

М. В. Коваленко [0000-0003-3290-7259], Т. О. Соловійова [0000-0003-0222-6890]

*Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"***РОЗРОБКА ТА СТРУКТУРНО-ФАЗОВА ЕВОЛЮЦІЯ БІОДЕГРАДУЮЧОГО
ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ Fe-Zn-Mn-Cu**

Проведено синтез та дослідження закономірностей структурно-фазової еволюції еквіатомного високоентропійного сплаву системи Fe-Zn-Mn-Cu. Отримання сплаву здійснювали методами порошкової металургії: високоенергетичним механічним легуванням (20 годин у середовищі петролейного ефіру) з подальшим рідиннофазним спіканням за температури 900 °C в атмосфері чистого азоту. Показано, що даний технологічний підхід дозволяє подолати термодинамічну незмішуваність елементів (зокрема пари Fe-Cu) та сформувати пересичений твердий розчин без критичного накопичення оксидних фаз. Встановлено, що після спікання сплав формує специфічну мікропористу структуру (scaffold), яка знижує модуль пружності матеріалу та сприяє вільній циркуляції фізіологічних рідин. Доведено перспективність розробленої системи для створення біорезорбних ортопедичних імплантатів нового покоління з контрольованою швидкістю корозії та потенційними антибактеріальними властивостями.

Ключові слова: біорезорбні сплави, високоентропійні сплави, порошкова металургія, механічне легування, рідиннофазне спікання, мікропориста структура, остеоінтеграція.

M. Kovalenko, T. Soloviova

**DEVELOPMENT AND STRUCTURAL-PHASE EVOLUTION OF THE
BIODEGRADABLE HIGH-ENTROPY Fe-Zn-Mn-Cu ALLOY**

The synthesis and investigation of the structural and phase evolution patterns of an equiatomic high-entropy Fe-Zn-Mn-Cu alloy were carried out. The alloy was obtained by powder metallurgy methods: high-energy mechanical alloying (20 hours in "Kalosha" petroleum ether) followed by liquid-phase sintering at a temperature of 900 °C in a pure nitrogen atmosphere. It is shown that this technological approach overcomes the thermodynamic immiscibility of the elements (specifically the Fe-Cu pair) and forms a supersaturated solid solution without a critical accumulation of oxide phases. It was established that after sintering, the alloy forms a specific microporous structure (scaffold), which reduces the elastic modulus of the material and promotes the free circulation of physiological fluids. The prospects of the developed system for creating new-generation biodegradable orthopedic implants with a controlled corrosion rate and potential antibacterial properties are proven.

Keywords: biodegradable alloys, high-entropy alloys, powder metallurgy, mechanical alloying, liquid-phase sintering, microporous structure, osteointegration.

Постановка проблеми. Важливість біомедичних імплантатів набуває все більшого визнання під час лікування переломів кісток, серцево-судинних захворювань та інших патологічних станів [1]. Металеві біоматеріали наступного покоління для ортопедичних імплантатів повинні демонструвати високу міцність, корозійну стійкість, відмінну біосумісність, а також можливість адаптації до анатомічних структур пацієнтів. Зростаючий попит на імплантати зумовлює необхідність розробки матеріалів, здатних задовольнити широкий спектр індивідуальних потреб пацієнтів [2], [3].

Сплави на основі магнію (Mg), заліза (Fe) та цинку (Zn) є найбільш досліджуваними біорезорбними металами для ортопедичного та серцево-судинного застосування [4]. Ці метали забезпечують хорошу біосумісність *in-vivo*, контрольований профіль деградації та достатню механічну міцність для підтримки кісткової тканини в процесі її регенерації [5], [6]. Широке дослідження сприяли розробці різноманітних сплавів із підвищеною корозійною стійкістю та покращеними механічними характеристиками порівняно з їхніми нелегованими аналогами. Зокрема, розроблені модифікації дозволяють досягати необхідних базових показників для імплантатів: межі міцності на розрив понад 300 МПа, межі плинності понад 200 МПа та відносного видовження (пластичності) на рівні 15–18 % [7]. Проте під час деградації цих металів утворюються побічні продукти, зокрема іони металів, які впливають на локальний рівень pH [8] та взаємодіють із клітинами й тканинами у судинному середовищі [9].

Кожен із цих металів має певні обмеження. Хоча магній має перспективні властивості, його швидка корозія у фізіологічних середовищах, швидкість деградації залежно від сплаву становить від 1,17 до понад 4,0 мм/рік, призводить до передчасної втрати міцності та виділення водню, що потенційно сприяє утворенню газових кишень [10], [11]. Попри високу біосумісність цинку, швидкість його деградації, яка зазвичай становить близько 0,02 мм/рік, суттєво залежить від локального рівня pH та інтенсивності утворення оксидних і хлоридних плівок на поверхні металу [12]. Сплави системи Zn-Mg покращують механічні властивості та прискорюють деградацію; однак механізми їхньої біодеградації *in-vivo* досі залишаються не до кінця вивченими [6], [13].

