

**STUDY OF THE CORROSION PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY
OF THE Ti-38ZR-9NB TITANIUM ALLOY FOR MEDICAL APPLICATIONS**

*Maria Andreevna Sudarchikova ^{1a}, Yaroslava Anatolyevna Morozova ¹, Sofia Aleksandrovna Mikhlik ¹,
Sergey Viktorovich Konushkin ¹, Irina Ivanovna Selezneva ², Alexander Andreevich Sharko ²,
Konstantin Sergeevich Kravchuk ³, Valentina Anatolyevna Volchenkova ¹,
Alexander Yurievich Ivannikov ¹, Konstantin Vladimirovich Sergienko ¹,
Mikhail Aleksandrovich Kaplan ¹, Elena Olegovna Nasakina ¹,
Mikhail Anatolyevich Sevostyanov ¹, Alexey Georgievich Kolmakov ¹*

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS), 49 Leninsky pr., 119334 Moscow, Russia

² Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences (ITEB RAS), 3 Institutskaya st., 1422901 Pushchino, Russia

³ Technological Institute of Superhard and New Carbon Materials of National Research Centre “Kurchatov Institute”, 7a Tsentralnaya st., 108840 Troitsk, Russia

^a mariahsudar@yandex.ru

ABSTRACT

This study investigates the corrosion resistance and biocompatibility of the Ti-38Zr-9Nb (at%) titanium alloy developed for medical implant applications. The corrosion behavior and biocompatibility of the alloy were examined and compared with those of industrially used materials VT1-0 (commercially pure titanium) and VT6 (Ti-6Al-4V). The results demonstrated that the selected alloy composition provides high chemical homogeneity and contains no toxic elements. Corrosion tests revealed low corrosion current density values and the absence of ion release into physiological solution over a six-month exposure period. Biological assessments confirmed the high biocompatibility of the alloy, supporting effective cell adhesion and proliferation. Overall, the Ti-38Zr-9Nb alloy exhibits a combination of excellent corrosion resistance, biocompatibility, and favorable mechanical properties, indicating its strong potential for use in biomedical implants.

KEYWORDS

Titanium alloys; Ti-Zr-Nb; biocompatibility; corrosion resistance; medical materials; surface.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ И БИОСОВМЕСТИМОСТИ
ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-38ZR-9NB МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

*Мария Андреевна Сударчикова ^{1a}, Ярослава Анатольевна Морозова ¹,
София Александровна Михлик ¹, Сергей Викторович Конушкин ¹,
Ирина Ивановна Селезнева ², Александр Андреевич Шарко ²,
Константин Сергеевич Кравчук ³, Валентина Анатольевна Волченкова ¹,
Александр Юрьевич Иванников ¹, Константин Владимирович Сергиенко ¹,
Михаил Александрович Каплан ¹, Елена Олеговна Насакина ¹,
Михаил Анатольевич Севостьянов ¹, Алексей Георгиевич Колмаков ¹*

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Россия, 119334 г. Москва, Ленинский пр., д. 49

² Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук (ИТЭБ РАН), Россия, Московская обл., 142290 г. Пущино, ул. Институтская, д. 3

³ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, 108840 г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а

^a mariahsudar@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В данном исследовании изучается коррозионная стойкость и биосовместимость титанового сплава Ti-38Zr-9Nb (ат%), разработанного для применения в медицинских имплантатах. Были исследованы коррозионные свойства и биосовместимость сплава, и проведено сравнение с аналогичными показателями для промышленно используемых материалов VT1-0 (коммерчески чистый титан) и VT6 (Ti-6Al-4V). Результаты показали, что выбранный состав сплава обеспечивает высокую химическую однородность и не содержит токсичных элементов. Коррозионные испытания показали низкие значения плотности тока коррозии и отсутствие выделения ионов в физиологический раствор в течение шестимесячного периода воздействия. Биологические исследования подтвердили высокую цитосовместимость сплава, способствующую эффективной адгезии и пролиферации клеток. В целом, сплав Ti-38Zr-9Nb обладает сочетанием превосходной коррозионной стойкости, биосовместимости и благоприятных механических свойств, что указывает на его большой потенциал для использования в биомедицинских имплантатах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Титановые сплавы; Ti-Zr-Nb; биосовместимость; коррозионная стойкость; медицинские материалы; поверхность.

Введение

Выбор материала для изготовления имплантов по-прежнему остается ключевым фактором, определяющим как успешность хирургического вмешательства, так и долговечность и безопасность самой конструкции. Наиболее широко применяются титан и его сплавы [1–5], что обусловлено их высокой биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Эти свойства позволяют использовать титан в качестве основы для протезов и их элементов. Однако наряду с достоинствами данный материал имеет и существенные ограничения. Чистый титан и традиционные сплавы, в частности Ti-6Al-4V, обладают относительно высоким модулем упругости (около 110 ГПа), значительно превы-

шающим таковой у костной ткани человека (до 30 ГПа) [6, 7]. Такое несоответствие приводит к эффекту экранирования нагрузки: усилия воспринимаются в основном металлическим имплантом, в то время как костная ткань оказывается «разгруженной». В результате наблюдается резорбция и атрофия кости в зоне контакта с имплантатом [8]. Дополнительную проблему создают легирующие элементы (Al, Ni, V), применяемые в классических титановых сплавах, поскольку они способны оказывать токсическое действие и вызывать аллергические реакции [9–11].

В последние десятилетия активно разрабатываются нетоксичные титановые сплавы медицинского назначения с пониженным

модулем упругости, среди которых наибольший интерес вызывают системы Ti-Nb, Ti-Zr и Ti-Nb-Zr, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью [12–15]. Добавление ниобия, являющегося β -стабилизатором, приводит к снижению модуля упругости и улучшению согласования механических свойств имплантата с костной тканью, повышая остеоинтеграцию и долговечность протеза.

При этом важно учитывать не только состав, но и структурные особенности сплава. Термические обработки способны существенно влиять на фазовое состояние, морфологию зерен и, как следствие, на совокупность механических и коррозионных свойств. Для сплава Ti-38Zr-9Nb актуально исследование влияния таких обработок на коррозионную стойкость в условиях физиологических сред, поскольку именно коррозионные процессы во многом определяют долговечность и надежность имплантов, а также реакцию окружающих тканей и организма в целом.

Кроме того, биологический отклик клеток напрямую зависит как от элементного состава поверхности, так и от морфологии (шероховатости, пористости, фазового распределения). Известно, что цирконий и ниобий обладают высокой биосовместимостью, а морфология поверхности способна влиять на скорость пролиферации клеток и процесс остеоинтеграции [16]. Таким образом, изучение связи «состав–структура–свойства–биологический отклик» для сплава Ti-38Zr-9Nb является важным этапом в разработке материалов нового поколения для имплантологии.

