8 μm occur in bands where *i*-phase particles are sparse.
- Yield symmetry in mechanical properties occurred after the second extrusion, with yield strength of 287.0 ± 4.1 MPa in tension and 299.0 MPa in compression, with elongations of about 21% both in tension and compression.
- Differential scanning calorimetry experiments show that the *i*-phase is the stable phase. Experimental evidence also suggests that the ϕ phase transformed to *i*-phase upon heating and cooling.

Overall, this work has shown the effectiveness of *i*-phase dispersion in a RE-free Mg alloy for grain boundary pinning, achieving very good mechanical properties and low yield asymmetry. Fully recrystallized microstructures were achieved after

each extrusion. Optimization of extrusion parameters could lower the amount of areas with low *i*-phase particle density and thus improve the mechanical properties even further.

Data availability

Raw data is available on request to the corresponding author.

CRedit authorship contribution statement

Karel Tesar: microstructural studies and analysis and the first draft. **Hidetoshi Somekawa:** experimental design, processing and testing. **Alok Singh:** microstructure and thermal analysis, manuscript writing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge a NIMS Japan, fellowship to KT for a summer internship. KT would also like to gratefully acknowledge financial support of the European Regional Development Fund (project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16–019/0000778).

References

- [1] M.M. Avedesian, H. Baker, *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys*, ASM Int. Mater. Park OH (1999).
- [2] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Biribilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, *Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion*, Prog. Mater. Sci. 89 (2017) 92–193.
- [3] R. Armstrong, I. Codd, M. Douthwaite, N.J. Petch, *The plastic deformation of polycrystalline aggregates*, Phil. Mag. 7 (1962) 45–58.
- [4] A.P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* 69 (1994) 351–355.
- [5] A.P. Tsai, Y. Murakami, A. Niikura, *The Zn-Mg-Y phase diagram involving quasicrystals*, Phil. Mag. 80 (2000) 1043–1054, <https://doi.org/10.1080/01418610008212098>.
- [6] N. Lebrun, A. Stamou, C. Baetzner, J. Robinson, *Magnesium-yttrium-zinc*, in: G. Petzow, E. Effenberg (Eds.), *Ternary Phase Diagrams*, VCH, 1988, pp. 702–710.
- [7] D.H. Bae, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, *Deformation behavior of Mg-Zn-Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles*, Acta Mater. 50 (2002) 2343–2356.
- [8] A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, *Quasicrystal strengthened Mg-Zn-Y alloys by extrusion*, Scripta Mater. 49 (2003) 417–422.
- [9] A. Singh, H. Somekawa, T. Mukai, *Compressive strength and yield asymmetry in extruded Mg-Zn-Ho alloys containing quasicrystal phase*, Scripta Mater. 56 (2007) 935–938, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.02.015>.
- [10] A. Muller, G. Garces, P. Perez, P. Adeva, *Grain refinement of Mg-Zn-Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase by severe hot rolling*, J. Alloys Compd. 443 (2007) L1–L5.
- [11] E. Mora, G. Garces, E. Onorbe, P. Perez, P. Adeva, *High-strength Mg-Zn-Y alloys produced by powder metallurgy*, Scripta Mater. 60 (2009) 776–779.
- [12] A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, T. Mukai, *Ultra-fine grain size and isotropic very high strength by direct extrusion of chill-cast Mg-Zn-Y alloys containing quasicrystal phase*, Scripta Mater. 64 (2011) 661–664, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.12.016>.
- [13] A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, T. Mukai, C.J. Parrish, D.S. Shih, *Development of very high strength and ductile dilute magnesium alloys by dispersion of quasicrystal phase*, Metall. Mater. Trans. 45A (2014) 3232–3240, <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2056-5>.
- [14] A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, T. Mukai, *Effect of microstructure on strength and ductility of high strength quasicrystal phase dispersed Mg-Zn-Y alloys*, Mater. Sci. Eng. A611 (2014) 242–251, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.05.091>.
- [15] T.Y. Kwak, W.J. Kim, *The effect of volume fraction and dispersion of icosahedral phase particles on the strength and work hardening of Mg-Zn-Y alloys*, Mater. Sci. Eng. 684 (2017) 284–291.
- [16] T.Y. Kwak, H.K. Lim, W.J. Kim, *Hot compression characteristics and processing*