Стенти та імпланти на основі заліза деградують занадто повільно, швидкість корозії зазвичай становить лише 0,1–0,2 мм/рік, що призводить до неповної корозії та вимагає легування для збільшення швидкості деградації [12]. В ортопедії повільна деградація здатна гальмувати регенерацію тканин і викликати ефект екранування напружень, що знижує щільність кісткової тканини. Водночас побічні продукти у вигляді оксидів заліза та вивільнення іонів металу потребують контролю, оскільки надмірне надходження заліза може спричинити запалення, окислювальний стрес і пошкодження клітин [12], [14]. Крім того, імпланти з Fe можуть створювати перешкоди під час МРТ-досліджень.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Традиційний підхід на основі одного основного елемента суттєво обмежує можливі комбінації елементів, звужуючи різноманітність сплавів. З метою розширення композиційного простору в 1990-х роках дослідники запровадили високоентропійні сплави шляхом залучення кількох елементів [15], [16]. У 2004 році Ye та ін. [17] представили високоентропійні сплави (ВЕС) із кількома основними елементами в майже рівних пропорціях. На відміну від традиційних сплавів, ВЕС поєднують кілька елементів для досягнення вищої міцності, термічної стабільності та корозійної стійкості, що робить їх більш ефективними порівняно з чистими металами [18].

Біосумісні високоентропійні сплави (ВіоНЕА) - це спеціально розроблені високоентропійні сплави (ВЕС), що складаються з біосумісних елементів, які мають значний потенціал у біомедичній галузі [18]. На сьогоднішній день ВЕС є переважно біоінертними, проте цікавим напрямком їх розвитку є створення біорезорбних деградабельних композитів, оскільки ВЕС дозволяють здійснювати широкий контроль та модифікацію властивостей матеріалу. Успіх застосування біоімплантів залежить не лише від їхніх об'ємних властивостей, а й від характеристик їхньої поверхні, яка взаємодіє з тканинами людини. Як наслідок, еволюція біоімплантів досягла стадії, коли вибір матеріалу керується специфічними функціональними вимогами [19].

Для розробки безпечних біорезорбних матеріалів критично важливим є вибір легуючих компонентів. Організм людини містить приблизно 5 г Fe, яке бере участь у понад 100 ферментативних реакціях. Іони Fe^{2+} відіграють вирішальну роль у транспорті кисню, виступаючи ключовим компонентом гемоглобіну [20]. Zn присутній в організмі середньої людини в кількості близько 2 г і є незамінним мікроелементом, що бере участь у ферментативній активності понад 300 білків [21], [22], [23]. Дослідження засвідчили, що іони цинку, які вивільняються з біорезорбного імплантату, можуть ініціювати апоптоз у гладком'язових клітинах, зменшуючи їхню присутність у неоінтимальній тканині та покращуючи інтеграцію імплантату [24]. Cu відіграє життєво важливу роль у споживанні кисню та бере участь в утворенні сполучної тканини, включаючи колаген і кератин [20], [25]. Mn є ще одним важливим металом для внутрішньоклітинної активності, а найпоширенішим Mn-вмісним ферментом є глутамінсинтетаза, яка відіграє критичну роль у функціонуванні мозку [20], [26].

Окрім хімічного складу, значну роль відіграє архітектура матеріалу. Введення пористості дозволяє підвищити швидкість деградації та механічну сумісність, тоді як 3D-друковані пористі структури здатні підтримувати остеогенез та забезпечувати доставку ліків [20]. З огляду на це, еквіатомний високоентропійний сплав Fe-Zn-Mn-Cu пропонується як перспективна основа для розробки пористих біомедичних імплантів нового покоління.

Постановка завдань. З огляду на це, еквіатомний високоентропійний сплав Fe-Zn-Mn-Cu пропонується як перспективна основа для розробки пористих біомедичних імплантів нового покоління. Метою даної роботи є розробка та дослідження структурно-фазової еволюції нового еквіатомного високоентропійного сплаву системи Fe-Zn-Mn-Cu, синтезованого методом високоенергетичного механічного легування з подальшим спіканням.

Викладення основного матеріалу.

