

Магнієві сплави з підвищеним рівнем властивостей для імплантатів в медицині

В. А. Шаломеєв, доктор технічних наук, професор

Е. І. Цивірко, доктор технічних наук, професор

М. Д. Айкін

Запорізький національний технічний університет, Запоріжжя

Зроблено теоретичний аналіз та обґрунтовано вибір основних легуючих елементів при розробці нових магнієвих сплавів з підвищеним рівнем властивостей для імплантатів. Показано вплив хімічного складу та структурних компонентів сплаву на механічні властивості сплаву.

Перспективними біорозчинними матеріалами для виробництва біодеградуючих імплантатів є сплави на основі магнію [1]. Імплантати, які зроблені зі сплавів на основі магнію мають кілька переваг перед біоінертними металевими сплавами, полімерами та біокерамікою. Вони не токсичні, не є канцерогенами, їх механічні властивості близькі до властивостей кортикальної кістки і вони мають антибактеріальний ефект. Їх застосування не вимагає повторного хірургічного втручання, що має велике соціальне та економічне значення. Однак, механічні властивості магнієвих сплавів недостатні для виробництва складних металевих конструкцій (гвинтів, пластин, стрижнів). Тому важливим завданням є поліпшення механічних властивостей магнієвих сплавів.

Існує велика кількість досліджень щодо впливу легуючих елементів на фізико-механічні та експлуатаційні властивості магнієвих сплавів [2 – 4]. Проте кількість робіт, присвячених з'ясуванню природи зміцнення цих сплавів легуванням та модифікуванням обмежена.

Основними методами отримання високої міцності ливарних сплавів при збереженні достатнього рівня пластичності є [5 – 6]:

1. Формування складнолегованого твердого розчину.
2. Створення оптимального режиму термічної обробки.
3. Зміцнення металів і сплавів дисперсними частинками.

Для забезпечення високих механічних властивостей ливарних магнієвих сплавів рекомендується застосовувати всі три методи.

Магній не взаємодіє з тугоплавкими перехідними металами (хром, молібден, вольфрам, залізо). Цирконій, ітрій, гафній і скандій можуть розчинятися в рідкому і частково твердому магнії.

Метали в рідкому і твердому стані із заповненою d-оболонкою, включаючи цинк, свинець, олово добре розчиняються в магнії. Ці метали формують ряд сполук з магнієм, які відповідають правилам валентності

для металів IV і V групи Періодичної таблиці Менделєєва. Однак, з елементами II і III групи Періодичної таблиці Менделєєва магній формує фази, які не відповідають правилам валентності. Елементи третьої групи (скандій, ітрій, рідкісноземельні метали) з незаповненими d-оболонками утворюють з магнієм проміжні фази і добре розчиняються в рідкому стані, але їх розчинність в твердому магнії невисока.

Складнолеговані тверді розчини формуються завдяки розчинності в магнії елементів з певною близькістю атомних діаметрів, які, відповідно до правила Юм-Розері [7], повинні відрізнятись не більше, ніж на 15 %. Якщо це правило не виконується, відбувається зниження енергії зв'язку атомів розчинника і легуючих елементів і в результаті спотворення кристалічної ґратки матриці їх розчинність падає. Ще однією важливою умовою розчинності елементів в металевій основі згідно Даркен-Гаррі [8], Гшнейдеру [9], Уоббору [10] є мала різниця в електронегативності, яка повинна бути не більше, ніж 0,2 – 0,4.

Таким чином, з усього розмаїття елементів лише деякі з них, що відповідають умовам для атомного діаметра ($d \leq 15\%$) і електронегативності ($d \leq 0,4$), здатні формувати тверді розчини з магнієм, зміцнюючи його (табл. 1).

