

Вплив легування золотом на структуру та властивості магнієвого сплаву NZ30K

Грешта В. Л., кандидат технічних наук, професор кафедри фізичне матеріалознавство, ректор НУ «Запорізька політехніка», ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4589-6811>.

Шаломєєв В. А., доктор технічних наук, професор кафедри фізичне матеріалознавство, проректор з НР НУ «Запорізька політехніка», ORCID <https://orcid.org/0000-0002-6091-837X>.

Джус А. В., асистент кафедри фізичне матеріалознавство, dzhus_anna@zp.edu.ua

Національний університет «Запорізька політехніка», Запоріжжя

У даній роботі було проведено дослідження покращення структури та властивостей ливарного магнієвого сплаву NZ30K шляхом легування золотом, для застосування в остеосинтезі. Золото є безпечним легувальним елементом для організму людини. Досліджено вплив легування 0,05 %, 1,0 % та 0,2 % Au, на фазово-структурний склад магнієвого сплаву NZ30K. Проведено кількісну оцінку структурних складових сплаву. Показано, що золото входить до складу комплексно легуваних інтерметалідних фаз, які слугують додатковими центрами кристалізації. Оптимальний комплекс властивостей досягається введенням 0,1 % Au. Середній розмір зерна зменшується порівняно з вихідним сплавом відповідно збільшенню вмісту золота в сплаві. Також подрібнюються структурні складові сплаву.

З'ясовано, що для сплаву NZ30K+0,1 % Au спостерігалось одночасне підвищення границі міцності на 7,8 %, та збільшення відносного видовження майже вдвічі.

Для можливості використання біодеградовного магнієвого сплаву у виготовленні фіксаторів при остеосинтезі було досліджено процеси біокорозії. З'ясовано, що додавання 0,1 % Au сповільнює біокорозійні процеси та сприяє збереженню високого рівня границі міцності ($\sigma_B = 200$ МПа) після витримки впродовж 6 місяців у розчині гелюфузіну. Показано, що золото є перспективним матеріалом для покращення структури та підвищення властивостей біодеградовних імплантатів із магнієвих сплавів.

Ключові слова: NZ30K, золото, біодеградовні імплантати, мікроструктура, рентгеноспектральний мікроаналіз, механічні властивості, біокорозія.

У сучасних умовах існує нагальна необхідність в імплантатах [1], які здійснюють стабільну фіксацію фрагментів кісток при переломах. Для їх виготовлення широко використовують неіржавіючі сталі, титан та титанові сплави, які є біоінертними матеріалами [2], полімери та біокераміку.

Використання біоінертних матеріалів для фіксаторів при остеосинтезі потребує повторного оперативного втручання, спрямованого на видалення фіксаторів, які вже виконали свою роль, що є часто більш травматичним

процесом ніж сам остеосинтез та призводить до збільшення терміну стаціонарного лікування, непрацездатності та реабілітації хворих. Також слід зазначити обмежене використання таких металофіксаторів у дітей та підлітків, їх бактеріальне ураження та відторгнення біоінертних імплантатів [3]. Тому, актуальним є пошук матеріалу для імплантатів, що застосовують в остеосинтезі, який міг би повністю метаболізуватися організмом, не створюючи при цьому патологічного впливу на тканини та організм в цілому.

Для запобігання повторного оперативного втручання використовують біодеградуємі 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 [4], має високі показники біосумісності, біодеградації, абсорбуємі, високу границю міцності порівняно з полімерами та більш високу еластичність у порівнянні з керамікою [5]. Магнієві сплави мають механічні властивості, що найбільше відповідає механічним властивостям кісток [6].

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. Перспективним елементом для цього є золото, яке згідно з діаграмами стану [7], може утворювати тверді розчини, інтерметалідні фази та впливати на структуру, подрібнюючи її, наслідком чого є покращення властивостей. Відомо, що даний дорогоцінний метал у вигляді частинок нанорозміру вже використовують в медицині як мітки для мікроскопічних досліджень, чіпи біосенсорів для проведення імунодіагностики кліщового енцефаліту, вірусу папіломи та імунодефіциту людини, хвороби Альцгеймера, виявлення пестицидів, антибіотиків, імуноглобулінів, пухлинних та бактеріальних клітин, визначення активності клітин головного мозку [8, 9].

У даному дослідженні вивчали вплив введення добавок золота у магнієвий сплав NZ30K (0,05 % Au, 0,1 % Au, 0,2 % Au).