- maps of a cast Mg–9.5Zn–2.0Y alloy with icosahedral quasicrystalline phase, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 645–653.
- [17] T.Y. Kwak, H.K. Lim, W.J. Kim, Effect of the volume fraction of the icosahedral phase on the microstructures, hot compressive behaviors and processing maps of Mg–Zn–Y alloys, *J. Alloys Compd.* 725 (2017) 711–723.
- [18] A. Singh, Tailoring microstructure of Mg–Zn–Y alloys with quasicrystal and related phases for high mechanical strength, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (16pp) (2014), 044803, <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/4/044803>.
- [19] H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, T. Mukai, Rare-earth free wrought-processed magnesium alloy with dispersion of quasicrystal phase, *Scripta Mater.* 61 (2009) 705–708, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.06.008>.
- [20] G. Bergman, J.L.T. Waugh, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 254.
- [21] P. Ramachandrarao, G.V.S. Sastry, A basis for the synthesis of quasicrystals, *Pramana - J. Phys.* 25 (1985) L225–L230.
- [22] T. Rajasekharan, D. Akhtar, R. Gopalan, K. Muraleedharan, The quasicrystalline phase in the Mg–Al–Zn system, *Nature* 322 (1986) 528–530.
- [23] W.A. Cassada, Y. Shen, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Mg³²(Zn,Al)⁴⁹-type icosahedral quasicrystals formed by solid-state reaction and rapid solidification, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7413–7416.
- [24] D.A. Petrov, Aluminium-magnesium-zinc, in: G. Petzow, G. Effenberg (Eds.), *Ternary Alloys*, vol. 7, VCH, Weinheim, 1993, pp. 57–71.
- [25] U. Mizutani, T. Takeuchi, T. Fukunaga, Formation of quasicrystals and approximant crystals in Mg–Al–Zn alloy system, *Mater. Trans., JIM* 34 (1993) 102–108.
- [26] T. Takeuchi, S. Murasaki, A. Matsumuro, U. Mizutani, *J. Non-Cryst. Solids* 156–158 (1993) 914–917.
- [27] T. Takeuchi, Y. Yamada, T. Fukunaga, U. Mizutani, Studies of Mg–Al–Pd icosahedral quasicrystals and approximant crystals synthesized by the mechanical alloying process, *Mater. Sci. Eng. A181/A182* (1994) 828–832.
- [28] T. Takeuchi, U. Mizutani, Electronic structure, electron transport properties, and relative stability of icosahedral quasicrystals and their 1/1 and 2/1 approximants in the Al–Mg–Zn alloy system, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 9300–9309.
- [29] D. Petrov, A. Watson, J. Grobner, P. Rogl, J.-C. Tedenac, M. Bulanova, V. Turkevich, Updated by H.L. Lukas, aluminium-magnesium-zinc, materials science international team MSIT, Landolt-Börnstein, numerical data and functional relationships in science and technology, in: G. Effenberg, S. Ilyneko (Eds.), *New Series Editor-In-Chief W. Martienssen*, Springer, Berlin, Germany, 2005, pp. 191–209.
- [30] L. Bourgeois, C.L. Mendis, B.C. Muddle, J.F. Nie, Characterization of quasicrystalline primary intermetallic particles in Mg-8 wt% Zn-4 wt% Al casting alloy, *Phil. Mag. Lett.* 81 (2001) 709–718.
- [31] M. Vogel, O. Kraft, G. Dehm, E. Arzt, Quasi-crystalline grain-boundary phase in the magnesium die-cast alloy ZA85, *Scripta Mater.* 45 (2001) 517–524.
- [32] A. Singh, J.M. Rosalie, H. Somekawa, T. Mukai, Crystallographic relationship of orthorhombic ϕ -AlMgZn phase to icosahedral quasicrystalline phase, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4676–4681, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.153>.
- [33] D.A. Basha, J.M. Rosalie, H. Somekawa, T. Miyawaki, A. Singh, K. Tsuchiya, Microstructure study of a severely plastically deformed Mg–Zn–Y alloy by application of low angle annular dark field diffraction contrast imaging, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17 (2016) 115–127, <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1140304>.
- [34] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, et al., Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 676–682, <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [35] C.T. Rueden, J. Schindelin, M.C. Hiner, et al., ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data, *BMC Bioinf.* 18 (26) (2017) 529, <https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z>.
- [36] H. Somekawa, A. Singh, T. Mukai, Microstructure evolution of Mg–Zn binary alloy during a direct extrusion process, *Scripta Mater.* 60 (2009) 411–414, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.11.017>.
- [37] A. Singh, S. Ranganathan, On the variety of diffraction patterns from a face-centered icosahedral quasicrystal, *Scripta Metall. Mater.* 25 (1991) 409–412.
- [38] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Twinning and the orientation relationships of icosahedral phase with the magnesium matrix, *Acta Mater.* 53 (2005) 4733–4742.
- [39] A.W. Thompson, Calculation of true volume grain diameter, *Metallography* 5 (1972) 366–369.
- [40] H. Somekawa, D.A. Basha, A. Singh, Change in dominant deformation mechanism of Mg alloy via grain boundary control, *Mater. Sci. Eng.* 746 (2019) 162–166, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.018>.
- [41] B. Li, M. Liao, Q. Ma, Z. McClelland, Structure of grain boundaries with 30° [0001] misorientation in dynamically recrystallized magnesium alloys, *Comput. Mater. Sci.* 101 (2015) 175–180, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.01.034>.
- [42] A.M. Jamili, A. Zarei-Hanzaki, H.R. Abedi, P. Minárik, The grain boundary character distribution in thermomechanically processed rare earth bearing magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* 798 (2019) 158–166.
- [43] M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer, D. Atwell, Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg–3Al–1Zn, *Acta Mater.* 52 (2004) 5093–5103, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.07.015>.
- [44] Y.-C. Shao, T. Tang, D.-Y. Li, G.-W. Zhou, S.-R. Zhang, Y.-H. Peng, Polycrystal modeling of hot extrusion texture of AZ80 magnesium alloy, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 26 (2016) 1063–1072, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64203-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64203-6).
- [45] M.G. Jiang, C. Xu, T. Nakata, H. Yan, R.S. Chen, S. Kamado, Rare earth texture and improved ductility in a Mg–Zn–Gd alloy after high-speed extrusion, *Mater. Sci. Eng.* 667 (2016) 233–239, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.093>.
- [46] A. Jäger, S. Habr, K. Tesar, Twinning-detwinning assisted reversible plasticity in thin magnesium wires prepared by one-step direct extrusion, *Mater. Des. & 110* (2016) 895–902.
- [47] S.W. Xu, K. Oh-ishi, H. Sunohara, S. Kamado, Extruded Mg–Zn–Ca–Mn alloys with low yield anisotropy, *Mater. Sci. Eng.* 558 (2012) 356–365, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.012>.
- [48] A. Jäger, V. Gärtnerova, K. Tesar, Microstructure and anisotropy of the mechanical properties in commercially pure titanium after equal channel angular pressing with back pressure at room temperature, *Mater. Sci. Eng.* 644 (2015) 114–120, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.038>.
- [49] F.R.N. Nabarro, Z.S. Basinski, D.B. Holt, The plasticity of pure single crystals, *Adv. Phys.* 13 (1964) 193–323.
- [50] J.A. del Valle, F. Carreno, O.A. Ruano, Influence of texture and grain size on work hardening and ductility in magnesium-based alloys processed by ECAP and rolling, *Acta Mater.* 54 (2006) 4247–4259, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.018>.
- [51] K. Tesar, H. Somekawa, A. Singh, Achieving yield symmetry in an extruded Mg–Zn–Y alloy by more effective dispersion of quasicrystalline ϕ -phase, (submitted).

Článek F

Achieving Yield Symmetry in an Extruded Mg-Zn-Y Alloy by More Effective Dispersion of Quasicrystalline *i*-Phase



KAREL TESAŘ, HIDETOSHI SOMEKAWA, and ALOK SINGH

A better dispersion of quasicrystalline icosahedral *i*-phase is achieved in a Mg-3 at. pct Zn-0.5 at. pct Y (ZW82) alloy by a process involving two direct extrusions here. It is confirmed by particle size and distribution analysis that the finer distribution of the particles results from breakage and refinement of the larger particles within the matrix. Better particle distribution resulted in full recrystallization, reported in this alloy composition for the first time. Consequently, a tension-compression yield symmetry was achieved even with a relatively large grain size of about 5 μm . A weaker basal texture (maximum intensity 5.283) played an important role in the strengthening. Yield strengths of about 259 MPa in tension and 269 MPa in compression, with large tensile elongation of 28 pct and compressive elongation of about 20 pct, were obtained. Thus, full recrystallization assisted by finer dispersion of icosahedral phase strengthens the alloy against twinning to remove yield asymmetry, even in a relatively larger grain size alloy.

<https://doi.org/10.1007/s11661-021-06209-5>

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2021

I. INTRODUCTION

MAGNESIUM alloys are the most promising for structural applications because of their lowest density and abundant availability as a resource.^[1,2] However, their potential is severely limited because of the low strength and poor ductility, plasticity and anisotropy of deformation in wrought products. Refining grain size and controlling texture by wrought processing can overcome some of these concerns. Dispersion of a suitable hard phase by wrought processing is effective in grain refinement and texture control (weakening of basal texture) and balancing strength and ductility. Quasicrystalline icosahedral (*i*-) phase occurring as a stable phase in Mg-Zn-RE alloys, where RE is a rare-earth element Y, Ho, Dy, Gd, Tb or Er, with an approximate stoichiometry of $\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{RE}^{[3]}$ has been extensively studied as dispersion phase in magnesium

alloys, being dispersed by rolling or extrusion (*e.g.*,^[4-13]) as well as hot compression,^[14,15] showing very fine grain size and weak texture resulting in high strength, good ductility and low yield anisotropy. It has been shown that in case of Mg-Zn-RE alloys containing *i*-phase, the texture can be weakened and the grain size reduced by extrusion at lower temperatures and/or with higher amount of *i*-phase in the alloy.^[6,9,11] During recrystallization α -Mg grains nucleate in various crystallographic orientations over *i*-phase particles.^[16] It has also been shown that *i*-phase particles in an alloy suppress twinning in α -Mg grains.^[17]

Possibly the most important issue in strengthening with an intermetallic phase such as the *i*-phase is the effectiveness of dispersing the phase in the alloy. The *i*-phase forms as a eutectic phase in interdendritic regions of α -Mg dendrites during solidification. Dispersion of the *i*-phase affects recrystallization (dynamically during rolling or extrusion) and therefore the grain size and texture, which determine the strength and ductility of the alloy. There have been several studies on the effect of composition (volume fraction of *i*-phase) and rolling/extrusion ratio and temperature on the mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys.^[9-13,15] Full recrystallization is reported in compositions of about 6 at. pct Zn and 1 at. pct Y (ZW143 or close). In the ZW alloys it appears difficult to disperse the *i*-phase uniformly in the alloy. It is limited by the power of the processing equipment.