Для отримання об'єктів дослідження застосовували методи порошкової металургії, зокрема високоенергетичне механічне легування з подальшим спіканням. Вихідними матеріалами слугували порошки чистих металів: Fe, Zn, Mn та Cu із чистотою не менше 99,5 % та дисперсністю до 100 мкм. Розрахунок вихідної шихти здійснювали для досягнення еквіатомного складу багатокomпонентної системи $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{25}$. Механічне легування компонентів проводили у планетарному млині із використанням сталевого барабану та розмельних тіл. Швидкість обертання барабанів становила 400 об/хв, загальний час розмелу - 20 годин. Для запобігання інтенсивному окисненню поверхонь порошку та мінімізації деградації цинку під час зіткнення куль процес подрібнення та змішування проводили у рідкому середовищі бензину. Отриманий композиційний порошок піддавали

холодному двобічному пресуванню у сталевій прес-формі за тиску 300 МПа для формування циліндричних зразків-таблеток. Наступне спікання спресованих зразків проводили в трубчастій печі в атмосфері чистого азоту для ізоляції від атмосферного кисню. Термічну обробку здійснювали за трьох температурних режимів: 500 °С, 700 °С та 900 °С, із тривалістю ізотермічної витримки 1 година та подальшим охолодженням разом із піччю.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованого порошку та спечених зразків виконували на автоматизованому дифрактометрі Rigaku Ultima IV у повнопрофільному режимі безперервного сканування (2Theta/Theta) з використанням мідного випромінювання (Cu-K α , 30 кВ, 20 мА). Кутовий діапазон сканування 2 θ становив від 20° до 90° із кроком 0,04° та швидкістю руху гоніометра 2°/хв. Ідентифікацію кристалічних фаз проводили з використанням міжнародної бази дифракційних даних. Гранулометричний склад та розподіл частинок порошку за розмірами визначали методом лазерної дифракції на аналізаторі Bettersizer S3 Plus (дисперсійне середовище - дистильована вода, розрахунок за моделлю Mi). Мікроструктуру, морфологію частинок порошку та топографію поверхні спечених зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою сучасного електронного мікроскопа Axia ChemiSEM. Зйомку мікрофотографій виконували в режимах реєстрації вторинних електронів. Локальний хімічний склад, а також рівномірність розподілу елементів у структурі мікрооб'ємів аналізували за допомогою інтегрованої системи енергодисперсійної спектроскопії (EDS), якою безпосередньо обладнано аналізатор мікроскопа.

Еволюція розміру та форми частинок під час механічного легування є ключовим індикатором перебігу твердофазних реакцій. Аналіз гранулометричного складу порошку системи Fe-Zn-Mn-Cu після 20 годин подрібнення продемонстрував об'ємний розподіл, характерний для стадії встановлення стаціонарного стану у планетарному млині (рис. 1). Після 20 год розмелювання ідентифіковано прояви бімодального розподілу розміру частинок. Це може бути зумовлено частковою конгломерацією продуктів легування.

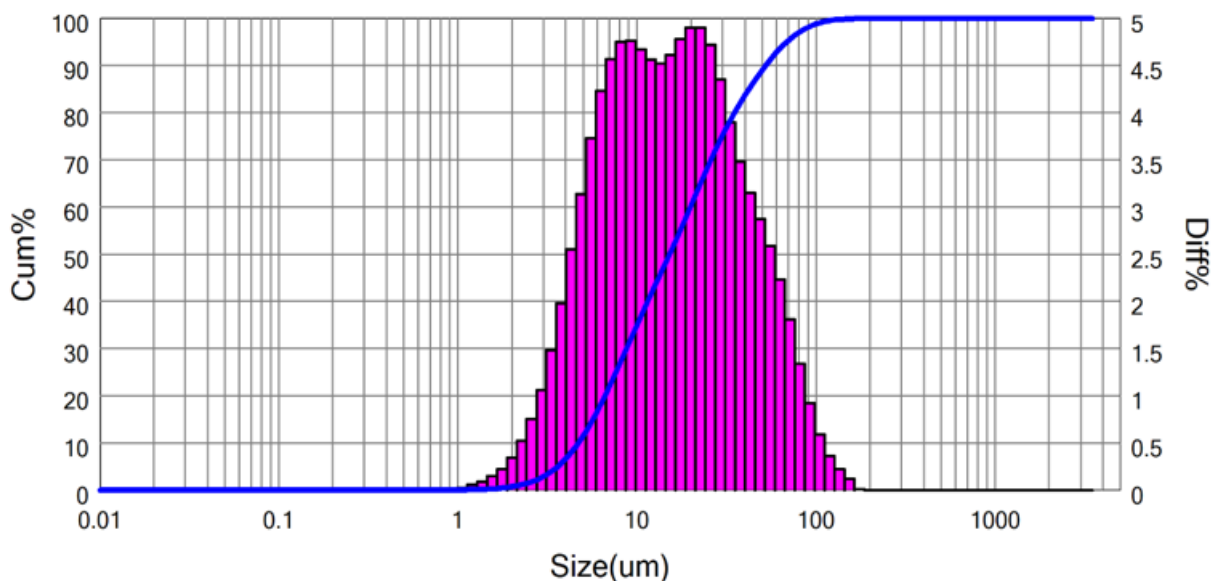


Рис. 1. Диференціальна (гістограма) та інтегральна (крива) залежності розподілу частинок за розмірами для високоентропійної порошкової суміші Fe-Zn-Mn-Cu після 20 годин механічного легування.