Таблиця 1

Атомний радіус A_r , електронегативність елементів E/N та їх кореляція з магнієм [11,12]

Група періодичної таблиці	Елемент	Електронна конфігурація	A_{rel} , нм	$(A_{rMg} - A_{rel}) / A_{Mg}$, %	E/N_{el}	$E/N_{Mg} - E/N_{el}$
1a	Ag	$4d^{10}5s^1$	0,144	10	0,56	0
2a	Mg	$3s^2$	0,160	—	0,56	—
3a	Sc	$3d^14s^2$	0,164	1,2	0,53	0,03
	Y	$4d^15s^2$	0,181	-13,1	0,48	0,08
	Nd	$4f^46s^2$	0,182	-13,8	0,95	0,39
4a	Ti	$3d^24s^2$	0,146	8,8	0,61	0,04
	Zr	$4d^25s^2$	0,160	0	0,57	0,01
	Hf	$4f^{14}5d^26s^2$	0,159	0,6	0,5	0,06
4b	Si	$3s^23p^2$	0,136	15	0,83	0,27
	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	0,137	14,4	0,84	0,28

Отже, перспективними елементами для легування магнієвих сплавів є: неодим, германій, срібло, кремній, ітрій, скандій, цирконій, титан, гафній.

Метою цієї роботи є дослідження впливу зазначених елементів на структуру і механічні властивості виливків з магнієвого сплаву МЛ5 для медичних імплантатів.

Магнієвий сплав МЛ5 (% по масі: 7,5 – 7,9 Al; 0,15 – 0,5 Mn; 0,2 – 0,8 Zn) виплавляли в індукційній тигельній печі. Розплав рафінували флюсом ВІ-2 (% по масі: 38 – 46 $MgCl_2$, 32 – 43 KCl, 9 – 11 CaCl, 5 – 9 BaCl, 3 – 5 CaF_2)

в роздавальній печі і відбирали порціями ківшом. Відповідні легуючі елементи вводили (0; 0,05; 0,1 та 1,0 % – для розрахунку) у розплав. Після розчинення лігатур розплав нагрівали до 790 ± 5 °С і заливали у піщано-глинисті форми для отримання стандартних зразків з робочим діаметром 12 мм. Зразки для механічних випробувань піддавали термічній обробці в печах за режимом: гомогенізація при температурі 415 °С 24 години, охолодження на повітрі, старіння при температурі 215 °С 10 годин.

Хімічний склад магнієвих сплавів визначали за допомогою оптико-емісійних спектрометрів «SPECTROMAXx» та «SPECTROMAXxF», фотоелектричних спектрометрів MFS-8 та TFS-36, спектрометра «SPECTRO XEPOS».

Макро- та мікроструктуру досліджуваних сплавів вивчали металографічним методом («Neophot-32», «OLYMPUS X 70»), використовуючи програмно-апаратний комплекс «Videotest-Structure 5.0», встановлений на металографічному мікроскопі Axiovert 40MAT.

Кількісну оцінку структурних складових сплаву проводили за стандартним методом розрахунку об'ємних відсотків.

Дослідження будови зламу зразків з чистого магнію показало наявність крихкої крупнозернистої кристалічної структури (рис. 1 а). Макроструктура зламу стандартного сплаву МЛ5 була помітно дрібніша (рис. 1 б), а введення легуючих елементів в сплав забезпечило матову дрібнокристалічну його будову (рис. 1 в).

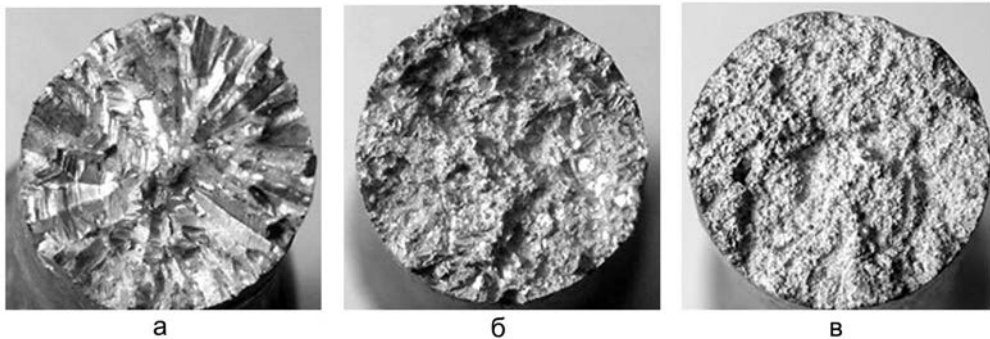


Рис. 1. Макроструктура зламів зразків. а – 99,9 % Mg, б – МЛ5, в – МЛ5 + 0,1 % Zr. x5.