KAREL TESAŘ is with the Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, 305-0047 Tsukuba, Japan and with the Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, Prague 120 00, Czech Republic and also with the Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague 182 21, Czech Republic. HIDETOSHI SOMEKAWA and ALOK SINGH are with the Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science. Contact e-mail: alok.singh@nims.go.jp

Manuscript submitted November 11, 2020; accepted February 15, 2020.

Article published online March 24, 2021

An extremely large load cannot be applied during extrusion due to the limitation of the machine. Moreover, if the load is very large, it cannot be applied uniformly on an alloy, resulting in inhomogeneous microstructure. Therefore, in this study a ZW82 alloy has been processed via a two-step (or double) extrusion process, similar to the process reported for a ZA63 alloy,^[18] to distribute *i*-phase uniformly in the alloy. The effectiveness of the process has been measured by *i*-phase particle size and distribution analysis. The effect of particle dispersion on grain size and crystallographic texture has been determined by electron backscatter diffraction (EBSD) after each extrusion, and the resulting mechanical properties have been evaluated by tensile and compression tests.

II. MATERIALS AND METHODS

The ZW82 alloy was produced by melting in an inert atmosphere and then chill-cast in a steel mold made of SS400 steel (JIS equivalent of ASTM A36) with a mold cavity of 100 mm diameter and 200 mm height and outer dimensions of length and breadth of 210 mm each and height 250 mm. The composition of the alloy was determined to be 7.8Zn, 0.002Al, 1.8Y, 0.003Si, 0.002Fe, 0.003Mn and < 0.001Cu (wt pct) by inductively coupled plasma spectroscopy. As-cast material was processed by two steps of direct extrusion (double extrusion). In the first step, the initial (casting) diameter of 100 mm was reduced to 40 mm (to fit the die of the second extrusion) by an extrusion ratio of 6.25:1 and extrusion speed of 0.5 mm/s at a temperature of 628 K. In the second step, the 40 mm diameter of the rod was reduced to 8 mm by an extrusion ratio of 25:1 and extrusion speed of 0.2 mm/s, at temperature 478 K. The second extrusion was similar to the single extrusion reported earlier.^[9–11] The temperature of the first extrusion was kept higher, aiming to break down the cast (dendritic) microstructure, while the temperature of the second extrusion was kept lower, aiming to obtain a finer grain size.

Samples for the SEM and SEM-EBSD were cut in longitudinal sections, *i.e.*, from the rod in a plane defined by the axial and radial direction. Standard polishing procedures were applied to make samples for optical and scanning electron microscopy (SEM). Zeiss Sigma and FEI Quanta 3D FEG field emission scanning electron microscopes were used for the SEM and EBSD measurements. For the microstructure studies, a JEOL JEM-200FX-II transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV was used.

Image analysis was performed in the ImageJ program to quantitatively characterize the area of phases and other important parameters.^[19,20] At first, a simple particle size analysis was performed using SEM images with appropriate brightness/contrast settings and various magnifications. Subsequently, an Olympus LEXT OLS5000 scanning laser confocal microscope was used to stitch together 25 fields of view of the objective Olympus MPLAPON100xLEXT creating an image with dimensions of 580 × 580 μm². The light microscopy color channel was chosen over the confocal laser

intensity image for a superior contrast between particles and the matrix. Local thresholding according to Sauvola was employed to obtain a binary mask of particles.^[21] Using the ImageJ process binary menu, the mask was manually adjusted to be as close as possible to the original image. For each extruded sample particles from three such images from different sites on the samples were analyzed, resulting in ~ 1 mm² of the total analyzed area for each sample. Apart from the standard Analyze Particles feature of ImageJ, a BioVoxel Toolbox was used to calculate the average and median nearest neighbor distance and to decide whether the particles were clustered.

Two main EBSD maps were used for the grain size, grain boundary, texture and Schmidt factor analysis in TSL OIM Analysis 8. The map dimensions were 350 × 700 μm² with a 500-nm step size for the first and 100 × 200 μm² with a 150-nm step size for the second extrusion. Various different maps from both samples were measured to confirm homogeneity and analyzed parameters. For grain size estimations, the average of diameters obtained from EBSD was multiplied by a factor of 1.74 to account for stereological effects.^[22]

Mechanical properties were evaluated by conducting tensile and compression tests on an Instron machine at an initial strain rate of 10⁻³/s. Specimens were machined from the extruded rods with the tensile/compression axis along the extrusion direction. Dimensions of the tensile specimens were 3 mm in diameter and had 15 mm gauge length. The compression specimens were 8 mm in height and 4 mm in diameter. Three specimens were tested for each tensile test and one for each compression test.

III. RESULTS

A. Particle Size and Dispersion

Typical images of particle distribution of the ZW82 alloy after the first and second extrusion are shown in Figure 1. It can be seen that after the first extrusion (Figure 1(a)), the particle bands are not yet fully aligned parallel to the extrusion direction. This is caused by the material flow during the processing and by the extrusion ratio of 6.25:1, which is small. It is apparent that in the case of the second extrusion (Figure 1(b)), the overall alignment of particle bands is well defined by the extrusion direction. Figure 1(c) shows the wide range of size of *i*-phase particles (bright contrast in SEM and dark in TEM). The TEM image (Figure 1(d)) shows a well-recrystallized microstructure with sharp and planar grain boundaries and a distribution of nano-sized *i*-phase particles along the extrusion axis.

Table I quantitatively shows important particle parameters extracted from the analysis of SEM images. Equivalent (Eq.) size refers to a diameter of a circular particle having the average particle area reported. It is apparent that second extrusion ratio further reduces the average particle area. The percentage of total area is almost constant if we consider the boundary effect of image analysis (interaction volume in SEM). Although the average particle area reduction is substantial, it

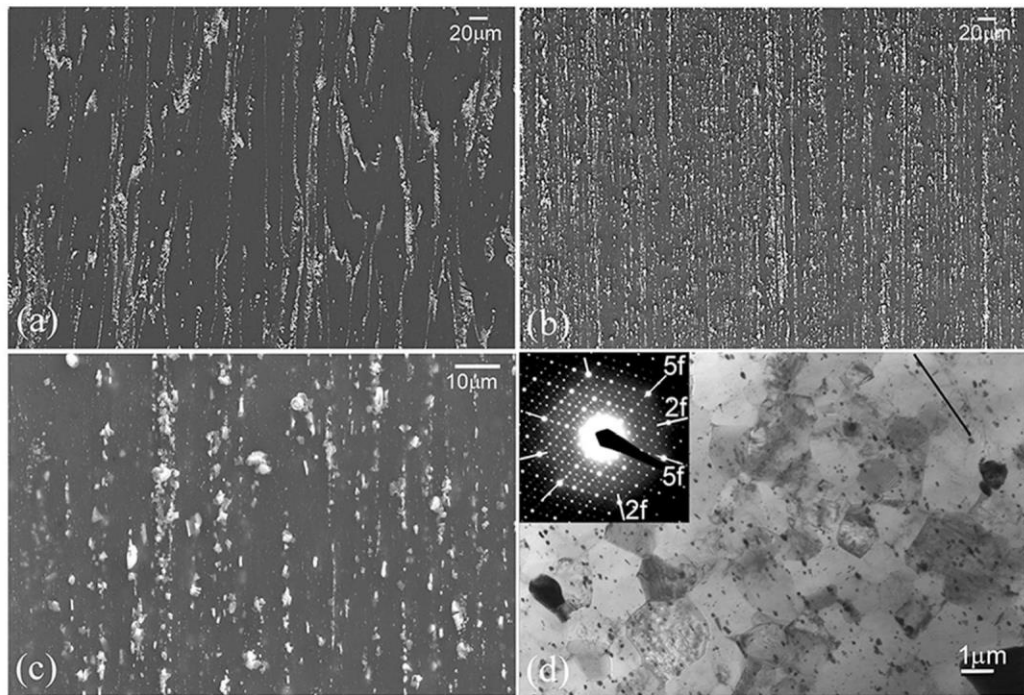


Fig. 1—Backscatter SEM image of the phase distribution after (a) the first extrusion and (b, c) after the second extrusion, showing distribution of the ternary phase along the extrusion direction. The extrusion direction in (a, b and c) is vertical. (d) A TEM BF image showing the microstructure after the second extrusion. A black line denotes the approximate extrusion direction. The dark particles are the *i*-phase, distributed along the extrusion direction. An icosahedral twofold diffraction pattern from one of the larger particles is the inset (two- and fivefold reciprocal vectors are marked).