Згідно з результатами лазерної дифракції, медіанний діаметр частинок порошку (D50) становить 15,20 мкм. Значення об'ємно-зваженого середнього діаметра D[4,3] дорівнює 25,95 мкм. Ширина розподілу (Span) становить 3,13. Такий відносно широкий розподіл пояснюється специфікою елементного складу шихти: наявність м'яких і високопластичних металів (Cu та Zn) сприяє інтенсивному холодному зварюванню наночастинок у більші мікрокомпозиційні агрегати. Водночас більш тверді компоненти (Fe та Mn) забезпечують їх локальне крихке руйнування [27]. Питомою площею поверхні синтезованого композиту становить 188,8 м²/кг, що свідчить про високу дисперсність системи та наявність розвиненої мікрорельєфної поверхні [28].

Для визначення оптимального режиму консолідації було досліджено вплив температури спікання на процеси ущільнення матеріалу. Встановлено, що після холодного двобічного пресування за тиску 300 МПа щільність «сирих» зразків становила приблизно 4,2 г/см³.

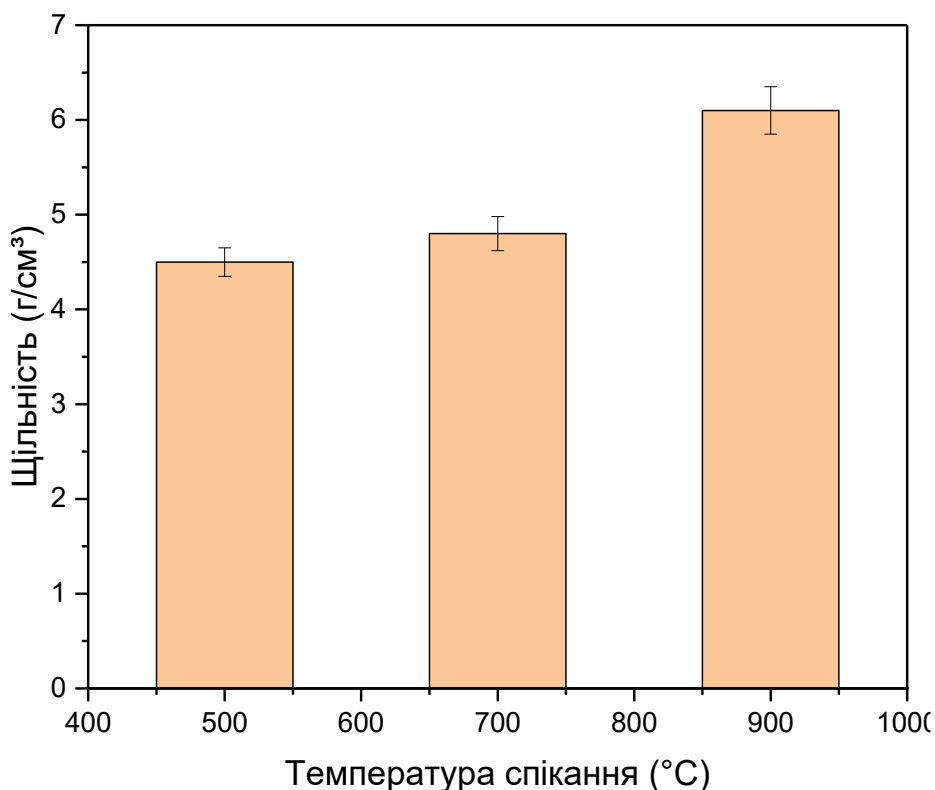


Рис. 2. Залежність щільності синтезованого високоентропійного сплаву системи Fe-Zn-Mn-Cu від температури спікання (після холодного пресування за тиску 300 МПа).

На точковому графіку (рис. 2) наведено залежність щільності синтезованого високоентропійного сплаву від температури спікання. Як видно з отриманих даних, термічна обробка в атмосфері азоту за температур 500 °C та 700 °C не призвела до суттєвої усадки та ущільнення порошкового пресування: щільність зросла лише до ~4,5 та ~4,8 г/см³ відповідно. Відсутність інтенсивного масопереносу за цих температур пояснюється специфікою сформованої фазової структури. Під час попереднього 20-годинного механічного легування легкоплавкий цинк розчинився в базовій матриці з утворенням пересиченого твердого розчину. Як наслідок, рідка фаза вільного цинку була відсутня, а твердофазна дифузія у багатокомпонентній ґратці за таких температур є надто повільною через характерний для високоентропійних сплавів ефект уповільненої дифузії (sluggish diffusion effect). Зразки, отримані при 500 °C та 700 °C, характеризувалися крихкістю та відсутністю надійного металургійного контакту між частинками.

