

Получено: 17.10.2024 г. | Принято: 21.10.2024 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.408.416>

Научная статья

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО ЦИНКОВОГО СПЛАВА ZN-0.8LI-0.1MN

А.Р.Сиразеева¹, асп., ORCID: 0000-0003-3841-2169 / sirazeeva.arina@mail.ru

А.Р.Хасанова¹, маг., ORCID: 0009-0008-8497-5580

О.Б.Кулясова¹, к.т.н., доц., ORCID: 0000-0002-1761-336X

Д.А.Аксенов², мл. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-2652-2646

Б.О.Большаков¹, к.т.н., ст. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-5945-7123

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования влияния пластической деформации на структуру и свойства цинкового сплава Zn-0.8Li-0.1Mn. Эволюция структуры охарактеризована методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и EBSD. Обсуждаются диаграммы "напряжение – относительное удлинение", полученные при одноосном растяжении.

Ключевые слова: пластическая деформация, растровая электронная микроскопия, напряжение

Для цитирования: А.Р. Сиразеева, А.Р. Хасанова, О.Б. Кулясова, Д.А. Аксенов, Б.О. Большаков. Влияние пластической деформации на структуру и свойства биорезорбируемого цинкового сплава Zn-0.8Li-0.1Mn. НАНОИНДУСТРИЯ. 2024. Т. 17. № 7–8. С. 408–416. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.408.416>.

Received: 17.10.2024 | Accepted: 21.10.2024 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.408.416>

Original paper

INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF BIORESORBABLE ZINC ALLOY ZN-0.8LI-0.1MN

A.R.Sirazeeva¹, Postgraduate, ORCID: 0000-0003-3841-2169 / sirazeeva.arina@mail.ru

A.R.Khasanova¹, Master, ORCID: 0009-0008-8497-5580

O.B.Kulyasova¹, Cand. of Sci. (Tech), Docent, ORCID: 0000-0002-1761-336X

D.A.Aksenov², Junior Researcher, ORCID: 0000-0002-2652-2646

B.O.Bolshakov¹, Cand. of Sci. (Tech), Senior Researcher, ORCID: 0000-0002-5945-7123

Abstract. This paper presents the results of a study of the effect of plastic deformation on the structure and properties of zinc alloy Zn-0.8Li-0.1Mn. The evolution of the structure has been characterised by scanning electron microscopy (SEM) and EBSD methods. The stress-relative elongation diagrams obtained under uniaxial tension are discussed.

Keywords: plastic deformation, scanning electron microscopy, stress

For citation: A.R. Sirazeeva, A.R. Khasanova, O.B. Kulyasova, D.A. Aksenov, B.O. Bolshakov. Influence of plastic deformation on structure and properties of bioresorbable zinc alloy Zn-0.8Li-0.1Mn. NANOINDUSTRY. 2024. Vol. 17. No. 7–8. PP. 408–416. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.408.416>.

¹ Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия / Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия / Institute of Molecule and Crystal Physics UFRS RAS, Ufa, Russia



ВВЕДЕНИЕ

Традиционные ортопедические металлические имплантаты, такие как нержавеющая сталь, кобальто-хромовые сплавы и сплавы на основе титана в первую очередь предназначены для остеосинтеза; их высокая прочность и приемлемая биосовместимость позволяют использовать их в качестве основных ортопедических устройств, несущих нагрузку [1]. Однако существуют известные ограничения для таких имплантатов. Во-первых, их длительное пребывание приводит к накоплению в организме человека таких вредных элементов, как Ni, Co, Cr, Al и V, которые вызывают хроническое воспаление и в конечном итоге приводят к ревизионным операциям [2]. Во-вторых, несоответствие высокого модуля упругости между имплантатами и костью человека приводит к резорбции кости и по истечению времени разрушению имплантата [3]. Революционная концепция биодеградируемых имплантатов призвана решить эти проблемы [4]. Исследования синтетических биодеградируемых полимеров начались в 1960-х годах. Биоразлагаемые полимеры, такие как полигликоlid (PGA), полилактид (PLA) и поли (L- или D, L-молочная кислота) (PLLA/PDLLA), были одобрены FDA для применения в ортопедических фиксирующих имплантатах после 60 лет разработок [5]. Однако их применение было ограничено скелетными участками с малой нагрузкой из-за их недостаточной прочности. Кроме того, продукты деградации, образующиеся при объемной эрозии биодеградируемых полимеров, могут вызывать неинфекционную воспалительную реакцию, что в конечном итоге приводит к резорбции кости [6]. Совсем недавно разработка биоразлагаемых имплантатов на основе магния (Mg) предоставили ученым и клиницистам новые возможности для устранения недостатков существующих коммерческих ортопедических имплантатов. Будучи биоразлагаемыми металлами, материалы на основе Mg обеспечивают хорошую механическую поддержку в сравнении с их полимерными аналогами, демонстрируя желаемый модуль упругости, близкий к модулю упругости костной ткани человека. Что еще более важно, при деградации Mg выделяются полезные продукты, такие как ионы Mg, способствующие регенерации костной ткани и ускоряющие ее заживление [7]. Огромные усилия в области фундаментальных исследований позволили довести применение Mg до клинических испытаний и коммерциализации в Европе [8], Корее [9], однако их применение по-прежнему ограничено фиксацией переломов не несущих нагрузку костей и костных