Table I. Image Analysis Results of Particle Size for Particle Area $> 0.1 \mu\text{m}^2$ in SEM Images

ZW82 Alloy	Particle			
	Count	Av. Area	Eq. Size	Pct of Total Area
1st Extrusion ($> 0.1 \mu\text{m}^2$)	6439	$2.763 \mu\text{m}^2$	$1.88 \mu\text{m}$	8.26
2nd extrusion ($> 0.1 \mu\text{m}^2$)	21,538	$0.932 \mu\text{m}^2$	$0.09 \mu\text{m}$	9.17

should be mentioned that apart from the dispersion of particles fulfilling the ($> 0.1 \mu\text{m}^2$) condition, another class of particles that are smaller exists, shown in Figure 1(d).

The use of SEM poses two main challenges for image analysis of the investigated particles. The first is that secondary electrons do not provide sufficient contrast for reliable thresholding of the image. The other is that when using the backscatter signal, apart from the particles appearing slightly larger because of the interaction volume, some large particles located under the sample surface provide enough signal to be incorrectly identified as smaller particles on the surface. For this reason, the SEM particle image analysis is supplemented by light microscopy image analysis. The use of a scanning laser confocal microscope for this is very convenient because of its built-in ability to measure large areas of the sample by precise stitching of multiple fields of view.

Figure 1 shows that several classes of particles exist, which can be classified into small (Eq. size $< 2 \mu\text{m}$), medium ($2 \mu\text{m} < \text{Eq. size} < 4 \mu\text{m}$) and large (Eq. size $> 4 \mu\text{m}$). Therefore, apart from the analysis of the full set of particles with area $> 0.1 \mu\text{m}^2$ (= 3 pixels in the light microscopy image), each of these classes were also analyzed separately. Figure 2(a) and (b) shows scanning laser confocal images of the 1 of 25 fields of view obtained for the $580 \times 580 \mu\text{m}^2$ image for the first and second extrusion. It can be seen that the particles are locally aligned in one direction. As Figure 1(a) and (b) shows, this direction is nonuniform for the first extrusion and uniform for the second extrusion. To illustrate the particle classes, Figure 2(c), (d) and (e) shows outlines of small, medium and large particles belonging to the binary mask of $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ in Figure 2(f).

Table II provides the summary of image analysis based on the light microscopy imaging. For particles $> 0.1 \mu\text{m}^2$ the area fraction is lower for both extrusions

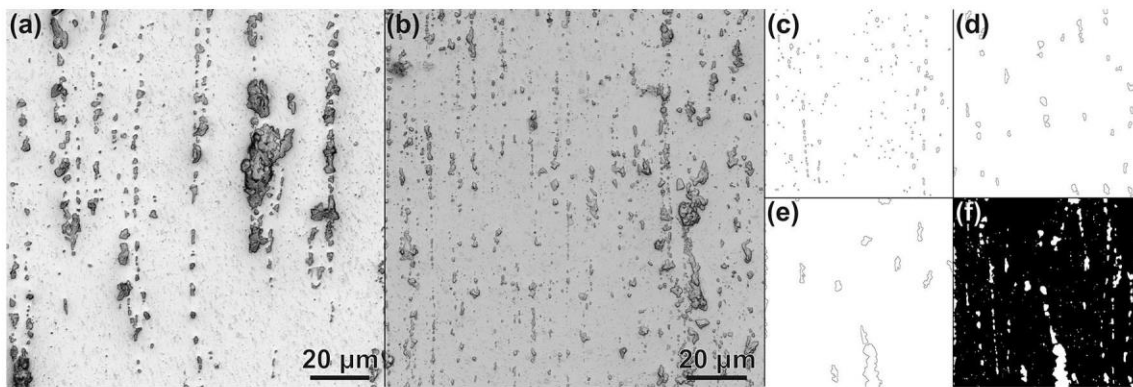


Fig. 2—Intensity images of the laser in scanning confocal microscopy (a) first extrusion, (b) second extrusion, (c), (d) and (e) particle outlines for the small, medium and large particles of a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ binary mask in (f). The mask in (f) is a subsection of a total of 1 mm^2 used for analysis of first extrusion sample.

in comparison to the SEM data. This can be caused by the aforementioned difference between the techniques. It is a positive confirmation that the differences in the total area fraction between the first and the second extrusion are comparable in both the techniques. The average particle area is larger in light microscopy. Due to the character of the particle size distribution, both the mean and the median particle areas are reported. When considering the class of small particles ($0.36 \mu\text{m} < \text{Eq. size} < 2 \mu\text{m}$), it can be seen that while the average and median particle sizes are almost maintained, the particle count and therefore area fraction of this particle class are more than doubled. This shows that after the second extrusion the refining and redistributing of small particles are much more effective. Medium size particles ($2 \mu\text{m} < \text{Eq. size} < 4 \mu\text{m}$) similarly retain the same size but their fraction is higher after the second extrusion. When considering the class of large particles (Eq. size $> 4 \mu\text{m}$), it can be seen that the mean particle area is lowered substantially and the median particle area is also lessened though not to the same extent. This suggests that the increase in numbers of small and medium particles via the second extrusion is an outcome of breakage and refinement of the largest particles within the microstructure.

To verify the apparent clustering of the particles shown in Figure 1, a 2D particle distribution macro available in the BioVoxel Toolbox was used on one of the $580 \times 580 \mu\text{m}^2$ areas for each extrusion step and particle class. An inverted 32-bit Voronoi image was used as a measure of the between-particle (border-to-border) distances to all of their neighbors. Significant difference from random distribution with $p < 0.05$ was found according to the median of the average nearest-neighbor distance (NND) for all measured field of view. The values of mean and median NND are presented in Table III. Overall, the NNDs after the second extrusion decreased in the class of particles $< 4 \mu\text{m}$, especially in the middle size range of 2 to $4 \mu\text{m}$, signifying reduced clustering.

B. Grain Size and Texture

The IPF map in Figure 3(a) for the first extrusion shows two distinctive regions: large unDRXed (dynamically unrecrystallized) areas with orientation of the (0001) plane normal close to the normal direction of the sample (red/orange area) and the region with smaller grains. These unDRXed areas are common in the microstructure and are related to insufficient dispersion of the *i*-phase particles upon breaking the dendritic structure of the as-cast ingot *via* the low extrusion ratio in the first extrusion step. Areas with no signal in the IPF maps shown in Figure 3 indicate the presence of bands and clusters of *i*-phase particles. Figure 3(a) shows that the particle bands are rotated by $\sim 10^\circ$ from the extrusion direction. Apart from the major unDRXed areas, several grains also exist that are considerably larger than the rest. The presence of these larger grains is also related with nonuniform distribution of *i*-phase in the microstructure after the first extrusion, as shown in Figure 1(a). The texture in Figure 3(a) is clearly a strong extrusion texture (maximum intensity 10.68). Basal planes are oriented nearly parallel to the extrusion direction. It is apparent that the texture fiber is rotated by 10° from the transverse (A1) direction towards the extrusion direction (ED). This fact, together with the rotation of particle bands in IPF map, suggests local variations and inhomogeneity of the material flow during the processing.