Підвищення температури спікання до 900 °C забезпечило необхідну термічну активацію дифузійних процесів. За цієї температури спостерігалось різке зростання щільності до ~6,1 г/см³, що свідчить про успішне формування міцного тривимірного металевих каркаса. Саме тому температурний режим 900 °C було обрано як оптимальний для подальших мікроструктурних досліджень. На оглядових мікрофотографіях СЕМ (рис. 3, а, б) видно, що спечений сплав характеризується вираженою мікропористою структурою.

Замість формування щільного моноліту спостерігається утворення тривимірної сітки взаємопов'язаних металевих зерен та агломератів із розвиненою системою відкритих пор. Такий характер мікроструктури зумовлений перебігом рідиннофазного спікання (liquid-phase sintering). Під час нагрівання до 900 °C легкоплавкі компоненти (насамперед цинк) переходять у рідкий стан, активізуючи масоперенос та змочуючи тугоплавкі частинки заліза і марганцю [29]. Водночас наближення температури спікання до точки кипіння цинку (907 °C) спричиняє зростання тиску його пари, що перешкоджає повній усадці зразка та формує залишкову пористість. На зображеннях високої роздільної здатності (рис. 2, в, г) чітко візуалізуються сформовані дифузійні шийки (sintering necks) між окремими частинками, що підтверджує успішність процесів твердофазної та

рідиннофазної дифузії. Поверхня зерен є шорсткуватою та містить множинні мікронерівності, що є наслідком попередньої інтенсивної пластичної деформації [30].

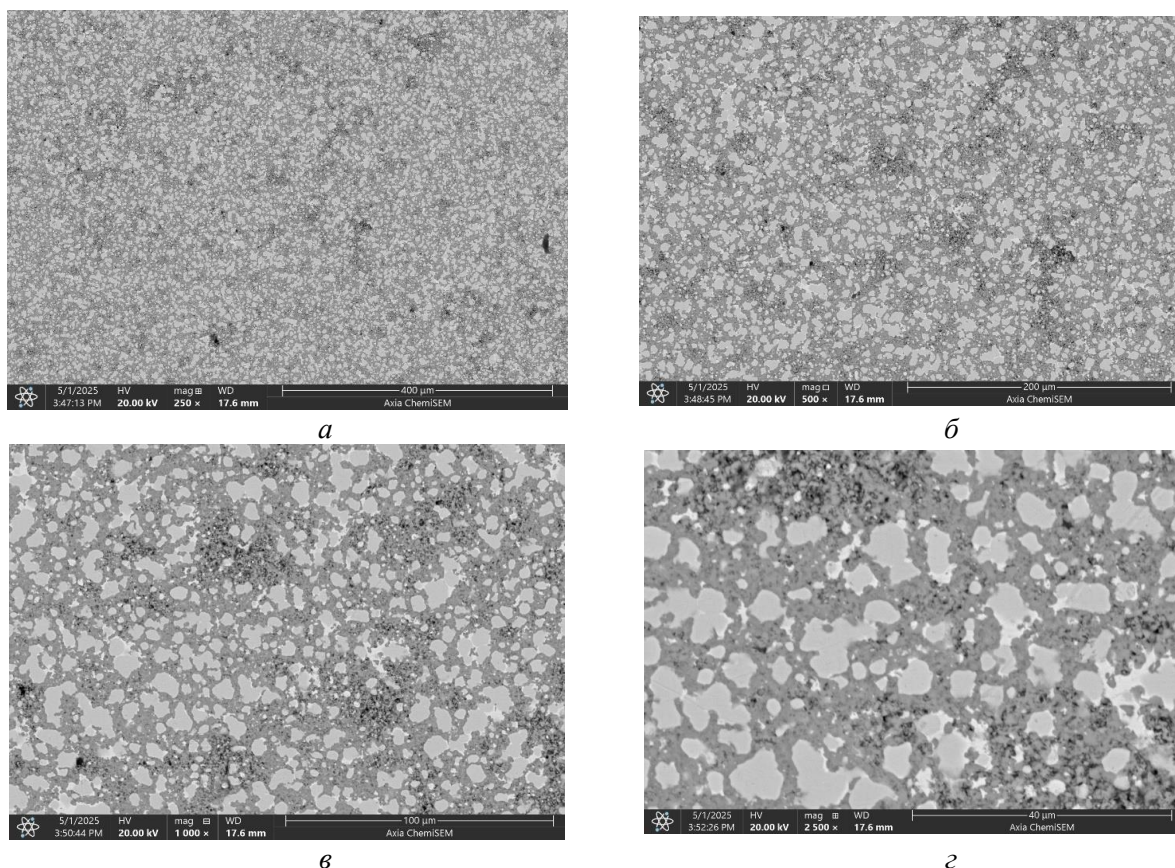


Рис. 3. Мікроструктура високоентропійного сплаву Fe-Zn-Mn-Cu після механічного легування (20 год) та спікання в атмосфері аргону при 900 °С

