

УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-62-76>

Научная статья

Research article



Влияние легирования второй компонентой на биосовместимость и механические свойства сплавов Ti–Mo

А.С. Горнакова¹, А. Корнева Сурмач², К.М. Новрузов³, Д.Г. Шайсултанов⁴,
Н.С. Афоникова¹, Б.Б. Страумал¹, А.И. Тюрин⁵, В.А. Тюрин⁵, Г.С. Давдян^{1,6}

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

² Институт металлургии и материаловедения им. Александра Крупковского Польской академии наук
Польша, 30-059, Краков, ул. Реймонта, 25

³ Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России
Россия, 115522, г. Москва, Каширское шоссе, 24

⁴ Санкт-Петербургский государственный морской технический университет
Россия, 190121, г. Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3

⁵ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33

⁶ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Алена Сергеевна Горнакова (alenahas@issp.ac.ru)

Аннотация: Представлены результаты исследования двух сплавов на основе титана: Ti–10мас.%Mo и Ti–15мас.%Mo – для оценки перспектив их использования в качестве основы имплантируемых медицинских изделий для остеосинтеза. Образцы сплавов были изучены в трех состояниях: исходном (после изготовления), после отжига при температуре 1000 °С и после кручения под высоким давлением. Была исследована микроструктура сплавов с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Были измерены значения модуля Юнга и микро- и нанотвердости сплавов, а также изучено влияние сплавов при инкубации *in vitro* на жизнеспособность и поверхностную адгезию мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток человека. Сравнительный анализ характеристик исследованных образцов показал, что наиболее перспективным для использования в качестве основы ортопедических изделий является отожженный образец сплава Ti–15мас.%Mo, который оптимально сочетает хорошую биосовместимость, активную стимуляцию клеточной адгезии и низкие значения микротвердости (283 HV) и модуля Юнга (106 ГПа).

Ключевые слова: сплавы титан–молибден, биосовместимость, клеточная адгезия, фазовые превращения, кручение под высоким давлением, наноиндентирование, термообработка.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00222,
<https://rscf.ru/project/24-22-00222/>

Выражаем глубокую признательность ЦКП ИФТТ РАН за возможность проведения рентгеноструктурного и фазового анализов.

Для цитирования: Горнакова А.С., Корнева Сурмач А., Новрузов К.М., Шайсултанов Д.Г., Афоникова Н.С., Страумал Б.Б., Тюрин А.И., Тюрин В.А., Давдян Г.С. Влияние легирования второй компонентой на биосовместимость и механические свойства сплавов Ti–Mo. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):62–76. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-62-76>

Effect of alloying with a second components on the biocompatibility and mechanical properties of Ti–Mo alloys

A.S. Gornakova¹, A. Korneva Surmacz², K.M. Novruzov³, D.G. Shaisultanov⁴, N.S. Afonikova¹, B.B. Straumal¹, A.I. Tyurin⁵, V.A. Tyurin⁵, G.S. Davdian^{1,6}

¹ Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences

2 Akademik Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

² Aleksander Krupkowski Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences

25 Reymonta Str., Krakow 30-059, Poland

³ N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology of the Ministry of Health of the Russia

24 Kashirskoye Highway, Moscow 115522, Russia

⁴ Saint Petersburg Marine Technical University

3 Lotsmanskaya Str., Saint Petersburg 190121, Russia

⁵ Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin

33 Internatsionalnaya Str., Tambov 392000, Russia

⁶ National University of Science and Technology “MISIS”

1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Alena S. Gornakova (alenahas@issp.ac.ru)

Abstract: This paper presents the results of a study on two titanium-based alloys — Ti–10wt.%Mo and Ti–15wt.%Mo — aimed at assessing their potential for use as base materials in implantable medical devices for osteosynthesis. The alloy samples were examined in three conditions: as-fabricated, after annealing at 1000 °C, and after high-pressure torsion. The microstructure of the alloys was analyzed using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Young’s modulus, microhardness, and nanohardness values were measured, and the effect of the alloys on the viability and surface adhesion of human multipotent mesenchymal stromal cells during *in vitro* incubation was investigated. Comparative analysis of the obtained results revealed that the annealed Ti–15wt.%Mo alloy sample is the most promising candidate for orthopedic applications, as it exhibits an optimal combination of good biocompatibility, enhanced stimulation of cell adhesion, and relatively low microhardness (283 HV) and Young’s modulus (106 GPa).

Keywords: titanium–molybdenum alloys, biocompatibility, cell adhesion, phase transformations, high-pressure torsion, nanoindentation, heat treatment.

Acknowledgements: This study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-22-00222, <https://rscf.ru/project/24-22-00222/>

The authors express their sincere gratitude to the Shared-Use Center of the Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences (ISSP RAS), for providing access to X-ray diffraction and phase analysis facilities.

For citation: Gornakova A.S., Korneva Surmacz A., Novruzov K.M., Shaisultanov D.G., Afonikova N.S., Straumal B.B., Tyurin A.I., Tyurin V.A., Davdian G.S. Effect of alloying with a second components on the biocompatibility and mechanical properties of Ti–Mo alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):62–76. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-62-76>

Введение

Металлические имплантаты играют преобладающую роль в качестве структурных биоматериалов в реконструктивной хирургии, особенно в ортопедии, а в последнее время их стали применять и в нежестких тканях, таких как кровеносные сосуды. Имплантаты постоянно модернизируются и совершенствуются, а о существующих на сегодняшний день материалах написано большое

количество обзорных статей [1–4]. Во всех этих работах особое место занимают β-титановые сплавы как перспективные биоматериалы, идущие на замену α-титановым сплавам первого поколения, технически чистому титану и сплаву ВТ6.

Несмотря на то, что титановые сплавы выдержали испытание временем и на сегодня широко используются в различных ортопедических и

стоматологических целях [1], ведутся постоянные исследования по изменению их состава и характеристик поверхности для разработки материала, обладающего наилучшим сочетанием механических и химических свойств. Благодаря уникальным свойствам титана можно регулировать модуль упругости сплавов, приближаясь к модулю упругости кости, и все это возможно за счет легирования элементами, которые изменяют объемные доли фаз в материале [2].

Возникший интерес к сплавам Ti—Mo [5–9] как к новым перспективным материалам в биомедицине не спадает уже тридцать лет. Легирование титана молибденом обеспечивает материал высокой прочностью и низким модулем упругости.

При выборе сплавов для исследования Ti—10мас.%Mo и Ti—15мас.%Mo мы опирались на следующие соображения: во-первых, титан считается элементом с чрезвычайно низкой токсичностью для организма человека, высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью к биодеградации, что подтверждено длительным опытом применения титана и его сплавов в медицинской клинической практике; во-вторых, молибден является β -стабилизирующим элементом с низкой степенью токсичности, его содержание в сплаве в количестве 15–20 мас. % может способствовать уменьшению модуля упругости и приведению механических свойств в соответствие с характеристиками костной ткани человека. Важной целью взаимодействия имплантата с окружающими тканями является предотвращение коррозии или деградации, разрушения кости, изменений в организме или нестабильности имплантата. Титановые сплавы биологически инертны, однако модификация морфологии поверхности (шероховатости), смачиваемости и т.д. способна повысить адгезию соединительно-тканых и, в частности, остеогенных клеток к их поверхности. Титан и титановые сплавы самопроизвольно образуют оксидный слой, который является очень стабильным и отделяет сплав от соседних тканей, обладая высокой устойчивостью к коррозии [10].

В настоящей работе рассматриваются вопросы не только улучшения механических характеристик исследуемых сплавов за счет различных методов обработки, но и определения влияния различных видов обработки на биосовместимость сплавов Ti—Mo.

