

УДК 669.721.5

- Грешта В. Л. канд. техн. наук, професор, ректор Національного університету «Запорізька політехніка», професор кафедри фізичного матеріалознавства, м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: greshtaviktor@gmail.com, ORCID: 0000-0002-4589-6811
- Шаломєєв В. А. д-р техн. наук, професор, проректор з наукової роботи, професор кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: shalomeev@zntu.edu.ua, ORCID: 0000-0002-6091-837X
- Джус А. В. асистент кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: anna-92@ukr.net, ORCID: 0000-0002-6474-0732
- Міт'яєв О. А. д-р техн. наук, професор, зав. кафедри композиційних матеріалів, хімії та технологій Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: mityaev@zntu.edu.ua, ORCID: 0000-0001-9034-1359

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ СРІБЛОМ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ МАГНІЄВОГО СПЛАВУ NZ30K ДЛЯ ІМПЛАНТАТІВ ПРИ ОСТЕОСИНТЕЗІ

Мета роботи. Вивчення впливу легування сріблом магнієвого сплаву NZ30K на його механічні властивості для застосування у виготовленні біодеградовних імплантатів.

Методи дослідження. Границю міцності та відносне видовження зразків визначали на розривній машині P5 при кімнатній температурі. Мікроструктуру зразків досліджували з використанням оптичного електронного мікроскопу «Carl Zeiss» із застосуванням програмного забезпечення «Observer.D1m». Використано зразки після травлення реактивом, що містить 1% азотної кислоти, 20 % оцтової кислоти, 19 % дистильованої води, 60 % етиленгліколю. Фрактографічний аналіз зламів зразків проводили на електронному скануючому мікроскопі «JSM-6360LA». Фазовий аналіз структурних складових магнієвих сплавів вивчали на електронному мікроскопі – мікроаналізаторі з енергодисперсійною приставкою PEMA 202M та PEMA 16I. Дослідження на біокорозію проводили шляхом витримки зразків у розчині гелофузіну – штучного замітника крові впродовж 2, 4, 6 тижнів, з використанням термостату TC-20 MICROmed.

Отримані результати. Показано, що срібло входило до складу комплексно легованих інтерметалідних фаз, які були додатковими центрами кристалізації. При цьому середній розмір зерна знижується майже втричі порівняно з вихідним сплавом. Встановлено, що оптимальний комплекс властивостей досягається введенням 0,1 % Ag, водночас, границя міцності підвищується на 7,9 %, а відносне видовження збільшується майже вдвічі. Встановлено, що магнієвий сплав зі сріблом (0,1%) сповільнює біокорозійні процеси та сприяє збереженню високого рівня границі міцності ($\sigma_B = 205$ МПа) після витримки впродовж 6 тижнів у розчині гелофузіну. Отже, срібло є перспективним матеріалом для покращення структури та підвищення рівня механічних властивостей біодеградовних імплантатів із магнієвих сплавів.

Наукова новизна. Визначено вміст срібла для легування сплаву NZ30K, що становить 0,1 % Ag, при якому формується оптимальне співвідношення показників міцності та пластичності, подрібнення зеренної структури, а також уповільнення біокорозійних процесів.

Практична цінність. Сплав NZ30K з додаванням 0,1 % срібла є перспективним для використання у виготовленні імплантатів. Досліджений сплав забезпечує необхідний рівень властивостей до повної консолідації перелому.

Ключові слова: сплав NZ30K, срібло, мікроструктура, механічні властивості, біокорозія, імплантат.

Вступ

Остеосинтез – є найбільш поширеним хірургічним методом лікування кісток, причому стабільність фіксації перелому значною мірою обумовлює позитивний кінцевий результат. На сьогодні, найбільш поширеними матеріалами для виготовлення імплантатів при остеосинтезі є титанові сплави, корозійностійкі сталі та кераміка.[1].

