

**STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zn-0.8Li-0.1Ca  
BIO-RESORBABLE ZINC ALLOY SUBJECTED TO INTENSIVE  
PLASTIC DEFORMATION***Arina Renadovna Sirazeeva*Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Russia  
<sup>a</sup> sirazeeva.arina@mail.ru

---

**ABSTRACT**

Bioresorbable alloys with a unique ability for biodegradation and resorption with gradual replacement by tissue structures are of increasing interest in implantation medicine. Due to their accessibility and cheapness, zinc-based alloys are considered to be the most promising bioresorbable alloys. The article presents the results of a study of the effect of plastic deformation by the method of equal-channel angular conformal pressing on the microstructure and properties of a zinc alloy Zn-0.8Li-0.1Ca promising for medical use. It has been shown that the pressing leads to the refinement of the structure and the formation of a high complex of mechanical properties: the tensile strength and yield strength are  $550 \pm 13$  MPa and  $472 \pm 10$  MPa, respectively, and the relative elongation is  $21 \pm 2\%$ . The results of this study can be useful for further developments in the field of creating new materials for implants.

**KEYWORDS**

Zinc alloy; bioresorbable alloy; microstructure; equal-channel pressing; plastic deformation; mechanical properties.

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО  
ЦИНКОВОГО СПЛАВА Zn-0,8Li-0,1Ca, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ  
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ***Арина Ренадовна Сиразеева*Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32  
<sup>a</sup> sirazeeva.arina@mail.ru

---

**АННОТАЦИЯ**

Биорезорбируемые сплавы, обладающие уникальной способностью к биодegradации и резорбции с постепенным замещением тканевыми структурами, вызывают все больший интерес в имплантационной медицине. Благодаря своей доступности и дешевизне наиболее перспективными биорезорбируемыми сплавами считают сплавы на основе цинка. В статье представлены результаты исследования влияния пластической деформации методом равноканального углового прессования по типу конформ на микроструктуру и свойства перспективного цинкового

сплава Zn-0,8Li-0,1Ca для медицинского применения. Показано, что РКУП-Конформ приводит к измельчению структуры и формированию высокого комплекса механических свойств: предел прочности и текучести при растяжении составляют  $550 \pm 13$  МПа и  $472 \pm 10$  МПа соответственно, а относительное удлинение –  $21 \pm 2\%$ . Результаты исследования могут быть полезны для дальнейших разработок в области создания новых материалов для имплантатов.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Цинковый сплав; биорезорбируемый сплав; микроструктура; равноканальное угловое прессование; пластическая деформация; механические свойства.

### Введение

Современная медицина предъявляет все более высокие требования к биodeградируемым материалам для костных имплантатов. Идеальный материал должен сочетать высокую механическую прочность, приближаясь к свойствам кортикальной кости, и полной биосовместимостью с живым организмом. В последние годы сплавы на основе цинка (Zn) привлекли значительное внимание как перспективная альтернатива широко изученным магниевым (Mg) и железным (Fe) сплавам [1–6]. Цинк обладает оптимальной скоростью коррозии в физиологической среде и является жизненно важным микроэлементом для человека. Однако низкая прочность и пластичность чистого цинка ограничивают его клиническое применение [7].

Одним из методов повышения механических свойств является легирование цинка такими элементами, как литий (Li) [8, 9] и кальций (Ca) [10, 11]. Литий образует интерметаллидную фазу  $\text{LiZn}_4$  – химическое соединение; упрочнение при этом обеспечивается ее формированием в цинке. Концентрация 0,8 мас.% Li выбрана как оптимальная для достижения высоких прочностных свойств [12]. Кальций в свою очередь высвобождается в виде ионов при растворении интерметаллидной фазы  $\text{CaZn}_{13}$  и обогащает костную ткань, ускоряя ее заживление. Однако по своим механическим характеристикам литые сплавы Zn-Li-Ca не подходят для использования в качестве материала для производства имплантатов.

Кардинальным решением данной проблемы является применение методов интенсивной пластической деформации (ИПД),

среди которых наиболее эффективным для получения объемной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры является равноканальное угловое прессование (РКУП). В частности, РКУП-Конформ обладает рядом технологических преимуществ, включая возможность непрерывной обработки, что открывает путь к промышленному производству длинномерных заготовок [13–15]. Формирование УМЗ-структуры в процессе РКУП-Конформ должно привести к значительному повышению прочности и, что особенно важно для хрупких сплавов, к которым относится цинк, пластичности.