Один из методов обработки материала, который позволяет кардинально изменить как механические свойства сплава [11–13], так и его мик-

роструктуру и фазовый состав [13; 14], — это интенсивная пластическая деформация [15–21]. В нашей работе был использован один из способов интенсивной пластической деформации — кручение под высоким давлением (КВД) — с целью выявить влияние этого вида обработки материала на аспекты биологической активности сплавов.

Цель данной работы — изучение влияния доли легирующего компонента и вида обработки (термообработка и кручение под высоким давлением) на механические свойства и биосовместимость сплавов Ti—10мас.%Mo и Ti—15мас.%Mo.

Материалы и методики исследований

Слитки сплавов Ti—10Mo и Ti—15Mo (мас. %) были получены вакуумно-дуговой плавкой компонентов в атмосфере высокочистого аргона внутри водоохлаждаемой медной изложницы. Чистота легирующих элементов была не менее 99,9 мас. %. Для обеспечения химической однородности слитки переворачивали и переплавляли не менее 10 раз. Оборудование для выплавки слитков — установка «Arc-Melting AM200» (Bodelshausen, Германия). Полученные слитки диаметром 10 мм были нарезаны на шайбочки толщиной 0,7 мм. Первая серия образцов была исследована в исходном состоянии, вторая — после термической обработки (ТО) при $t = 1000^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, третья — после ТО и КВД. КВД-обработка была проведена при комнатной температуре: 5 оборотов под давлением 7 ГПа со скоростью вращения 1 об./мин на установке типа наковальни «Bridgman» с компьютерным управлением (W. Klement GmbH, Ланг, Австрия). После КВД толщина образцов составляла 0,35 мм. Были исследованы микроструктура и фазовый состав всех образцов. С помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) были определены фазовый состав, доли фаз и параметры решеток. Съемка образцов производилась на дифрактометре «SmartLab» (Rigaku Corporation, Япония) при излучении $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$ и длине волны 0,15419 нм. Для расчетов параметров была использована программа «PowderCell 2.4» (PowderCell for Windows, Version 2.4. 08.03.2000 (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM, Берлин)). Микроструктуру образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (СЭМ) «Quanta 3D FEG» (Thermo Fisher FEI Company, США) с дополнительной ионной колонкой FIB, интегрированного с системой EDAX Trident.

Наноиндентирование поверхности образца осуществлялось на трибоиндентере «Hysitron TI 950» (Bruker, США), оснащенном индентором Берковича. Измерения проводились вдоль диаметра образцов (70 ± 10 измерений); скорость нагружения была постоянной и равной 40 мН/с. Перед измерениями поверхность образцов была отполирована алмазной пастой с размером зерен 1 мкм. Численные значения нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) исследуемых образцов были определены с использованием метода Оливера—Фарра, основанного на характеристических P – h -диаграммах [21–23]. Микротвердость образцов была измерена с помощью прибора ИТВ-1-МС (ООО «Метро-тест», Россия), оснащенного камерой МС-5.3 с программным обеспечением «ЛОМО-Microsystems MCview». Средние значения микротвердости были основаны на измерениях 10 отпечатков индентора при нагрузке 100 г.

В качестве биологической модели использовали мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки (ММСК) человека (коллекция НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина). Клетки суспендировали в ростовой среде на основе RPMI-1640 (ПанЭко, Россия), дополненной 10 %-ной эмбриональной телячьей сывороткой, 1 %-ным пенициллином и 2 мМ L-глутамин (ПанЭко, Россия). Концентрация клеток соответствовала 132 000 кл/мл.

Образцы сплавов обрабатывали ультразвуком (Одасервис, Россия) в дистиллированной воде при температуре 21 ± 1 °С в течение 15 мин, затем погружали в раствор 60 %-ного этанола на 4 ч с последующим высушиванием в стерильной атмосфере, а затем распределяли по одному в лунках 24-луночного планшета (Costar, США). Суспензию клеток наносили на поверхность образцов в объеме 20 мкл, выдерживали 20 мин при температуре 37 °С в атмосфере с 5 % углекислого газа. В контроле клеточную суспензию в том же объеме наносили на дно лунки планшета. Затем во все лунки добавляли по 2 мл питательной среды и инкубировали в течение 1 и 5 суток в вышеуказанных условиях.

Для оценки биосовместимости изучаемых образцов сплавов оценивали изменение под их воздействием жизнеспособности культуры ММСК в сравнении с контролем через 1 сутки инкубации с использованием МТТ-теста. С этой целью клетки обрабатывали, как было описано ранее [22], через 4 ч инкубации супернатант осторожно удаляли, к осадку с клетками добавляли диметилсульфоксид и измеряли оптическую плотность раствора при

длине волны 540 нм на планшетном ридере «Spark» (Tecan, Швейцария) против интактной ростовой среды. Образцы сплавов идентифицировали как биосовместимые, если их воздействие не приводило к достоверному снижению жизнеспособности клеток в сравнении с контролем.

Для оценки клеточной адгезии образцы сплавов с ММСК обрабатывали раствором «Calcein AM» (Sigma, США) в соответствии с инструкцией производителя через 5 суток культивирования. Клетки на поверхности образцов изучали методом флуоресцентной микроскопии с помощью клеточного анализатора «LionHeart FX» (Perkin Elmer, США). Для количественной оценки интенсивности поверхностной клеточной адгезии образцы сплавов с клетками переносили в пустые лунки планшета, а из лунок с контролем удаляли ростовую среду. Затем в лунки с образцами и в контроль вносили по 1 мл свежей ростовой среды, а затем оценивали жизнеспособность адгезированных клеток с использованием МТТ-теста, как описано выше.

Был проведен статистический анализ. Для изучения каждого параметра было использовано не менее 3 образцов сплавов каждого типа. Результаты оценки жизнеспособности ММСК и клеточной адгезии были описаны в формате среднего значения и стандартной девиации по данным измерений в триплетах. Сравнительный анализ проводили с расчетом медианного критерия. Различия с контролем считали достоверными при $p < 0,05$.

Результаты

Микроструктура и фазовый состав образцов в исходном состоянии, после термообработки и после КВД-обработки

Результаты СЭМ и РСА получены для двух исследованных сплавов в трех состояниях: исходном (после изготовления слитков), после термообработки и после КВД-обработки. Образцы в исходном состоянии (рис. 1, а, б) и после отжига (рис. 1, в, г) представляют собой крупнокристаллические поликристаллы. Хотелось бы отметить, что распределение компонент неравномерное (рис. 1, а), каждое зерно состоит из субзерен, средний размер которых составляет 100–150 нм.

Существенные изменения претерпевают микроструктуры сплавов после КВД-обработки (рис. 1, д, е). Размер зерна по СЭМ-изображениям не определить, но видны другие структурные