В той же час, використання металевих імплантатів для остеосинтезу пов'язане із низкою можливих проблем. Це, наприклад, алергія на метал, асептичне запалення та металози. Обмеженням для використання металевих біоматеріалів є виділення токсичних іонів або частинок металів внаслідок проходження корозійних процесів або зношування, які

призводять до запалень. Водночас, вони спричиняють зниження біосумісності та лізис кісткової тканини [2, 3]. Крім того, модулі пружності цих сплавів не відповідають аналогічним показникам кісткової тканини. Використання фіксаторів із біоінертних металів для остеосинтезу обумовлює проведення повторного хірургічного втручання, спрямованого на видалення імплантата. Це сприяє збільшенню загальних термінів стаціонарного лікування і тимчасової непрацездатності хворих. У зв'язку з цим досить актуальним є пошук матеріалів, які могли б розчинитися в організмі людини, що дозволило б уникнути видалення фіксувальних пристроїв [4].

Для цього необхідно використовувати біодеградовні матеріали, зокрема магнієві сплави, що за своїми характеристиками міцності є придатними для виготовлення різних типів імплантатів. Магній – життєво важливий хімічний макроелемент (0,2 % маси тіла людини), що вважається нетоксичним, депонується у кістковій тканині [5], має високі показники біосумісності, біодеградації, абсорбуємістості, але низькі рівні механічних властивостей, що обмежує його використання [6]. Перспективним матеріалом можуть бути леговані магнієві сплави, які мають механічні властивості, що наближені до рівня границі міцності та модуля пружності кісток [7].

Для забезпечення необхідного рівня властивостей магнієвих сплавів, зокрема показників міцності та модуля пружності, як у вихідному стані, так і після корозійного впливу, проводять його додаткове легування. Для легування необхідно обирати елемент, який буде біологічно сумісним з організмом людини та не буде чинити токсичної дії. Перспективним елементом для цього може бути срібло, яке згідно діаграм стану [8], може утворювати ряд твердих розчинів, інтерметалідні фази та впливати на структуру, подрібнювати її, наслідком чого є поліпшення комплексу механічних властивостей. Крім того, відомо, що срібло має виражені дезінфікуючі властивості. Іони срібла є хімічно активними, легко зв'язуються з негативно зарядженими білками РНК, ДНК, іонами хлору тощо. Саме ця властивість є в основі дії антибактеріального механізму.

Зараз, широко використовують срібло у фармацевтиці (нітрат та сульфадіазин срібла), стоматології (для виготовлення амальгам), для очищення води, виготовлення ювелірних виробів. Срібні розчини повністю знищують збудників шигельозу, черевного тифу, паратифів, холери [9]. Срібло є ефективним проти 650 видів бактерій, які не набувають до нього стійкості, на відміну від практично усіх антибіотиків [10]. Насьогодні відсутні експериментальні дані щодо впливу добавок срібла на рівень механічних властивостей, тому у даному дослідженні вивчали вплив легування сріблом магнієвого сплаву NZ30K (0,05%Ag, 0,1%Ag, 0,2 %Ag).

Мета роботи

Для фіксації переломів кісток необхідне використання спеціальних пластин, які встановлюються при проведенні оперативного втручання. Для уникнення проведення повторних операцій задля вилучення таких пластин, доцільним є використання біодеградовних сплавів. Метою даної роботи є вивчення впливу легування сріблом магнієвого сплаву NZ30K на його механічні властивості, а також стійкість до впливу біосередовища, для застосування у виготовленні біодеградовних імплантатів.

Матеріал і методика досліджень

В процесі досліджень магнієві сплави виплавлялись в індукційній тигельній печі типу ИМП-500 за серійною технологією. Рафінування розплаву проводили флюсом ВІ-2 у роздатковій печі з подальшим порційним відбором металу, в який вводили зростаючу кількість чистого банківського срібла проби 999,9 у злитках, та заливали у піщано-глинисті форми для отримання стандартних зразків з робочим діаметром 12 мм. Паралельно досліджували магнієвий сплав NZ30K без добавок (табл. 1). Зразки для механічних випробувань проходили термічну обробку у печах типу Бельвю та ПАП-4М за режимом: нагрів до 540^{±5}°С, витримка 10 год., охолодження на повітрі та старіння при 205^{±5}°С, витримка 12 год, з охолодженням на повітрі.