The IPF map of the microstructure after the second extrusion is shown in Figure 3(b). After the second step of the extrusion with a significantly higher extrusion ratio and lower temperature, a refinement of the microstructure can be observed. Moreover, no unDRXed areas were found in any of the EBSD maps obtained. Grains in the IPF map are oriented in bands with different preferred orientation (see red and blue/green bands) as is often observed for Mg extruded rods and wires. The (0001) texture in Figure 3(b) has a clear fiber character with a distinctive pole in the normal direction. With maximum intensity of 5.28, it is considerably weaker than the texture after the first extrusion. Overall, the texture fiber is broader and aligned into ED

Table II. Summary of Particle Analysis from Light Microscopy for First and Second Extrusion

Particle Class	Particle Count	Area Fraction (Pct)	Mean Particle Area (μm^2)	Eq. Size Mean (μm)	Median Particle Mean (μm^2)	Eq. Size Median (μm)
First extrusion						
Particle Area > $0.1 \mu\text{m}^2$	17515	6.53	3.83	2.2	0.78	1.0
$0.36 \mu\text{m} < \text{Eq. size} < 2 \mu\text{m}$	13340	1.00	0.77	1.0	0.40	0.7
$2 \mu\text{m} < \text{Eq. Size} < 4 \mu\text{m}$	3068	1.83	6.13	2.8	5.39	2.6
Eq. Size > $4 \mu\text{m}$	1107	3.70	34.34	6.6	21.80	5.3
Second extrusion						
Particle Area > $0.1 \mu\text{m}^2$	35,030	6.99	2.05	1.6	0.59	0.9
$0.36 \mu\text{m} < \text{Eq. Size} < 2 \mu\text{m}$	29,738	2.16	0.75	1.0	0.45	0.8
$2 \mu\text{m} < \text{Eq. Size} < 4 \mu\text{m}$	4348	2.52	5.95	2.8	5.22	2.6
Eq. Size > $4 \mu\text{m}$	944	2.31	25.19	5.7	18.85	4.9

For each extrusion all particles are analyzed as well as sub-classes referring to the small, medium and large particles.

as seen also for the second extrusion step for ZA63 alloy in Reference 18.

The analysis of grain size and grain boundaries is provided in Figure 4. The grain diameter distributions obtained from the EBSD data are shown in Figure 4(a). It can be seen that the resulting grain size is relatively small after both extrusion steps. When stereological effects are considered, the resulting grain size is 12.2 ± 6.1 and $5.2 \pm 2.1 \mu\text{m}$ for the first and second extrusion, respectively. Plotting both distributions with the same binning allows directly comparing the area fractions and shape of the distribution. It can be deduced that for the first extrusion a minimal grain diameter of $\sim 20 \mu\text{m}$ exists from which the local low *i*-phase density takes effect (Figure 3(a)).

Grain boundary misorientation histograms for both extrusions are plotted in Figure 4(b). There is a significant peak in the misorientation histogram near 30° for both the extrusions. This is frequently observed for deformed Mg^[23] and it may be correlated with the formation of near-CSL boundaries, predominantly $\Sigma 13a$ and $\Sigma 15a$ grain boundaries.^[24,25] Apart from the presence of more lower misorientation angle grain boundaries for the first extrusion due to unDRXed areas and their surroundings, there is no major difference at 30° peak and larger misorientations.

Table IV summarizes the most important average Schmid factors (SFs) for uniaxial tension along the extrusion direction. The low values for the basal slip correlate to the relatively strong extrusion texture of the rods. The increase of average SF value for the basal slip after the second extrusion can be related to broadening and weakening of the texture fiber presented in Figure 3(b). This is in accordance with a recent study^[13] claiming that the SF value for basal slip tends to increase with the *i*-phase volume fraction (also shown earlier by Singh *et al.*^[11]) In this study we achieved the increase of the *i*-phase volume (Table III) by refining it via a second extrusion step instead of using different alloy compositions or different temperatures of single extrusion. Singh *et al.*^[11] reported the average SF for basal slip along extrusion direction in the range of 0.14 to 0.20 for ZW82 alloy and 0.22 to 0.24 for ZW143 alloy after extrusion with a ratio 25:1. The value of prismatic slip remains almost constant as expected for extruded magnesium rods. The minor decrease of the SF for tensile twinning is likely due to the full DRX via the second extrusion, since unDRXed regions are found to be prone to tensile twinning via tensile deformation.^[26]

C. Tensile and Compression Strengths

Figures 5(a) and (b) show the results of tensile and compression tests after each extrusion as true stress-true strain plots. Comparisons of tensile and compression deformation behavior are best observed in true stress-true strain curves. The strength and elongation values are listed in Table V, which are from engineering stress-strain plots in order to make direct comparison with the published data. The first extrusion shows smooth yield points and a large yield asymmetry ratio YAS (ratio of YS in compression to YS in tension, YS

= yield stress), in the range of 0.6 to 0.7. The elongations to failure are small, about 12 pct in tension. The strengths increase after the second extrusion, but moderately in tension because of the rather unremarkable refinement in grain size. However, the increase in compressive strength is substantial and, remarkably, an isotropy of deformation is achieved, *i.e.*, equal YS in both tension and compression. In both the tension and compression, the alloy shows good elongations of > 20 pct. The yielding at about the same levels of stress in tension and compression is followed by strain hardening in tension and a plateau in case of compression. This plateau is a characteristic of very fine grained magnesium alloys due to competing twinning and dislocation slip,^[27] which is then followed by a fast strain hardening.

IV. DISCUSSION

Distribution of the *i*-phase after the first extrusion (Figure 1(a)) is very inhomogeneous. The particles are not completely aligned along the extrusion direction, which indicates that the cast dendritic structure is not completely broken, and therefore regions depleted in particles are unrecrystallized. A ZW82 alloy single extruded at similar temperature (623 K) with an extrusion ratio of 25:1 is reported to have produced a grain size of $4.33 \pm 0.67 \mu\text{m}$ and a texture with a maximum intensity of 6.19.^[11] However, the microstructure

Table III. Mean and Median Border–Border Nearest Neighbor Distance (NND)

Particle Class	Median NND (μm)	Average NND (μm)
First Extrusion		
Particle Area > $0.1 \mu\text{m}^2$	10.8 ± 13.0	14.8 ± 12.4
$0.36 \mu\text{m} < \text{Eq. size} < 2 \mu\text{m}$	14.1 ± 10.8	15.9 ± 10.7
$2 \mu\text{m} < \text{Eq. size} < 4 \mu\text{m}$	14.6 ± 14.3	18.5 ± 13.7
Eq. Size > $4 \mu\text{m}$	8.0 ± 11.0	11.8 ± 10.3
Second Extrusion		
Particle Area > $0.1 \mu\text{m}^2$	8.5 ± 9.0	11.3 ± 8.5
$0.36 \mu\text{m} < \text{Eq. Size} < 2 \mu\text{m}$	12.2 ± 12.9	16.1 ± 12.3
$2 \mu\text{m} < \text{Eq. Size} < 4 \mu\text{m}$	10.0 ± 9.6	12.6 ± 9.2
Eq. Size > $4 \mu\text{m}$	8.0 ± 8.3	10.4 ± 7.9