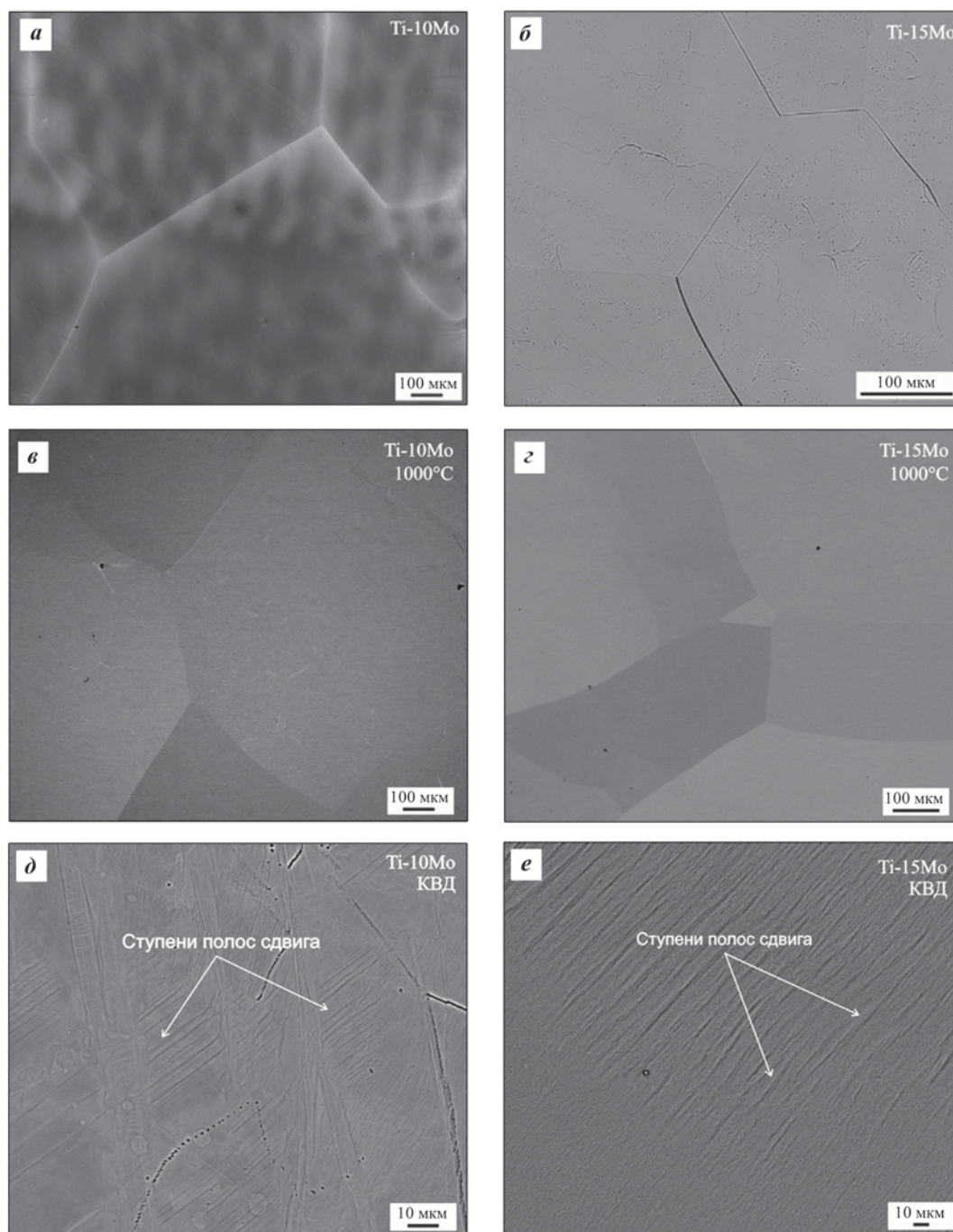


Рис. 1. СЭМ-изображения микроструктур сплавов

a, б — в исходном состоянии; *в, з* — после отжига, *д, е* — после КВД-обработки
a, в, д — сплав Ti–10Mo; *б, з, е* — сплав Ti–15Mo

Fig. 1. SEM micrographs of the alloy microstructures

a, б — as-fabricated; *в, з* — after annealing; *д, е* — after high-pressure torsion (HPT) processing
a, в, д — Ti–10Mo alloy; *б, з, е* — Ti–15Mo alloy

особенности материалов, например полосы сдвига. На поверхности сплава Ti–15Mo (рис. 1, *е*) они представляют собой отдельные области, что, скорее всего, можно отнести к различно ориентированным зернам.

На рис. 2 приведены рентгенограммы для двух исследуемых сплавов в трех состояниях.

В табл. 1 и 2 представлены результаты РФА-исследований, а именно фазовый состав, параметры решеток фаз и их объемная доля, образцов сплавов

Таблица 1. Фазовый состав, параметры решеток и доля фаз для сплава Ti–10Mo

Table 1. Phase composition, lattice parameters, and phase fraction for the Ti–10 Mo alloy

Состояние сплава	α			βTi		βMo	
	$V, \%$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, \%$	$a, \text{нм}$	$V, \%$	$a, \text{нм}$
Исходное	4	0,2951	0,4688	84	0,3257	12	0,3216
После отжига (1000 °C)	—	—	—	100	0,3275	—	—
После КВД	—	—	—	99,5	0,3259	—	—

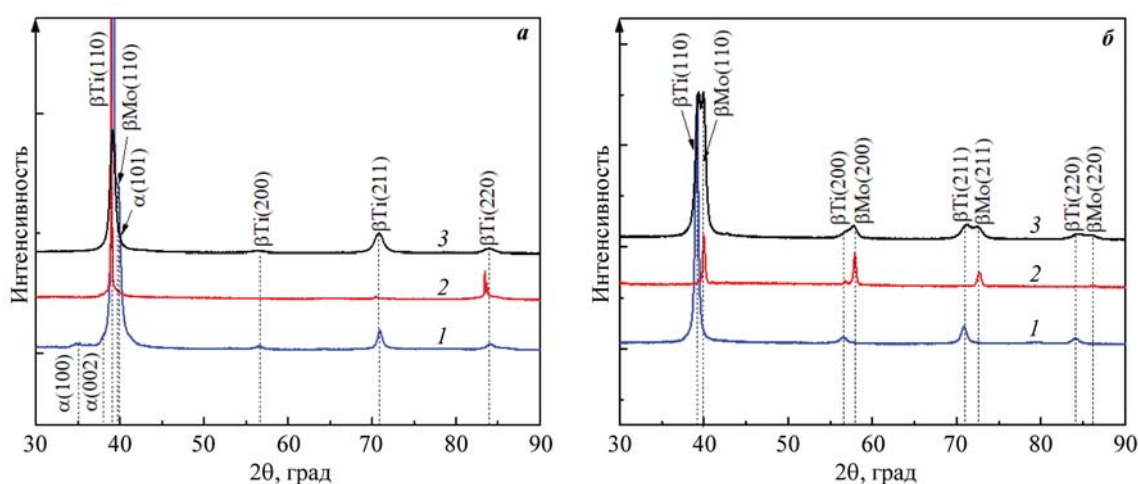


Рис. 2. Рентгенограммы образцов сплавов Ti–10Mo и Ti–15Mo в исходном состоянии (1), после отжига при $t = 1000\text{ °C}$ (2) и после КВД-обработки (3)
 а – Ti–10Mo, б – Ti–15Mo

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti–10Mo and Ti–15Mo alloys in three conditions: as-fabricated (1), annealed at $t = 1000\text{ °C}$ (2), and HPT-processed (3)
 а – Ti–10Mo, б – Ti–15Mo

Таблица 2. Фазовый состав, параметры решеток и доля фаз для сплава Ti–15Mo

Table 2. Phase composition, lattice parameters, and phase fraction for the Ti–15Mo alloy

Состояние сплава	βTi		βMo	
	$V, \%$	$a, \text{нм}$	$V, \%$	$a, \text{нм}$
Исходное	100	0,3257	—	—
После отжига (1000 °C)	94	0,3246	4	0,3189
После КВД	55	0,3246	45	0,3196

Ti–10Mo и Ti–15Mo. Во всех изученных образцах основной фазой является βTi -фаза.

По данным рентгенофазового анализа были рассчитаны объемная доля βTi -фазы (рис. 3, а) и параметры ее решетки (рис. 3, б) для двух сплавов в трех состояниях. В исходном и отожженном со-

стояниях образцы являются крупнокристаллическими и объемная доля βTi -фазы в них близка. Параметры решеток отожженных образцов значительно отличаются от исходного состояния, что связано с обогащением βTi -фазы молибденом. Если в сплаве с 10 мас. % Мо весь молибден находится в βTi -фазе, то в сплаве с 15 мас. % Мо избыток молибдена образует вторую кубическую фазу βMo . Фазовые превращения при КВД-обработке материала приводят не только к изменению соотношения доли фаз $\beta\text{Ti}/\beta\text{Mo}$, но и, соответственно, к изменению параметров решеток фаз твердых растворов.