INTRODUCTION

Traditional orthopaedic metallic implants such as stainless steel, cobalt-chromium alloys and titanium-based alloys are primarily designed for osteosynthesis; their high strength and acceptable biocompatibility allow them to be used as primary load-bearing orthopaedic devices [1]. However, there are known limitations for such implants. Firstly, their prolonged stay leads to accumulation of harmful elements such as Ni, Co, Cr, Al and V in the human body, which cause chronic inflammation and eventually lead to revision surgeries [2]. Secondly, the mismatch of high elastic modulus between implants and human bone leads to bone resorption and implant failure after time [3]. The revolutionary concept of biodegradable implants aims to solve these problems [4]. Research on synthetic biodegradable polymers began in the 1960s. Biodegradable polymers such as polyglycolide (PGA), polylactide (PLA), and poly (L- or D, L-lactic acid) (PLLA/PDLLA) were approved by the FDA for use in orthopaedic fixation implants after 60 years of development [5]. However, their use was limited to skeletal sites with low load due to their insufficient strength. In addition, degradation products formed by volumetric erosion of biodegradable polymers can cause a noninfectious inflammatory response, which eventually leads to bone resorption [6]. More recently, development of magnesium (Mg)-based biodegradable implants has provided scientists and clinicians with new opportunities to address the shortcomings of existing commercial orthopaedic implants. As biodegradable metals, Mg-based materials provide good mechanical support compared to their polymer counterparts, demonstrating a desirable modulus of elasticity close to that of human bone. More importantly, degradation of Mg releases useful products such as Mg ions that promote bone regeneration and accelerate bone healing [7]. Tremendous efforts in basic research have brought the use of Mg to clinical trials and commercialisation in Europe [8], Korea [9], but their application is still limited to fixation of non-load bearing bone fractures and bone fragments. Meanwhile, more systematic studies are needed to slow down formation of gas cavities that are formed during the Mg dissolution in the physiological environment [10]. As a result, no single material can be used as a material for a bioresorbable implant used for high loads. Recently, a group of scientists conducted a systematic evaluation of biodegradable zinc (Zn) alloys as orthopaedic implants [11]. The results showed that Zn-Li, Zn-Mg, Zn-Ca and Zn-Sr alloys were the most favoured candidates for bone implants. Among them, Zn-Li alloys showed strength comparable to commercially pure titanium



фрагментов. Между тем, требуются дополнительные системные исследования по замедлению образования газовых полостей, которые образуются в процессе растворения Mg в физиологической среде [10]. В результате ни один материал не может быть использован в качестве материала для биорезорбируемого имплантата, используемого для высоких нагрузок. Недавно группа ученых провела систематическую оценку биоразлагаемых сплавов цинка (Zn) в качестве ортопедических имплантатов [11]. Результаты показали, что сплавы Zn-Li, Zn-Mg, Zn-Ca и Zn-Sr являются наиболее предпочтительными кандидатами для костных имплантатов. Среди них сплавы Zn-Li продемонстрировали прочность, сопоставимую с коммерчески чистым титаном и нержавеющей сталью, что свидетельствует об их огромном потенциале для использования в качестве имплантатов с высокой несущей способностью. В последнее время развитие клинических потребностей требует улучшения взаимодействия между тканями человека и имплантатами, чтобы способствовать процессу регенерации и заживления кости. Было установлено, что имплантаты из сплава Zn-Li оказывают благоприятное воздействие на формирование новой костной ткани [12, 13]. Однако одного легирования часто бывает недостаточно, чтобы достичь механических свойств нужного уровня. Поэтому возникает потребность в деформационной обработке сплава. С этой точки зрения перспективным является применение интенсивной пластической деформации и прокатки, которые позволяют упрочнять металлы и сплавы за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Таким образом, разработка новых УМЗ медицинских материалов на основе цинка представляет значительный практический интерес для применения в клинической практике.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

За исходное состояние были приняты образцы сплава Zn-0.8%Li-0.1%Mn (вес.%) диаметром 20 мм и длиной 100 мм, которые были подвергнуты гомогенизации в муфельной печи Nabertherm при температуре 300 °C в течение 72 ч с охлаждением в воде.

Исходные образцы прокатывали на 2-валковом стане Napkook M-Tech для сортовой прокатки в два этапа: с диаметра 20 мм до диаметра 15 мм при температуре 300 °C; с изменением поперечного сечения с круга на квадрат размером 10×10 мм² также при температуре 300 °C. Степень деформации составила 1,1.

Прокатанные образцы были подвергнуты равноканальному угловому прессованию (РКУП).