Целью данной работы является повышение механических характеристик биорезорбируемого сплава Zn-0,8Li-0,1Ca (вес.%) путем применения интенсивной пластической деформации методом РКУП-Конформ. Для достижения поставленной цели проведено исследование микроструктуры и механических свойств сплава в исходном и деформированном состояниях.

### 1. Методика исследований

За исходное состояние были приняты образцы сплава Zn-0,8%Li-0,1%Ca (вес.%) диаметром 20 мм и длиной 100 мм, которые были подвергнуты гомогенизации в муфельной печи Nabertherm при температуре 300 °С в течение 72 часов с охлаждением в воду.

Исходные образцы прокатывали на 2-х валковом стане Hankook M-Tech для сортовой прокатки в 2 этапа: с диаметра 20 мм до диаметра 15 мм при температуре 300 °С; с изменением поперечного сечения с круга на квадрат с размерами  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup> при темпера-

туре 300 °С. Суммарная степень деформации составила 1,15. Предварительная прокатка при 300 °С обеспечила рекристаллизационную обработку и снятие наклепа.

После этого образцы подвергали интенсивной пластической деформации методом РКУП-Конформ в следующем режиме: 1 проход при 250 °С, 1 проход при 150 °С. Угол пересечения каналов составлял 120°. Степень деформации составила 2,55.

Подготовка образцов под металлографические исследования включала в себя: шли-

фование на абразивной бумаге зернистостью от Р400 до Р2500, с последующим полированием на мягком сукне с коротким ворсом с использованием оксидных суспензий. Для выявления структуры образцы погружались на 30 секунд в травитель со следующим составом: 5 мл азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и 95 мл этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Анализ структуры проводился на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

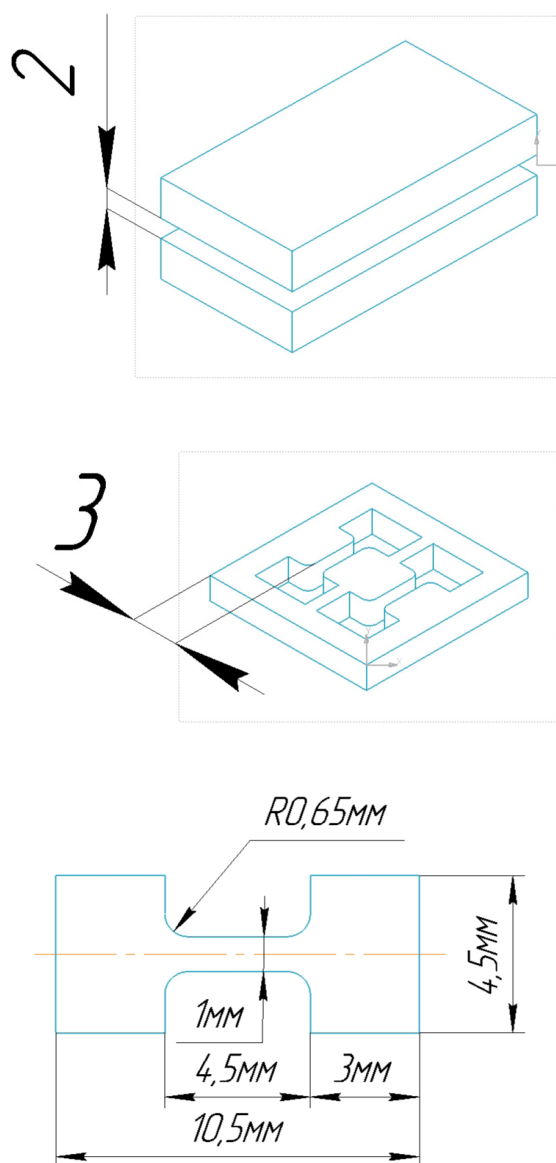


Рис. 1. Схема вырезки и чертеж образца для механических испытаний на растяжение

Fig. 1. Cutting layout and specimen drawing for tensile mechanical testing

Механические испытания на растяжение проводили на испытательной машине Instron 5982 на малых образцах с размерами рабочей части  $0,6 \times 1 \times 4$  мм<sup>3</sup> при комнатной температуре со скоростью деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Образцы для испытаний вырезались из деформированных заготовок в продольном сечении (рис. 1). Количество параллельных испытаний на 1 состояние составляло 3 образца.