Таблиця 1 – Хімічний склад сплаву NZ30K, ДСТУ ISO 16220:2008

Вміст легувального елементу, % мас.				не більше %, мас.
Zn	Zr	Nd	Mg	Fe
0,1-0,7	0,4-1,0	2,2-2,8	основа	0,01
Вміст домішок, не більше %, мас.				
Si	Ni	Al	Cu	Be
0,03	0,005	0,02	0,03	0,001

Границю міцності та відносне видовження зразків визначали на розривній машині Р5 при кімнатній температурі. Мікроструктуру зразків досліджували з використанням оптичного електронного мікроскопу «Carl Zeiss» із застосуванням програмного забезпечення «Observer.D1m». Використано зразки після дистильованої води, 60 % етиленгліколю, травлення реактивом, що містить 1 % азотної кислоти, 20 % оцтової кислоти, 19 % дистильованої води.

Фрактографічний аналіз зламів зразків проводили на електронному скануючому мікроскопі «JSM-6360LA». Фазовий аналіз структурних складових магнієвих сплавів вивчали на електронному мікроскопі – мікроаналізаторі з енергодисперсійною приставкою РЕММА 202М та РЕМ 16И.

Дослідження на біокорозію проводили шляхом витримки зразків у розчині гелофузіну – штучного замітника крові впродовж 2, 4, 6 тижнів, з використанням термостату TC-20 MICROmed.

Результати досліджень

При проведенні макрофрактографічних досліджень зламів литих зразків стандартного сплаву NZ30K було зафіксовано наявність в структурі крупнокристалічної будови. Додавання до складу сплаву срібла сприяло подрібненню литої структури зразка (рис. 1). із формуванням матового дрібнокристалічного зламу.

Мікроструктура сплаву NZ30K стандартного складу уявляла δ-твердий розчин з евтектоїдом (δ+(MgZn)₁₂Nd), у вигляді сферичних скупчень та окремих інтерметалідів (рис. 2). Проведені лабораторні дослідження показали, що вихідний сплав NZ30K має середній діаметр зерна 0,250 мкм. При введенні срібла (до 0,05 %) розмір зерна зменшився майже втричі. Підвищення вмісту введенного срібла до 0,1 % приводило до додаткового подрібнення мікроструктури та із чотирикратним зменшенням зерна порівняно з вихідним сплавом. Подальше додавання Ag практично не впливало на розмір зерна (табл. 2).



Рисунок 1. Макрофрактограми зламів зразків зі сплаву NZ30K з Ag, ×5:
 а – без модифікування, б – 0,2%Ag

Мікрорентгеноспектральним аналізом сплаву NZ30K встановлено, що срібло входить до складу дисперсних, зміцнювальних інтерметалідних сполук, які уявляють собою багатокомпонентні з'єднання із присутністю Fe, Al, Mn та ін. (рис. 3). Додатково в

процесі кристалізації формуються інтерметалідні сполуки типу (MgZn)₁₂Nd, які відіграють роль додаткових центрів і сприяють подрібненню структури.

Таблиця 2 – Кількісна оцінка мікроструктури сплаву NZ30K та з легуванням Ag

Зразок	Фактичний середній діаметр зерна, мкм
NZ30K	0,248
NZ30K +0,05%Ag	0,077
NZ30K +0,1%Ag	0,062
NZ30K +0,2%Ag	0,067

Проведенням дослідження впливу срібла на властивості сплаву NZ30K з'ясовано, що його границя міцності із введенням до складу срібла підвищується (табл. 3). Поряд з цим, при введенні 0,05 % срібла відносно видовження підвищується на 30,6 %. Найвище значення показника пластичності отримане додаванням 0,1 % срібла становить 5,9 %, що на 63,9 % більше ніж вихідний сплав. Додавання більшої кількості срібла до складу дещо знизило ефект, отриманий легуванням 0,1 % Ag, знизивши показник відносного видовження на майже 10 %. Такий вплив можна пояснити утворенням надмірної кількості інтерметалідів, які розташовувалися по границях зерен. Таким чином, оптимальний вміст срібла становить 0,1 %, що забезпечує підвищення як міцності, так і пластичності сплаву одночасно. Отже, легування добавками срібла сприяє покращенню комплексу показників механічних властивостей.