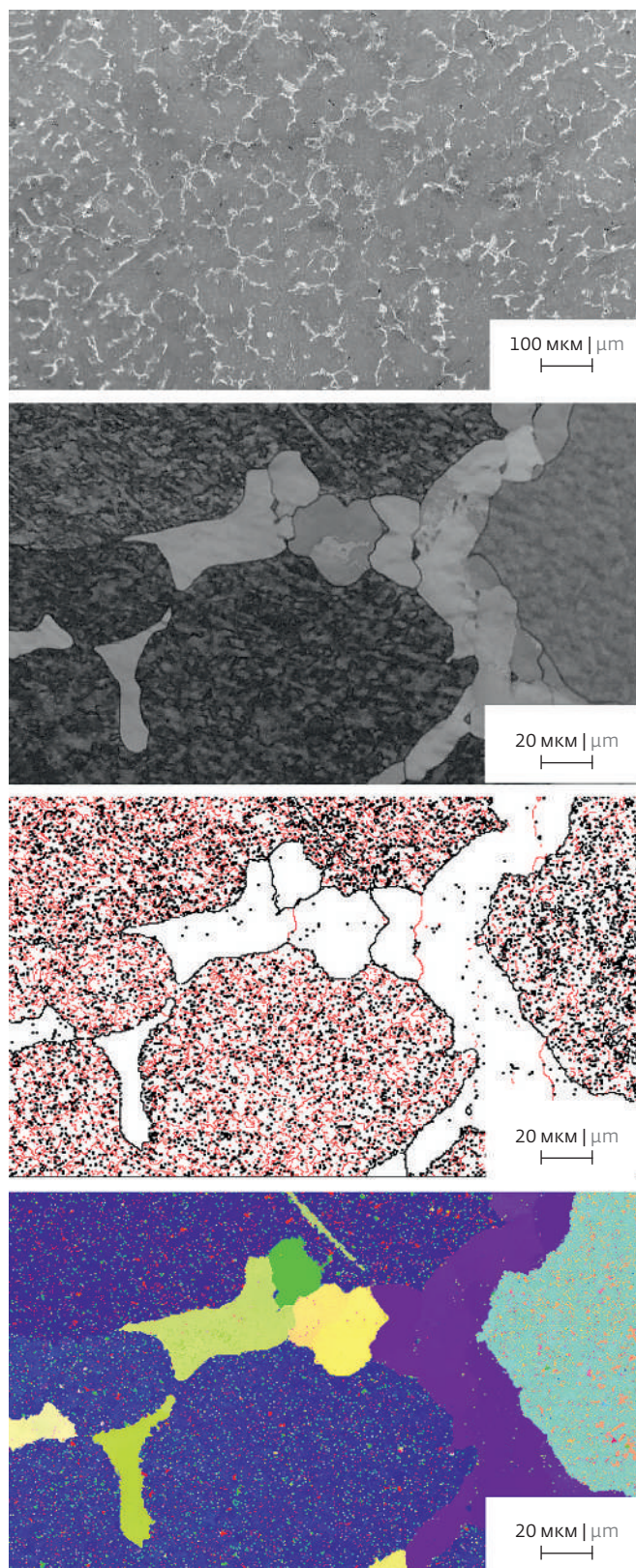


Рис.1. Структура сплава системы Zn-Li-Mn исходное состояние

Fig.1. Structure of the Zn-Li-Mn alloy, initial state



Деформация проходила при температурах 300 °С, 250 °С, 200 °С, 150 °С по два прохода на каждую температуру. Общее число проходов составило восемь. РКУП исходных заготовок проводилось в круглом канале, прокатанных заготовок – в квадратном канале. Угол пересечения каналов составлял $\Phi = 120^\circ$, по известному маршруту V_C (после каждого прохода заготовка поворачивалась вокруг своей продольной оси на угол 90°). За восемь проходов РКУП итоговая накопленная степень деформации составила $e = 5,6$.

Для выявления структуры в продольном направлении образцы погружались на 30 с в травитель со следующим составом: 5 мл азотной кислоты (HNO_3) и 95 мл этилового спирта (C_2H_5OH). Анализ структуры проводился на растворяемом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. EBSD-карты получены при помощи электронного микроскопа Thermo Scientific Q250 компании FEI при ускоряющем напряжении 30 кВ. Шаг сканирования составлял 0,5 мкм.

Механические испытания на растяжение проводили на испытательной машине Instron 5982 на малых образцах с размерами рабочей части $0,6 \times 1 \times 4$ мм³ при комнатной температуре со скоростью деформации 10^{-3} с⁻¹. Образцы для испытаний вырезались из деформированных заготовок в продольном сечении.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные исследования

В исходном состоянии наблюдается сложная дендритная структура. Основу в виде дендритных ветвей составляет фаза $LiZn_4$ (рис.1а), толщина которых может достигать 100 мкм. Между этими ветвями наблюдается эвтектика состава $Zn+LiZn_4$, по-видимому кристаллизующаяся чуть позже при достижении в процессе охлаждения температуры ~ 403 °С [14].

Исследования методом EBSD свидетельствуют о формировании большого количества субграниц в ветвях дендритов фазы $LiZn_4$. Доля малоугловых границ (МУГ) достигает 87% (рис.1с). В эвтектической смеси фаз МУГ практически не наблюдается.

После горячей прокатки структура приобретает полосовой вид и измельчается. Средний поперечный размер полос первичных дендритов фазы $LiZn_4$ составляет 35 ± 16 мкм, при коэффициенте вытянутости формы зерна $\sim 1:3$. Эвтектика также претерпевает трансформацию в зеренную структуру с размером зерен Zn и $ZnLi_4$ ~ 2 мкм. EBSD анализ свидетельствует о сохранении субзеренной структуры в теле деформированных