Мікроструктура литих зразків, виготовлених з чистого магнію, була гомогенною (рис. 2 а), а мікроструктура сплаву МЛ5 складалась із δ -твердого розчину з евтектикою $\delta + \gamma$ ($Mg_{17}Al_{12}$) та інтерметалідів γ ($Mg_{17}Al_{12}$). Введення легуючих елементів у сплав зменшило відстань між осями дендритів другого порядку (табл. 2), розмір структурних компонентів, а також забезпечило подрібнення евтектики (рис. 2 в).

Легування сплаву МЛ5 досліджуваними елементами (кремній, скандій, титан, германій, ітрій, цирконій, срібло, неодим та гафній) подрібнило зерно на 30 – 40 %, підвищило мікротвердість структурних компонентів та сприяло подрібненню інтерметалідних фаз. Вплив елементів на подрібнення зерна

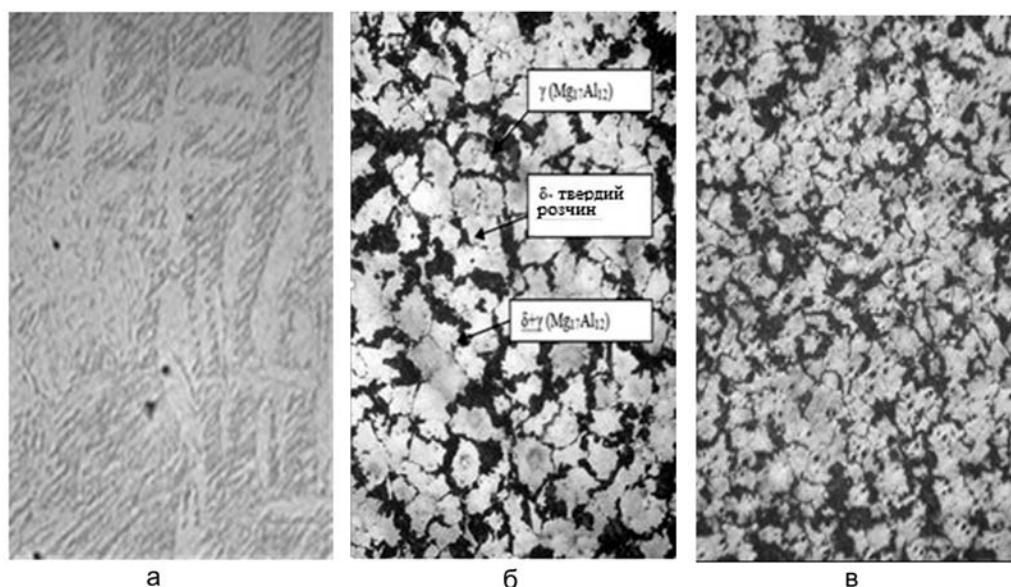


Рис. 2. Мікроструктура термічно оброблених зразків. а – 99,9 % Mg, б – МЛ5, в – МЛ5 + 0,1 % Sc. x100.

Таблиця 2

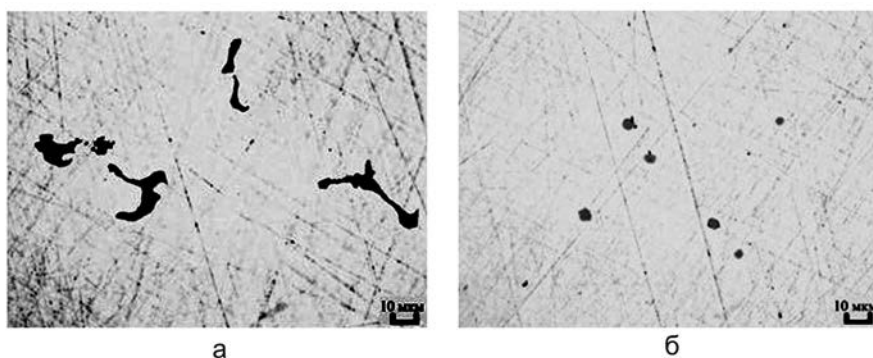
Вплив легуючих елементів на характеристики структури сплаву МЛ5