Таблиця 3 – Механічні властивості зразків сплаву NZ30K залежно від вмісту Ag

Зразок	σ _в , МПа	δ, %
NZ30K	232	3,6
NZ30K +0,05%Ag	239	4,7
NZ30K +0,1%Ag	252	5,9
NZ30K +0,2%Ag	256	5,4

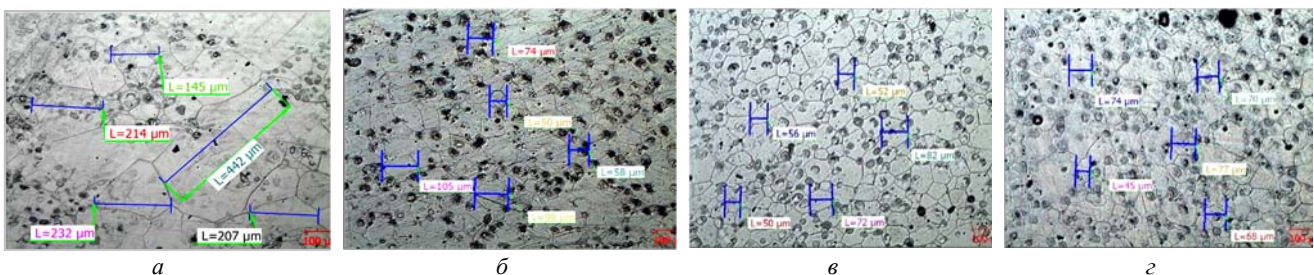
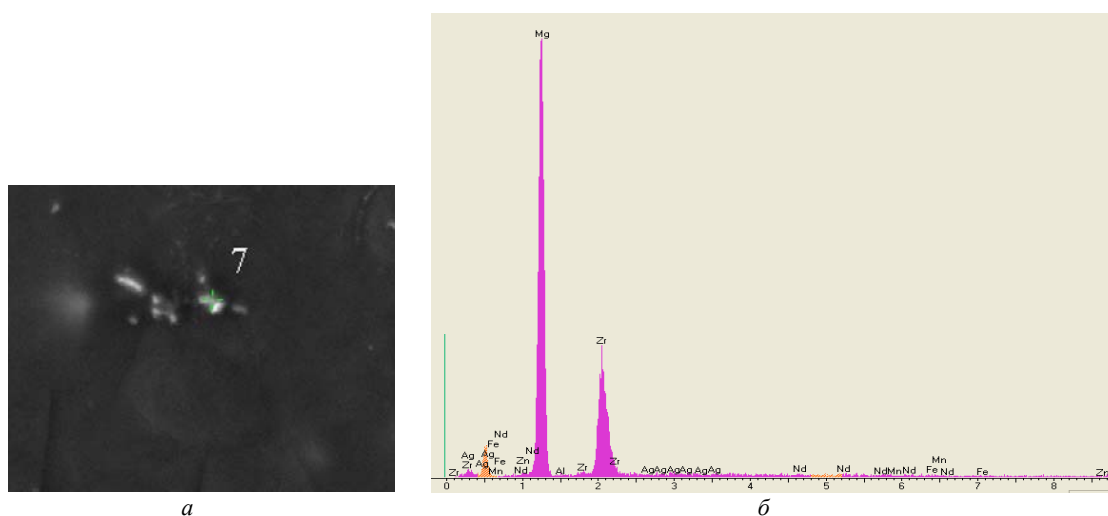


Рисунок 2. Мікроструктура термооброблених зразків із магнієвого сплаву, ×100:
 а – без модифікування, б – 0,05 %Ag, в – 0,1 %Ag, з – 0,2 % Ag



Місце аналізу	Mg	Al	Mn	Fe	Zn	Zr	Nd	Ag	Всього
т. 7	44,20	0,34	0,43	0,38	0,00	48,67	2,41	3,56	100