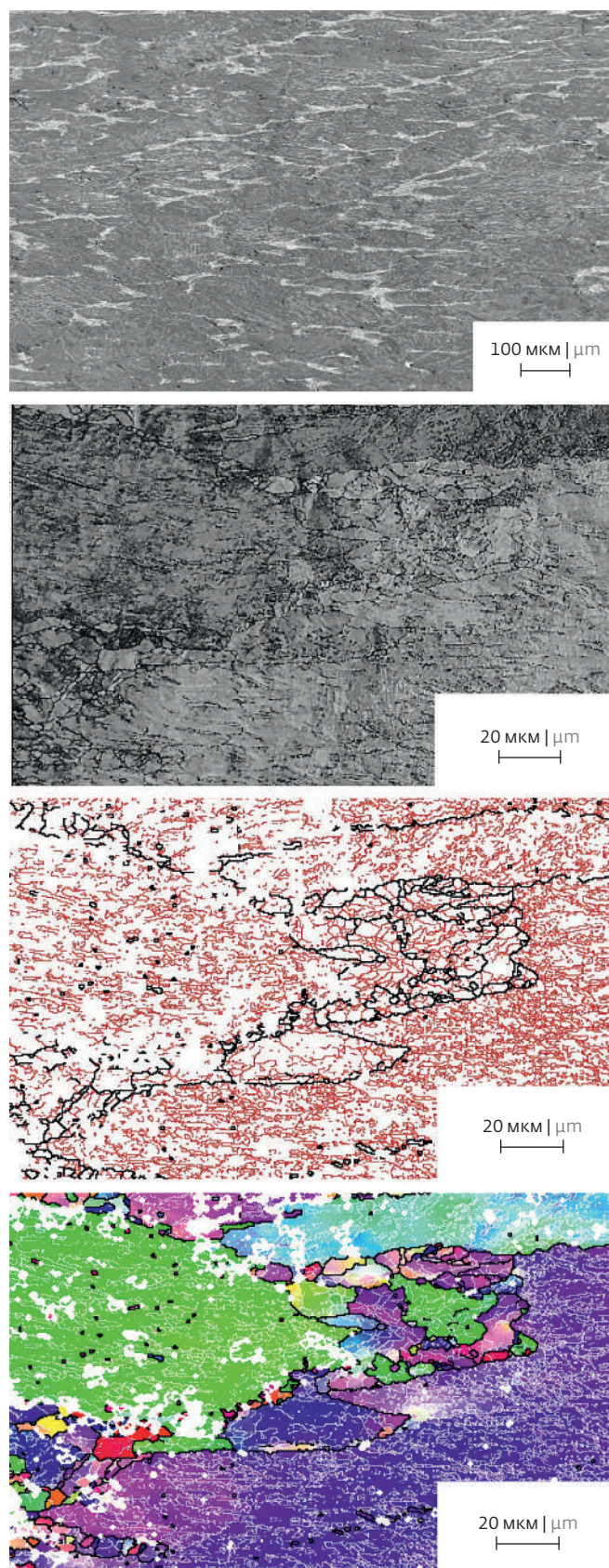


Рис.2. Структура сплава системы Zn-Li-Mn после прокатки
Fig.2. Structure of the Zn-Li-Mn alloy after rolling



зерен. Доля МУГ сохраняется и составляет 86%. При этом малоугловые границы наблюдаются как в полосах первичных дендритов, так и в зернах эвтектики.

Структура после прокатки и РКУП сохраняет полосовой вид, однако ширина полос первичных дендритов фазы LiZn_4 уменьшается и достигает среднего значения 14 ± 7 мкм. Полосы вытягиваются, коэффициент формы зерна составляет 1:6. EBSD анализ свидетельствует об увеличении доли большеугловых границ (БУГ) – 54%. Зерна размером 2–6 мкм наблюдаются как в полосах, так и во фрагментированной эвтектической фазе. Увеличение доли БУГ может быть связано с достроением малоугловых границ, наблюдаемых на этапе прокатки.

Механические испытания

На рис.4 и в табл.1 представлены кривые растяжения и сводные данные по механическим свойствам сплава Zn-Li-Mn после различных деформационных обработок. В исходном (после гомогенизации) состоянии кривые не были получены, так как образцы не обладают пластичностью и разрушаются, не достигая предела текучести. В работе [14] было показано, что мелкозернистая структура эффективно предотвращает распространение трещин и значительно увеличивает пластичность. В соответствии с этим сплав был деформирован интенсивной пластической деформацией методом РКУП. По результатам установлено, что данный метод не привел к изменению пластичности, образцы так же, как и в исходном состоянии, продемонстрировали хрупкое разрушение. В результате деформации методом горячей прокатки образцы приобрели не только пластичность, но и высокие пределы текучести и прочности. Однако значения пластичности ($8 \pm 2\%$) все еще не достигают значений, необходимых для изготовления имплантатов. Наилучшее сочетание прочностных характеристик (предел прочности 511 ± 12 МПа) и пластичности ($47 \pm 7\%$) показали образцы после комбинированной деформации методами прокатки и РКУП. Наибольшая прочность в сплаве наблюдается после прокатки и составляет $529,5 \pm 17,4$ 530 ± 17 . Проведение РКУП после прокатки приводит к незначительному снижению прочностных характеристик до 511 ± 12 .