Магнієві сплави виплавляли в індукційній тигельній печі типу ИМП-500 за серійною технологією. Рафінування розплаву проводили флюсом ВІ-2 у роздатковій печі з подальшим порційним відбором металу і введенням зростаючої кількості чистого золота проби 999,9 у злитках НБУ, та заливали у піщано-глинисті форми для отримання стандартних зразків з робочим діаметром 12 мм. Паралельно досліджували сплав NZ30K без добавок. Зразки для механічних випробувань проходили термічну обробку 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.

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

Фазовий аналіз структурних складових 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 замінника крові впродовж 2, 4, 6 тижнів, з використанням термостату ТС-20 MICROmed. Подальше випробування уражених корозією зразків на розрив із визначенням границі міцності проведено на розривній машині Р5.

Макрофрактографічне дослідження зламів литих зразків стандартного сплаву NZ30K показало наявність в структурі крупнокристалічної будови. Додавання до складу сплаву золота сприяло подрібненню литої структури (рис. 1). Характер зламу став матовим дрібнокристалічним.

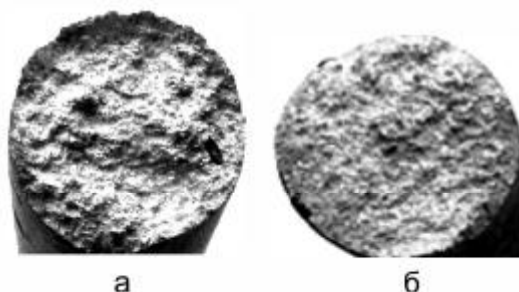


Рис. 1. Макрофрактограми зламів зразків зі сплаву NZ30K з Au. а – без легування, б – 0,1 % Au. $\times 5$.

Fig. 1. Macrofractograms of fractures of samples from NZ30K steel with Au. a – without alloying, b – 0,1 % Au. $\times 5$.

Мікроструктура сплаву NZ30K стандартного складу представлено δ -твердим розчином з евтектоїдом ($\delta + (\text{MgZn})_{12}\text{Nd}$), у вигляді сферичних угруповань та окремих інтерметалідів (рис. 2). Вихідний сплав NZ30K має середній діаметр зерна 0,250 мкм. Введення золота (до 0,05 %) зменшило розмір зерна на 10,5 %. Підвищення вмісту введенного золота до 0,1 % приводило до додаткового подрібнення мікроструктури та зменшення зерна

Таблиця 1

Розмір зерна вихідного і легованого золотом сплаву

Table 1

The grain size of the original and gold-alloyed alloy

Зразок	Фактичний середній діаметр зерна, мкм
NZ30K	0,248
NZ30K + 0,05 % Au	0,222
NZ30K + 0,1 % Au	0,118
NZ30K + 0,2 % Au	0,127