Рисунок 3. Результати РСМА інтерметалідної фази (т. 7), в сплаві NZ30K +0,1 %Ag:
 а – місце аналізу; б – спектрограма місця аналізу, в – хімічний склад ділянки (мас., %)

Оскільки магнієві сплави можуть застосовувати у остеосинтезі, актуальним є дослідження впливу біологічних матеріалів на хімічні властивості сплаву, що використовується для їх виготовлення. Тому, у даному дослідженні було додатково проведені випробування біокорозії зразків. На поверхні зразків спостерігається роз'їдання у вигляді кратерів та утворення нальоту білого кольору із продуктів корозії, який перетворюється на порошок (рис. 4). Проведений мікроструктурний аналіз після корозійного впливу показав, що корозійні пошкодження мають місце як по тілу зерен δ - твердого розчину, так і по зміцнювальним фазам.

Найбільше зниження границі міцності внаслідок корозійних руйнувань спостерігається в зразках із

чистого магнію та сплаву NZ30K (табл. 4). Із додаванням срібла до складу сплаву NZ30K границя міцності збільшувалася, та сягала максимальних значень при вмісті 0,1 % Ag, що на 60,3–73,2 % більше (залежно від тривалості витримки) порівняно з чистим магнієм. При збільшенні кількості срібла у складі сплаву до 0,2 % фіксували зниження показників границі міцності.

Згідно з результатами експерименту можна зробити позитивний прогноз для застосування у медицині металічних фіксаторів із біодеградуючого модифікованого магнієвого сплаву NZ30K, фізико-хімічні властивості яких можуть бути значно покращені шляхом легування його таким елементом, як срібло.

Таблиця 4 – Границя міцності зразків залежно від тривалості корозійного впливу

Зразок	σ_B , МПа		
	2 тижні	4 тижні	6 тижнів
Чистий магній	100	75	55
NZ30K	232	180	170
NZ30K + 0,05% Ag	239	201	200
NZ30K + 0,1% Ag	252	208	205
NZ30K + 0,2% Ag	256	205	202

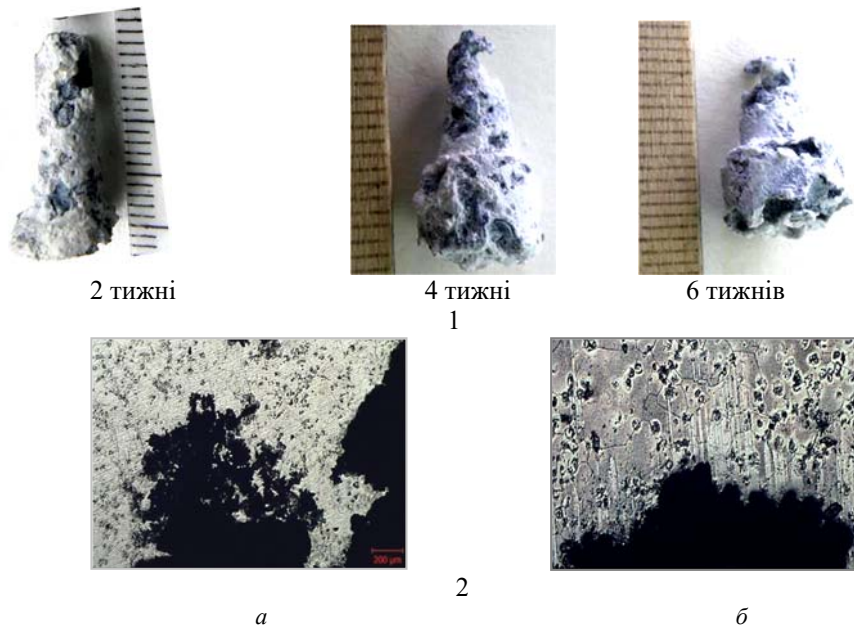


Рисунок 4 – Зразки зі сплаву NZ30K та леговані сріблом у вихідному стані та після корозійного впливу (1), а також мікроструктура зразків після корозійних випробувань (2): *a* – $\times 50$, *б* – $\times 100$

Висновки

1. Зважаючи на безпечність срібла для людського організму через чітко виражений дезінфікуючий ефект, відповідний елемент може бути використаний при легуванні магнієвих сплавів для виготовлення біодеградуючих імплантатів.