ОБСУЖДЕНИЕ

Составляющие сплава Zn-0.8Li-0.1Mn фазы имеют слабо пластичную ГПУ решетку, а также сплав получен методом литья и даже после гомогенизационного отжига сохраняет дендритную структуру, что дополнительно охрупчивает сплав. Для повышения технологической пластичности

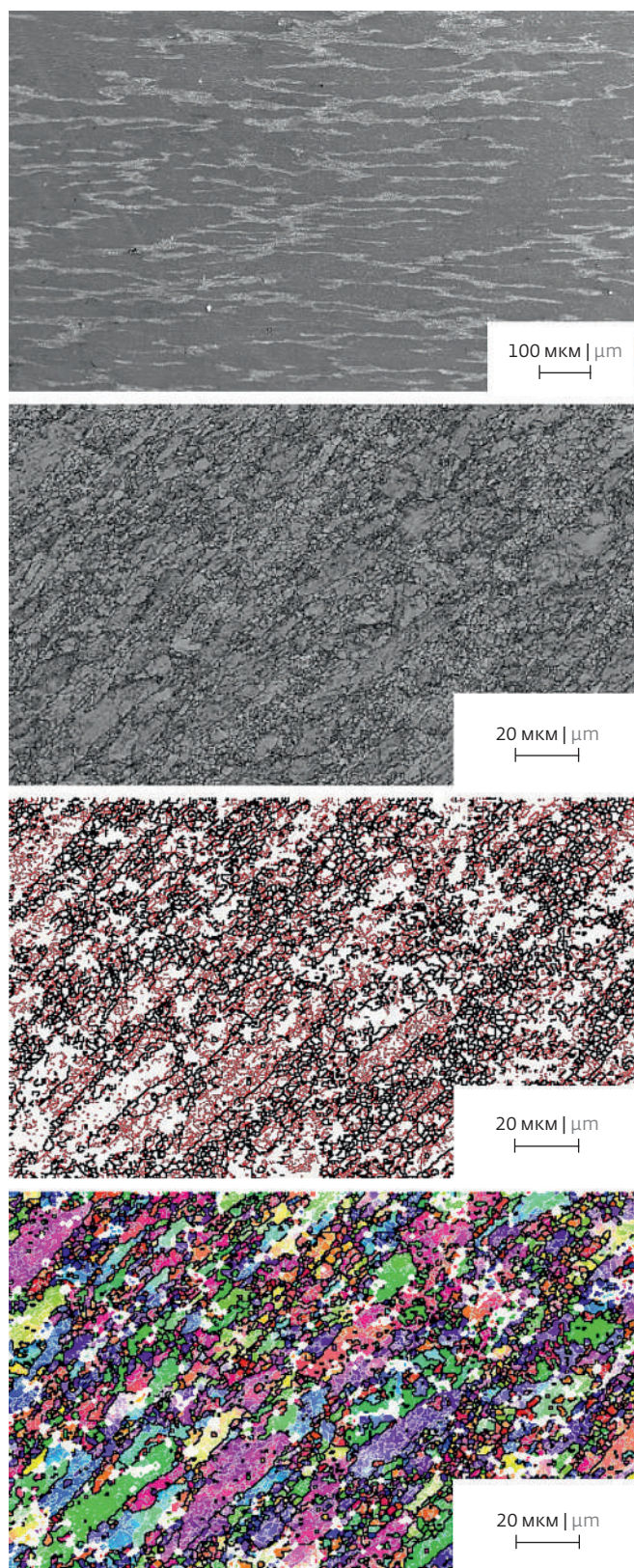


Рис.3. Структура сплава системы Zn-Li-Mn после прокатки и РКУП в продольном сечении

Fig.3. Structure of the Zn-Li-Mn alloy after rolling and ECAP in the longitudinal section



Таблица 1. Механические свойства сплава Zn-Li-Mn в различном состоянии
Table 1. Mechanical properties of the Zn-Li-Mn alloy in different state

Состояние State	Механические свойства Mechanical properties		
	σ_B , МПа МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа МПа	δ , %
Исходное состояние Initial state	370±8	–	–
После прокатки After rolling	530±17	450±5	8±2
После прокатки и РКУП After rolling and ECAP	510±12	435±19	47±7

необходимо включение новых систем скольжения, что возможно за счет повышения температуры деформации. Проведение прокатки при высокой гомологической температуре с небольшой деформацией за 1 цикл, способствовало повышению пластичности до 8%. Вероятнее всего при прокатке возникают преимущественно нормальные напряжения [15], а не сдвиговые, которые приводят к дроблению дендритной структуры. Также формирование мелкозернистой структуры в процессе прокатки позволяет реализовать сдвиговую деформацию за счет большего количества зерен, благоприятно ориентированных сдвиговым напряжениям при последующем РКУП. После прокатки наблюдали увеличение прочности сплава до 530 МПа, что вероятней всего связано с формированием мелкозернистой структуры в эвтектике.

Анализ структуры, полученной после дополнительной операции РКУП, свидетельствует

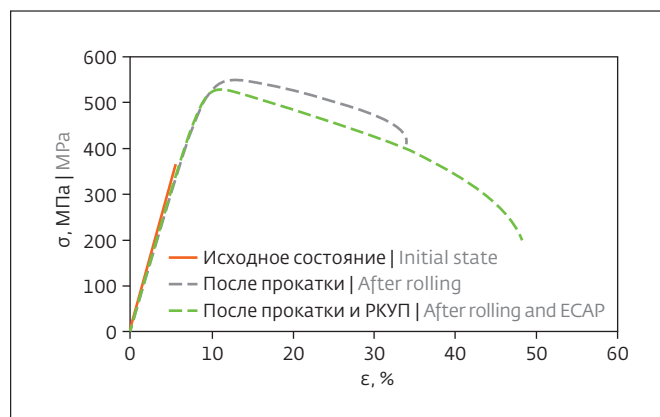


Рис. 4. Кривые растяжения сплава Zn-Li-Mn в различном состоянии

Fig. 4. Tensile curves of the Zn-Li-Mn alloy in different states

and stainless steel, indicating their great potential for use as implants with high load-bearing capacity. Recently, development of clinical needs requires improvement of the interaction between human tissues and implants to promote the process of bone regeneration and healing. Zn-Li alloy implants have been found to have a favourable effect on new bone tissue formation [12, 13]. However, alloying alone is often insufficient to achieve the required mechanical properties. Therefore, there is a need for deformation treatment of the alloy. From this point of view, application of severe plastic deformation and rolling is promising, which makes it possible to harden metals and alloys due to the formation of ultrafine-grained (UFG) structure. Thus, development of new ultrafine-grained medical materials based on zinc is of significant practical interest for application in clinical practice.