З точки зору біомедичного матеріалознавства, отримана мікроструктура є надзвичайно перспективною для виготовлення біорезорбних ортопедичних імплантатів. Формування мікропористого каркаса (scaffold) є критично важливою вимогою для забезпечення остеointegraції. Пориста архітектура суттєво знижує загальний модуль пружності матеріалу, наближаючи його до показників губчастої кістки, що дозволяє уникнути небезпечного ефекту «екранування напружень» (stress shielding) та подальшої атрофії кісткової тканини [31], [32]. Ідкрита система пор сприяє вільній циркуляції фізіологічних рідин (vascularization) та створенню сприятливого мікросередовища для адгезії клітин-остеобластів [33]. Крім того, така проникна структура експоненційно збільшує площу контакту з агресивним середовищем організму. Для залізної матриці це дозволить подолати проблему надто повільного розчинення та прискорити деградацію (завдяки проникненню хлорид-іонів углиб пор), а також забезпечить рівномірне вивільнення іонів цинку для зниження окислювального стресу [34] та іонів міді для реалізації антибактеріальних функцій [35].

Для підтвердження ефективності процесів механічного легування було проведено рентгенофазовий аналіз. На дифрактограмі синтезованого сплаву системи Fe-Zn-Mn-Cu (рис. 4) чітко простежується кардинальна зміна фазового складу порівняно з вихідною шихтою.

Головним результатом є зникнення характерних відокремлених дифракційних максимумів чистих елементів — міді, цинку та марганцю. Це є прямим структурним доказом успішного проходження твердофазних реакцій і подолання термодинамічної незмішуваності (зокрема у парі Fe-Cu), що призвело до формування пересиченого твердого розчину. Спостерігається помітне розширення дифракційних ліній (peak broadening), що пояснюється ефектом мікроспотворення ґратки через розчинення атомів з різними атомними радіусами, а також збереженням субмікронної структури. Відсутність інтенсивних піків оксидних фаз підтверджує дієвість використаного захисного середовища («Калоша» та азот) на всіх етапах отримання зразків. Наявність структурної однорідності гарантує рівномірну деградацію імплантату в агресивному фізіологічному середовищі, запобігаючи розвитку локальної пітингової корозії до моменту повного зрощення кісткової тканини.

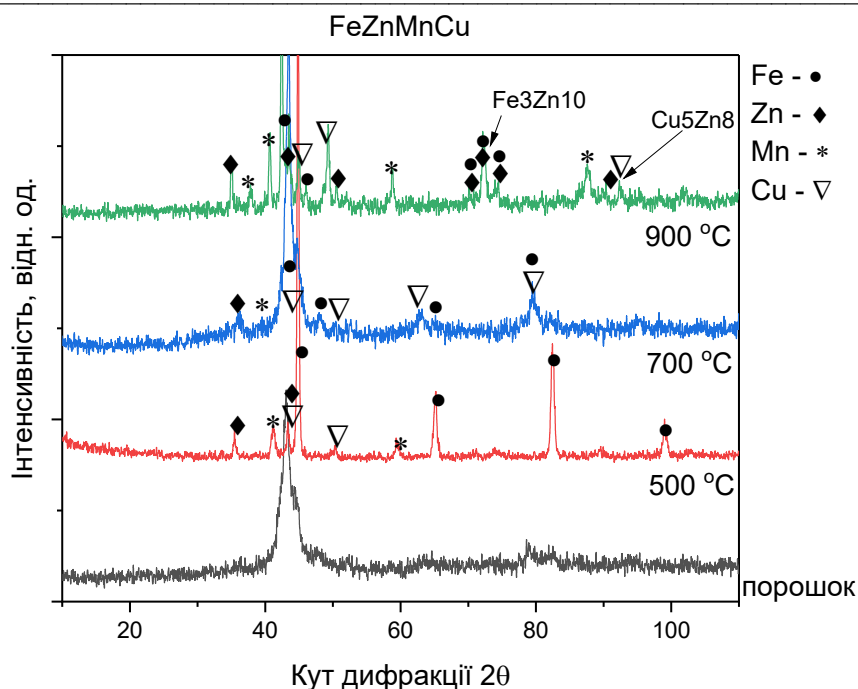


Рис. 4. Дифрактограма високоентропійного сплаву системи Fe-Zn-Mn-Cu після 20 годин механічного легування та спікання при 500, 700, 900 °C.

Висновки. Вперше методом порошкової металургії, шляхом високоенергетичного механічного легування (400 об/хв, 20 годин) із подальшим рідиннофазним спіканням при 900 °C, успішно синтезовано високоентропійну систему еквіатомного складу Fe-Zn-Mn-Cu. Даний технологічний підхід дозволив подолати термодинамічну незмішуваність елементів (зокрема пари Fe-Cu) та сформувати пересичений твердий розчин без критичного накопичення оксидних фаз.