Целью данной работы являлось исследование коррозионной стойкости и биосовместимости титанового сплава Ti-38Zr-9Nb (ат%) медицинского назначения и сравнение его свойств с характеристиками чистого титана марки ВТ1-0 и титанового сплава марки ВТ6, широко применяемых для изготовления костных имплантатов.

1. Методика исследований

Для создания сплава Ti-38Zr-9Nb были использованы следующие материалы: йодидный титан (ТИ-1, чистота 99,99%), ниобий марки Нб-1 (чистота 99,9%) и йодидный цирконий (чистота 99,99%). Перед началом процесса выплавки были подготовлены навески материалов для получения состава Ti-38Zr-9Nb (ат%). Выплавка проводилась в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе в аргонодуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом L200DI (Leybold-Heraeus, Германия) при давлении аргона 40×10^3 Па. Печь вакуумировали до остаточного давления 1,33 Па, после чего заполняли инертным газом – аргоном высокой чистоты. Расплавляли циркониевый геттер для удаления возможных оставшихся примесей кислорода в газе. После этого навески материалов расплавили для получения цельных слитков. После выплавки слитки проходили процесс гомогенизирующего отжига в течение 4 часов под вакуумом при давлении 27×10^{-4} Па и температуре 1000 °С.

Для получения пластины слиток толщиной 18 мм подвергался первичной деформации методом теплой прокатки. Заготовку предварительно нагревали до температуры 600 °С в муфельной печи KYLS 20.18.40/10 (Hans Beimler, Германия) и далее прокатывали на двухвалковом стане ДУО-300 (АО «Исток МЛ», Россия). Время нагрева составляло 20 мин перед первой прокаткой и 5 мин при промежуточных отжигах. Пластины подвергали рекристаллизационному отжигу под вакуумом при температуре 800 °С: пластины толщиной 5 и 8 мм отжигали в течение 1 ч, толщиной 2 мм – в течение 30 мин. Пластина толщиной с 2 до 1 мм прокатывалась в холодном состоянии. Образцы закаляли и отжигали в муфельной печи с трехсторонним нагревом («Термокерамика», Россия). Печь оснащена управляющим блоком «Термолюкс-010». Перед закалкой образцы выдерживались в печи в течение пяти минут при

температуре 600 °С. Отжиг проводился при температуре 400 °С в течение 60 мин.

Подготовка образцов для металлографического исследования заключалась в последовательном шлифовании после запрессовки. Шлифовку проводили на алмазном диске Piatto (Akasel, Дания) с использованием различных зернистостей: P120 – 3–5 мин, P220 – 8–10 мин, P600 – 10–15 мин. В процессе шлифования использовался бархат Akasel NAPAL с суспензией DiaMaxx Poly. Размеры алмазных частиц составляли 3 и 1 мкм. Образцы полировали с помощью полировальной машины Phoenix 400 (Buehler, США).

Для выявления микроструктуры образцы были обработаны травильным раствором, состоящим из плавиковой и азотной кислот с добавлением дистиллированной воды в пропорции 10% HF : 10% HNO₃ : 80% H₂O. Шлифы обрабатывались раствором в течение 20–30 с, после чего промывались водой и этиловым спиртом.

Для проведения исследований *in vitro* образцы титановых сплавов BT1-0, BT6, Ti-38Zr-9Nb были изготовлены в виде пластин диаметром 5 мм, толщиной 1 мм отшлифованы шлифовальной бумагой P800-4000. Образцы материалов были отмыты деионизированной водой и изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне в течение 5 и 15 минут соответственно с последующим высушиванием их при комнатной температуре и стерилизацией при 180 °С в сухожаровом шкафу.

Исследование микроструктуры образцов проводили при помощи светового микроскопа Альтами MET 5C (Альтами, Россия), оснащенного видеокамерой высокого разрешения и специализированным программным обеспечением Altami Studio 3.5.

Ламели из образцов вырезали, используя ионный луч на автоэмиссионном растровом электронно-ионном (FIB) микроскопе Scios FEI (США, 2015). Дифракционную картину получали с использованием просвечиваю-

щего электронного микроскопа Tecnaï Osiris FEI, (США, 2015).

Проводили долгосрочные иммерсионные коррозионные испытания образцов титановых сплавов (Ti-38Zr-9Nb) в различных состояниях и образцов сравнения (BT1-0 и BT6) с периодическим определением выхода металлов в среду, моделирующую физиологические условия. Испытания выполняли в растворе Рингера (pH 7,34) и стандартной буферной среде на основе 0,9 масс.% NaCl. Образцы каждого типа помещали в плоскодонные колбы из термолaborаторного стекла и добавляли 100 мл используемой среды. Флаконы плотно закупоривали и хранили в темноте в промежутках между отбором проб при 37 °С. По истечении выбранного срока (7, 14, 21 суток и 6 месяцев) выдержки образцов в составах, моделирующих физиологические условия, производили отбор проб для анализа (объем – 2 мл) и разводили в 5 раз 1,25М HCl – средой, обеспечивающей устойчивость аналитов (Ti, Zr, Nb, Al и V) в растворе [17]. Исходные буферные растворы использовали в качестве растворов сравнения. Концентрации растворенных элементов («выход» ионов из материала) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Исследования проводились на спектрометрах ICP-OES EXPEC 6500 (EXPEC Technology, Китай) и PlasmaQuant 9100 фирмы Analytik Jena (Германия). Все используемые реактивы были марки ос.ч. В работе использовали воду двойной дистилляции. Стандартные растворы элементов Ti, Zr, Nb, Al и V готовили из металлов высокой степени чистоты (99,9%) [18] или из аттестованных стандартных растворов фирмы «Merk». Фон – 1 М HCl.

Для оценки коррозионной стойкости промышленных и разрабатываемых титановых сплавов был выбран широко используемый в медицине физиологический раствор натрия хлорида 0,9% (физиологический раствор).

Используемый в экспериментах модельный раствор применяется для приготовления лекарственных форм для инъекций, а, следовательно, оценка данной концентрации хлорида на потенциал коррозии, плотность тока коррозии и плотность тока пассивации является актуальной и практически значимой задачей.