2. Встановлено позитивний вплив легування сріблом магнієвого сплаву NZ30K на структуроутворення. Додавання 0,1 % Ag до складу сплаву, сприяє подрібненню зернової структури в 4 рази та утворенню багатокомпонентних інтерметалідів, які відіграють роль додаткових центрів кристалізації та сприяють реалізації механізму дисперсійного зміцнення.

3. Досліджено, що додавання 0,1 % Ag до сплаву NZ30K сприяє формуванню оптимального співвідношення показників міцності та пластичності. Зокрема, фіксується підвищення границі міцності порівняно із чистим сплавом NZ30K до рівня 252МПа та збільшення відносного видовження на 63,9 %.

4. Легування невеликими добавками срібла (0,1%Ag) сповільнює біокорозійні процеси. Задовільні показники міцності зберігаються після тривалої витримки 6 тижнів в агресивному середовищі, які суттєво перевищують відповідні показники (на 60,3–73,2 % залежно від тривалості витримки) для чистого магнію та для сплаву NZ30K.

5. Сплав NZ30K з додаванням 0,1 % срібла є перспективним для використання у виготовленні імплантатів. Досліджений сплав забезпечує необхідний рівень властивостей до повної консолідації перелому.

Список літератури

1. Allizond V. Current Knowledge on Biomaterials for Orthopedic Applications Modified to Reduce Bacterial Adhesive Ability [Text] / Valeria Allizond, Sara Comini,

Anna Maria Cuffini, Giuliana Banch. Basel, Switzerland: Antibiotics, 2022, 11 – 529 p.

2. Мюллер М.Е. Руководство по внутреннему остеосинтезу [Текст] / М.Е. Мюллер, М. Альговер, Р. Шнайдер, Х. Виллинегер. – М. : Ad Marginem, 1996. – 750 с.

3. Urban R. M. Corrosion of modular titanium alloy stems in cementless hip replacement [Text] / R.M. Urban, J. L. Gilbert, J. J. Jacobs // Titanium, Niobium, Zircon. Tantalum Med. Surg. Appl. Spec. Tech. Publ. – 2006. – 1471. – P. 215–224.

4. Остеосинтез полімерами [Електронний ресурс] / С. С. Ткаченко. – Режим доступу: libarch.nmu.org.ua.

5. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review / M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias // Biomaterials. – 2006. – 27. – P. 1728.

6. Mg-Zn alloys, most suitable for biomedical applications [Text] / A. C. Bora, I. A. Neacșu, O. R. Vasile et al. // Rom. J. Morphol. Embryol. – 2018. – Vol. 59 (1) – P. 49–54.

7. Биорезорбтивные свойства сплавов магния [Текст] / А. И. Чемирис, Э. И. Цивирко, В. Н. Черный и др. // Травма. – 2011. – Т. 12, № 3.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справочник в 3-х т. / под ред. И.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

9. Кульский Л. А. Серебряная вода 8 (доп.) / Л. А. Кульский. – К. : Наукова думка, 1982. – С. 19–31.

10. Кулик М. Ф. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині [Текст] / М. Ф. Кулик, Т. В. Засуха, М. Б. Луцюк. – Вінниця : ФОП Рогальська І.О., 2012. – 362 с.

Одержано 31.05.2023

STUDY OF THE INFLUENCE OF SILVER ALLOYING ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOY NZ30K FOR IMPLANTS IN OSTEOSYNTHESIS

- Greshta V. Ph. D., Professor, Rector, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Professor of the Department of Physical Materials Science, Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: greshta@zp.edu.ua, ORCID: 0000-0002-4589-6811
- Shalomeev V. Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-rector for scientific work, Professor of the Department of Physical Materials Science, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: shalomeev@zntu.edu.ua, ORCID: 0000-0002-6091-837X
- Dzhus A. Assistant of the Department of Physical Materials Science, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: anna-92@ukr.net, ORCID: 0000-0002-6474-0732
- Mityaev O. Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Composite Materials, Chemistry and Technologies, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: mityaev@zp.edu.ua, ORCID: 0000-0001-9034-1359

Purpose. Study of the influence of silver alloying of magnesium alloy NZ30K on its mechanical properties for use in the manufacture of biodegradable implants.