За результатами СЕМ-аналізу встановлено, що після спікання сплав формує специфічну мікропористу структуру (scaffold) із тривимірною сіткою взаємопов'язаних металевих зерен та відкритих пор. Доведено, що така топографія є цільовою перевагою для біомедичних застосувань: вона знижує модуль пружності імплантату для запобігання ефекту екранування напружень (stress shielding) та експоненційно збільшує площу реакційної поверхні, що має вирішити проблему надто повільної біодеградації залізної матриці в організмі.

Розроблена система є надзвичайно актуальною відповіддю на виклики сучасного біомедичного матеріалознавства. Сплав виступає високоперспективною основою для створення біорозчинних імплантатів нового покоління з мультифункціональними властивостями: залізо-марганцева матриця (Fe-Mn) забезпечує необхідну механічну міцність та пришвидшену корозію, розчинена мідь (Cu) гарантує пролонгований антибактеріальний ефект проти післяопераційних інфекцій, а наявність цинку (Zn) мінімізує окислювальний стрес і рівень активних форм кисню (ROS), запобігаючи запаленню тканин.

Отримана базова еквіатомна система Fe-Zn-Mn-Cu довела свою принципову життєздатність та технологічність. Проте для досягнення оптимального балансу між швидкістю біодеградації, механічною міцністю та цитотоксичністю плануються подальші дослідження. Майбутні роботи будуть зосереджені на оптимізації елементного складу (пошуку найкращого відсоткового співвідношення компонентів, відмінного від еквіатомного) та проведенні комплексних випробувань *in vitro* у симульованих фізіологічних рідинах.

Список використаних джерел

1. K. Moghadasi et al., "A review on biomedical implant materials and the effect of friction stir based techniques on their mechanical and tribological properties," Mar. 01, 2022, Elsevier Editora Ltda. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.050.

2. T. Ishimoto et al., “Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility,” *Scri. Mater.*, vol. 194, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.113658.
3. M. Zwawi, “Recent advances in bio-medical implants; mechanical properties, surface modifications and applications,” Sep. 01, 2022, Institute of Physics. doi: 10.1088/2631-8695/ac8ae2.
4. K. Prasad et al., “Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities,” Jul. 31, 2017, MDPI AG. doi: 10.3390/ma10080884.
5. D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, and L. Qin, “Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective,” Jan. 01, 2017, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.10.017.
6. M. H. Emily Walker, “Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation - A Review,” *J. Biotechnol. Biomater.*, vol. 05, no. 02, 2015, doi: 10.4172/2155-952x.1000178.
7. J. Zong, Q. He, Y. Liu, M. Qiu, J. Wu, and B. Hu, “Advances in the development of biodegradable coronary stents: A translational perspective,” Dec. 01, 2022, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.mtbio.2022.100368.
8. D. E. J. Anderson et al., “Thrombogenicity of biodegradable metals,” *Bioact. Mater.*, vol. 38, pp. 411–421, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.bioactmat.2024.05.002.
9. C. W. McCarthy, R. J. Guillory, J. Goldman, and M. C. Frost, “Transition-Metal-Mediated Release of Nitric Oxide (NO) from S-Nitroso-N-acetyl-D-penicillamine (SNAP): Potential Applications for Endogenous Release of NO at the Surface of Stents Via Corrosion Products,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10128–10135, Apr. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00145.
10. K. Bazaka, N. Ketheesan, and M. V. Jacob, “Polymer encapsulation of magnesium to control biodegradability and biocompatibility,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 10, pp. 8087–8093, 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.9409.
11. N. T. Kirkland, N. Birbilis, and M. P. Staiger, “Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations,” 2012, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.actbio.2011.11.014.
12. P. K. Bowen et al., “Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: From Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys,” May 25, 2016, Wiley-VCH Verlag. doi: 10.1002/adhm.201501019.
13. K. Jakab, C. Norotte, F. Marga, K. Murphy, G. Vunjak-Novakovic, and G. Forgacs, “Tissue engineering by self-assembly and bio-printing of living cells,” *Biofabrication*, vol. 2, no. 2, 2010, doi: 10.1088/1758-5082/2/2/022001.
14. D. Hong et al., “Binder-jetting 3D printing and alloy development of new biodegradable Fe-Mn-Ca/Mg alloys,” *Acta Biomater.*, vol. 45, pp. 375–386, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.actbio.2016.08.032.
15. H. Choi-Yim and W. L. Johnson, “Bulk metallic glass matrix composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 26, pp. 3808–3810, Dec. 1997, doi: 10.1063/1.120512.
16. A. Peker and W. L. Johnson, “A highly processable metallic glass: Zr₄₁Ti₁₃Cu₁₂Ni₁₀Be_{22.5},” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 17, pp. 2342–2344, 1993, doi: 10.1063/1.110520.
17. J. W. Yeh et al., “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
18. J. Feng, Y. Tang, J. Liu, P. Zhang, C. Liu, and L. Wang, “Bio-high entropy alloys: Progress, challenges, and opportunities,” Sep. 08, 2022, Frontiers Media S.A. doi: 10.3389/fbioe.2022.977282.
19. K. K. A. Mosas, A. R. Chandrasekar, A. Dasan, A. Pakseresht, and D. Galusek, “Recent Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants,” May 01, 2022, MDPI. doi: 10.3390/gels8050323.
20. M. A. Zoroddu, J. Aaseth, G. Crisponi, S. Medici, M. Peana, and V. M. Nurchi, “The essential metals for humans: a brief overview,” Jun. 01, 2019, Elsevier Inc. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2019.03.013.
21. H. Tapiero and K. D. Tew, “Trace elements in human physiology and pathology: Zinc and metallothioneins,” 2003, Elsevier Masson SAS. doi: 10.1016/S0753-3322(03)00081-7.