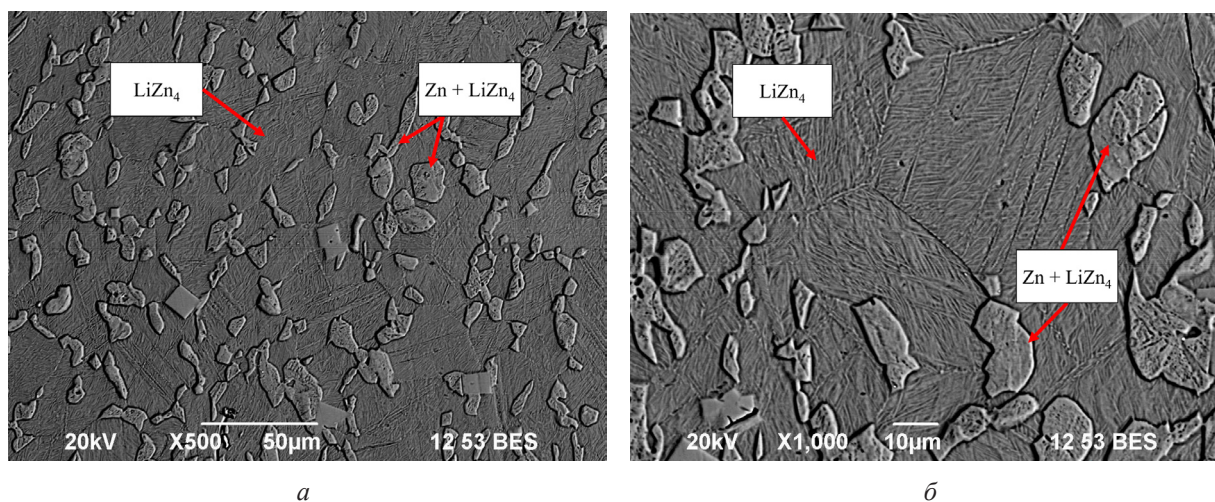
## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура исследуемого сплава в исходном состоянии. Zn-0,8%Li-0,1%Ca является сплавом эвтектического типа. В исходном состоянии микроструктура сплава представляет собой механическую смесь интерметаллидной фазы  $\text{LiZn}_4$  и эвтектики, выделяющейся при кристаллизации, представляющей собой смесь твердого раствора Li в Zn ( $\alpha$ -Zn) и  $\text{LiZn}_4$  (рис. 2, а, б).

Средний размер зерен интерметаллидной фазы  $\text{LiZn}_4$  составлял  $38 \pm 4$  мкм,

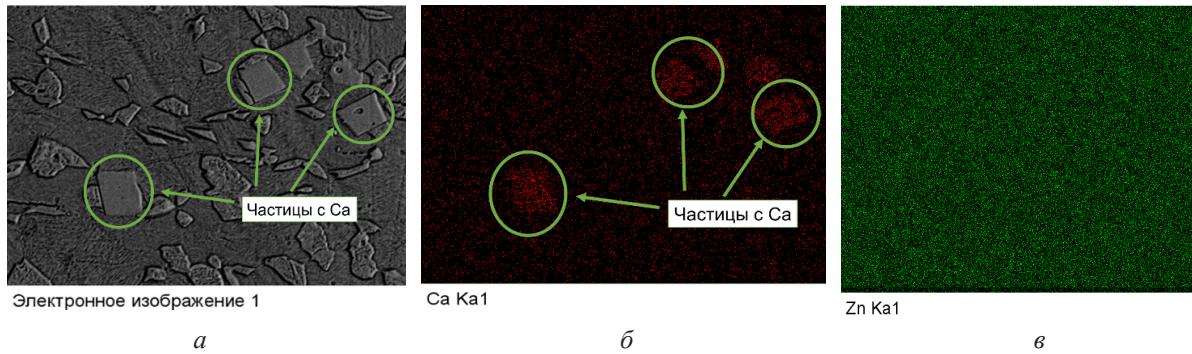
а размер эвтектических выделений  $\alpha$ -Zn+ $\text{LiZn}_4$  –  $12 \pm 1$  мкм. Объемная доля первичной фазы  $\text{LiZn}_4$  в эвтектических зернах составляет  $58,9 \pm 3,5\%$ , твердого раствора  $\alpha$ -Zn –  $40,7 \pm 3,2\%$ .