Для оценки коррозионной стойкости разрабатываемого титанового сплава, а также промышленно выпускаемых и используемых в медицинских приложения титановых сплавов ВТ6 и ВТ1-0, использовали потенциодинамический метод согласно ГОСТ 9.912–89 «Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии». Для исследования в трехэлектродной ячейке использовали хлорсеребряный электрод сравнения. Вспомогательным электродом была платиновая проволока с площадью поверхности в 3 раза больше площади рабочего электрода. Испытания проводили при комнатной температуре. Для подготовки исследуемых пластин титановых сплавов на проволочном электроэрозионном станке вырезали круглые образцы с площадью 1 см^2 . Далее к каждой пластине точечной сваркой приваривали провод для осуществления электрического контакта. На следующем этапе пластины заливали эпоксидной смолой. Рабочую поверхность пластин после затвердевания эпоксидной смолы шлифовали и полировали с применением наждачной бумаги зернистостью 4000 на финишном этапе. Для построения поляризационных кривых был использован потенциостат-гальваностат Р-30JM (Эллинс, г. Черноголовка). Скорость сканирования в потенциодинамическом режиме 1 мВ/с . Учитывая, что титановые сплавы являются пассивными, то для полной оценки пассивной зоны развертку по потенциалу вели до $4,5 \text{ В}$.

Для получения трехмерных изображений поверхности образцов применяли оптический профилометр S Neox (Sensofar Metrology, Испания), объединяющий методы

конфокальной и интерференционной оптической микроскопии, оснащенный двойным вертикальным сканером, работающим в комбинации с прецизионным подвижным столиком и пьезо-сканером, обеспечивающими дискретность измерения от $0,1 \text{ нм}$ до нескольких нм.

Для изучения адгезивных характеристик материалов и определения их цитотоксичности использовали метод прямого контакта. При проведении данного исследования использовали первичную культуру фибробластов, полученных из кожно-мышечной ткани новорожденных мышей линии C57BL/6TgN(ActbEGFP)10sb, несущей ген EGFP (улучшенного зеленого флуоресцентного белка), которые были получены из Jackson Laboratory (США) с разрешения А.В. Червонского. Культивирование клеток проводили в среде DMEM/F-12 (1:1, “Life Technologies”, США), с 10% ЭТС, 2 мМ L-глутамин, 100 Ед/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина, раствор витаминов (ПанЭко, Россия) при 37°C в атмосфере 5% CO_2 . По мере роста и достижения субконфлюэнтного состояния клетки обрабатывали 0,25% раствором трипсин-ЭДТА и пассивировали в новые флаконы в соотношении 1:2. Для проведения исследований использовали клетки на 4 пассаже.

Посев клеток на поверхность исследуемых материалов проводился в концентрации 32 тыс. кл/см^2 в ячейки 48-х луночного планшета (среда DMEM/F12 + 10% FBS). В качестве контроля использовались покровные стекла того же размера. Через 24 и 72 ч после посева проводили оценку жизнеспособности, адгезии и степени расплывания клеток, культивируемых на поверхности исследуемых материалов. Исследование проводили с использованием флуоресцентного микроскопа Axiovert 200. Для проведения анализа использовали метод флуоресцентного окрашивания клеток красителями SYTO 9, йодид пропидия и Hoechst 33342.

Флуоресцентный краситель SYTO 9 в режиме исследования $\lambda_{\text{возб}} = 450\text{--}490$ нм, $\lambda_{\text{эмисс}} = 515\text{--}565$ нм окрашивает в зеленый цвет ДНК и РНК живых и мертвых клеток. Интеркалирующий реагент иодид пропидия в режиме исследования $\lambda_{\text{возб}} = 546$ нм, $\lambda_{\text{эмисс}} = 575\text{--}640$ нм окрашивает в красный цвет ядра погибших клеток. Флуоресцентный краситель Hoechst 33342 в режиме исследования $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм, $\lambda_{\text{эмисс}} = 461$ нм окрашивает в синий цвет ядра всех клеток.

Для изучения метаболической активности клеток использовали колориметрический МТТ-тест. Исследования проводили с использованием вытяжек из самих материалов согласно требованиям ГОСТ ISO 10993-12-2023 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследование на цитотоксичность: методы *in vitro*» и ГОСТ ISO 10993-12-2023 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 12. Приготовление проб и стандартные образцы».

В качестве модельной среды для приготовления вытяжек была использована культуральная среда ДМЕМ/F12 и 100 Ед/мл пенициллин/стрептомицина. Приготовление вытяжек проводилось в стерильных пенфлаконах с соблюдением асептики в течение 3 суток при 37 °С. Соотношение площади поверхности материала в квадратных сантиметрах и объема модельной среды в миллилитрах составляло 1,25. Для проб и контроля было использовано по три повтора.

Цитотоксичность вытяжек определяли по жизнеспособности клеток относительно контроля с использованием МТТ-теста. Цитотоксичность вытяжек оценивали через 1 сутки после добавления к культуре клеток, посеянных с плотностью 10 тыс/см² в лунки 96-луночного планшета. Концентрация эмбриональной бычьей сыворотки в среде культивирования составляла 10%.

В качестве контроля были использованы соответствующие разведения среды ДМЕМ/F12 10% ЭБС. В качестве положительного контроля был использован 10% ДМСО, в качестве контроля фона использовалась культуральная среда, подвергшаяся воздействию условий и процедур исследования. Развитие окраски регистрировали путем измерения оптической плотности при длине волны 540 нм в лунках 96 луночного планшета с помощью фотометра (модель 680 BIO-RAD, США).

Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы OriginPro, за ошибку принимали среднеквадратичное отклонение от среднего значения. За достоверные принимали различия средних величин по U-критерию Манна–Уитни при $p < 0,05$.

2. Результаты и их обсуждение

Было проведено исследование распределения элементов в ламели из пластины сплава Ti-38Zr-9Nb. Результаты представлены на рис. 1.

Из микрофотографий на рис. 1 видно, что легирующие элементы в сплаве Ti-38Zr-9Nb распределены равномерно. Присутствие Pt объясняется применением специальной иголки-держателя для извлечения из основного тела (пластины). В дальнейшем ламель утоняется стравливанием с помощью ионного пучка и из-за этого Pt может распыляться по поверхности ламели.

Для иммерсионных испытаний использовали два типа образцов – полированные и с развитой (шероховатой) поверхностью для моделирования поверхностной обработки импланта и стимулирования выхода ионов металлов. Результат определения элементов, выполненный методом АЭС-ИСП, представляется как среднее из нескольких (не менее трех) измерений анализируемого раствора.

