

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНКОМ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕНТОВ В УРОЛОГИИ

Ш.И.Гиясов¹, У.М.Абдужабборова¹, Х.З.Нуриддинов².

¹Ташкентская медицинская академия,

²Республиканский специализированный научно-практический медицинский центр урологии,
Ташкент Узбекистан.

Для цитирования: © Гиясов Ш.И., Абдужабборова У.М., Нуриддинов Х.З.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНКОМ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕНТОВ В УРОЛОГИИ. ЖКМП.-2024.-Т.4.-№4.-С

Поступила: 02.09.2024

Одобрена: 05.09.2024

Принята к печати: 03.10.2024

Аннотация: В последние годы биоразлагаемые магниевые сплавы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их механическим свойствам, превосходной биосовместимости и уникальной способности к биоразложению. Данная статья посвящена исследованию магниевых сплавов с цинком (Mg-0,5Zn) для применения в медицинских устройствах, таких как рассасывающиеся мочеточниковые стенты. В работе рассматривается структура этих сплавов, используя методы рентгеновской дифракции. Результаты показали, что добавление цинка в магниевую матрицу приводит к незначительным изменениям параметров элементарной ячейки, сохраняя гексагональную кристаллическую структуру. Эти изменения способствуют улучшению механических свойств и коррозионной стойкости сплава, что делает его перспективным для медицинских применений.

Ключевые слова: биоразлагаемые металлы, магний, цинк, рентгеновская дифракция, кристаллическая решетка, мочеточниковый стент.

UROLOGIYADA STENTLAR ISHLAB CHIQRISH UCHUN MO'LLJALLANGAN MAGNIYLI QOTISHMALARNING STRUKTURAVIY XUSUSIYATLARIGA RUX QOTISHMASINING TA'SIRI

Sh.I.Giyasov¹, U.M.Abdujabborova¹, X.Z.Nuriddinov².

¹Toshkent tibbiyot akademiyasi,

²Respublika ixtisoslashtirilgan urologiya ilmiy-amaliy tibbiyot markazi, Toshkent, O'zbekiston.

Izoh: © Giyasov Sh.I., Abdujabborova U.M., Nuriddinov X.Z.

UROLOGIYADA STENTLAR ISHLAB CHIQRISH UCHUN MO'LLJALLANGAN MAGNIYLI QOTISHMALARNING STRUKTURAVIY XUSUSIYATLARIGA RUX QOTISHMASINING TA'SIRI. KPTJ.-2024-N.4.-№4-M

Qabul qilindi: 02.09.2024

Ko'rib chiqildi: 05.09.2024

Nashrga tayyorlandi: 03.10.2024

Annotatsiya: So'nggi yillarda biologik parchalanadigan magniy qotishmalari mexanik xususiyatlari, mukammal biologik muvofiqligi va noyob biologik parchalanishi tufayli tadqiqotchilarning e'tiborini tortdi. Ushbu maqola magniy qotishmalarini rux (Mg-0,5Zn) bilan tibbiy asboblarda, masalan, rezorbsiyalanuvchi siydik nayi stentlarida foydalanish uchun o'rganishga qaratilgan. Tadqiqot rentgen nurlari diffraksiyasi usullaridan foydalangan holda ushbu qotishmalarning tuzilishini o'rganadi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, magniy matritsasiga rux qo'shilishi olti burchakli kristall strukturani saqlab qolgan holda birlik hujayra parametrlarida ozgina o'zgarishlarga olib keladi. Ushbu o'zgarishlar qotishmaning mexanik xususiyatlarini va korroziyaga chidamliligini yaxshilashga yordam beradi, bu uni tibbiy maqsadlarda foydalanish uchun istiqbolli qiladi.

Kalit so'zlar: biologik parchalanadigan metallar, magniy, rux, rentgen nurlari diffraksiyasi, kristall tuzilish, siydik nayi stenti.

EFFECT OF ZINC ALLOYING ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS INTENDED FOR THE MANUFACTURE OF STENTS IN UROLOGY

Giyasov Sh.I.¹, Abdujabborova U.M.¹, Nuriddinov X.Z.²

¹Tashkent Medical Academy,

²Republican Specialized Scientific and Practical Medical Center of Urology, Tashkent Uzbekistan.

For situation: © Giyasov Sh.I., Abdujabborova U.M., Nuriddinov X.Z.