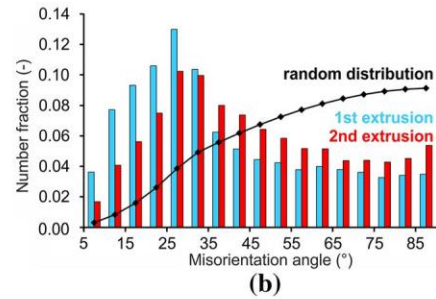
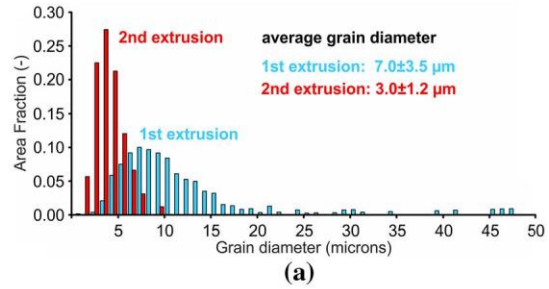


Fig. 4—(a) Grain size in terms of area fraction histograms. These values were further multiplied by a factor of 1.74 to obtain grain size with accounting for stereological effects. (b) Grain boundary misorientation profiles for both extrusions together with the random distribution.

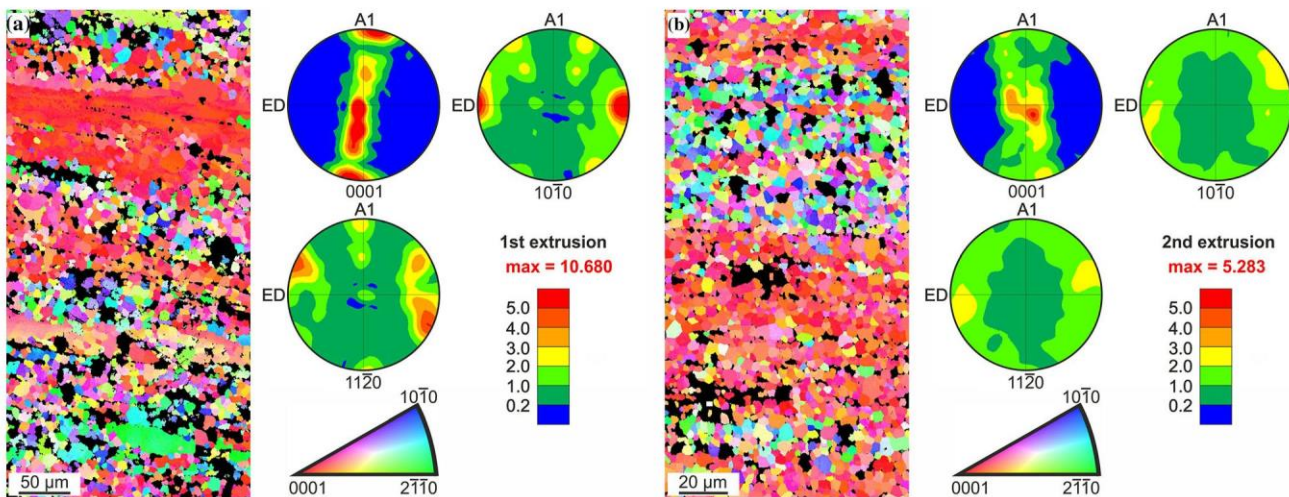


Fig. 3—The overview of the microstructure and texture of ZW82 alloy. IPF map after (a) the first extrusion and (b) second extrusion. The extrusion direction is horizontal.

Table IV. Average Schmid Factors (SF) for the Tensile Tests Along the Extrusion Direction for Basal and Prismatic Slips and Tensile Twinning Calculated from the EBSD Data

	Basal slip {0001}<11 $\bar{2}$ 0>	Prismatic slip {10 $\bar{1}$ 0}<11 $\bar{2}$ 0>	Tensile twinning {10 $\bar{1}$ 2}< $\bar{1}$ 011>
First Extrusion	0.156	0.452	0.436
Second Extrusion	0.233	0.432	0.382

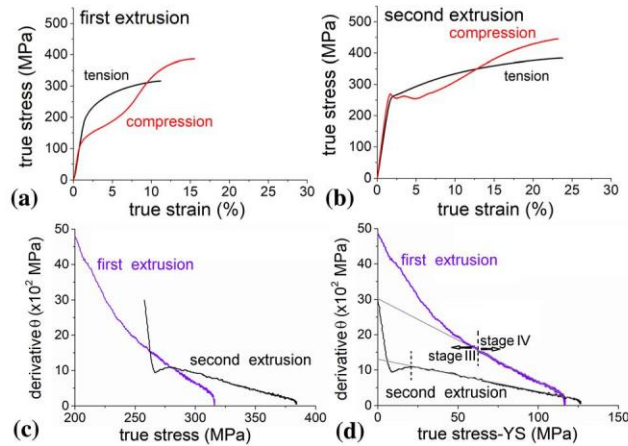


Fig. 5—True stress-true strain plots showing tensile and compression deformation behavior after (a) the first extrusion and (b) second extrusion. Derivatives of stress vs strain curves in the plastic region plotted against (c) true stress and (d) normalized true stress (subtracted by YS).

showed wide bands of unrecrystallized regions running along the extrusion direction. The large extrusion ratio results in smaller grain size as a result of faster recrystallization, but unrecrystallized regions indicate uneven distribution of *i*-phase. Because of the large extrusion ratio, the unrecrystallized grains are elongated along the extrusion direction.

The resulting grain size of $5.2 \pm 2.1 \mu\text{m}$ after the second extrusion is not significantly smaller than in case of the first extrusion step, moreover in respect to the substantially greater extrusion ratio. Fine particles produced in the first extrusion increased the extrusion load for the second extrusion, and the strong initial texture resulting from the first extrusion made a large deformation difficult to achieve.

The work-hardening rates θ for tensile tests plotted in Figure 5(c) and (d) show a rapid fall followed by a plateau, known as stages III and IV of work hardening.^[28] The strain-hardening behavior is observed to be very different for the two steps of extrusions. For the first extrusion the transition from stage III (indicating elastic to plastic transition) to IV is very smooth, barely noticeable. The slope of the plateau (marked by a gray line in (d)) is relatively high, indicating a high strain-hardening rate. For the second extrusion, transition from stage III to IV is very sharp, and the slope of the stage IV plateau is very low. Such behavior is usually attributable to a strong texture or precipitation.^[29] However, since the texture is weaker compared to that

of the first extrusion and no precipitation is observed, this can be attributed to a finer distribution of particles and introduction of mechanical strain inside the grains during extrusion, observable in Figure 1(d). Due to the different deformation mechanisms, the total work hardening achieved in both the samples is similar (Figure 5(d)) even though the grain sizes are different.

It is shown for the first time that a full recrystallization can be achieved in this alloy and that a yield symmetry can occur even at grain sizes $> 1 \mu\text{m}$. While, in general, full recrystallization can be achieved at a higher extrusion temperature, in our earlier study of this alloy a complete recrystallization could not be achieved with a single extrusion,^[11] as discussed in the next paragraph. Achievement of very fine grain size by powder metallurgy route has been reported,^[8] but the extent of recrystallization was not shown. Wang *et al.*^[30] reported that in case of AZ31 magnesium alloy, yield asymmetry originates from different number fractions of twinned grains and showed that yield asymmetry strongly depends on grain size for alloys with similar basal texture; extrapolation of data suggested the existence of a critical grain size of the order of a micron for AZ31 alloy.