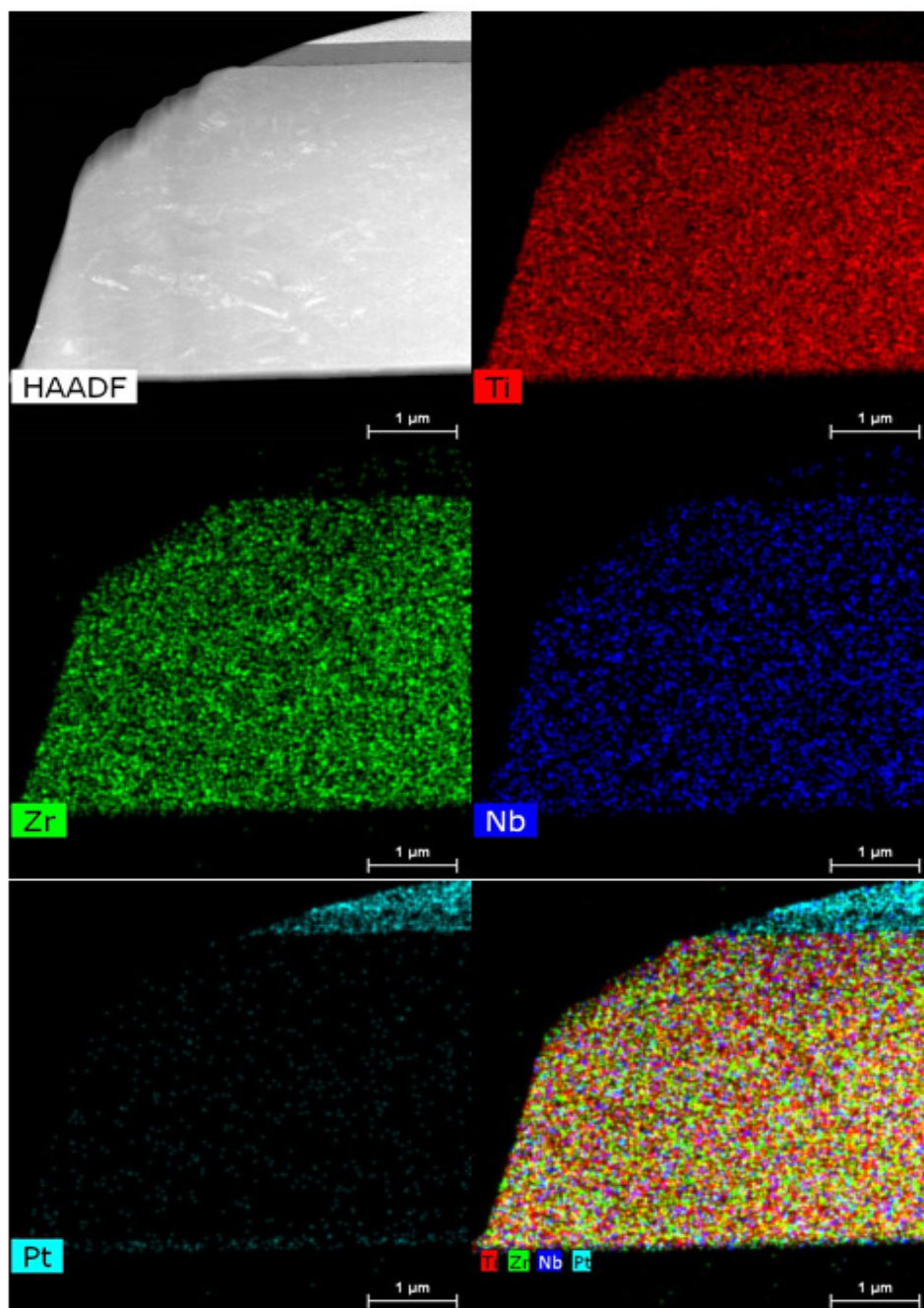


Рис. 1. Распределение элементов в ламели из пластины сплава Ti-38Zr-9Nb на микромасштабе

Fig. 1. Distribution of elements in a lamella made of a Ti-38Zr-9Nb alloy plate on a microscale

В табл. 1 и 2 показаны содержания элементов в градуировочных и контрольных растворах, а также характеристики опти-

мальных длин волн исследуемых металлов для разных марок плазменных спектрометров.

Таблица 1. Содержание элементов в градуировочных растворах**Table 1.** Element content in calibration solutions

| Градуировочный раствор № 1 / Calibration solution No. 1 | Ti, мкг/мл / Ti, µg/mL | Al, мкг/мл / Al, µg/mL | V, мкг/мл / V, µg/mL |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,052 |
| 0,100 | 0,103 | 0,104 | 0,106 |
| 0,250 | 0,246 | 0,258 | 0,266 |
| 0,500 | 0,511 | 0,515 | 0,524 |
| 0,800 | 0,793 | 0,806 | 0,828 |
| 1,00 | 1,01 | 1,02 | 1,04 |
| Градуировочный раствор № 2 / Calibration solution No. 2 | Ti, мкг/мл / Ti, µg/mL | Zr, мкг/мл / Zr, µg/mL | Nb, мкг/мл / Nb, µg /mL |
| 0,050 | 0,051 | 0,051 | 0,051 |
| 0,100 | 0,100 | 0,100 | 0,100 |
| 0,250 | 0,251 | 0,251 | 0,251 |
| 0,500 | 0,507 | 0,507 | 0,507 |
| 0,800 | 0,825 | 0,825 | 0,825 |
| 1,00 | 1,04 | 1,04 | 1,04 |

Таблица 2. Аналитические характеристики оптимальных длин волн исследуемых металлов для разных марок плазменных спектрометров**Table 2.** Analytical characteristics of the optimal wavelengths of the studied metals for different types of plasma spectrometers

| Элемент / Element | Рабочая длина волны, нм / Working wavelength, nm | Пределы определения в растворе Рингера, мкг/л / Limits of detection in Ringer solution, µg/L | | R2 градуировочного графика / R2 of the calibration graph |
|----------------------|---|---|---|---|
| | | ICP-OES EXPEC 6500 (EXPEC Technology), Китай / China | PlasmaQuant 9100 (Analytik Jena) Германия / Germany | |
| Al | 396,152 | 20 | 10 | 0,99995 |
| V | 292,401 | 12 | 4,0 | 1 |
| Ti | 334,941 | 10 | 2,5 | 1 |
| Nb | 316,340 | 20 | 5,0 | 0,99999 |
| Zr | 343,823 | 10 | 2,5 | 1 |

Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0,01–0,005 при содержании элементов от 1 до 20 мкг/мл и не превышает 0,20 при содержании элементов от 1 до $n \cdot 10$ мкг/л. Искомый элемент может присутствовать в диапазоне от 0 до указанного предела. Для каждого элемента предел определения свой в зависимости от его природы, чувствительности аналитического оборудования и состава раствора: $Al < 0,020$, $V < 0,012$, $Ti < 0,010$, $Nb < 0,020$,

$Zr < 0,010$ мкг/мл (табл. 3). На протяжении всего времени иммерсионных коррозионных испытаний на 7-е, 14-е, 21-е и 182-е сутки во всех пробах растворов ионы металлов Al, Nb, V, Ti и Zr не были обнаружены в указанных диапазонах пределов определения. Дополнительно были проведены исследования по истечении 182 суток (6 месяцев) на более чувствительном аналитическом оборудовании атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой: PlasmaQuant 9100

фирмы Analytik Jena (Германия) со следующими пределами обнаружения: Ti, Nb, Zr, V < 0,005 мкг/мл; Al < 0,020 мкг/мл, и также данные элементы не превышали значения в указанном диапазоне. Таким образом, можно сделать вывод, что по результатам иммерсионных испытаний, проводимых в течение 6 месяцев, экспериментальный сплав и коммерческие сплавы обладают благоприятной коррозионной стойкостью.

На рис. 2 представлена поляризационная кривая на примере промышленного сплава BT6 с выделением характерных зон в анодной области.

На рис. 3 представлен сводный график поляризационных кривых в модельном

физиологическом растворе для различных по химическому составу пластин. Предварительный анализ показывает, что для промышленных сплавов BT1-0, BT6 и экспериментального сплава наблюдается качественное согласование всех участков на анодной ветви. Кроме того, оценка второго и третьего участка пассивации для пластин с 9% ниобия показывает, что пластины после отжига обладают меньшей стойкостью к коррозионному воздействию в среде хлорида, т. к. на этих участках величина плотности тока постоянная, а для образца без дополнительной операции термообработки наблюдается повышение плотности тока, что свидетельствует о растворении поверхностного слоя пластины.

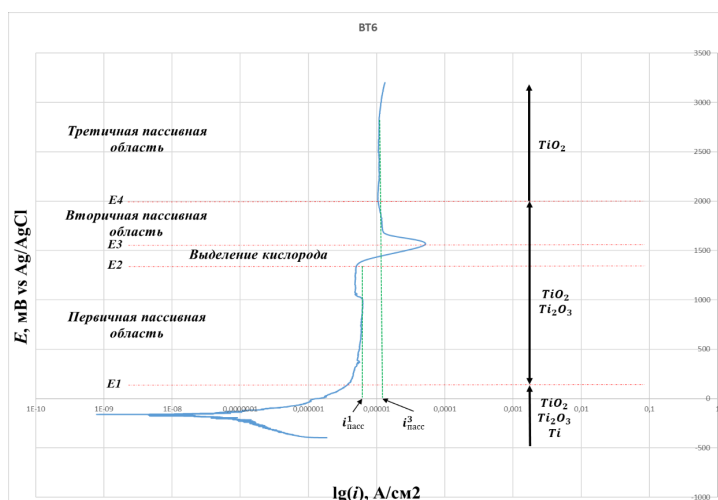


Рис. 2. Зоны пассивации на анодном участке и типы оксидной пленки в них [19]

Fig. 2. Passivation zones on the anodic section and types of oxide film in them [19]

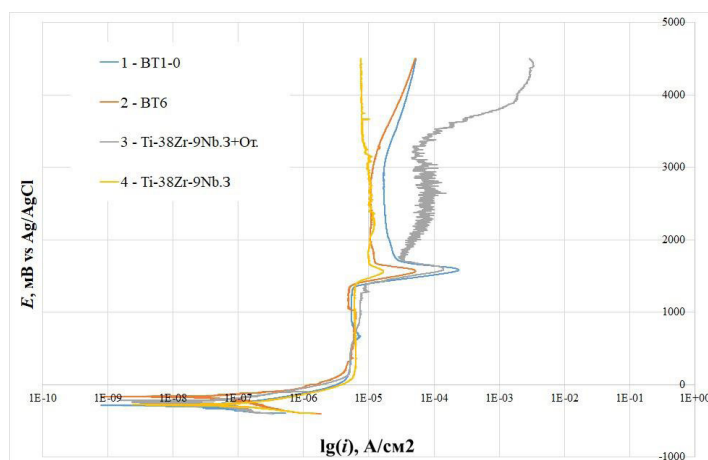


Рис. 3. Поляризационные кривые для промышленных и экспериментальных сплавов в модельном физиологическом растворе

Fig. 3. Polarization curves for industrial and experimental alloys in a model physiological solution

Таблица 3. Энергетические пассивации поляризационных кривых для изучаемых сплавов

Table 3. Energy passivation of polarization curves for the studied alloys

| Образец / Sample | $E_{корр}$, мВ / E_{corr} , mV | $i_{корр}$, А/см ² / i_{corr} , A/cm ² | E_1 , мВ / E_1 , mV | E_2 , мВ / E_2 , mV | E_3 , мВ / E_3 , mV | E_4 , мВ / E_4 , mV | $i_{пасс1}$, А/см ² / i_{pass1} , A/cm ² | $i_{пасс3}$, А/см ² / i_{pass3} , A/cm ² |
|---------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|--|
| 1 | -289,36 | 3,45E-08 | 100 | 1338 | 1578 | 2200 | 5,3E-06 | 1,76E-05 |
| 2 | -162,54 | 4,33E-08 | 162 | 1350 | 1565 | 2000 | 6,02E-06 | 1,07E-05 |
| 3 | -278,04 | 8,17E-08 | 110 | 1385 | 1553 | 2000 | 6,32E-06 | 1,03E-05 |
| 4 | -220,34 | 3,83E-08 | 115 | 1400 | 1591 | 2000 | 6,18E-06 | 7,13E-05 |

Представленные результаты показывают, что наименьшая плотность тока коррозии среди экспериментальных сплавов зарегистрирована у образцов после закалки. Полученные значения ниже, чем для сплава VT6 и приближаются к значениям для сплава VT1-0, что согласно закону Фарадея (масса вещества, выделившегося или растворившегося при электрохимической реакции, пропорциональна количеству электричества, прошедшему через систему), свидетельствует о лучшей коррозионной стойкости в выбранном модельном физиологическом растворе.

Количественная оценка (табл. 3) показывает, что плотность тока коррозии для экспериментального сплава после закалки меньше, чем после закалки и отжига, что свидетельствует о более раннем начале форми-

рования пассивной пленки на поверхности образцов.