EFFECT OF ZINC ALLOYING ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS INTENDED FOR THE MANUFACTURE OF STENTS IN UROLOGY. JCPM.-2024.P.4.№4-A

Received: 02.09.2024

Revised: 05.09.2024

Accepted: 03.10.2024

Annotation: In recent years, biodegradable magnesium alloys have attracted increasing attention from researchers due to their mechanical properties, excellent biocompatibility, and unique biodegradability. This article focuses on the study of magnesium alloys with zinc (Mg-0.5Zn) for use in medical devices, such as resorbable ureteral stents. The study examines the structure of these alloys using X-ray diffraction methods. The results showed that the addition of zinc into the magnesium matrix leads to slight changes in the parameters of the unit cell while preserving the hexagonal crystal structure. These changes contribute to the improvement of the mechanical properties and corrosion resistance of the alloy, making it promising for medical applications.

Keywords: *biodegradable metals, magnesium, zinc, X-ray diffraction, crystal structure, ureteral stent.*

Введение: С ростом мирового населения спрос на хирургические имплантаты и устройства стабильно увеличивается на протяжении десятилетий. Многие из них, сделанные из долговечных материалов, вынуждают пациентов проходить повторные операции для удаления после окончания их срока службы [1]. Магний и его сплавы способны безопасно распадаться внутри организма, что делает их отличным выбором для создания биоразлагаемых стентов. Однако, недостатком чистого магния и его сплавов может служить высокая скорость их распада, что приводит к преждевременному ослаблению или разрушению имплантата в условиях организма [2]. Биоразлагаемые металлы, особенно магниевые (Mg) сплавы, вызывают большой интерес среди исследователей благодаря своим уникальным характеристикам, таким как малая плотность, низкий модуль упругости и отличная биосовместимость. Магниевые сплавы выделяются как перспективные материалы для медицинских имплантатов, показывая безопасное и эффективное применение в различных исследованиях [3, 4]. Недавние достижения в разработке магниевых сплавов и биоактивных покрытий значительно приблизили их к клиническому применению в виде стентов и костных фиксаторов. Магниевые сплавы (Mg) становятся все более перспективными, поскольку обладают потенциалом для использования в биоразлагаемых и биоабсорбируемых медицинских имплантатах [5, 6]. Цинк (Zn) - это важный микроэлемент, играющий ключевую роль в различных физиологических процессах. Благодаря своим остеогенным и антибактериальным свойствам, он оказывает положительное влияние на сплавы магния с цинком (Mg-Zn). Эти сплавы обладают отличной совместимостью с человеческим телом, способствуя формированию прочных коррозионных слоев, которые повышают их стойкость к коррозии [6]. Механические характеристики сплавов магния и цинка изучались многими учеными. В частности, специальная обработка сплава Mg-5Zn значительно

улучшает его механические свойства и снижает скорость коррозии по сравнению с чистым магнием (Mg). Экспериментальные данные показывают, что такие сплавы могут образовывать стабильные коррозионные слои в искусственных биологических жидкостях, а также демонстрируют улучшенные предел текучести и модуль Юнга, что делает их перспективными для медицинских применений [5]. Мочеточниковые стенты используются для дренирования мочи из верхних мочевых путей и восстановления проходимости при суправезикальных обструкциях [7]. Оптимальный материал для таких стентов должен полностью растворяться в организме.

Биодеградируемые материалы, которые постепенно разлагаются без вреда для клеток, удовлетворяют этому требованию [8, 9]. Металлические стенты превосходят полимерные аналоги благодаря лучшим механическим характеристикам и антибактериальным свойствам, что улучшает отток мочи. Однако быстрая деградация магниевых сплавов остается проблемой, ограничивающей их использование в клинической практике [10]. Разработки, направленные на улучшение биосовместимости и контроль скорости деградации, являются важной частью повышения качества жизни пациентов и успешности лечения [11].

Для изучения структуры материалов важны методы, такие как электронная микроскопия и рентгеновская дифракция, которые предоставляют детальную информацию о морфологии и кристаллических свойствах. Электронная микроскопия, включая просвечивающую (ПЭМ) и сканирующую (СЭМ) микроскопию, позволяет получать изображения с высоким разрешением, раскрывая микроструктуру на наноуровне и выявляя дефекты и интерфейсы материалов [12]. С помощью оптического микроскопа можно анализировать поверхность образцов, обнаруживать признаки коррозии и дефекты, такие как трещины и поры, а также исследовать текстуру поверхности.