Механические свойства сплавов

На исследуемых образцах были проведены измерения микротвердости (рис. 4, а), а с помощью наноиндентирования были рассчитаны средние значения нанотвердости (рис. 4, б) и модуля Юнга

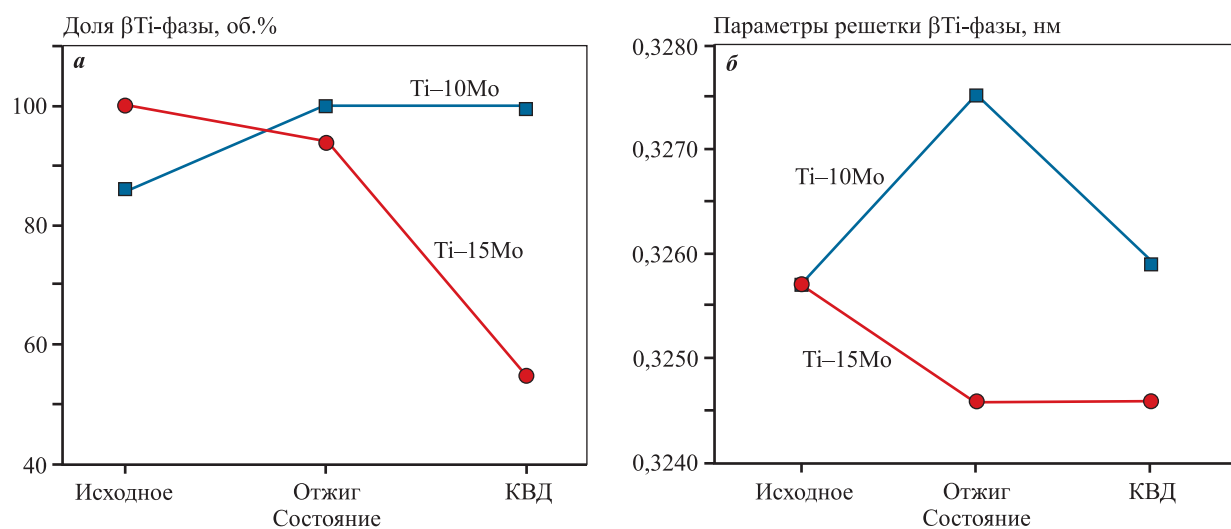


Рис. 3. Зависимости объемной доли β Ti-фазы (а) и параметров решетки β Ti-фазы (б) для сплавов Ti-10Mo и Ti-15Mo от вида обработки

Fig. 3. Volume fraction of the β -Ti phase (a) and lattice parameter of the β -Ti phase (b) for Ti-10 Mo and Ti-15 Mo alloys depending on the processing method

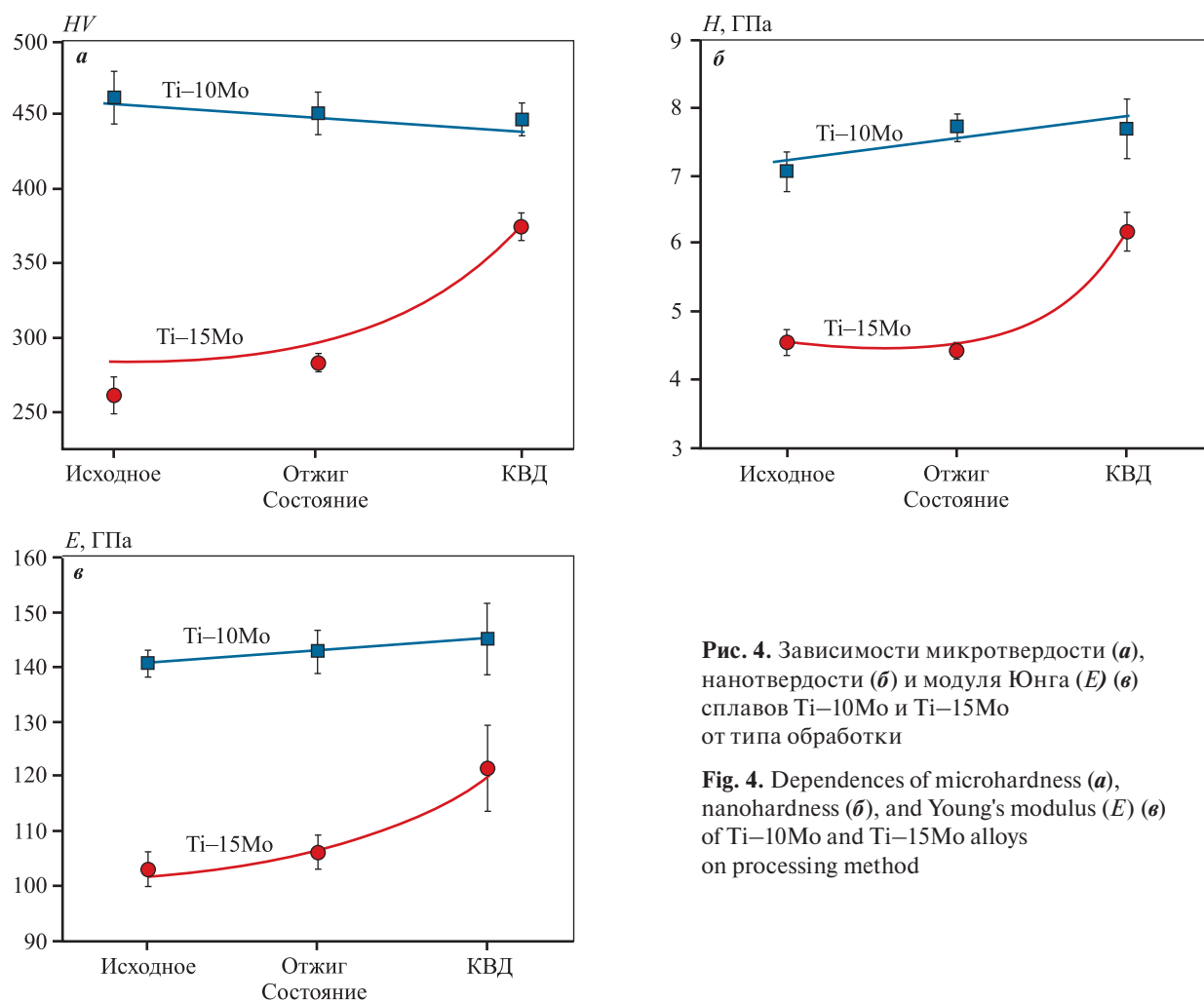


Рис. 4. Зависимости микротвердости (а), нанотвердости (б) и модуля Юнга (в) сплавов Ti-10Mo и Ti-15Mo от типа обработки

Fig. 4. Dependences of microhardness (a), nanohardness (b), and Young's modulus (E) of Ti-10Mo and Ti-15Mo alloys on processing method

(рис. 4, в). Зависимости микротвердости и нано-твердости показали общий характер поведения материалов. Увеличение доли молибдена в титановом сплаве привело к уменьшению значений измеряемых показателей. Микроструктура, фазовый состав и механические свойства образцов после изготовления и после отжига почти идентичны. По сути, мы провели гомогенизирующий отжиг при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, который устранил химическую и структурную неоднородность в образцах. Отметим, что интенсивная пластическая деформация приводит к измельчению размера зерна и фазовым превращениям в металлах и сплавах, а следовательно, происходит изменение механических свойств материала. Для сплава Ti–10Mo таких изменений нет. Мы предполагаем, что ключевую роль в исследованных сплавах играет фазовое превращение при КВД, а именно образование β Mo-фазы в сплаве Ti–15Mo, которое привело к изменению механических свойств.