RESEARCH METHODS

Zn-0.8%Li-0.1%Mn (wt.%) alloy samples with a diameter of 20 mm and a length of 100 mm were taken as initial state and subjected to homogenisation in a Nabertherm muffle furnace at 300 °C for 72 hours with cooling in water.

The initial samples were rolled on a 2-roll Hankook M-Tech mill for section rolling in 2 stages: from the diameter of 20 mm to the diameter of 15 mm at temperature of 300 °C; with a change of cross-section from a circle to a square of 10×10 mm² also at a temperature of 300 °C. The strain was 1.1.

The rolled specimens were subjected to equal-channel angular pressing (ECAP). Deformation was carried out at temperatures of 300 °C, 250 °C, 200 °C, 150 °C with 2 passes for each temperature. The total number of passes was 8. ECAP of initial billets was carried out in a round channel, rolled billets in a square channel. The angle of intersection of the channels was $\Phi = 120^\circ$, following the known route B_c (after each pass the billet

о существенном измельчении структурного состояния, существенного увеличения доли БУГ, что можно объяснить достраиванием МУГ наблюдаемых после прокатки. Однако при этом наблюдается некоторое уменьшение предела прочности и предела текучести на ~4% и повышение пластичности. Наблюдаемое поведение сплава можно объяснить формированием при РКУП особой текстуры, которая приводит к некоторому разупрочнению сплава и одновременному повышению пластичности, за счет ориентирования базисной плоскости по направлению действия сдвиговых напряжений [16]. Подобное поведение демонстрируют образцы магниевых сплавов, подвергнутых РКУП [17, 18]. Помимо этого, более однородное структурное состояние должно демонстрировать более высокую коррозионную стойкость, так как позволяет снизить вероятность гальванической коррозии. Однородность по размеру зерна исключает формирование гальванической пары между крупными и прилегающих к ним мелких зерен [19]. Уменьшение размера зерна ввиду уменьшения величины свободного пробега дислокаций позволяет снизить неоднородность в теле зерен по дислокационным скоплениям, что также может вызывать гальваническую коррозию [20]. Сформированное структурное состояние в ходе комбинированной обработки обеспечивает необходимые характеристики, необходимые для применения этого сплава в качестве материала для изготовления биорезорбируемых имплантатов.

ВЫВОДЫ

Методами ИПД возможно повысить прочностные характеристики, однако пластичность для реализации деформации методами интенсивной пластической деформации остается неудовлетворительной. Показано, что предварительная деформация методом прокатки позволяет повысить технологическую пластичность материала для последующей реализации интенсивной пластической деформации. В результате комбинированной обработки, а именно прокатка + РКУП, была увеличена пластичность образцов исследуемого сплава, значение которой достигло с 0 (в исходном состоянии) до 47%, что очень важно для изготовления биорезорбируемых имплантатов. Прочностные характеристики в результате разработанной комбинированной обработки превысили необходимые значения, требуемые для изготовления биорезорбируемых металлических имплантатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-00154). Исследовательская часть работы

was rotated around its longitudinal axis by the angle 90°). For 8 passes of the ECAP, the final accumulated strain of deformation was $\epsilon = 5.6$.

To reveal structure in the longitudinal direction, the samples were immersed for 30 seconds in an etchant with the following composition: 5 ml of nitric acid (HNO_3) and 95 ml of ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). The structure was analysed on a JEM-6390 scanning electron microscope (SEM) in secondary electron mode at an accelerating voltage of 30 kV. EBSD maps were obtained using a Thermo Scientific Q250 electron microscope of (FEI) at an accelerating voltage of 30 kV. The scanning step was 0.5 μm .

Mechanical tensile tests were performed on an Instron 5982 tensile testing machine on small specimens with working gauge dimensions of $0.6 \times 1 \times 4 \text{ mm}^3$ at room temperature at a strain rate of 10^{-3} s^{-1} . The test specimens were cut from deformed billets in longitudinal section.

RESULTS

Structural studies

In initial state, a complex dendritic structure is observed. The LiZn_4 phase (Fig1a.) forms the base in the form of dendritic branches, the thickness of which can reach 100 μm . Between these branches, a eutectic of $\text{Zn} + \text{LiZn}_4$ composition is observed, apparently crystallising a little later when the temperature reaches ~403 °C during cooling [14].

EBSD studies indicate formation of a large number of subboundaries in the branches of LiZn_4 phase dendrites. The fraction of low-angle boundaries (LABs) reaches 87% (Fig.1c). In the eutectic mixture of LABs phases are practically not observed.