Елемент	Вміст, % по масі	Відстань між осями дендритів другого порядку, μm	Розмір зерна, μm	Мікротвердість, НВ, МПа	Елемент	Вміст, % по масі	Відстань між осями дендритів другого порядку, μm	Розмір зерна, μm	Мікротвердість НВ, МПа
Mg (99,9 %)	--	40	300	524	Zr	0,05	17	105	1235,3
						0,1	16	100	1265,6
						1,00	16	70	1297,9
Mg (99,9 %) + Al	0,045	35	210	582,0	Hf	0,05	17	ПО	1256,6
	0,096	30	200	646,7		0,10	16	100	1294,4
	8,50	25	170	1226,5		1,00	15	70	1321,1
МЛ5	0,32	23	140	1257,6	Si	0,047	19	130	1276,5
						0,12	17	120	1313,5
Sc	0,05	18	120	1465,7	Ge	0,055	19	125	1233,4
	0,10	17	100	1547,1		0,095	18	100	1244,6
	1,00	16	90	1675,0		1,09	17	90	1287,5
Y	0,05	18	130	1385,6	Ag	0,046	18	120	1227,4
	0,10	17	130	1451,8		0,12	18	100	1357,2
	1,00	17	100	1630,0		0,98	17	90	1390,7
Nd	0,05	18	120	1290,0	Ti	0,05	18	120	1265,6
	0,10	17	100	1390,5		0,10	16	100	1270,7
	1,00	17	90	1407,6		1,00	16	100	1283,3

Кольорові метали і сплави

підсилювався з підвищенням заряду атомного ядра цих елементів у кожній підгрупі періодичної системи. Зерно металу, легованого елементами четвертої підгрупи (титан, цирконій, гафній) подрібнювалось інтенсивніше.

В сплаві МЛ5 були присутні пластинчасті (рис. 3 а) і сферичні (рис. 3 б) інтерметалідні фази. Додавання досліджуваних легувальних елементів підвищило кількість інтерметалідів та змінило їх хімічний склад (табл. 3).



Таблиця 3
Хімічний склад сплаву МЛ5, легованого різними хімічними елементами

Спосіб легування	Вміст елементів, % по масі				
	Легуючий елемент	Mn	Al	Si	Mg
Стандартний сплав	—	1,8	14,85	1,36	81,99
Ag	78,41	0,30	2,12	1,33	17,84
Sc	32,65	6,49	26,87	—	33,99
Y	15,74	46,36	34,33	0,58	2,99
Nd	31,26	1,37	44,25	0,16	22,96
Ti	21,80	—	21,14	21,57	35,49
Zr	71,40	1,3	10,98	1,55	14,77
Hf	1,16	34,67	34,94	2,38	26,85
Si	52,36	0,02	1,22	—	46,40
Ge	19,84	—	2,68	16,83	60,65

Рис. 3. Пластинчасті (а) та сферичні (б) інтерметаліди в сплаві МЛ5.

Додавання в сплав досліджуваних легуючих елементів в кількості 0,05 – 0,10 % помітно підвищило кількість сферичних і незначно – пластинчастих інтерметалідів. При вмісті легуючих елементів в сплаві приблизно 1 %, кількість пластинчастих і сферичних інтерметалідів в зерні істотно підвищилась, що призвело до подальшого подрібнення зерна. З підвищенням загальної кількості інтерметалідів міцність сплаву

збільшувалась. Аналіз розподілу інтерметалідів за різними розмірними групами показав, що у вихідному сплаві МЛ5 переважали пластинчасті інтерметаліди з розміром 4 – 15 μm . Розмір сферичних інтерметалідів в основному знаходився у межах 2,0 – 11,5 μm . Введення досліджуваних легуючих елементів зменшило розмір включень (до 2,0 – 7,9 μm для сферичних та 2,0 – 11,5 μm для пластинчастих). В той же час підвищення вмісту легуючих елементів збільшило кількість інтерметалідів розміром менше 2,0 μm та зменшило кількість інтерметалідів розміром більше 11,6 μm . Отже, з підвищенням об'ємної частки інтерметалідів в сплаві МЛ5 зерно помітно подрібнювалось.