Research methods. The tensile strength and relative elongation of the samples were determined on a P5 tensile machine at room temperature. The microstructure of the samples was studied using a “Carl Zeiss” optical electron microscope using the “Observer.D1m” software. Samples were used after etching with a reagent containing 1 % nitric acid, 20 % acetic acid, 19 % distilled water, and 60 % ethylene glycol. Fractographic analysis of sample fractures was performed on a JSM-6360LA scanning electron microscope. The phase analysis of the structural components of magnesium alloys was studied using an electron microscope – a microanalyzer with an energy dispersive attachment PEMMA 202M and PEM 161. Research on biocorrosion was carried out by keeping the samples in a solution of gelofusin – an artificial blood substitute for 2, 4, 6 weeks, using a TC-20 MICRomed thermostat.

Results. The study showed that silver was a part of the complex alloyed intermetallic phases, which were additional crystallization centers. In this case, the average grain size decreases by almost three times compared to the original alloy. It was found that the optimal set of properties is achieved by the introduction of 0.1 % Ag, while the tensile strength increases by 7.9 % and the relative elongation almost doubles. It was found that the magnesium alloy with silver (0.1 %) slows down biocorrosion processes and helps to maintain a high level of tensile strength ($\sigma_B = 205$ MPa) after 6 weeks of exposure to a solution of helofusine. Thus, silver is a promising material for improving the structure and increasing the mechanical properties of biodegradable magnesium alloy implants.

Scientific novelty. The silver content for alloying the NZ30K alloy was determined to be 0.1 % Ag, which forms the optimal ratio of strength and ductility, grain structure refinement, and slowing down biocorrosion processes.

Practical value. NZ30K alloy with the addition of 0.1 % silver is promising for use in the manufacture of implants. The studied alloy provides the required level of properties until complete fracture consolidation.

Key words: NZ30K alloy, silver, microstructure, mechanical properties, biocorrosion, implant.

References

- Allizond V., Comini S., A M Cuffini A.M., Banch G. (2022). Current Knowledge on Biomaterials for Orthopedic Applications Modified to Reduce Bacterial Adhesive Ability. *Antibiotics*, 11 – 529. DOI:10.3390/antibiotics11040529
- Muller ME, Algovver M, Schneider R, Willinegger H. (1996). Manual of internal osteosynthesis. M.: Ad Marginem, 750.
- Urban, R. M., Gilbert, J. L., Jacobs, J. J. (2006). Corrosion of modular titanium alloy stems in cementless hip replacement. *Titanium, Niobium, Zircon. And Tantalum Med. Surg. Appl. Spec. Tech. Publ.* 1471, 2006. 215–224.
- Tkachenko S.S. Osteosynthesis with polymers. Available at: libarch.nmu.org.ua
- Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review / *Biomaterials*. 27. 1728. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003
- Borcă A.C., Neacșu I.A., Vasile O.R., Ciucă I., Vasile I.M., Fayeş M.A., Vasile B.Ş. (2018). Mg–Zn alloys, most suitable for biomedical applications. *Rom. J. Morphol. Embryol.* 59 (1): 49–54.
- Chemiris A.I., Tsivirko E.I., Cherniy V.N., Shalomeev V.A., Yatsun E.V. (2011). Biorezorpive properties of magnesium alloys, “Trauma”. 12 (3).
- State Diagrams of Dual Metallic Systems: Handbook in 3 vols. (1996). M.: Engineering. T. 1. 992.
- Kulsky L.A. Silver Water. 8(ext.). (1982). K. : Naukova Dumka. 19–31.
- Kulyk MF, Zasukha TV, Lutsyuk MB. (2012). Saponite and aerosil in animal husbandry and medicine. Vynnytsia : FOP Rogalska I.O., 362