В структуре также наблюдаются частицы правильной кубической формы со средним размером около  $16 \pm 2$  мкм. Объемная доля этих частиц невелика и составляет порядка  $0,4 \pm 0,1\%$ . С целью определения состава частиц был проведен микрорентгеноспектральный анализ с исследуемой площади на растровом электронном микроскопе. Результаты картирования представлены на рис. 3. Установлено, что наблюдаемые частицы кубической формы – это Ca-содержащие частицы (рис. 3). На основе литературных данных [16, 17] и диаграммы состояния Zn-Ca можно предположить, что данные частицы являются интерметаллидной фазой  $\text{CaZn}_{13}$ , которая часто образует кубическую морфологию при кристаллизации.



**Рис. 2.** Структура сплава Zn-0,8Li-0,1Ca в исходном состоянии (растровая электронная микроскопия (РЭМ), режим вторичных электронов):  
а, б – общий вид при различных увеличениях

**Fig. 2.** Structure of the Zn-0.8Li-0.1Ca alloy in the initial state (scanning electron microscopy (SEM), secondary electron mode):  
а, б – general view at different magnifications



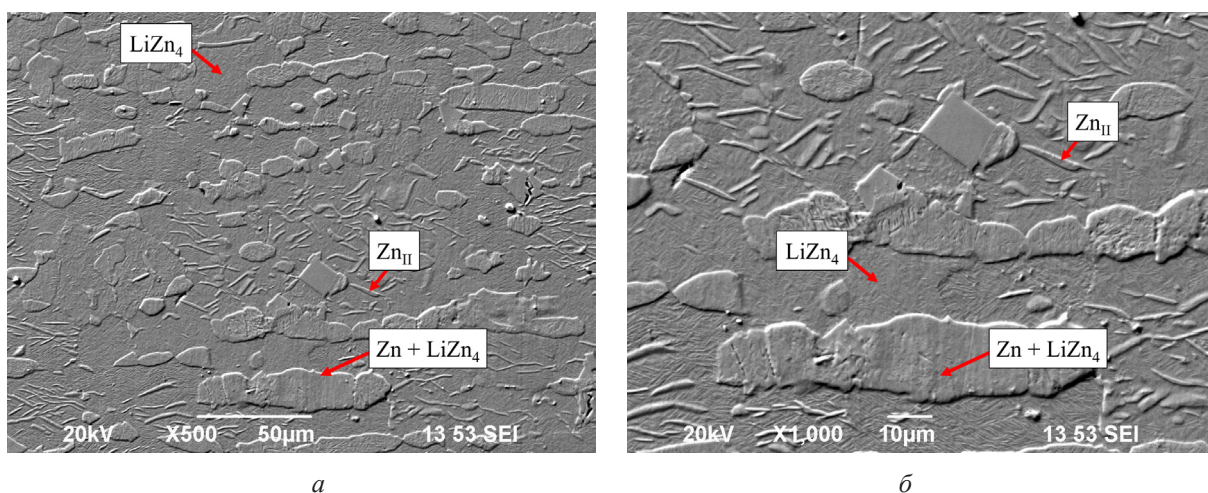
**Рис. 3.** Картирование сплава Zn-0,8Li-0,1Ca в исходном состоянии:  
*а* – общий вид структуры (РЭМ); *б* – распределение элемента Ca; *в* – распределение элемента Zn

**Fig. 3.** Elemental mapping of the Zn-0.8Li-0.1Ca alloy in the initial state:  
*a* – SEM micrograph; *б* – Ca map; *с* – Zn map

Исследование микроструктуры сплава Zn-0,8Li-0,1Ca, подвергнутого РКУП-Конформ, проводили как в продольном, так и в поперечном направлении.