Биосовместимость образцов и стимуляция клеточной адгезии

В качестве клеточной модели были использованы ММСК, поскольку, в зависимости от воздействующих факторов, они могут дифференцироваться в различные соединительно-тканые клетки, участвующие в формировании костей,

хрящей, стромы, мышц, сосудов, сухожилий и т.д. [23]. Предполагается, что именно эти типы тканей будут находиться в контакте с разрабатываемыми изделиями после имплантации при остеореконструктивных хирургических вмешательствах. Для обеспечения стабильности остеосинтеза материал металлоконструкции должен соответствовать требованиям биосовместимости, т.е. не оказывать цитотоксического воздействия при контакте и стимулировать поверхностную клеточную адгезию. Морфологически ММСК представляют собой крупные полигональные клетки размером 20–50 мкм и более. Они обладают способностью к адгезии на поверхности матрикса, длительному поддержанию жизнеспособности и пролиферации в условиях *in vitro*, обеспечивая колонизацию клеточной культурой поверхности экспериментальных образцов (рис. 5). Прижизненная окраска клеток красителем «Calcein AM» обеспечивает визуализацию клеток с выраженной ферментативной активностью, в результате чего наблюдают флуоресценцию цитоплазмы живых клеток.

Использование данного методического подхода позволило нам удостоверить адгезию клеток к поверхности всех исследованных образцов на основе сплавов Ti–Mo (рис. 6). Анализ приведенных данных показывает, что клетки не только активно прикреплялись к поверхности образца в

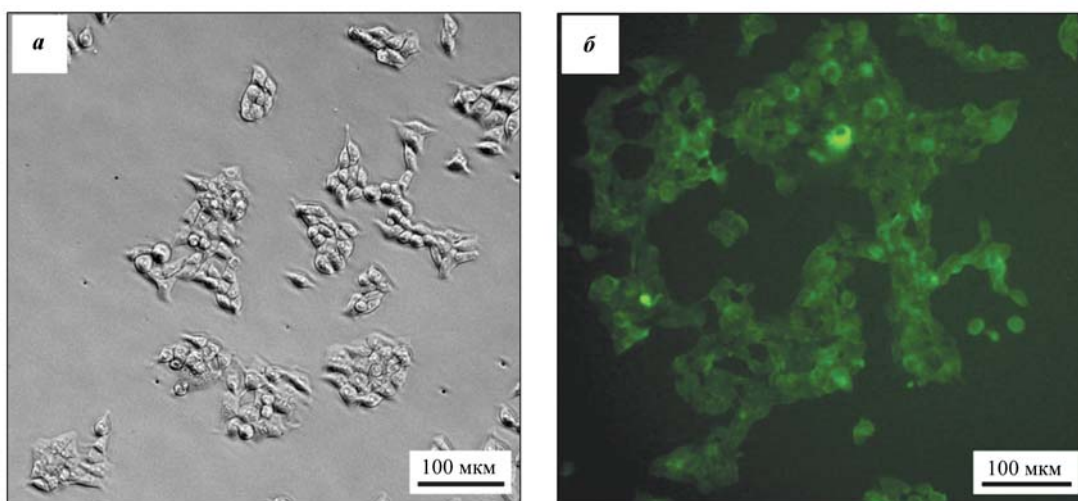


Рис. 5. Морфология, жизнеспособность и адгезионный потенциал ММСК (контроль), использованных в качестве клеточной модели для оценки адгезионных свойств изучаемых сплавов

a – фазово-контрастная микроскопия, без окраски

б – флуоресцентная микроскопия, дополненная использованием фазового контраста, окраска клеток «Calcein AM»

Fig. 5. Morphology, viability, and adhesion potential of MSCs (control) used as a cellular model for evaluating the adhesion properties of the studied alloys

a – phase contrast microscopy, unstained

б – fluorescence microscopy, with phase contrast Calcein AM cell staining

процессе совместной инкубации, но и сохраняли способность к пролиферации, т.е. делению на поверхности образцов, обеспечивая ее колонизацию.

В целом, интенсивность колонизации клетками поверхности образцов была примерно одинаковой, но можно отметить, что активность клеток

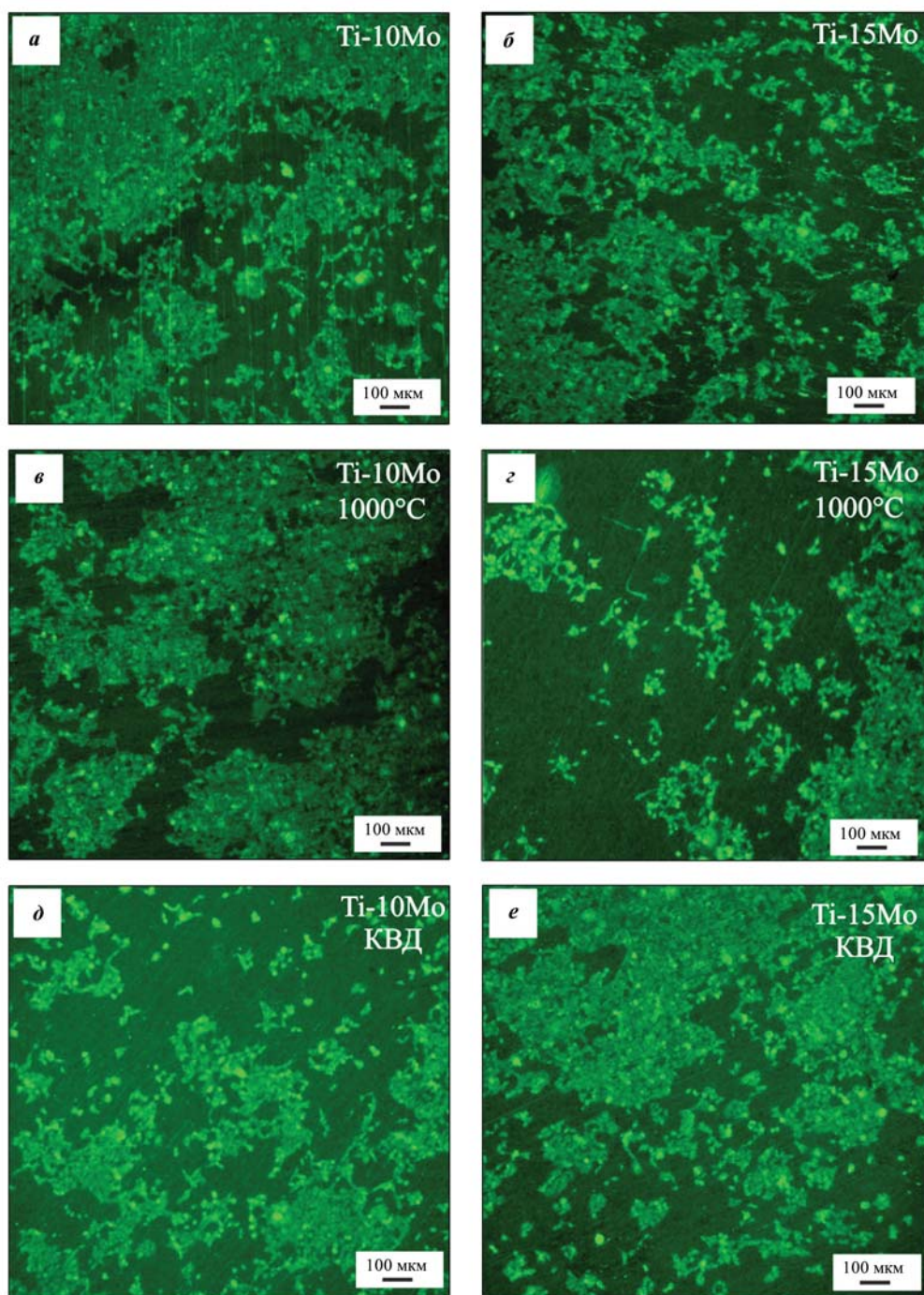


Рис. 6. Колонизация и адгезия ММСК на поверхности образцов сплавов на основе Ti–Mo