Рентгеновская дифракция, включая такие методы, как синхротронная дифракция и энергодисперсионная рентгеновская дифракция (EDXRD), позволяет исследовать кристаллографическую структуру и фазовый состав материалов [13, 14]. Например, метод уточнения Ритвельда помогает количественно анализировать фазовый состав и структуру кристаллов [15]. Комбинированное использование электронной микроскопии и рентгеновской дифракции обеспечивает всесторонний подход к исследованию материалов. Применение электронной дифракционной томографии (АДТ) совместно с порошковой рентгеновской дифракцией позволяет детально изучать слоистые материалы с высоким структурным разрешением [16]. В результате такой интеграции методов ученые получают глубокое понимание внутренней структуры и фазового распределения материалов, что способствует разработке новых материалов с необходимыми свойствами для различных применений.

Целью исследования: Является сравнительная оценка кристаллической структуры 0,5% цинкового сплава магния методом рентгеновского дифракционного измерения.

Материал и методы: В исследовании был использован чистый магний и сплав магния с цинком (Mg-0,5Zn), полученный методом реэкструзии. Рентгеновские дифракционные измерения магниевых образцов проводились на дифрактометре Empyrean Series3 (PANalytical, Netherlands) с линейным твердофазным детектором X'Celerator с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра. Результаты регистрировались, учитывая длины волн – 1,54060 Å и 1,54443 Å с соотношением интенсивностей в дублете 2:1. Напряжение и ток на рентгеновской трубке составляли 45 кВ и 40 мА соответственно. Измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано (на отражение) в области углов $2\theta=25^\circ-85^\circ$, тип сканирования – непрерывный, скорость сканирования 0,36 град./мин с шагом 0,013°. Обработка рентгенодифракционных данных осуществлялась методом Ритвельда с использованием программы Fullprof. Для определения дифракционных отражений от магниевых образцов использовалась база данных ICDD: International Centre of Diffraction Data (база данных PDF2).

Перед проведением анализов образцы очищались следующим образом: Очистка хромовой кислотой (200 г/л CrO_3 + 10 г/л AgNO_3) в течение 5 мин. для удаления продуктов поверхностной коррозии без удаления какого-либо количества металлического Mg. Затем образцы промывались дистиллированной водой, производилась ультразвуковая обработка в ацетоне и последующая сушка на воздухе.

Результаты: На рисунке 1 представлено изображение дифракционной картины чистого магния (Mg), полученное с помощью дифрактометра Empyrean. Данные рентгенодифракционного анализа были обработаны методом Ритвельда с использованием программы Fullprof (рис. 2). Результаты показали, что структура чистого магния является гексагональной с пространственной группой $P63/mmc$. Параметры элементарной ячейки для чистого Mg составляют: $a = 3.2056 \text{ \AA}$, $b = 3.2056 \text{ \AA}$, $c = 5.2053 \text{ \AA}$, с углами $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$.

Рисунок 1.
Результат анализа базы данных PDF-2
рентгеновского изображения образца чистого
магния.

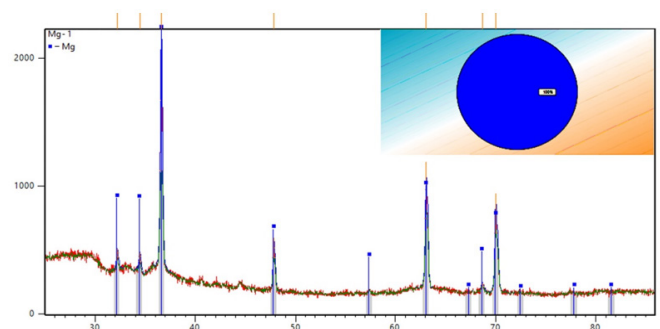
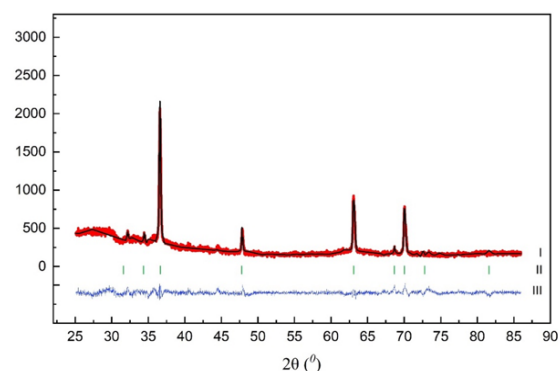


Рисунок 2.
Рентгенограмма Mg с гексагональной фазой
(пр.гр. $P63/mmc$): I - сравнение наблюдаемого
образца с подобранным, II - пики Брэгга, III
- разница между наблюдаемым образцом и
подобранным образцом.