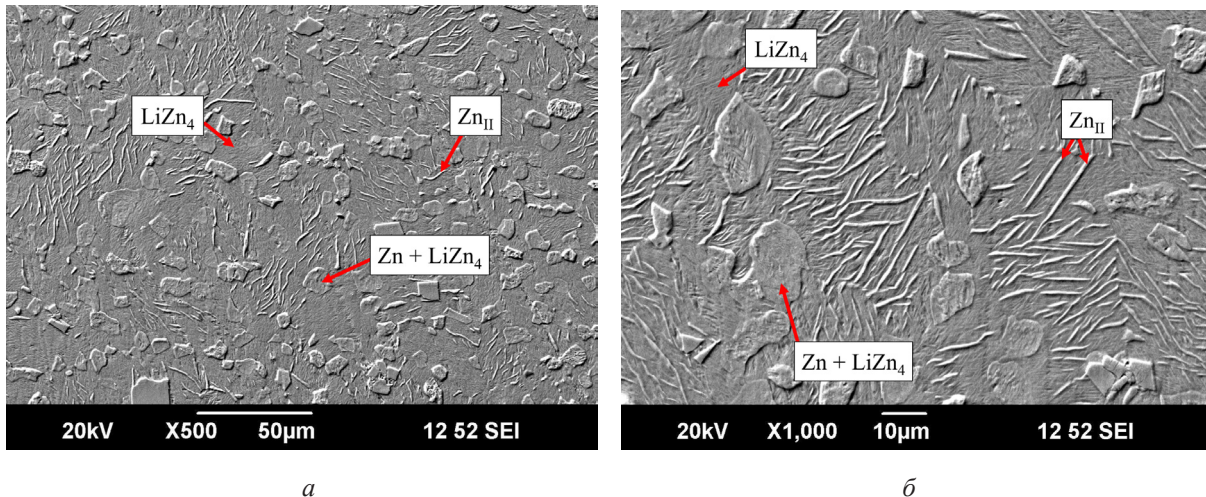
РКУП-Конформ приводит к формированию строчечной структуры в продольном сечении (рис. 4, *а*). Ширина наблюдаемых полос составила около  $30 \pm 3$  мкм, а длина полос достигала  $110 \pm 8$  мкм (рис. 4, *б*). Эти данные свидетельствуют о выстраивании, наблюдаемых в исходном состоянии эвтектических зерен, вдоль направления деформации при РКУП-Конформ. На рис. 4 обозначены: эвтектика ( $\alpha$ -Zn + LiZn<sub>4</sub>), нитевидные выделения Zn<sub>II</sub>, частицы CaZn<sub>13</sub>.

Вокруг полос эвтектики наблюдаются новые нитевидные выделения вторичного Zn, ширина которых составляет около  $2 \pm 0,3$  мкм, а длина достигает  $15 \pm 3$  мкм. Вероятнее всего, их выделению способствовала повышенная температура при деформации, которая привела к диффузионному перераспределению атомов и частичному распаду интерметаллидной фазы LiZn<sub>4</sub>. Аналогичное явление частичного распада LiZn<sub>4</sub> с образованием вторичного Zn наблюдалось ранее в работах [18, 19] при термическом воздействии на сплавы Zn-Li. Ca-содержащие частицы изменений не претерпели (рис 4, *б*).



**Рис. 4.** Общий вид структуры сплава Zn-0,8Li-0,1Ca после РКУП-Конформ в продольном сечении:  
*а*, *б* – при различных увеличениях (РЭМ, режим вторичных электронов)

**Fig. 4.** General view of the microstructure of the Zn-0.8Li-0.1Ca alloy after ECAP-Conform in the longitudinal section:  
*a*, *б* – at different magnifications (SEM, secondary electron mode)



**Рис. 5.** Общий вид структуры сплава Zn-0,8Li-0,1Ca после РКУП-Конформ в поперечном сечении:  
*a, б – при различных увеличениях (РЭМ, режим вторичных электронов)*

**Fig. 5.** General view of the microstructure of the Zn-0.8Li-0.1Ca alloy after ECAP-Conform in the transverse cross-section:  
*a, б – at different magnifications (SEM, secondary electron mode)*

Следует отметить, что в поперечном сечении структура характеризовалась однородным распределением структурных составляющих (рис. 5, *a*). В структуре также наблюдаются нитевидные выделения вторичного Zn, средняя длина которых достигает  $25 \pm 6$  мкм. Средний размер эвтектических областей составил около  $10 \pm 1$  мкм. Средний размер Са-содержащих частиц в поперечном состоянии также составляет  $16 \pm 4$  мкм (рис. 5, *б*).

При испытаниях на одноосное статическое растяжение образцы с исходной структурой с увеличением прикладываемой нагрузки разрушались хрупко. В этой связи оценка значений предела прочности и предела текучести в исходном состоянии не представлялась возможной.