Yield anisotropy due to basal texture is an important issue in wrought magnesium alloys, in which the tensile yield strength (YS) along the extrusion/rolling direction is higher than the compression YS. Hall-Petch plots of the same alloy tend to show different positive slopes for tensile and compressive YS, converging towards finer grain size. The compression plot slope is higher than the tensile, deformation twinning being more sensitive to grain size than dislocation slip. In this kind of texture, yielding under compression is triggered by twinning. In case of alloys with composition Mg-6 at. pct Zn-1 at. pct RE (ZW143), which achieves full recrystallization at all extrusion temperatures, a yield isotropy is achieved by convergence of the two plots at a grain size of about $1 \mu\text{m}$.^[6,11] Alloys of the composition with a lesser amount of alloying element are unable to achieve full recrystallization even on extrusion at higher temperatures.^[11] For a ZW82 alloy (also referred to as 305ZY based on atomic composition) extruded directly with an extrusion ratio of 25:1, a full recrystallization could not be achieved even at an extrusion temperature of 623 K.^[11] Extrusion at 533 K resulted in an average grain size of about $1.4 \mu\text{m}$ and YAS ratio of 0.85. Not achieving a full recrystallization results in a lower YAS, because twinning can be easily activated across subgrain boundaries in unrecrystallized regions.^[26]

Table V. Mechanical Properties of the Extruded Alloys from Engineering Stress-Strain Data

Extrusion Condition (Temp. K)	Av. Grain Size (μm)	Tensile Test			Compression		Yield Assy Ratio
		YS (MPa)	UTS (MPa)	El. (Pct)	YS (MPa)	El. (Pct)	
First extrusion (628)	12.2 ± 6.1	193.4 ± 5.3	283.3 ± 0.4	11.9 ± 0.4	126	14.7	0.65
Second extrusion (478)	5.2 ± 2.1	259.4 ± 1.6	311.2 ± 0.6	28.3 ± 0.4	269	20.8	1.04

It appears essential that an alloy be fully recrystallized to achieve isotropy in deformation. Having not been achieved in a single extrusion, the better distribution of the eutectic (*i*-phase) made possible in the two-step process in this study was able to achieve it. This study also shows that it is not necessary to have a fine grain size close to 1 μm to achieve yield isotropy. More uniformly distributed *i*-phase appears to be the key.

The data points of mechanical tests of the second extrusion are plotted in a Hall-Petch plot from Reference 11 in Figure 6(a). In this plot, three data points (from extrusion at three different temperatures) each of tensile and compression tests for two alloys ZW143 and ZW82, extruded (ratio 25:1) and tested under similar conditions as the second extrusion in this study, are plotted. The plot for the ZW143 alloy shows tension and compression YS points close to each other for each set of (grain size) values. Thus, this alloy shows yield symmetry in tension and compression. The experimental points for the ZW82 alloy are wide apart for tension and compression. The tensile and compression plots should converge toward finer grain size because deformation twinning is more sensitive to grain size than dislocation slip and also because finer grain size (by extrusion at lower temperature) is associated with weaker texture. However, the plots for ZW82 are observed to diverge toward finer grain size. The explanation is that the ZW82 alloy is not fully recrystallized, and the extent of recrystallization is lower on extrusion at lower temperatures. Deformation microstructures such as high dislocation density and subgrains of the unrecrystallized regions offer resistance to dislocation slip, but twins form easily across them.^[26] The two data points of the present study show that the compression strength has significantly improved. The level of strength is similar to that of the ZW143 alloy of similar grain size. It must also be noted that for the same strength the present alloy shows much larger elongation to failure, especially in tension. Moreover, a study on extruded ZW61 alloy has shown that the *i*-phase itself contributes to yield symmetry.^[17] Coarse *i*-phase particles create residual tensile stresses in the matrix which increases the yield stress in compression and decreases the yield stress in tension. A more uniform distribution of the *i*-phase achieved by a two-step extrusion process better utilizes the strengthening effects of the *i*-phase.

Compression Hall-Petch plot slopes for pure Mg and solid solution Mg-Zn and Mg-Y alloys are reported to be 294, 273 and 252 MPa μm , respectively,^[31] while that for ZW143 alloy reported above is close to 200 MPa

μm . This lowering of slope can be attributed to particle strengthening. Since the YS are not an outcome of the grain size alone but also of the associated texture, Kwak and Kim^[13] have used a formalism based on average Schmid factors to normalize Hall-Petch plots with respect to the texture. Here we use a simpler approach from^[11] to compare the alloy mechanical properties by using the average Schmid factors (Table IV) to calculate critically resolved shear stress (CRSS) at YS for basal slip, prismatic slip and $\{10\bar{1}2\}$ twin (for compression YS). These CRSS values are plotted with CRSS values for extruded ZW82 and ZW143 alloys (denoted as 305ZY and 61ZY, respectively, as in the original reports) from Reference 11 as Hall-Petch plots, shown in Figure 6(b). CRSS of the second extrusion fit the plots of ZW82 and ZW143 alloys from Reference 11 very well. The data of first extrusion are shown but not considered for calculating a linear fit because of the inhomogeneous microstructure. It shows that in absence of a texture, alloys with various compositions fall on the same plot. Slopes of the plots for the two slip systems and the twin are very similar, making them nearly parallel. The intercepts and slope of the linear fits are 26.85 ± 16.40 MPa and 56.60 ± 24.63 MPa μm for basal slip, 82.40 ± 13.10 MPa and 64.13 ± 19.68 MPa μm for prismatic slip, and 72.96 ± 3.17 MPa and 61.60 ± 4.77 MPa μm for $\{10\bar{1}2\}$ -type twin. Thus, the basal slip is most readily activated. The best linear fit is for twinning (in compression). These slopes and intercepts are much smaller than those for YS. Therefore, it can be concluded that texture has a major effect on determining the strength of these alloys, which depends on the volume fraction and dispersion of the *i*-phase particles.

The same process of double extrusion has been applied to a ZA63 alloy which contained an orthorhombic $\phi\text{-Al}_5\text{Mg}_{11}\text{Zn}_4$ phase and a stable *i*- $\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{41}\text{Al}_{15}$ phase.^[18] The microstructure was fully recrystallized after each extrusion with grain sizes in proportion to the deformation applied, *i.e.*, about 30 μm after the first extrusion and about 2 μm after the second extrusion. Basal textures after both extrusions were mild, of maximum intensity 2.91 and 3.33 for the first and second extrusion, respectively. A yield symmetry was attained after the second extrusion, with yield strengths of 287 MPa in tension and 299 MPa in compression. The alloy showed similar work-hardening rate slopes, and total work hardening in proportion to the grain sizes. Compared to this simple scenario, the process in case of ZW82 alloy is complex. This appears to be due to inability of the yttrium element to diffuse fast enough to

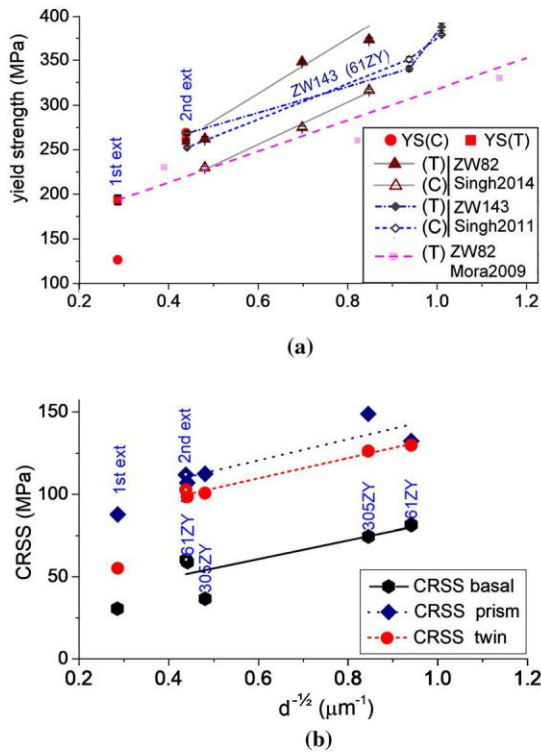


Fig. 6—Results of this study plotted on (a) a Hall-Petch plot, together with results from ZW143 and ZW82 from Ref. [11]. T and C indicate tensile and compression, respectively. Data points from a powder metallurgy processed rolled ZW82 alloy^[8] with very fine grain size are also plotted for a reference. CRSS values for basal and prismatic slip, as well as for $\{10\bar{1}2\}$ twin, are plotted in (b). 61ZY and 305ZY represent alloys ZW143 and ZW82, respectively, taken from Refs. [9] and [11]. 1st and 2nd ext refer to the first and the second extrusion in the present study.

make rapid changes in the microstructure during processing.