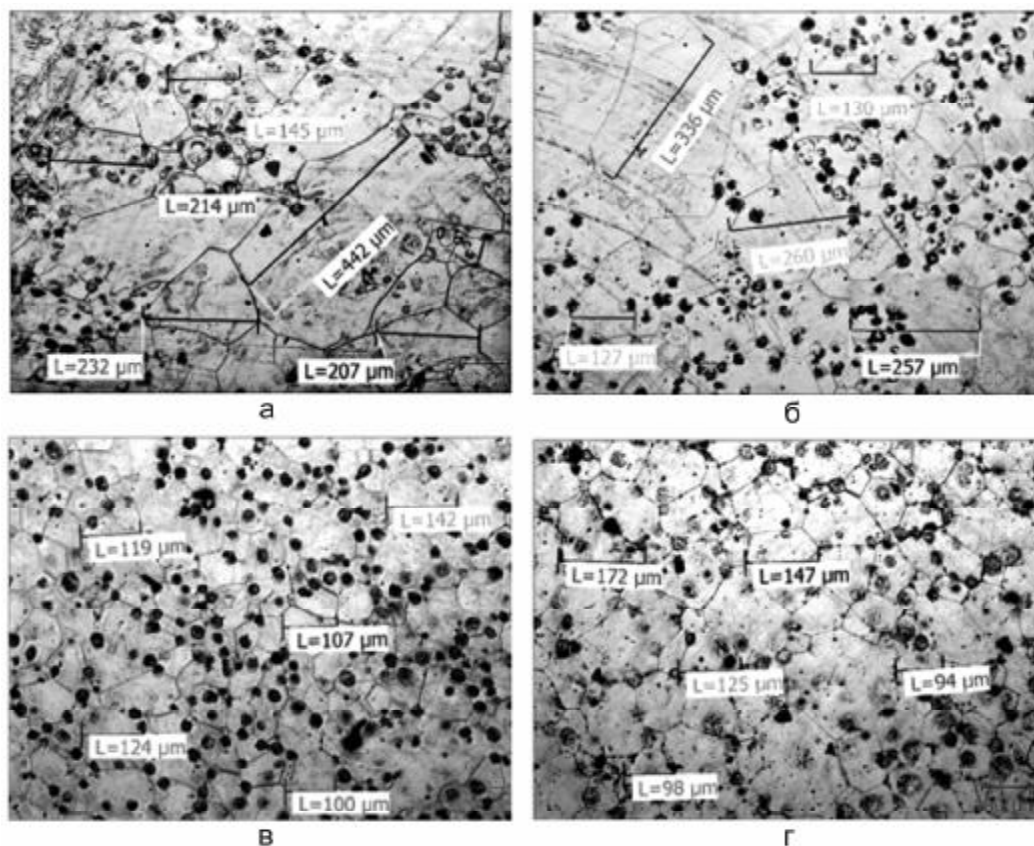


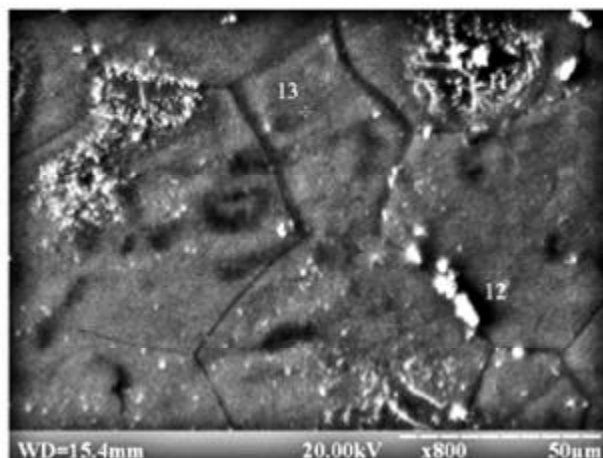
Рис. 2. Мікроструктура термооброблених зразків із магнієвого сплаву, а – без легування, б – 0,05 % Au, в – 0,1 % Au, г – 0,2 % Au. $\times 100$.

Fig. 2. Microstructure of heat-treated magnesium alloy samples, а – without alloying, б – 0.05 % Au, в – 0.1 % Au, г – 0.2 % Au. $\times 100$.

на 52,4 % порівняно з вихідним сплавом. Подальше підвищення вмісту золота практично не впливало на зерно (табл. 1).

Мікрорентгеноспектральним аналізом (РЕМА) сплаву NZ30K із золотом встановлено, що добавки золота присутні у евтектоїді та інтерметалідних сполуках (рис. 3), при цьому вони мають складний хімічний склад з присутністю Fe, Al, Mn та інших. Можна стверджувати, що такі комплексні інтерметалідні фази є додатковими центрами кристалізації. При охолодженні, з розплаву під час процесу кристалізації утворюються комплексно леговані інтерметалідні сполуки типу $(\text{MgZn})_{12}\text{Nd}$.

Щодо впливу золота на механічні властивості сплаву NZ30K з'ясовано, що границя міцності (σ_b) із введенням 0,05 % золота підвищується всього на 1,7 % порівняно із вихідним сплавом (табл. 2). При введенні 0,1 % Au зафіксовано підвищення цього показника вже на 7,8 % внаслідок збільшення кількості зміцнювальної фази. Подальше підвищення кількості введенного золота суттєво не впливало на зміцнення. Поряд з цим, при введенні збільшеного вмісту Au до 0,1 % відносне видовження (δ) підвищується майже вдвічі. Далі, при збільшенні вмісту золота в сплав до 0,2 % спостерігається



а

Місце аналізу	Mg	Al	Mn	Fe	Zn	Zr	Nd	Au	Всього
т. 12	58,39	0,29	0,50	0,40	0,28	29,69	5,56	4,89	100

б

Рис. 3. Результати РСМА інтерметалідної фази (т. 12), в сплавi NZ30K +0,1 % Au: а – місце аналізу; б – хімічний склад ділянки (мас., %).

Fig. 3. RSMA results of the intermetallic phase (item 12), in the NZ30K +0.1%Au alloy: а – the location of the analysis, б – chemical composition of the site (wt., %).