З підвищенням кількості інтерметалідів міцність сплаву також підвищувалась. Пластичність сплаву залежно від кількості інтерметалідів мала нелінійну залежність і помітно збільшувалась при їх об'ємній частці $(300 - 450) \times 10^{-3}$, і зменшувалась з подальшим зростанням їх кількості.

Встановлено, що і кількість інтерметалідної фази та її топологія та морфологія, впливають на властивості сплавів. Пластинчасті інтерметаліди розміром менше 8,0 μm та сферичні інтерметаліди розміром до 11,6 μm позитивно впливали на властивості сплаву. Подальше зміцнення сплаву забезпечували сферичні інтерметаліди меншого розміру. Підвищення пластичності сплаву спостерігали лише при вмісті досліджуваних елементів до 0,05 – 0,10 %, коли збільшилась частина сферичних інтерметалідів і зерно зменшилось. При подальшому збільшенні кількості легувальних елементів в сплаві (1 %) одночасно зі зменшенням розміру зерна кількість інтерметалідів істотно підвищувалась, що призвело до окрихчення сплаву в результаті зменшення його пластичності.

Легуючі елементи в залежності впливу на міцність сплаву (від максимуму до мінімуму) розподілені наступним чином: цирконій, гафній, скандій, неодим, кремній, германій титан, срібло, ітрій (рис. 4).

На основі цього дослідження були розроблені магнієві сплави з підвищеним рівнем механічних властивостей [13, 14], які придатні для виробництва різних імплантатів в медицині.

Таким чином, ґрунтуючись на 2-х критеріях (близькість атомних діаметрів $d \leq 15$ %, електронегативність $d \leq 0,4$) визначено елементи з позитивним впливом на структуру та властивості імплантатів з магнієвого сплаву МЛ5: неодим, германій, срібло, ітрій, скандій, цирконій, кремній, титан, гафній.

Показано, що ці елементи в магнієвих сплавах утворюють складні інтерметалідні фази, які відрізняються за топологією та морфологією. Під їх впливом макро- і мікрозерна сплаву подрібнювались на 30 – 40 %, а мікротвердість структурних складових підвищувалась. Зі збільшенням вмісту кожного з цих елементів в сплаві (до 1 %) його міцність підвищувалась, в той час як пластичність зростала лише при їх вмісті 0,05 – 0,10 %.

Визначено вплив розміру, морфології та топології інтерметалідної фази на механічні властивості виливків з магнієвих сплавів. В сплаві МЛ5 з вмістом зазначених елементів на рівні 0,05 – 0,10 % утворювались сферичні інтерметаліди, подрібнювалось зерно та підвищувалась