- 22.C. Andreini, L. Banci, I. Bertini, and A. Rosato, "Counting the zinc-proteins encoded in the human genome," *J. Proteome Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 196–201, Jan. 2006, doi: 10.1021/pr050361j.
- 23.W. Maret, "Zinc biochemistry: From a single zinc enzyme to a key element of life," Jan. 2013. doi: 10.3945/an.112.003038.
- 24.R. J. Guillory et al., "Zn²⁺-dependent suppression of vascular smooth muscle intimal hyperplasia from biodegradable zinc implants," *Materials Science and Engineering C*, vol. 111, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.110826.
- 25.E. I. Solomon, "Spectroscopic methods in bioinorganic chemistry: Blue to green to red copper sites," Oct. 02, 2006. doi: 10.1021/ic060450d.
- 26.P. Chellan and P. J. Sadler, "The elements of life and medicines," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 373, no. 2037, Mar. 2015, doi: 10.1098/rsta.2014.0182.
- 27.Y. Yi, J. Xing, M. Wan, L. Yu, Y. Lu, and Y. Jian, "Effect of Cu on microstructure, crystallography and mechanical properties in Fe-B-C-Cu alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 708, pp. 274–284, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.09.135.
- 28.J. Fiocchi, J. N. Lemke, S. Zilio, C. A. Biffi, A. Coda, and A. Tuissi, "The effect of Si addition and thermomechanical processing in an Fe-Mn alloy for biodegradable implants: Mechanical performance and degradation behavior," *Mater. Today Commun.*, vol. 27, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102447.
- 29.H. Kang, L. Cho, C. Lee, and B. C. De Cooman, "Zn Penetration in Liquid Metal Embrittled TWIP Steel," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 6, pp. 2885–2905, Jun. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3475-x.
- 30.G. Han, C. J. Shang, R. D. K. Misra, and Z. J. Xie, "Solid phase transition of Cu precipitates in a low carbon TRIP assisted steel," *Physica B Condens. Matter*, vol. 569, pp. 68–79, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.05.031.
- 31.J. He et al., "Cancellous-Bone-like Porous Iron Scaffold Coated with Strontium Incorporated Octacalcium Phosphate Nanowhiskers for Bone Regeneration," *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 509–518, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.8b01188.
- 32.A. H. M. Yusop, A. Alsakkaf, M. R. A. Kadir, I. Sukmana, and H. Nur, "Corrosion of porous Mg and Fe scaffolds: a review of mechanical and biocompatibility responses," 2021, Taylor and Francis Ltd. doi: 10.1080/1478422X.2021.1879427.
- 33.X. Huang et al., "Insights into biodegradable Mn-incorporated Fe-based scaffolds in orthopedics: bridging manufacturing techniques, physicomaterial properties, and multifunctional bioapplications," Feb. 01, 2026, Institute of Physics. doi: 10.1088/2631-7990/ae09e0.
- 34.S. Yang, W. Wang, Y. Xu, Y. Yuan, and S. Hao, "Fe-Zn alloy, a new biodegradable material capable of reducing ROS and inhibiting oxidative stress," *Regen. Biomater.*, vol. 11, 2024, doi: 10.1093/rb/rbae002.
- 35.S. Mandal, R. Ummadi, M. Bose, V. K. Balla, and M. Roy, "Fe–Mn–Cu alloy as biodegradable material with enhanced antimicrobial properties," *Mater. Lett.*, vol. 237, pp. 323–327, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.11.117.

Рецензент: Тесля Сергій Юрійович, PhD, асистент КПІ ім. Ігоря Сікорського, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, каф. ВТМ та ПМ

Дата надходження статті до видання: 27.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 24.05.2026

Дата оприлюднення 28.05.2026