Таблиця 2

Механічні властивості сплаву NZ30K залежно від вмісту золота

Table 2

Mechanical properties of NZ30K alloy depending on Au content

Зразок	σ_b , МПа	δ , %
NZ30K	232	3,6
NZ30K + 0,05 % Au	236	4,0
NZ30K + 0,1 % Au	250	5,7
NZ30K + 0,2 % Au	254	4,9

зниження показника на 14 % порівняно з аналогічним для 0,1 % Au. Це можна пояснити надмірним утворенням інтерметалідів, розташованих по границях зерен. Особливим є те, що введення до складу сплаву 0,1 % золота сприяє одночасному підвищенню, і границі міцності, і відносного видовження. Отже, легування добавками золота сприяє покращенню комплексу показників механічних властивостей.

При застосуванні магнієвих сплавів для біосинтезу, актуальним є дослідження впливу біологічних матеріалів на хімічні властивості сплаву, що використовується. Тому, у даному дослідженні було приділено особливу увагу біокорозії зразків. У ході дослідження було з'ясовано, що візуально

всі зразки мають подібний вигляд. На поверхні спостерігається роз'їдання у виді кратерів з наявним нальотом білого кольору із продуктів корозії (рис. 4). Мікроструктурний аналіз після корозійного впливу показав, що корозійні пошкодження присутні як по тілу зерен δ -твердого розчину, так і по зміцнювальним фазам.

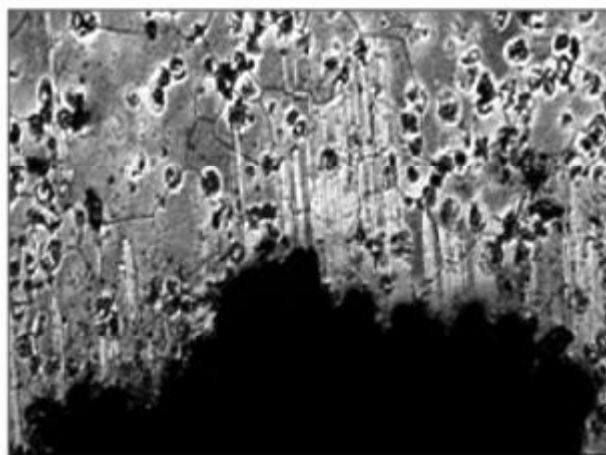


Рис. 4. Мікроструктура сплаву NZ30K+0,1 % Au після корозійного впливу впродовж 6 тижнів. $\times 100$.

Fig. 4. Microstructure of the NZ30K+0.1 % Au alloy after 6 months of corrosion injection. $\times 100$.

Найбільше зниження міцності внаслідок корозійних руйнувань спостерігається в зразках із чистого магнію та сплаву NZ30K (табл. 3). При додаванні золота до складу сплаву NZ30K границя міцності підвищується, та сягала максимальних значень при вмісті 0,1 % Au. Це на 60,0-72,5 % більше (залежно від тривалості витримки) порівняно з чистим магнієм. При подальшому збільшення кількості золота у складі сплаву до 0,2 % фіксували зниження показників границі міцності.

Одержані результати досліджень дозволяють зробити позитивний прогноз для застосування у медицині металічних фіксаторів із біодеградувального модифікованого магнієвого сплаву NZ30K, фізико-хімічні

Таблиця 3

Зміна міцності сплавів залежно від тривалості корозійного впливу

Table 3

Change in the strength of alloys depending on the duration of corrosion exposure

Зразок	σ_b , МПа		
	2 тижні	4 тижні	6 тижнів
Чистий магній	100	75	55
NZ30K	232	180	170
NZ30K + 0,05 % Au	236	200	190
NZ30K + 0,1 % Au	250	205	200
NZ30K + 0,2 % Au	254	195	185

властивості яких можуть бути значно покращені шляхом легування його безпечним для організму людини елементом – золотом.

Висновки:

Додавання 0,1 % Au до складу сплаву, сприяє подрібненню зеренної структури та утворенню багатокомпонентних інтерметалідів, що зумовлює підвищення механічних властивостей сплаву та сповільнює біокорозійні процеси після тривалої витримки його в агресивному середовищі. Вказані показники сплаву, легованого золотом, перевищують значення їх для чистого магнію і сплаву NZ30K.