Учитывая, что сплав VT1-0 и VT6 имеют экспериментально подтвержденную во времени стойкость к биологическим жидкостям в организме человека, можно сделать вывод о потенциально высокой коррозионной стойкости и исследуемых сплавов. Анализ участка вторичной и третичной пассивации выявляет особенности коррозионной пленки, формируемой для сплава с 9% ниобия. Но величина потенциала на данных участках высокая и характерна для отдельных промышленных условий, что в данной работе не изучается.

Были получены 3D-изображения и измерены параметры поверхности образцов сплавов VT1-0, VT6 и сплава Ti-38Zr-9Nb после закалки (рис. 4).

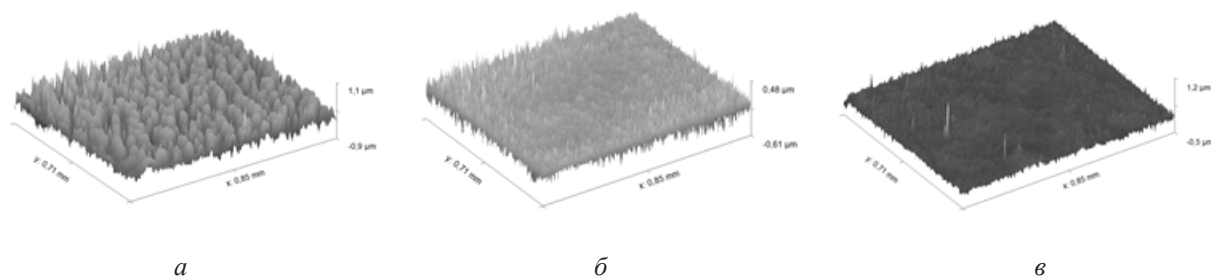

Рис. 4. Морфология поверхности образцов сплавов:
а – VT1-0; б – VT6; в – Ti-38Zr-9Nb

Fig. 4. Surface morphology of alloy samples:
а – VT1-0; б – VT6; в – Ti-38Zr-9Nb

При одинаковых режимах шлифовки и полировки поверхности исследуемых образцов, наименьшее значение шероховатости наблюдалось у экспериментального сплава Ti-38Zr-9Nb (табл. 4), при этом микроструктура сплавов и размер зерен значительно различается (рис. 5). В титановых сплавах могут присутствовать разные фазы (α , α' , α'' , β , β' или их смесь) [20]. Эти фазы имеют разную твердость и пластичность. Более мягкая фаза будет стачиваться быстрее, чем твердая \rightarrow на границах фаз формируются микрорельефы. В процессе шлифовки/полировки абразив по-разному

действует на зерно, ориентированные под разными углами. Одно зерно может стачиваться быстрее, соседнее – медленнее. На границе возникает перепад высот, который абразив дополнительно «выбивает». Размер и форма зерен влияют на то, насколько равномерно снимается материал при полировке.

Результаты исследования жизнеспособности, адгезии и степени распластывания клеток при культивировании на поверхности титановых образцов, проведенного методами флуоресцентной микроскопии, приведены на рис. 6–9.

Таблица 4. Параметры шероховатости поверхностей образцов

Table 4. Surface roughness parameters of the samples

| Образцы / Samples | Ra, нм / Ra, nm | Sm, мкм / Sm, μm | λq , мкм / λq , μm | Sa, нм / Sa, nm | Sq, нм / Sq, nm | Sz, нм / Sz, nm |
|----------------------|--------------------|--------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| BT1-0 | 65,9 \pm 3,5 | 14,5 \pm 0,9 | 14,0 \pm 0,4 | 163,75 | 895,14 | 187,38 |
| BT6 | 37,7 \pm 5,5 | 9,7 \pm 0,2 | 9,9 \pm 0,5 | 47,82 | 645,59 | 62,74 |
| Ti-38Zr-9Nb | 24,6 \pm 2,0 | 10,0 \pm 0,3 | 10,2 \pm 1,2 | 38,03 | 777,95 | 48,95 |

*где Ra – средняя шероховатость; Sm – среднее расстояние между неровностями профиля;

λq – среднеквадратичная длина волны профиля;

Sq – среднеквадратичная шероховатость;

Sa – средняя шероховатость; Sz – максимальная высота.

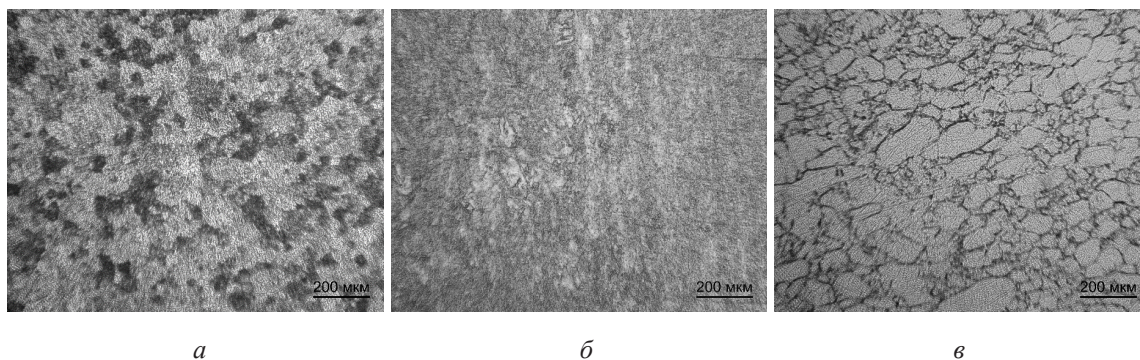


Рис. 5. Микроструктура сплавов BT1-0 (а), BT6 (б) и экспериментального сплава Ti-38Zr-9Nb (в) после закалки

Fig. 5. Microstructure of VT1-0 (a), VT6 (b), and experimental Ti-38Zr-9Nb alloy (v) after quenching