After hot rolling, the structure acquires a banded appearance and becomes refined. The average transverse size of bands of primary dendrites of LiZn_4 phase is $35 \pm 16 \mu\text{m}$, with grain shape elongation ratio ~1:3. The eutectic also undergoes transformation into a grain structure with grain size of Zn and ZnLi_4 ~2 μm . EBSD analysis indicates preservation of sub-grain structure in the body of deformed grains. The fraction of LABs is preserved and amounts to 86%. Low-angle boundaries are observed both in the bands of primary dendrites and in the eutectic grains.

The structure after rolling and ECAP retains a banded appearance, but the width of bands of primary dendrites of LiZn_4 phase decreases and reaches an average value of $14 \pm 7 \mu\text{m}$. The bands becomes elongated and the grain shape ratio is 1:6. EBSD analysis shows an increase in the fraction of high-angle boundaries (HABs), 54%. Grains of 2–6 μm in size are observed both in bands and in the fragmented eutectic phase. The increase in the



проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Нанотех" (Уфимский университет науки и технологий).

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants A review // Prog. Mater. Sci. 2009. Vol. 54. PP. 397-425.
2. Okazaki Y., Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro // Biomaterials. 2005. Vol. 26. PP. 11-21.
3. Ridzwan M., Shuib S., Hassan A., Shokri A., Ibrahim M.M. Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: a review // J. Med. Sci. 2007. Vol. 7. PP. 460-467.
4. Goodman S.B., Yao Z., Keeney M., Yang F. The future of biologic coatings for orthopaedic implants // Biomaterials 2013. Vol. 34. PP. 3174-3183.
5. Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T. Biomedical applications of biodegradable polymers // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2011. V. 49. P. 832-864.
6. Liu H., Slamovich E.B., Webster T.J. Less harmful acidic degradation of poly (lactic-co-glycolic acid) bone tissue engineering scaffolds through titania nanoparticle addition // Int. J. Nanomed. 2006. Vol. 1. PP. 541-545.
7. Zhao D., Huang S., Lu F., Wang B., Yang L., Qin L., Yang K., Li Y., Li W., Wang W. Vascularized bone grafting fixed by biodegradable magnesium screw for treating osteonecrosis of the femoral head // Biomaterials. 2016. Vol. 81. PP. 84-92.
8. Windhagen H., Radtke K., Weizbauer A., Diekmann J., Noll Y., Kreimeyer U., Schavan R., Stukenborg-Colsman C., Waizy H. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study // Biomed. Eng. Online. 2013. Vol. 12. PP. 62-71.
9. Lee J.W., Han H.S., Han K.J., Park J., Jeon H., Ok M.R., Seok H.K., Ahn J.P., Lee K.E., Lee D.H.

fraction of HABs can be associated with the completion of the building of low-angle boundaries observed at the rolling stage.

Mechanical tests

Fig.4 and Table 1 show tensile curves and summary data on mechanical properties of Zn-Li-Mn alloy after various deformation treatments. In initial (after homogenisation) state, the curves were not obtained, as the samples are not ductile and fail before reaching the yield strength. It was shown in [14] that the fine-grained structure effectively prevents crack propagation and significantly increases ductility. Accordingly, the alloy was deformed by the severe plastic deformation method of ECAP. According to the results, it was found that this method did not lead to the ductility changes, the samples, just like in initial state, demonstrated brittle fracture. As a result of deformation by hot rolling method, the specimens acquired not only ductility, but also a high yield strength and a high ultimate tensile. However, the ductility values ($8\pm 2\%$) still do not reach the values required for implant fabrication. The best combination of strength characteristics (ultimate tensile strength 511 ± 12 MPa) and ductility ($47\pm 7\%$) was shown by samples after combined deformation by rolling and ECAP methods. The highest strength in the alloy is observed after rolling and is 530 ± 17 . Conducting ECAP after rolling leads to a slight decrease in strength characteristics to 511 ± 12 .

DISCUSSION

The constituent constituent phases of Zn-0.8Li-0.1Mn alloy have a weakly plastic hexagonal close-packed lattice (HCP lattice), and also the alloy was obtained by casting and even after homogenisation annealing retains a dendritic structure, which additionally embrittles the alloy. To increase the technological plasticity it is necessary to incorporate new slip systems, which is possible by increasing the deformation temperature. Carrying out rolling at high homologous temperature with a small deformation in 1 cycle, contributed to an increase in ductility up to 8%. It is most likely that rolling produces mainly normal stresses [15] rather than shear stresses, which lead to the crushing of the dendritic structure. Also, formation of a fine-grained structure in the rolling process allows realizing of shear deformation due to a larger number of grains favourably oriented to shear stresses during subsequent ECAP. After rolling, an increase in the alloy strength up to 530 MPa was observed, which is most likely due to form the fine-grained structure in the eutectic.

The analysis of the structure obtained after the additional operation of ECAP indicates a significant refinement of structural state, a significant increase in the

fraction of HABs, which can be explained by the completion of the building of LABs observed after rolling.