Координаты атомов для магния в гексагональной фазе приведены в Таблице 1.

Таблица 1.
Координаты атомов образца Mg в гексагональной фазе (пр.гр. P63/mmc).

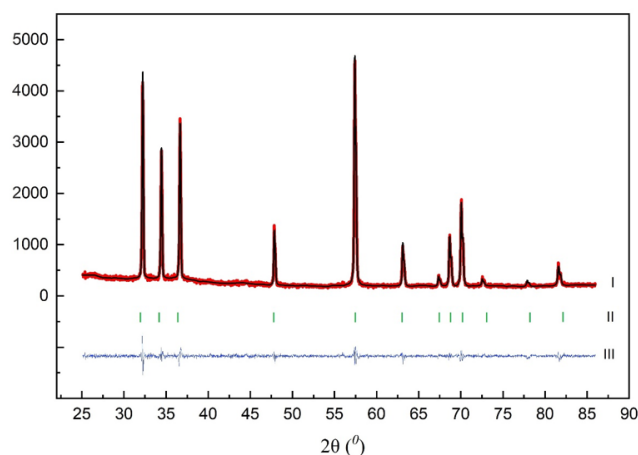
№	Атомы	Координаты атомов			Тепловой фактор
		x/a	y/b	z/c	
1	Mg	0.3333	0.6667	0.1300	1.9

Статистические показатели - $\chi^2=2.21$; $RB=2.8$

Анализ сплава Mg-0,5Zn выявил, что в некоторых образцах атомы магния (Mg) были частично заменены атомами цинка (Zn). Рентгенодифракционное исследование этих образцов, выполненное с использованием базы данных PDF-2, показало, что структура сплава также соответствует гексагональной фазе с пространственной группой P63/mmc. Обработка данных методом Ритвельда (рис. 3) подтвердила, что элементарная ячейка сплава Mg-0,5Zn имеет следующие параметры: $a = 3.2079 \text{ \AA}$, $b = 3.2079 \text{ \AA}$, $c = 5.2074 \text{ \AA}$, с углами $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$.

Рисунок 3.

Рентгенограмма Mg-0.5Zn с гексагональной фазой (пр.гр. P63/mmc): I - сравнение наблюдаемого образца с подобранным, II - пики Брэгга, III - разница между наблюдаемым образцом и подобранным образцом.



Координаты атомов для сплава 0,5% магния с цинком в гексагональной фазе приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Координаты атомов образца Mg-0.5Zn в гексагональной фазе (пр.гр. P63/mmc).

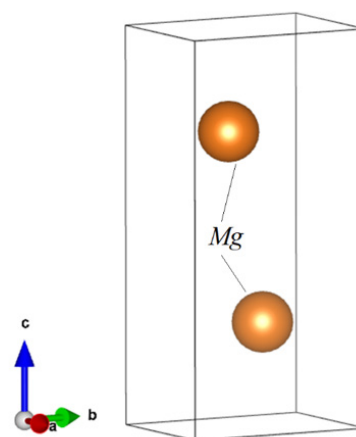
№	Атомы	Координаты атомов			Тепловой фактор
		x/a	y/b	z/c	
1	Mg	0.3333	0.6667	0.0606	1.07
2	Zn	0.3333	0.6667	0.0606	1.07

Статистические показатели - $\chi^2=1.59$; $RB=1.11$

Таким образом, и чистый магний, и его сплав с 0,5% цинка сохраняют гексагональную кристаллическую структуру, хотя введение цинка приводит к незначительному увеличению параметров элементарной ячейки. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что координаты атомов Mg по оси Z изменилась от $z=0,1300$ до $z=0,0606$ после замены части атомов Mg на атомы Zn. Это может быть связано с различием радиуса атомов Mg и радиуса атомов Zn. Для визуализации кристаллической структуры образцов Mg и Mg-0,5Zn была использована программа Vesta. Результаты моделирования элементарных ячеек представлены на рисунках 4 и 5.

Рисунок 4.

Элементарная ячейка образца Mg (гексагональная фаза, пр.гр. P63/mmc).