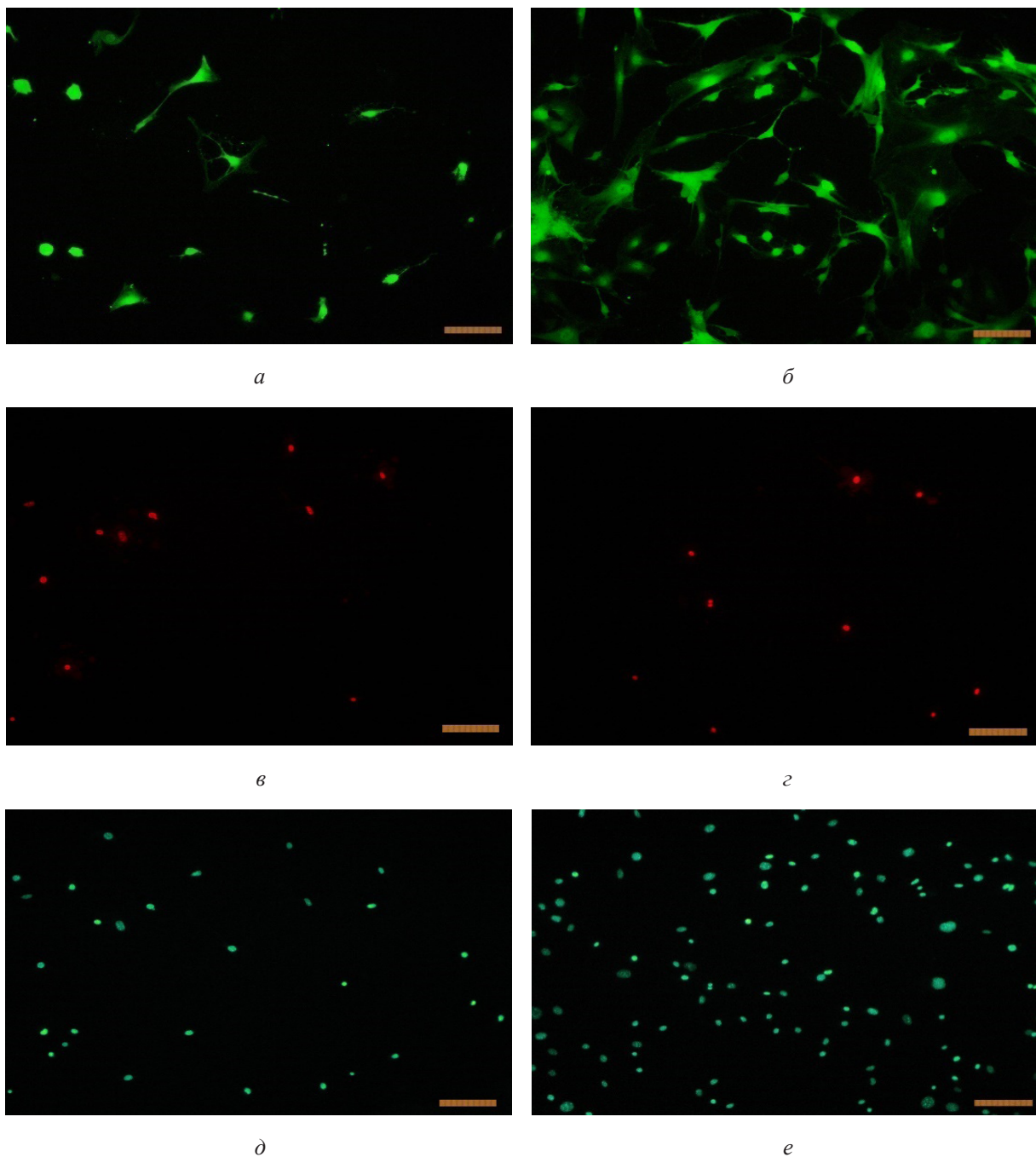


Рис. 6. Внешний вид клеток при инкубации на поверхности BT1-0 в течение 1 (*а, в, д*) и 3 суток (*б, г, е*). Окраска клеток Syto 9 (*а, б*); окраска ядер мертвых клеток PI (*в, г*); окраска ядер клеток Hoechst 33342 (*д, е*). Линейка 100 мкм

Fig. 6. Appearance of cells during incubation on the surface of BT1-0 for 1 (*a, в, д*) and 3 days (*б, г, е*). Syto 9 staining of cells (*a, б*); PI staining of dead cell nuclei (*в, г*); Hoechst 33342 staining of cell nuclei (*д, е*). Scale bar is 100 μm