Література

1. Allizond V., Comini S., Cuffini A. M., Banch G. Current Knowledge on Biomaterials for Orthopedic Applications Modified to Reduce Bacterial Adhesive Ability // *Antimicrobial Activity of Medical Materials*. – 2022, – Issue 11 (4). – P. 529. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11040529>.
2. Мюллер М.Е., Альговер М., Шнайдер Р., Виллинеггер Х. Руководство по внутреннему остеосинтезу. – М.: Ad Marginem, 1996. – 750 с.
3. Дудко О.Г. Остеосинтез переломів кісток полімерними конструкціями, що розсмоктуються // *Вісник ортопедії, травматології та протезування*. – 2011, – № 1: – С. 80-85
4. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27 (9). – 1728-1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>
5. Borca A.C., Neacsu I.A., Vasile O.R., Ciuca I., Vasile I.M., Fayege M.A., Vasile B.S. Mg-Zn alloys, most suitable for biomedical applications // *J. Morphol. Embryol.* – 2018. – Vol. 59 (1). – P. 49–54.
6. Чемирис А.И., Цивирко Э.И., Черный В.Н., Шаломеев В.А., Яцун Е.В. Биорезорбтивные свойства сплавов магния // *Травма*. – 2011. – Т. 12 (3).
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / под ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
8. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2010. – Vol. 111 (1). – P. 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.
9. Schalkhammer Th. Metal nano clusters as transducers for bioaffinity interactions // *Chem. Monthly*. – 1998. – Vol. 129. – P. 1067-1092. <https://doi.org/10.1007/PL00010118>.

References

1. Allizond V., Comini S., Cuffini A. M., Banch G., *Antimicrobial Activity of Medical Materials*, 2022, Issue 11 (4), pp. 529. [in English]. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11040529>.
2. Myuller M.Ye., Algovver M., Shnayder R., Villinegger Kh. *Rukovodstvo po vnutrennemu osteosintezu* (Manual of internal osteosynthesis), M.: Ad Marginem, 1996, 750 p. [in Russian].
3. Dudko O.G. Osteosynthesis of bone fractures with resorbable polymer structures // *Herald of orthopedics, traumatology and prosthetics*. – 2011. – No. 1. – P. 80-85.
4. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G., *Biomaterials*, 2006, Vol. 27 (9), pp. 1728-1734 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>

5. Borca A.C., Neacsu I.A., Vasile O.R., Ciuca I., Vasile I.M., Faye M.A., Vasile B.S. J. *Morphol. Embryol.*, 2018, Vol. 59 (1), pp. 49-54 [in English].
6. Chemiris A.I., Tsivirko E.I., Chernyy V.N., Shalomayev V.A., Yatsun Ye.V., *Trauma*. 2011, Vol. 12 (3). [in Russian].
7. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* (Diagrams of the state of binary metal systems): a reference book in 3 volumes / ed. I.P. Lyakisheva. M.: Mashinostroyeniye, 1996, Vol. 1, 992 p. [in Russian].
8. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.*, 2010, Vol. 111 (1), pp. 1-35 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.
9. Schalkhammer Th., *Chem. Monthly.*, 1998, Vol. 129, pp. 1067-1092 [in English]. <https://doi.org/10.1007/PL00010118>.

Одержано 25.11.22

Greshta V. L., Shalomeev V. A., Dzhus A. V.

The influence of gold alloying on the structure and properties of the NZ30K magnesium alloy

Summary

In this work, was conducted research to improve the structure and properties of cast magnesium alloy NZ30K by doping with gold, for use in osteosynthesis. Gold is a safe alloying element for the human body. The effect of alloying 0.05 %, 0.10 % and 0.2 % Au of magnesium alloy NZ30K was investigated in this work. A qualitative and quantitative assessment of the structural components of the alloy was carried out. It was shown that gold was part of the complex doped intermetallic phases, which were additional centers of crystallization. It was established that the optimal complex of properties is achieved by introducing 0.1 % Au. At the same time, the average grain size is reduced by 52.4 % compared to the original alloy.

It was found that for the NZ30K + 0.1 % Au alloy, simultaneous increase in the strength limit by 7.8 % and increase in the relative elongation by almost two times was observed.

It was investigated the possibility of using a biodegradable magnesium alloy in the manufacture of fixators during osteosynthesis, biocorrosion processes. It was found that the addition of 0.1 % Au slows down the biocorrosion processes and contributes to maintaining a high level of strength limit ($\sigma_B = 200$ MPa) after exposure for 6 months in a gelofusin solution. Therefore, gold is a promising material for improving the structure and improving the properties of biodegradable magnesium alloy implants.

Keywords: NZ30K, gold, biodegradable implants, microstructure, X-ray spectral microanalysis, mechanical properties, biocorrosion.