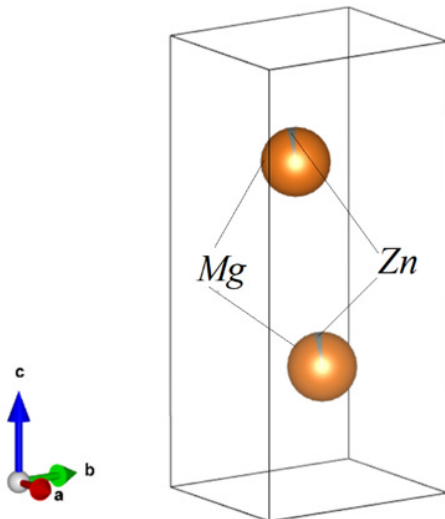


Интенсивности дифракционных пиков указывают на высокую степень кристаллической регулярности и ориентации кристаллов в пространстве.

Чем выше интенсивность пиков, тем сильнее взаимодействие дифрагирующих плоскостей кристаллической решетки с рентгеновским излучением при определенном угле дифракции.

Рисунок 5.

Элементарная ячейка образцов Mg-0.5Zn (гексагональная структура, пр.гр. P63/mmc).



Качество подгонки модели под экспериментальные данные оценивается значениями статистических параметров χ^2 и R_c . Низкие значения этих показателей свидетельствуют о том, что рассчитанная структура, основанная на координатах атомов и тепловых факторах, точно отражает экспериментальные данные с минимальными отклонениями. Это подтверждает, что предложенная модель структуры материала является надежной и соответствует реальной кристаллической структуре образцов. Обсуждение. Предоставленные атомные координаты, термический фактор и статистические показатели подтверждают точность рентгеноструктурного анализа. Высокие значения интенсивности пиков и хорошие показатели соответствия (χ^2 и R_c) свидетельствуют о близком соответствии экспериментальных данных с расчетной моделью. Наблюдаемые дифракционные пики подтверждают гексагональную плотноупакованную (НСП) структуру магния, что согласуется с эталонными образцами. Для магний-цинкового сплава (Mg-0,5Zn) также подтверждается НСП-структура, но с небольшими смещениями пиков из-за замещения атомов магния цинком. Это приводит к уменьшению параметров

решетки по сравнению с чистым магнием. Сравнение с теоретическими значениями показывает высокую точность измерений, а отклонения в сплаве Mg-0,5Zn объясняются эффектом легирования. Легирование цинком не только изменяет кристаллическую структуру, но и улучшает механические свойства, а также коррозионную стойкость материала за счет образования защитной оксидной пленки и гальванической защиты.

Результаты данного исследования подтверждают выводы предыдущих работ, посвященных изучению магния и его сплавов. Наблюдаемая в магниевых сплавах гексагональная симметрия уже отмечалась другими исследователями, использовавшими рентгеновскую дифракцию [17, 18]. Более того, исследования Вrag и соавторов (2012) показали, что добавление цинка в магниевые сплавы не только сохраняет их гексагональную структуру, но и способствует улучшению механических свойств и коррозионной стойкости [5]. Это согласуется с полученными результатами, демонстрирующими изменения параметров решетки и дифракционных картин в сплаве Mg-0,5Zn.

Анализ дифракционных пиков и параметров решетки позволяет сделать вывод, что цинк успешно интегрировался в магниевую матрицу, что привело к незначительным изменениям кристаллической структуры сплава. Эти изменения, в свою очередь, могут объяснять улучшение механических свойств и коррозионной стойкости сплава, что является важным для его дальнейшего применения в промышленности и медицине [19].

Практическое значение этих результатов заключается в том, что сплав Mg-0,5Zn может стать перспективным материалом для использования в биомедицинских устройствах, таких как рассасывающиеся стенты и ортопедические имплантаты [3, 8, 9]. Глубокое понимание кристаллической структуры и ее влияния на свойства материала открывает новые возможности для разработки более эффективных и безопасных медицинских изделий на основе магниевых сплавов.

Выводы: Результаты данного исследования подтверждают, что магний и его сплавы, в частности Mg-0,5Zn, сохраняют гексагональную кристаллическую структуру.