V. CONCLUSIONS

A two-step (double) direct extrusion process in ZW82 (Mg-3 at. pct Zn-0.5 at. pct Y) alloy containing an icosahedral quasicrystalline i -phase has been carried out to obtain a fine dispersion of i -phase in the matrix by application of uniform load in two steps. The first extrusion was executed at a low extrusion ratio of 6.25:1 and a temperature of 628 K and the second extrusion at a high extrusion ratio of 25:1 and a lower temperature 478 K. The following results and conclusions were obtained.

- After the first extrusion, the dispersed i -phase particles were not fully aligned along the extrusion direction. The matrix was not fully recrystallized, the recrystallized grain size was $12.2 \pm 6.1 \mu\text{m}$, and there was a strong basal texture of 10.680 maximum intensity.
- After the second extrusion, the particle count of small particles in the size range 0.36 to $2 \mu\text{m}$ more than doubled. The number of medium size particles in the size range 2 to $4 \mu\text{m}$ also increased, while the

average size of large particles ($> 4 \mu\text{m}$) decreased substantially, suggesting that the refinement of particle size results from breakage and refinement of large particles within the matrix. Nearest-neighbor distance (NND) analysis showed reduced clustering, especially in the middle size range of 2 to $4 \mu\text{m}$.

- The alloy after the second extrusion was fully recrystallized with average grain size of $5.2 \pm 2.1 \mu\text{m}$ and a weaker basal texture of 5.28 maximum intensity.
- After the first extrusion, the alloy showed YS, UTS and total elongation of 193.4 ± 5.3 , 283.3 ± 0.4 MPa and 11.9 ± 0.4 pct in tension, respectively, and YS and elongation of 126 MPa and 14.7 pct in compression, respectively, with a yield asymmetry ratio of 0.65.
- After the second extrusion, the alloy showed YS, UTS and total elongation of 259.4 ± 1.6 , 311.2 ± 0.6 MPa and 28.3 ± 0.4 pct in tension, respectively, and YS and elongation of 269 MPa and 20.8 pct in compression, respectively, with a yield asymmetry ratio of 1.04.
- The total strain hardening in tension after the first and second extrusions were of similar levels of ~ 120 MPa, though the strain-hardening rate after the second extrusion became about one third.
- Calculation of CRSS for deformation modes shows that the major factor for strengthening is the texture, which is modified by the volume fraction and the effectiveness of dispersion of the i -phase in the alloys.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge a NIMS fellowship to KT for a summer internship. KT would also like to gratefully acknowledge financial support of the European Regional Development Fund (Project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16-019/0000778). The authors also thank J. Manak for assistance with some of the EBSD measurements.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

1. M.M. Avedesian and H. Baker: *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International the Materials Information Society, Park, OH, 1999.
2. M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, and L.G. Johansson: *Prog. Mater. Sci.*, 2017, vol. 89, pp. 92–93.
3. A.P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, and T. Masumoto: *Philos. Magn. Lett.*, 1994, vol. 69, pp. 351–55.

4. D.H. Bae, S.H. Kim, D.H. Kim, and W.T. Kim: *Acta Mater.*, 2002, vol. 50, pp. 2343–56.
5. A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato, and A.P. Tsai: *Scripta Mater.*, 2003, vol. 49, pp. 417–22.
6. A. Singh, H. Somekawa, and T. Mukai: *Scripta Mater.*, 2007, vol. 56, pp. 935–38.
7. A. Muller, G. Garces, P. Perez, and P. Adeva: *J. Alloys Compd.*, 2007, vol. 443, pp. L1–L5.
8. E. Mora, G. Garces, E. Onorbe, P. Perez, and P. Adeva: *Scripta Mater.*, 2009, vol. 60, pp. 776–79.
9. A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, and T. Mukai: *Scripta Mater.*, 2011, vol. 64, pp. 661–64.
10. A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, T. Mukai, C.J. Parrish, and D.S. Shih: *Metall. Mater. Trans. A*, 2014, vol. 45A, pp. 3232–40.
11. A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, and T. Mukai: *Mater. Sci. Eng.*, 2014, vol. A611, pp. 242–51.
12. T.Y. Kwak and W.J. Kim: *Mater. Sci. Eng. A*, 2017, vol. 684, pp. 284–91.
13. T.Y. Kwak and W.J. Kim: *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 770, pp. 589–99.
14. T.Y. Kwak, H.K. Lim, and W.J. Kim: *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 644, pp. 645–53.
15. T.Y. Kwak, H.K. Lim, and W.J. Kim: *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 725, pp. 711–23.
16. A. Singh, D.A. Basha, H. Somekawa, and K. Tsuchiya: *Scripta Mater.*, 2017, vol. 134, pp. 80–84.
17. G. Garces, J. Medina, P. Perez, K. Mathis, K. Horvath, A. Stark, N. Schell, and P. Adeva: *Acta Mater.*, 2018, vol. 151, pp. 271–81.
18. K. Tesar, H. Somekawa and A. Singh, *J. Alloys Compd.* vol. 849, pp. 156340 (11 pp) (2020).
19. J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise *et al.*: *Nat. Methods*, 2012, vol. 9, pp. 676–82.
20. C.T. Rueden, J. Schindelin, M.C. Hiner *et al.*: *BMC Bioinform.*, 2017, vol. 18, p. 529.
21. J. Sauvola and M. Pietikäinen: *Pattern Recogn.*, 2020, vol. 33, pp. 225–36.
22. A.W. Thompson: *Metallography*, 1972, vol. 5, pp. 366–69.
23. H. Somekawa, D.A. Basha, and A. Singh: *Mater. Sci. Eng. A*, 2019, vol. 746, pp. 162–66.
24. B. Li, M. Liao, Q. Ma, and Z. McClelland: *Comput. Mater. Sci.*, 2015, vol. 101, pp. 175–80.
25. A.M. Jamili, A. Zarei-Hanzaki, H.R. Abedi, and P. Minárik: *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 798, pp. 158–66.
26. V. Gärtnerová, A. Jäger, A. Singh, and T. Mukai: *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 726, pp. 651–57.
27. M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer, and D. Atwell: *Acta Mater.*, 2004, vol. 52, pp. 5093–03.
28. F.R.N. Nabarro, Z.S. Basinski, and D.B. Holt: *Adv. Phys.*, 1964, vol. 13, pp. 193–23.
29. J.A. del Valle, F. Carreno, and O.A. Ruano: *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 4247–59.
30. J.T. Wang, D.L. Yin, J.Q. Liu, J. Tao, Y.L. Su, and X. Zhao: *Scripta Mater.*, 2008, vol. 59, pp. 63–66.
31. H. Somekawa and T. Mukai: *Mater. Sci. Eng. A*, 2013, vol. 561, pp. 378–85.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.