Флуоресцентная микроскопия. Окраска клеток – «Calcein AM» (зеленая флуоресценция)

a, б – в исходном состоянии; *в, з* – после отжига (1000 °C), *д, е* – после КВД-обработки

a, в, д – сплав Ti–10Mo; *б, з, е* – сплав Ti–15Mo

Fig. 6. Colonization and adhesion of MSCs on the surface of Ti–Mo alloy samples

Fluorescence microscopy, Calcein AM staining, green fluorescence

a, б – as-fabricated; *в, з* – after annealing (1000 °C); *д, е* – after HPT processing

a, в, д – Ti–10 Mo alloy; *б, з, е* – Ti–15 Mo alloy

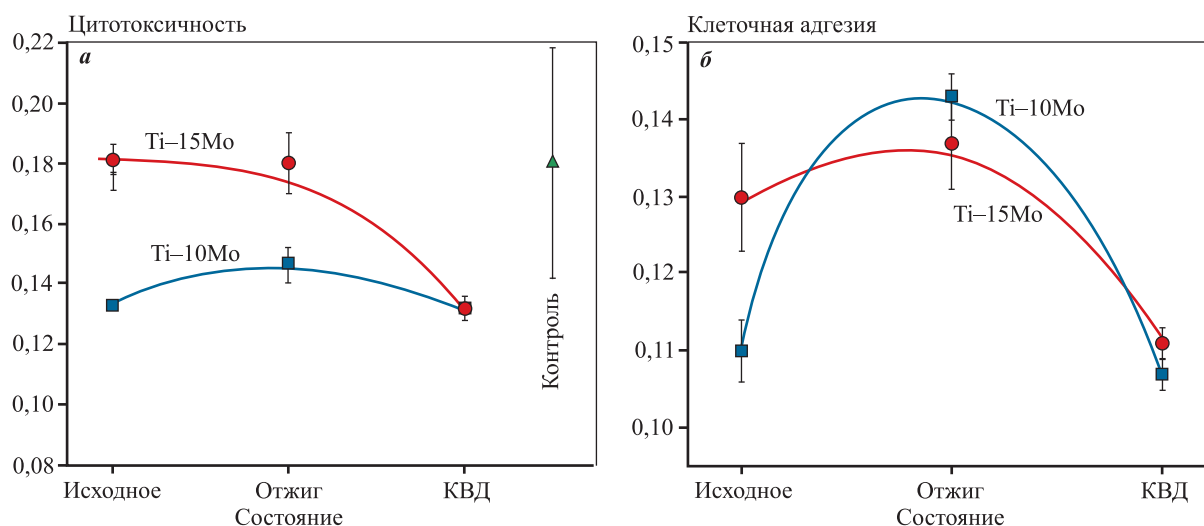


Рис. 7. Зависимости цитотоксичности (а) и клеточной адгезии (б) сплавов Ti–10Mo и Ti–15Mo от вида обработки

Fig. 7. Dependences of cytotoxicity (a) and cell adhesion (b) of Ti–10wt.%Mo and Ti–15wt.%Mo alloys on processing method

на поверхности сплава Ti–15Mo была несколько выше в сравнении со сплавом Ti–10Mo. При этом колонизация поверхности сплава Ti–10Mo после КВД-обработки была несколько ниже в сравнении с образцами в исходном состоянии или после отжига при 1000 °С.

Данные, приведенные на рис. 7, а, показывают, что все исследованные образцы не оказывали достоверного цитотоксического воздействия на ММСК, поскольку после инкубации в течение 1 суток не наблюдалось достоверного снижения жизнеспособности клеточной культуры в сравнении с контролем ($p > 0,05$), что соответствует требованиям, предъявляемым к биосовместимым материалам медицинского назначения. Однако можно заметить, что обработка методом КВД стимулирует тенденцию угнетения этого показателя.

Количественная оценка активности клеток на поверхности образцов сплавов в конце периода наблюдения демонстрирует, что максимальные значения этого показателя были после отжига образцов, а минимальные — после КВД-обработки.

Обсуждение полученных результатов

Хотелось бы отметить, что разные методы изготовления и чистота исходных компонентов влияют не только на фазовый состав полученных слитков, но и, соответственно, на механические свойства материалов. Как пример, в работе [5] исследовали серию бинарных сплавов Ti–Mo с содержа-

нием молибдена от 6 до 20 мас. %. Слитки были изготовлены с использованием промышленного литья методом дуговой плавки. Сплавы не подвергались обработке, а исследовались в состоянии после изготовления. Два сплава: Ti–10мас.%Mo и Ti–15мас.%Mo, содержащие только β -фазу, проявили различные механические свойства. Например, значения прочности на изгиб и твердости у сплава, содержащего 10 мас. % Mo, были выше, чем у сплава Ti–15мас.%Mo. При попытке провести сравнительный анализ с данными этой работы мы получаем различный фазовый состав одних и тех же сплавов и, как следствие, различные механические свойства.

В работе [6] при изучении сплавов Ti–10мас.%Mo и Ti–20мас.%Mo было показано, что механические свойства и микроструктура материалов зависят от вида обработки (в данном случае проводилась холодная прокатка). Авторы [6] сделали заключение, что исследованные ими Ti–Mo-сплавы больше подходят для биомедицинских применений, чем обычные металлические биоматериалы, так как обладают низким пределом текучести и хорошей пластичностью. При этом был сделан вывод о перспективности сплава Ti–10мас.%Mo. Сопоставить данные, полученные в работе [6] и в настоящей работе, нет возможности, так как использовались разные методы обработки и характеристики материалов, но однозначно можно утверждать о влиянии вида обработки материала на его свойства и фазовый состав.

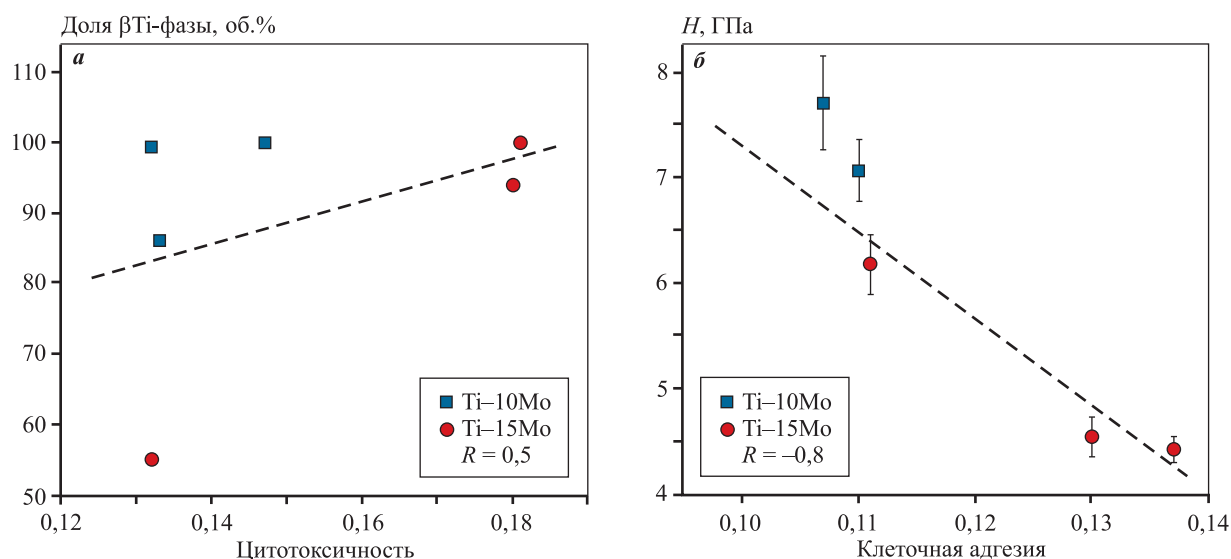


Рис. 8. Зависимости цитотоксичности (а) и клеточной адгезии (б) сплавов Ti–10Mo и Ti–15Mo от доли β Ti-фазы (а) и твердости (б)

Fig. 8. Dependences of cytotoxicity (а) and cell adhesion (б) of Ti–10Mo and Ti–15Mo alloys on the volume fraction (а) of the β -Ti phase and hardness (б)

Авторы [7] исследовали серию бинарных сплавов Ti–Mo с содержанием молибдена от 15 до 18 мас. %. Было показано, что сплав Ti–17мас.%Mo обладает низкой упругостью, высокой прочностью на растяжение и хорошей пластичностью, что делает его перспективным для использования в медицине.