Рентгеновская дифракция показала, что добавление цинка в магниевую матрицу приводит к незначительным изменениям параметров решетки, что свидетельствует о его успешной интеграции. Эти структурные изменения, возможно, коррелируют с улучшенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью, что делает сплав Mg-0,5Zn перспективным материалом для биомедицинского и промышленного применения, особенно в таких устройствах, как рассасывающиеся стенты и ортопедические имплантаты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Prediger B, Mathes T, Probst C, Pieper D. Elective removal vs. retaining of hardware after osteosynthesis in asymptomatic patients—a scoping review. *Systematic Reviews*. 2020;9(1):225.
2. Li Y, Wang Y, Shen Z, Miao F, Wang J, Sun Y, et al. A biodegradable magnesium alloy vascular stent structure: Design, optimisation and evaluation. *Acta Biomater*. 2022;142:402-12.
3. Thomas KK, Zafar MN, Pitt WG, Hussein GA. Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Implants: Properties, Challenges, and Surface Modifications with a Focus on Orthopedic Fixation Repair. *Applied Sciences*. 2024;14(1):10.
4. Chen J, Xu Y, Kolawole SK, Wang J, Su X, Tan L, et al. Systems, Properties, Surface Modification and Applications of Biodegradable Magnesium-Based Alloys: A Review. *Materials*. 2022;15(14):5031.
5. Brar HS, Wong J, Manuel MV. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2012;7:87-95.
6. Gu XN, Li N, Zhou WR, Zheng YF, Zhao X, Cai QZ, et al. Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg-Ca alloy. *Acta Biomater*. 2011;7(4):1880-9.
7. Beysens M, Tailly TO. Ureteral stents in urolithiasis. *Asian J Urol*. 2018;5(4):274-86.
8. Гиясов Шухрат Искандарович, Нуриддинов Хусниддин Зафариддин, Абдужабборовва Умида Машруковна, Туйгунов Лазизжон Хикматжон угли, Синдоров Жамшидбек Зокир угли, Рахимжонов Мухторжон Абдумалик угли, Бахромов Усмонжон Фазлиддин угли, Мухтаров Шухрат Турсунович, Акилов Фархад Атауллаевич, Di Tie, Yili Liu, Chunming Liu, Dongwei Xue, Jia Liu, Fengming Dong, Minqiang Gao, Guangzong Gao. Инновации в медицинской технологии: перспективы создания металлических биоразлагаемых мочеточниковых стентов. *Биология ва тиббиёт муаммолари*. 2023;5.1(149):73-9.
9. Zhao D, Witte F, Lu F, Wang J, Li J, Qin L. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective. *Biomaterials*. 2017;112:287-302.
10. Wang Y, Ouyang Y, Pang X, Mao L, Yuan G, Jiang Y, et al. Effects of degradable MG-ND-ZN-ZR alloy on osteoblastic cell function. *Int J Immunopathol Pharmacol*. 2012;25(3):597-606.

11. Ramachandra M, Mosayyebi A, Carugo D, Somani BK. Strategies to Improve Patient Outcomes and QOL: Current Complications of the Design and Placements of Ureteric Stents. *Res Rep Urol*. 2020;12:303-14.
12. Botero ML, Sheng Y, Akroyd J, Martin J, Dreyer JAH, Yang W, et al. Internal structure of soot particles in a diffusion flame. *Carbon*. 2019;141:635-42.
13. Kajiwara K, Sato M, Hashimoto T, Yamada T, Terachi T, Fukumura T, et al. Evaluation of Internal Stress in Individual Grains of Cold-Rolled Stainless Steel by Energy Dispersive X-ray Diffraction. *ISIJ International*. 2013;53(1):165-9.
14. Marschilok AC, Bruck AM, Abraham A, Stackhouse CA, Takeuchi KJ, Takeuchi ES, et al. Energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) for operando materials characterization within batteries. *Phys Chem Chem Phys*. 2020;22(37):20972-89.
15. McCusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louer D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*. 1999;32(1):36-50.
16. Kolb U, Mugnaioli E, Matveeva G, Gorelik T, Andrusenko I. Automated electron diffraction tomography (ADT) and X-ray powder diffraction for structure characterization of layered materials. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 2013;69:s109-s.
17. Kada S, Lynch P, Barnett M. Development of a laboratory-based transmission diffraction technique for in situ deformation studies of Mg alloys. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:365-76.
18. Agnew SR. Wrought magnesium: A 21st century outlook. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2004;56:20-1.
19. Hu Y, Guo X, Qiao Y, Wang X, Lin Q. Preparation of medical Mg–Zn alloys and the effect of different zinc contents on the alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2022;33(1):9.