На рис. 6 показаны типичные кривые растяжения образцов сплава Zn-0,8Li-0,1Ca, подвергнутого РКУП-Конформ, в продольном и поперечном направлениях. Образцы, вырезанные в поперечном направлении, разрушались хрупко в упругой области, не достигнув предела текучести. В продольном направлении предел прочности при растя-

жении составил  $550 \pm 13$  МПа, предел текучести –  $472 \pm 10$  МПа, а относительное удлинение до разрушения составило  $21 \pm 2$  %. При этом внешний вид кривой с близкими значениями  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_b$ , типичен для сильно деформированного состояния.

Известно, что текстура имеет важное значение в цинковых сплавах. Так в работах [20, 21] показано, что формирование повышенного комплекса свойств в цинковых сплавах, в том числе и пластичности, происходит за счет формирования благоприятной текстуры. По-видимому, в процессе деформирования методом РКУП-Конформ в продольном направлении произошла перестройка структуры с формированием текстуры с базисной плоскостью, параллельной плоскости воздействия максимальных сдвиговых напряжений, что способствовало увеличению пластичности.

Полученные значения механических характеристик сплава Zn-0,8Li-0,1Ca в 2 раза выше требуемых значений для его возможного применения в качестве медицинских имплантатов.

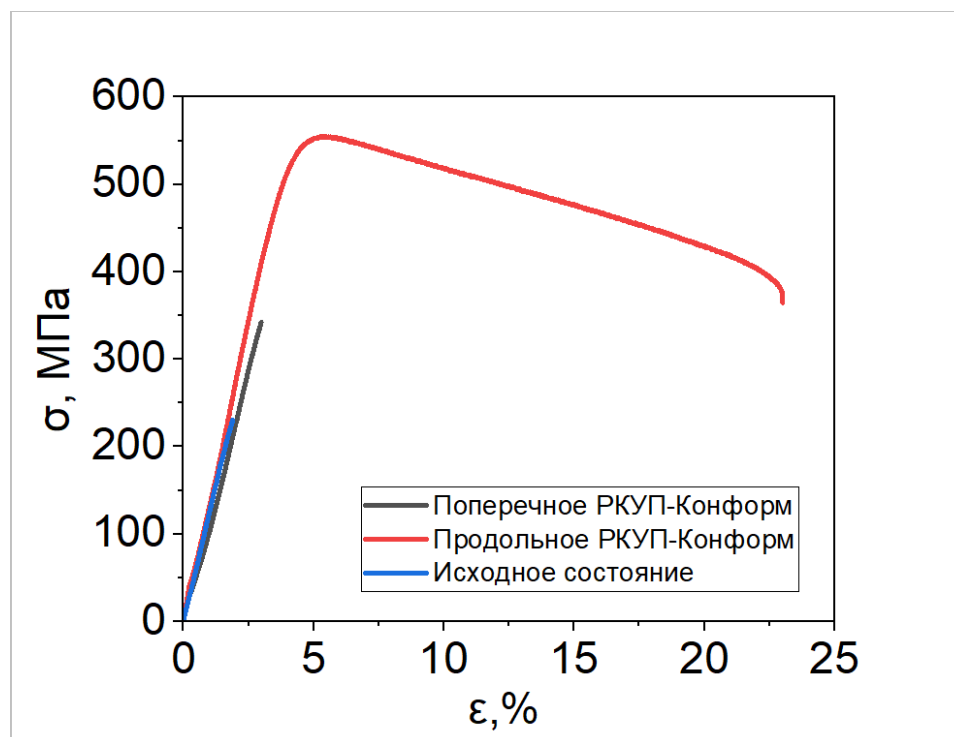


Рис. 6. Кривые растяжения Zn-0,8Li-0,1Ca в исходном состоянии и после РКУП-Конформ

Fig. 6. Tensile stress-strain curves of the Zn-0.8Li-0.1Ca alloy in the initial state and after ECAP-Conform

Таблица 1. Механические свойства сплава Zn-0,8Li-0,1Ca при разных сечениях

Table 1. Mechanical properties of the Zn-0.8Li-0.1Ca alloy in different cross-sections

Состояние			Механические свойства		
			Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
РКУП-Конформ	10 <sup>-3</sup>	поперечное сечение	–	348±15	–
	10 <sup>-3</sup>	продольное сечение	472±10	550±13	21±2

### Выводы

1. В продольном сечении заготовок из сплава Zn-0,8Li-0,1Ca после обработки методом РКУП-Конформ при повышенных температурах формируется строчечная структура с вытянутыми эвтектическими областями (ширина полос 30±5 мкм), тогда как в поперечном сечении структура имеет более однородно-глобулярное строение со средним

размером эвтектических областей 10±2 мкм. В результате коагуляции размер нитевидных выделений ZnII изменился: примерно 35±3% этих выделений имели длину 15–25 мкм и ширину 2–6 мкм.