Разработанный группой авторов [8] сплав Ti–15,05мас.%Mo показал хорошую перспективность применения для ортопедических имплантатов: значение твердости материала — 350 HV, модуль упругости — 70 ГПа.

Хотелось бы упомянуть еще работу [9], в которой авторам с помощью наноиндентирования удалось измерить твердость и модуль Юнга отдельных фаз. Так, для сплава Ti–12Mo разница в значениях твердости между α и β -фазами составила примерно 35 % (3,96 и 5,97 ГПа соответственно). Для модуля упругости разница составила 20 % (114 ГПа — значение для β -фазы, 141,7 ГПа — для α -фазы). Сплавы в работе [9] были изготовлены методом искрового плазменного спекания из порошков титана и молибдена.

Исходя из вышеуказанных сведений о влиянии изготовления и метода обработки сплавов на свойства материалов, в настоящей работе были выбраны два сплава: Ti–10мас.%Mo и Ti–15мас.%Mo, которые проявляют перспективные механические свойства для применения в биомедицине. Плюсом нашей работы явилась возможность провести пол-

ные исследования материалов с использованием методик СЭМ, РСА, наноиндентирования, а также выполнить исследования на биосовместимость материалов.

Изучение изменения жизнеспособности клеток в процессе инкубации показало, что все исследованные образцы по данному параметру могут быть отнесены к биосовместимым, однако отожженные образцы наиболее безопасны для жизнеспособности ММСК. Согласно результатам по клеточной адгезии установлено, что все образцы сплавов Ti–Mo стимулировали адгезию ММСК к своей поверхности, но наиболее интенсивную активность проявляли отожженные образцы. Учитывая остеогенный потенциал ММСК, можно констатировать, что сплавы Ti–10Mo и Ti–15Mo после термообработки при 1000 °C могут быть охарактеризованы как биосовместимые и обладающие потенциалом osteoconductivity, т.е. способны стимулировать формирование костной ткани на своей поверхности для ускорения остеоинтеграции имплантата.

Интересен вопрос о возможной корреляции цитотоксичности и клеточной адгезии с такими параметрами материала, как фазовый состав, твердость и модуль Юнга. Положительный коэффициент корреляции $R = 0,5$ был получен от доли β Ti-фазы и для цитотоксичности (как пример, см. рис. 8, а), и для клеточной адгезии. Отрицательные значения коэффициента корреляции R получены

для твердости (как пример, см. рис. 8, б) и модуля Юнга.

По результатам оценки коэффициента корреляции можно предложить, что ключевую роль в биосовместимости материалов играют не механические свойства сплавов Ti—Mo, а фазовый состав и вид обработки материала.

Заключение

Проведенные эксперименты показали, что все изученные образцы сплавов Ti—Mo могут быть отнесены к биосовместимым, поскольку при инкубации *in vitro* с нетрансформированными клетками не оказывают достоверно выраженного цитотоксического и гемолитического эффекта. Кроме того, установлено, что все образцы стимулируют поверхностную колонизацию клетками с остеогенным потенциалом, что позволяет предположить, что после внутрикостной имплантации они будут ускоренно интегрированы в костную ткань, стимулируя формирование костной мозоли в контактной области.

Показано, что КВД-обработка материалов приводит к уменьшению значений параметров цитотоксичности и клеточной адгезии для обоих исследованных сплавов Ti—Mo. При этом более высокие значения клеточной адгезии и цитотоксичности зафиксированы у отоженных образцов сплавов Ti—Mo.

Рассчитанные положительные коэффициенты корреляции для цитотоксичности и клеточной адгезии от доли βTi-фазы для обоих сплавов Ti—10Mo и Ti—15Mo говорят о приоритетном влиянии фазового состава на биосовместимость материала.

Список литературы/References

1. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R*. 2015;(87):1–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
2. Kolli R.P., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*. 2018;8(7):506. <http://dx.doi.org/10.3390/met8070506>
3. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants — A review. *Progress in Materials Science*. 2009;54(3):397–425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
4. Kaur M., Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2019;102: 844–862. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
5. Ho W.F., Ju C.P., Chern Lin J.H. Structure and properties of cast binary Ti—Mo alloys. *Biomaterials*. 1999;20(22):2115–2122. [http://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](http://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3)
6. Zhou Y.-L., Luo D.-M. Microstructures and mechanical properties of Ti—Mo alloys cold-rolled and heat treated. *Materials Characterization*. 2011;62(10):931–937. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.010>
7. Zhao X., Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Beta type Ti—Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomaterialia*. 2012;8(5): 1990–1997. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.02.004>
8. Moshokoa N., Raganya L., Obadele B.A., Machaka R., Makhatha M.E. Microstructural and mechanical properties of Ti—Mo alloys designed by the cluster plus glue atom model for biomedical application. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020;111:1237–1246. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06208-7>
9. Asl M.S., Delbari S.A., Azadbeh M., Namini A.S., Mehrabian M., Nguyen V.-H., Le Q.V., Shokouhimehr M., Mohammadi M. Nanoindentational and conventional mechanical properties of spark plasma sintered Ti—Mo alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(5):10647–10658. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.066>
10. Verestiuc L., Spataru M.-C., Baltatu M.S., Butnaru M., Solcan C., Sandu A.V., Voiculescu I., Geanta V., Vizureanu P. New Ti—Mo—Si materials for bone prosthesis applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2021;113:104198. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104198>
11. Edalati K., Ahmed A.Q., Akrami S., Ameyama K., Aptukov V., Asfandiyarov R.N., Ashida M., Astanin V., Bachmaier A., Beloshenko V., Bobruk E.V., Bryła K., Cabrera J.M., Carvalho A.P., Chinh N.Q., Choi I.C., Chulist R., Cubero-Sesin J.M., Davdian G., Demirtas M., Zhu Y.T. Severe plastic deformation for producing superfunctional ultrafine-grained and heterostructured materials: An interdisciplinary review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;1002:174667. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174667>
12. Edalati K., Matsubara E., Horita Z. Processing pure Ti by high-pressure torsion in wide ranges of pressures and strain. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2009;40:2079–2086. <http://doi.org/10.1007/s11661-009-9890-5>
13. Gornakova A.S., Korneva A., Tyurin A.I., Afonikova N.S.,