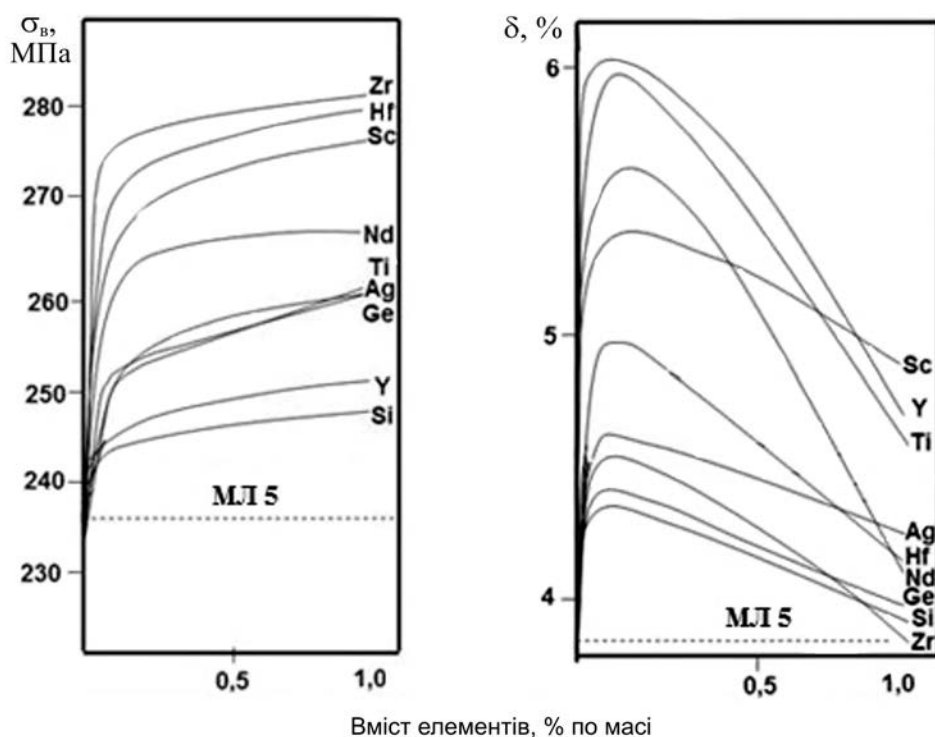


Рис. 4. Вплив легування на міцність (а) та пластичність (б) сплаву МЛ5 (стандартний рівень властивостей сплаву позначений пунктирною лінією).

пластичність сплаву. Зі зростанням вмісту легуючих елементів до 1 % розмір сферичних інтерметалідів збільшувався. Загальна кількість інтерметалідів зростала, що зумовило зміцнення сплаву.

Розроблення нових магнієвих сплавів з підвищеним рівнем механічних властивостей відкриває можливості їх застосування для імплантатів в медицині.

Література

1. Чемерис А.Й., Черный В.Н., Шаломеев В.А. Биорезорбтивные свойства сплавов магния // Травма. – 2011. – 12, № 3. – С. 144 – 147.
2. Rourke D. J. Magnesium-current status and future prospects. // Proc. Intern. Magnesium Conf. in conjunction with METEER 2000: Magnesium New Business Opportunities. Brescia, 2000. – P. 14 – 23.
3. Сон К.Е., Канг М.Ч., Ким К.Х. Исследования и разработки применения магниевого сплава в Южной Корее // Литейн. пр-во. – 2006. – № 1. – С. 8 – 10.
4. Диринга Х., Майер П., Фехнер Д. Настоящее и будущее магниевого сплава в нашей цивилизации. // Литейн. пр-во. – 2006. – № 1. – С. 4 – 7.
5. Корнилов И.И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. – М.: АН СССР, 1961. – 385 с.

6. Осипов К.А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. – М.: АН СССР, 1960. – 349 с.
7. Юм-Розери А., Рейнор В. Структура металлов и сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 299 с.
8. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 216 с.
9. Гшнейдер К.А. Сплавы редкоземельных металлов. – М.: Мир, 1965. – 287 с.
10. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев.: Наук. думка, 1987. – 259 с.
11. Патент 39357 Украина, МПК С22С 23/00. Ливарний сплав на основі магнію з підвищеною рідинотекучістю / Шаломеев В.А., Цивірко Е.І., Лукінов В.В., Лисенко Н.О. Заявитель и патентообладатель Запорожский национальный технический университет. Заявл. 28.08.08, опубл. 25.02.09. // Бюл. № 4.
12. Патент 39358 Украина, МПК С22С 23/00. Ливарний сплав на основі магнію / Шаломеев В.А., Цивірко Е.І., Лукінов В.В., Лисенко Н.О., Пархоменко А.В. Заявитель и патентообладатель Запорожский национальный технический университет. Заявл. 28.08.08, опубл. 25.02.09. // Бюл. № 4.

Одержано 25.04.16

В. А. Шаломеев, Э. И. Цивирко, Н. Д. Айкин

Магниеиые сплаиы с поиышенным уровнем свойств для имплантатов в медицине

Резюме

Дан теоретический анализ и обоснован выбор основных легирующих элементов для разработки новых магниевых сплавов с повышенным уровнем свойств для имплантатов. Показано влияние химического состава и структурных компонентов сплава на механические свойства металла.

V. A. Shalomeev, E. I. Tsivirko, M. D. Aikin

Magnesium alloys with higher levels of properties for implants in medicine

Summary

In this work it was given theoretical analysis and justified choice of main alloying elements for the development of new magnesium alloys with a high level of properties for implants. It was shown the influence of the chemical composition and the structural components of the alloy on the mechanical properties of the metal.