2. РКУП-Конформ обеспечивает значительное повышение механических свойств в продольном направлении: предел прочности при растяжении достигает 550±13 МПа,

предел текучести  $472 \pm 10$  МПа, относительное удлинение  $21 \pm 2\%$ . Повышение пластичности связано с измельчением структуры и, предположительно, с формированием более благоприятной для деформирования текстуры.

3. РКУП-Конформ эффективно повышает прочностные и пластические характеристики исследуемого материала, что в свою очередь позволяет его рассматривать в качестве материала-имплантата.

### Благодарности / Acknowledgments

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-00154). Исследовательская часть работы проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Нанотех» (Уфимский университет науки и технологий).*

*The research was carried out with the financial support of 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 Center (Ufa University of Science and Technology).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gordienko I.I., Tsap N.A., Borisov S.A., Cherny S.P., Marchenko E.S., Antoniadu Yu.V. Possibilities of using bioresorbable implants in osteosynthesis of limb bone fractures in children and adolescents // Medical News of North Caucasus. 1, 82–87 (2024). (In Russian) [Гордиенко И. И., Цап Н.А., Борисов С.А., Черный С.П., Марченко Е.С., Антониади Ю.В. Возможности применения биорезорбируемых имплантов в остеосинтезе переломов костей конечностей у детей и подростков // Медицинский вестник Северного Кавказа. 1, 82–87 (2024)]. DOI: <https://doi.org/10.14300/mnnc.2024.19020> ISSN - 2073-8137.
- Martynenko N.S., Anisimova N. Yu., Kiselevskiy M. V., et al. Study of biocompatibility in vitro of ultrafine-grained Zn-based bioresorbable alloys // Russian Journal of Biotherapy. 3, 40–49 (2022). (In Russian) [Мартыненко Н. С., Анисимова Н.Ю., Киселевский М.В. и др. Исследование биосовместимости in vitro ультрамелкозернистых биорезорбируемых сплавов на основе Zn // Российский биотерапевтический журнал. 3, 40–49 (2022)]. DOI: <https://doi.org/10.17650/1726-9784-2022-21-3-40-49>.
- Povetkin V.V., Makarova L.N., Makarov V.V. Corrosion-protective properties of Zn-Mn alloy // Izvestiya Tula State University. 3, 329–333 (2024). (In Russian) [Поветкин В.В., Макарова Л.Н., Макаров В.В. Коррозионно-защитные свойства сплава Zn-Mn // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 3, 329–333 (2024)]. DOI: [10.24412/2071-6168-2024-3-329-330](https://doi.org/10.24412/2071-6168-2024-3-329-330).
- Martynenko N.S., Rybalchenko O.V., Temralieva D.R. et al. Study of mechanical properties and corrosion resistance of pure Zn after high pressure torsion // Materials. Technologies. Design. 3(9), 24–30 (2022). (In Russian) [Мартыненко Н.С., Рыбалченко О.В., Темралиева Д.Р. и др. Изучение механических свойств и коррозионной стойкости чистого Zn после кручения под высоким давлением // Materials. Technologies. Design. 3(9), 24–30 (2022)]. DOI: [https://doi.org/10.54708/26587572\\_2022\\_43924](https://doi.org/10.54708/26587572_2022_43924).
- Atif M. Liu H., Zhou J., et al. Influence of rolling and equal channel angular pressing (ECAP) on the microstructural evolution and mechanical properties of Zn-0.5 Li-0.3 Mn alloy // Materials Science and Engineering: A. 953, art. no. 149757 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2026.149757>.
- Fakhretdinova E.I., Khafizova E.D., Raab G.I., Islamgaliev R.K. Novel method of severe plastic deformation for production of tubes from the Zn-4Ag-1Cu zinc alloy // Materials. Technologies. Design. 2(12), 100–107 (2023). (In Russian) [Фахретдинова Э.И. Хафизова Э.Д., Рааб Г.И., Исмагалиев Р.К. Разработка нового метода интенсивной пластической деформации для получения трубок из цинкового сплава Zn-4Ag-1Cu // Materials. Technologies. Design. 2(12), 100–107 (2023)]. DOI: [https://doi.org/10.54708/26587572\\_2023\\_5212100](https://doi.org/10.54708/26587572_2023_5212100).
- Demir G., Akyurek D., Hassoun A., Mutlu I. Production of biodegradable metal foams by powder metallurgy method // Fizicheskaya Mezomekhanika. 6. 106–119 (2022). (In Russian) [Demir G., Akyurek D., Hassoun A., Mutlu I. Производство биодegradируемых пенометаллов методом порошковой металлургии // Физическая мезомеханика. 6. 106–119 (2022)]. DOI: [10.55652/1683-805X\\_2022\\_25\\_6\\_106](https://doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_6_106).
- Li G., Chen D., Mine Y., et al. Fatigue behavior of biodegradable Zn-Li binary alloys in air and simulated body fluid with pure Zn as control // Acta Biomaterialia. 168, 637–649 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2023.07.030>.
- Wei B.-B., Zhou E.-T., Cai L., et al. In vitro degradation mechanism of Zn-Li alloys: Influence of Li content and anodic intermetallic compounds LiZn<sub>4</sub> // Corrosion Science. 246, art. no. 112721 (2025). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.112721>.