- Long-term clinical study and multiscale analysis of in vivo 22 biodegradation mechanism of Mg alloy // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. Vol. 113. PP. 716–721.
10. **Thormann U., Alt V., Heimann L., Gasquere C., Heiss C., Szalay G., Franke J., Schnettler R., Lips K.S.** The biocompatibility of degradable magnesium interference screws: an experimental study with sheep // BioMed Res. Int. 2015. Vol. 2015. PP. 1–15.
 11. **Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Y.** Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications // Nat. Commun. 2020. Vol. 11. PP. 1–16.
 12. **Ma Z.J., Yamaguchi M.** Alternation in bone components with increasing age of newborn rats: role of zinc in bone growth // J. Bone Miner. Metab. 2000. Vol. 18. PP. 264–270.
 13. **Seo H.J., Cho Y.E., Kim T., Shin H.I., Kwun I.S.** Zinc may increase bone formation through stimulating cell proliferation, alkaline phosphatase activity and collagen synthesis in osteoblastic MC3T3-E1 cells // Nutr. Res. Pract. 2010. Vol. 4. PP. 356–361.
 14. **Pelton A.** The Li-Zn (Lithium-Zinc) System // J. phase equilibria. 1991. Vol. 12. PP. 42–45.
 15. **Tarnovskii I.Ya., Pozdeyev A.A., Lyashkov V.B.** Deformation of Metals During Rolling. Pergamon Press. 1965. P. 340.
 16. **Krajňák T., Minárik P., Gubicza J., Máthi K., Kužel R., Janeček M.** Influence of equal channel angular pressing routes on texture, microstructure and mechanical properties of extruded AX41 magnesium alloy // Mater. Charact. 2017. Vol. 123. PP. 282–293.
 17. **Aksenov D.A., Fakhretdinova E.I., Asfandiyarov R.N., Raab A.G., Sharipov A.E., Shishkunova M.A., Sementeeva Yu.R.** Changes in the structure, mechanical and corrosion properties of the Mg-Zn-Zr system alloy subjected to equal channel angular pressing // Frontier Materials & Technologies. 2024. Vol. 1. PP. 9–17.
 18. **Straumal B., et al.** The effect of equal-channel angular pressing on the microstructure, the mechanical properties, and biodegradation behavior of magnesium alloyed with Ag and Gd // Crystals. 2020. Vol. 10. No. 10. P. 918.
 19. **Gollapudi S.** Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials // Corros. Sci. 2012. Vol. 62. PP. 90–94.
 20. **Choi H.Y., Kim W.J.** Effect of thermal treatment on the bio-corrosion and mechanical properties of ultra-fine-grained ZK60 magnesium alloy // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2015. Vol. 51. PP. 291–301.

However, there is a slight decrease in the ultimate tensile strength and yield strength by ~4% and an increase in ductility. The observed behaviour of the alloy can be explained by formation of a special texture during ECAP, which leads to some softening of the alloy and simultaneous increase in ductility due to orientation of the basal plane in the direction of the action of shear stresses [16]. Similar behaviour is demonstrated by samples of magnesium alloys subjected to ECAP [17, 18]. In addition, a more homogeneous structural state should exhibit higher corrosion resistance as it reduces the likelihood of galvanic corrosion. Homogeneity in grain size eliminates galvanic couple formation between large grains and adjacent small grains [19]. Reduction of the grain size due to decrease in the value of the free path of dislocations reduces inhomogeneity in the grain body by dislocation pileups, which can also cause galvanic corrosion [20]. The formed structural state in the course of combined processing provides the necessary characteristics required for the application of this alloy as a material for the fabrication of bioresorbable implants.

CONCLUSIONS

It is possible to improve the strength characteristics by plastic deformation methods, but the ductility to realise deformation by severe plastic deformation methods remains unsatisfactory. It is shown that pre-deformation by rolling method allows to increase technological plasticity of the material for subsequent realisation of severe plastic deformation. As a result of combined processing, namely rolling+ECAP, the ductility of the samples of the studied alloy was increased, the value reached from 0 (in initial state) to 47%, which is very important for the manufacture of bioresorbable implants. The strength characteristics as a result of the developed combined processing exceeded the values required for the fabrication of bioresorbable metallic implants.

ACKNOWLEDGEMENTS

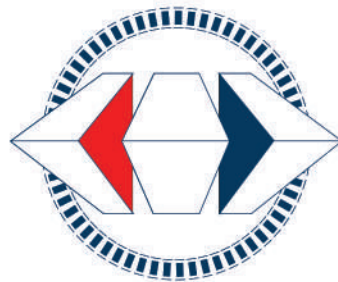
This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-43-00154). The research part of the work was carried out using the equipment of the Nanotech Collective Use Centre (Ufa University of Science and Technology).

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

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.

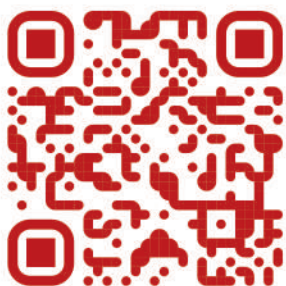
26–28 ноября 2024



РОССИЙСКИЙ ПРОМЫШЛЕННИК

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФОРУМ-ВЫСТАВКА

**ПРОМЫШЛЕННАЯ ПОЛИТИКА:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ
И КАДРОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛ,
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО
ДЕМОНСТРАЦИЯ ПЕРЕДОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И РЕШЕНИЙ
КОММУНИКАЦИОННАЯ ПЛОЩАДКА
РАЗВИТИЯ ДЕЛОВЫХ СВЯЗЕЙ,
ПРЯМОГО КОНТАКТА
С ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ
ПАРТНЁРАМИ**



**ПРИНЯТЬ
УЧАСТИЕ**

СООРГАНИЗАТОРЫ:



**Минпромторг
России**



**ПРАВИТЕЛЬСТВО
САНКТ-ПЕТЕРБУРГА**

ОПЕРАТОР ФОРУМА:



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ | КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»
PROMEXPO.EXPOFORUM.RU**