- Kilmametov A.R., Straumal B.B. Omega phase formation and mechanical properties of Ti—1.5 wt.% Mo and Ti—15 wt.% Mo alloys after high-pressure torsion. *Processes*. 2023;11(1):221.
<https://doi.org/10.3390/pr11010221>
14. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., Valiev R.Z., Afonikova N.S., Gornakova A.S., Hahn H. Diffusive and displacive phase transitions in Ti—Fe and Ti—Co alloys under high pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;735:2281—2286.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.317>
 15. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*. 2000;45(2):103—189.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
 16. Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Gornakova A.S., Khorosheva M.A., Straumal P.B., Prokofiev P.A., Bradai D., Kilmametov A.R. Competition between the formation and decomposition of a solid solution in Al—Cu alloys under high-pressure torsion. *JETP Letters*. 2025;121: 619—624.
<https://doi.org/10.1134/S0021364025605822>
 17. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*. 2008;53(6):893—979.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
 18. Гатина С.А. Фазовые превращения и механические свойства псевдо-β-сплава Ti—15Mo, подвергнутого интенсивной пластической деформации: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский гос. авиационный технический университет, 2016.
 19. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Gondek Ł., Wierzbicka-Miernik A., Lityńska-Dobrzyńska L., Cios G., Chulist R., Zieba P. Thermal stability and microhardness of metastable ω-phase in the Ti—3.3 at.% Co alloy subjected to high pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;834:155132.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155132>
 20. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Gornakova A., Wierzbicka-Miernik A., Lityńska-Dobrzyńska L., Chulist R., Gondek Ł., Cios G., Zieba P. Omega phase formation in Ti—3wt.%Nb alloy induced by high-pressure torsion. *Materials*. 2021;14(9):2262.
<https://doi.org/10.3390/ma14092262>
 21. Rogachev S.O., Nikulin S.A., Khatkevich V.M., Sundeev R.V., Komissarov A.A. Features of structure formation in layered metallic materials processed by high pressure torsion. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020;51:1781—1788.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05654-y>
 22. Anisimova N., Kiselevskiy M., Martynenko N., Straumal B., Willumeit-Römer R., Dobatkin S., Estrin Yu. Cytotoxicity of biodegradable magnesium alloy WE43 to tumor cells in vitro: Bioresorbable implants with antitumor activity. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*. 2020;108(1):167—173.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34375>
 23. Миланов Н.О., Старцева О.И., Истранов А.Л., Мельников Д.В., Захаренко А.С. Перспективы клинического применения стволовых клеток жировой ткани в пластической хирургии и регенеративной медицине. *Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова*. 2014;(4):70—76.
Milanov N.O., Startseva O.I., Istranov A.L., Mel'nikov D.V., Zakharenko A.S. Prospects of clinical application of stem cells of adipose tissue in plastic surgery and regenerative medicine. *Pirogov Russian Journal of Surgery*. 2014;(4):70—76. (In Russ.). <https://www.mediasphera.ru/issues/khirurgiya-zhurnal-im-n-i-pirogova/2014/4/downloads/ru/030023-12072014416>

Информация об авторах

Алена Сергеевна Горнакова — к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник Института физики твердого тела (ИФТТ) РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-8035-0902>

E-mail: alenahas@issp.ac.ru

Анна Корнева Сурмач — д.т.н., доцент Института металлургии и материаловедения Польской академии наук.

<https://orcid.org/0000-0001-7902-0335>

E-mail: a.korniewa@imim.pl

Керям Мурсали оглы Новрузов — лаборант-исследователь лаборатории клеточного иммунитета Национального медицинского исследовательского центра онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России.

<https://orcid.org/0000-0002-0773-255X>

E-mail: nkeryam@gmail.com

Дмитрий Георгиевич Шайсултанов — к.т.н., заведующий лабораторией кафедры материаловедения и технологии материалов Санкт-Петербургского государственного морского технического университета.

<https://orcid.org/0000-0002-3914-7793>

E-mail: shaysultanov@bsuedu.ru

Наталья Сергеевна Афоникова — к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник ИФТТ РАН.

<https://orcid.org/0009-0001-3073-262X>

E-mail: natasha@issp.ac.ru

Борис Борисович Страумал — д.ф.-м.н., заведующий лабораторией, гл. науч. сотрудник ИФТТ РАН.

<https://orcid.org/0000-0001-5601-0660>

E-mail: straumal@issp.ac.ru

Александр Иванович Тюрин — к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотрудник Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина (НОЦ «НМиНТ» ТГУ им. Г.Р. Державина).

<https://orcid.org/0000-0001-8020-2507>

E-mail: tyurinalalexander@yandex.ru

Владимир Александрович Тюрин — инженер НОЦ «НМиНТ» ТГУ им. Г.Р. Державина.

<https://orcid.org/0009-0008-5481-4751>

E-mail: va068@bk.ru

Григорий Сергеевич Давдян — аспирант Национального исследовательского технологического университета «МИСИС»; мл. науч. сотрудник ИФТТ РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-2529-0804>

E-mail: faberest@yandex.ru

Information about the authors

Alena S. Gornakova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences (ISSP RAS).

<https://orcid.org/0000-0002-8035-0902>

E-mail: alenahas@issp.ac.ru

Anna Korneva Surmacz — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences.

<https://orcid.org/0000-0001-7902-0335>

E-mail: a.korniewa@imim.pl

Keryam Mursali oglu Novruzov — Laboratory Assistant Researcher, Laboratory of Cellular Immunity, N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology of the Ministry of Health of the Russia.

<https://orcid.org/0000-0002-0773-255X>

E-mail: nkeryam@gmail.com

Dmitry G. Shaisultanov — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory, Department of Materials Science and Technology, Saint Petersburg Marine Technical University.

<https://orcid.org/0000-0002-3914-7793>

E-mail: shaysultanov@bsuedu.ru

Natalia S. Afonikova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, ISSP RAS.

<https://orcid.org/0009-0001-3073-262X>

E-mail: natasha@issp.ac.ru

Boris B. Straumal — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory, Leading Researcher, ISSP RAS.

<https://orcid.org/0000-0001-5601-0660>

E-mail: straumal@issp.ac.ru

Alexander I. Tyurin — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Scientific and Educational Center “Nanomaterials and Nanotechnologies” of the Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin.

<https://orcid.org/0000-0001-8020-2507>

E-mail: tyurinalalexander@yandex.ru

Vladimir A. Tyurin — Engineer, Scientific and Educational Center “Nanomaterials and Nanotechnologies” of the Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin.

<https://orcid.org/0009-0008-5481-4751>

E-mail: va068@bk.ru

Grigori S. Davdian — Postgraduate Student of the National University of Science and Technology “MISIS”, Junior Researcher of the ISSP RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-2529-0804>

E-mail: faberest@yandex.ru

Вклад авторов

А.С. Горнакова — определение цели работы, общее курирование работы, написание статьи.

А. Корнева Сурмач — исследования на сканирующем электронном микроскопе, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

К.М. Новрузов — исследование клеточной адгезии сплавов титан–молибден, участие в обсуждении результатов.

Д.Г. Шайсултанов — изготовление слитков титан–молибден.

Н.С. Афоникова — рентгеноструктурный и фазовый анализы.

Б.Б. Страумал — кручение под высоким давлением, обсуждение экспериментальных результатов.

А.И. Тюрин — наноиндентирование, обработка экспериментальных результатов, обсуждение экспериментальных результатов.

В.А. Тюрин — наноиндентирование образцов титан–молибден.

Г.С. Давдян — измерения микротвердости, расчеты полученных данных.

Contribution of the authors

A.S. Gornakova — definition of the research objectives, overall supervision of the study, manuscript writing.

A. Korneva Surmacz — scanning electron microscopy (SEM) investigations, participation in data discussion, manuscript writing.

K.M. Novruzov — investigation of cell adhesion on titanium–molybdenum alloys, participation in data discussion.

D.G. Shaysultanov — fabrication of titanium–molybdenum alloy ingots.

N.S. Afonikova — X-ray diffraction and phase analyses.

B.B. Straumal — high-pressure torsion processing, discussion of experimental results.

A.I. Tyurin — nanoindentation testing, processing and discussion of experimental data.

V.A. Tyurin — nanoindentation of titanium–molybdenum alloy samples.

G.S. Davdian — microhardness measurements and data processing.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025, доработана 20.08.2025, подписана в печать 28.08.2025

The article was submitted 30.05.2025, revised 20.08.2025, accepted for publication 28.08.2025