10. Yang H., Jia B., Zhang Z., et al. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications // *Nature communications*. 11, art. no. 401 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7>.
11. Hussain M. Ullah S., Raza M.R., et al. Recent developments in Zn-based biodegradable materials for biomedical applications // *Journal of Functional Biomaterials*. 1, art. no. 1 (2022). DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb14010001>.
12. Zhao Sh., McNamara C.T., Bowmen P.K., et al. Structural characteristics and in vitro biodegradation of a novel Zn-Li alloy prepared by induction melting and hot rolling // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 3, 1204-1215 (2017).
13. Asfandiyarov R.N., Fakhretdinova E.I., Aksenov D.A., et al. Investigation of the influence of the ecap-conform process on the mechanical properties of a bioresorbable magnesium alloy of the Mg-Zn-Zr system // *Materials. Technologies. Design*. 4(10), 12–19 (2022). (In Russian) [Асфандияров Р. Н., Фахретдинова Э.И., Аксенов Д.А. и др. Исследование влияния процесса ркуп-конформ на механические свойства биорезорбируемого магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr // *Materials. Technologies. Design*. 4(10), 12–19 (2022)]. DOI: [https://doi.org/10.54708/26587572\\_2022\\_441012](https://doi.org/10.54708/26587572_2022_441012).
14. Xu C., Schroeder S., Berbon P.B., et al. Principles of ECAP–Conform as a continuous process for achieving grain refinement: Application to an aluminum alloy // *Acta Materialia*. 4, 1379–1386 (2010).
15. He Y. L., Gao F., Son B.Y., et al. Grain refinement of magnesium alloys by CONFORM: A continuous severe plastic deformation route? // *Materials Science Forum*. 706, 1781–1786 (2012).
16. Shi Z.-Z., Li H.-Y., Xu J.-Y., et al. Microstructure evolution of a high-strength low-alloy Zn–Mn–Ca alloy through casting, hot extrusion and warm caliber rolling // *Materials Science and Engineering: A*. 771, art. no. 138626 (2020).
17. Huang H., Liu H., Wang L., et al. Revealing the effect of minor Ca and Sr additions on microstructure evolution and mechanical properties of Zn-0.6 Mg alloy during multi-pass equal channel angular pressing // *Journal of Alloys and Compounds*. 844, art. no. 155923 (2020).
18. Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., et al. High-performance hot-warm rolled Zn-0.8 Li alloy with nano-sized metastable precipitates and sub-micron grains for biodegradable stents // *Journal of Materials Science & Technology*. 11, 2618–2624 (2019).
19. Li Z., Shi Z.-Z., Zhang H.-J., et al. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn-Li alloy // *Journal of Materials Science & Technology*. 80, 50–65 (2021).
20. Huang Z., Nie J.F. Solute-solute interactions and their impacts on solute co-segregation and interfacial cohesion of twin boundary in zinc // *Journal of Materials Science & Technology*. 138, 80–88 (2022). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.07.051>.
21. Zhu Y., Wu X. Heterostructured Materials // *Progress in Materials Science*. 131, art. no. 101019 (2022). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101019>.