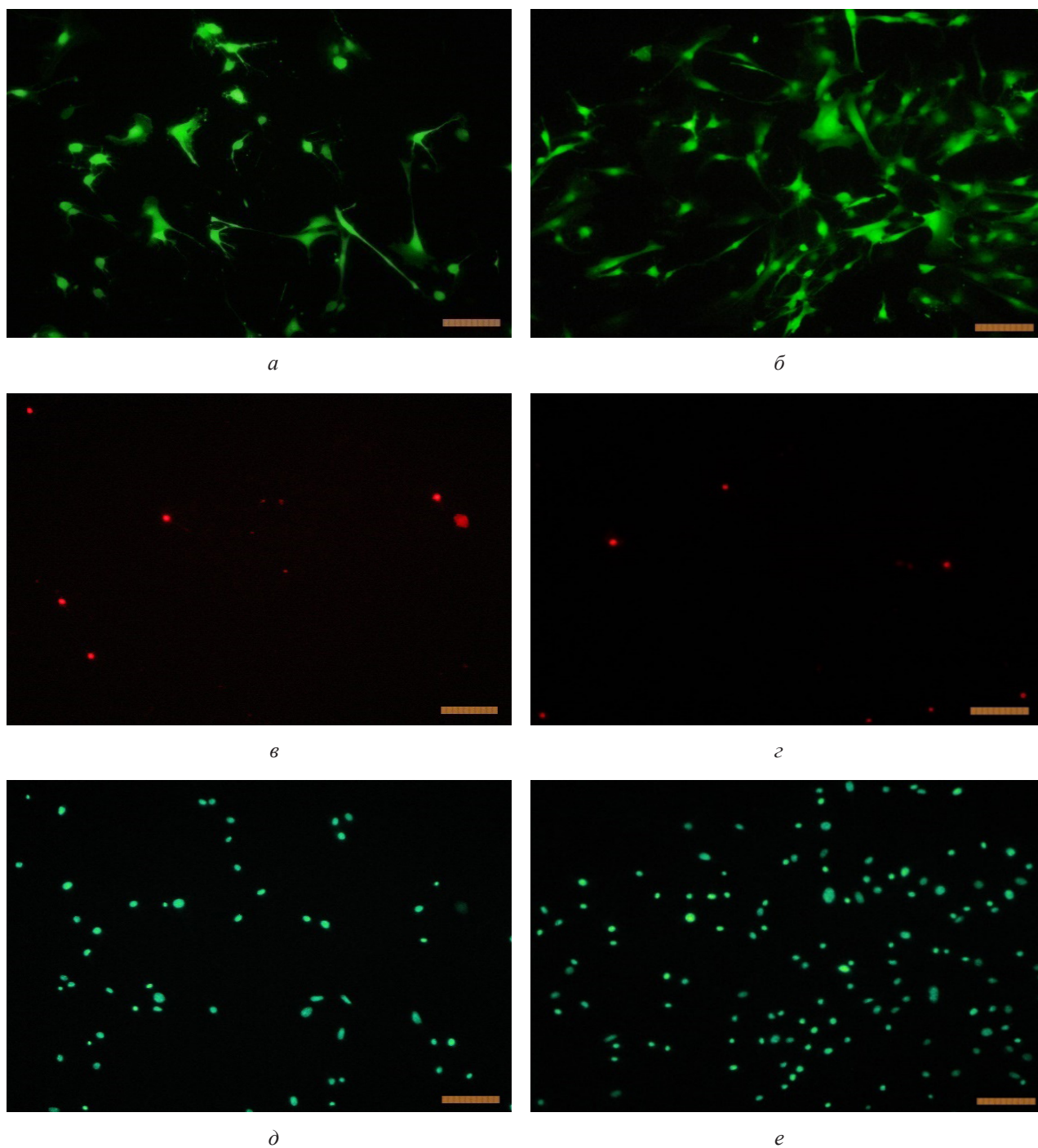


Рис. 7. Внешний вид клеток при инкубации на поверхности BT6 в течение 1 (*а, в, д*) и 3 суток (*б, г, е*). Окраска клеток Syto 9 (*а, б*); окраска ядер мертвых клеток PI (*в, г*); окраска общего числа клеток Hoechst 33342 (*д, е*). Линейка 100 мкм

Fig. 7. Appearance of cells during incubation on the surface of BT6 for 1 (*a, в, д*) and 3 days (*б, г, е*). Syto 9 staining of cells (*a, б*); PI staining of dead cell nuclei (*в, г*); Hoechst 33342 staining of cell nuclei (*д, е*). Scale bar is 100 μm

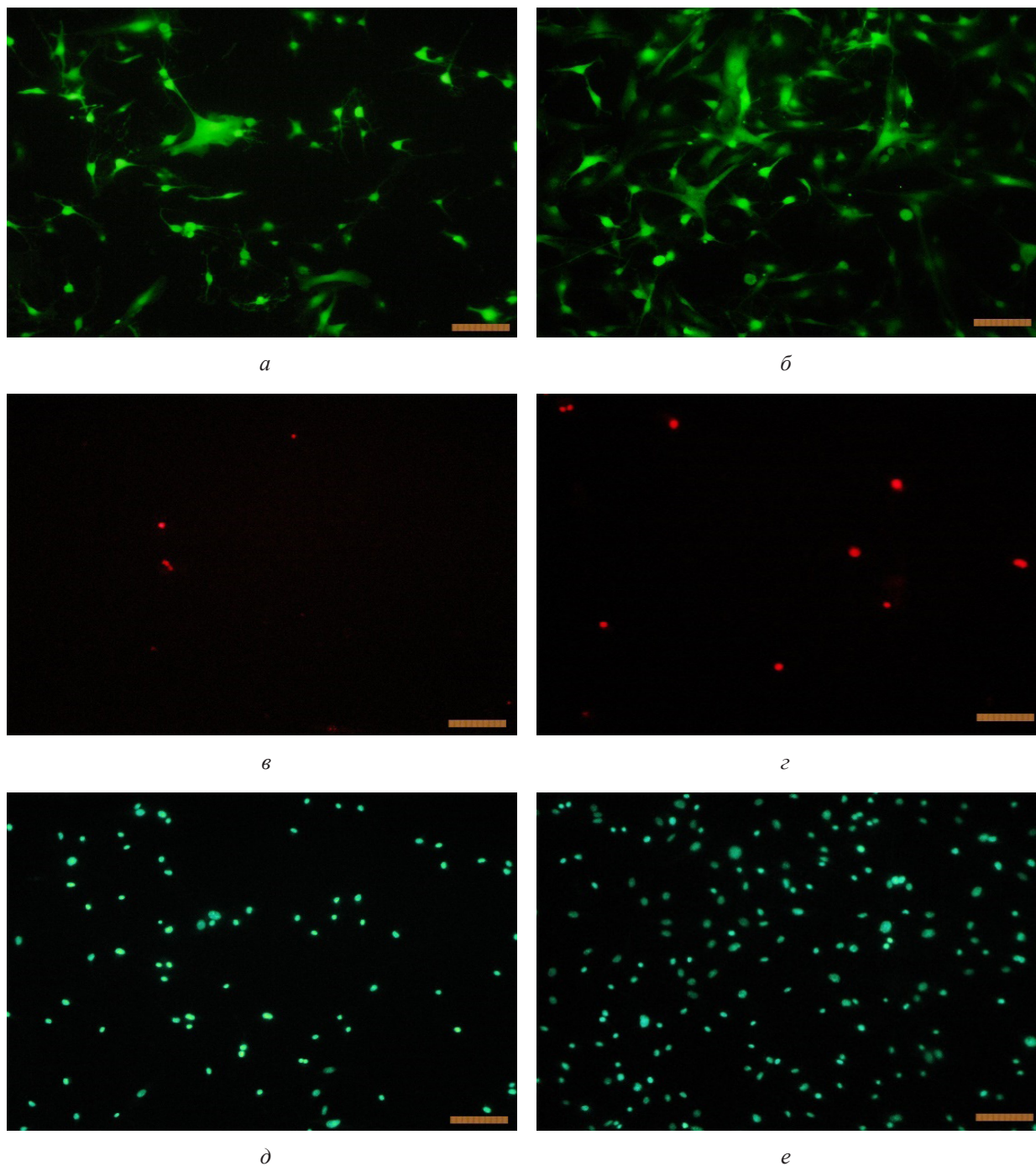


Рис. 8. Внешний вид клеток при инкубации на поверхности Ti-38Zr-9Nb в течение 1 (*а, в, д*) и 3 суток (*б, г, е*). Окраска клеток Syto 9 (*а, б*); окраска ядер мертвых клеток PI (*в, г*); окраска ядер клеток Hoechst 33342 (*д, е*). Линейка 100 мкм

Fig. 8. Appearance of cells during incubation on the Ti-38Zr-9Nb surface for 1 (*a, в, д*) and 3 days (*б, г, е*). Syto 9 staining of cells (*а, б*); PI staining of dead cell nuclei (*в, г*); Hoechst 33342 staining of cell nuclei (*д, е*). Scale bar is 100 μ m

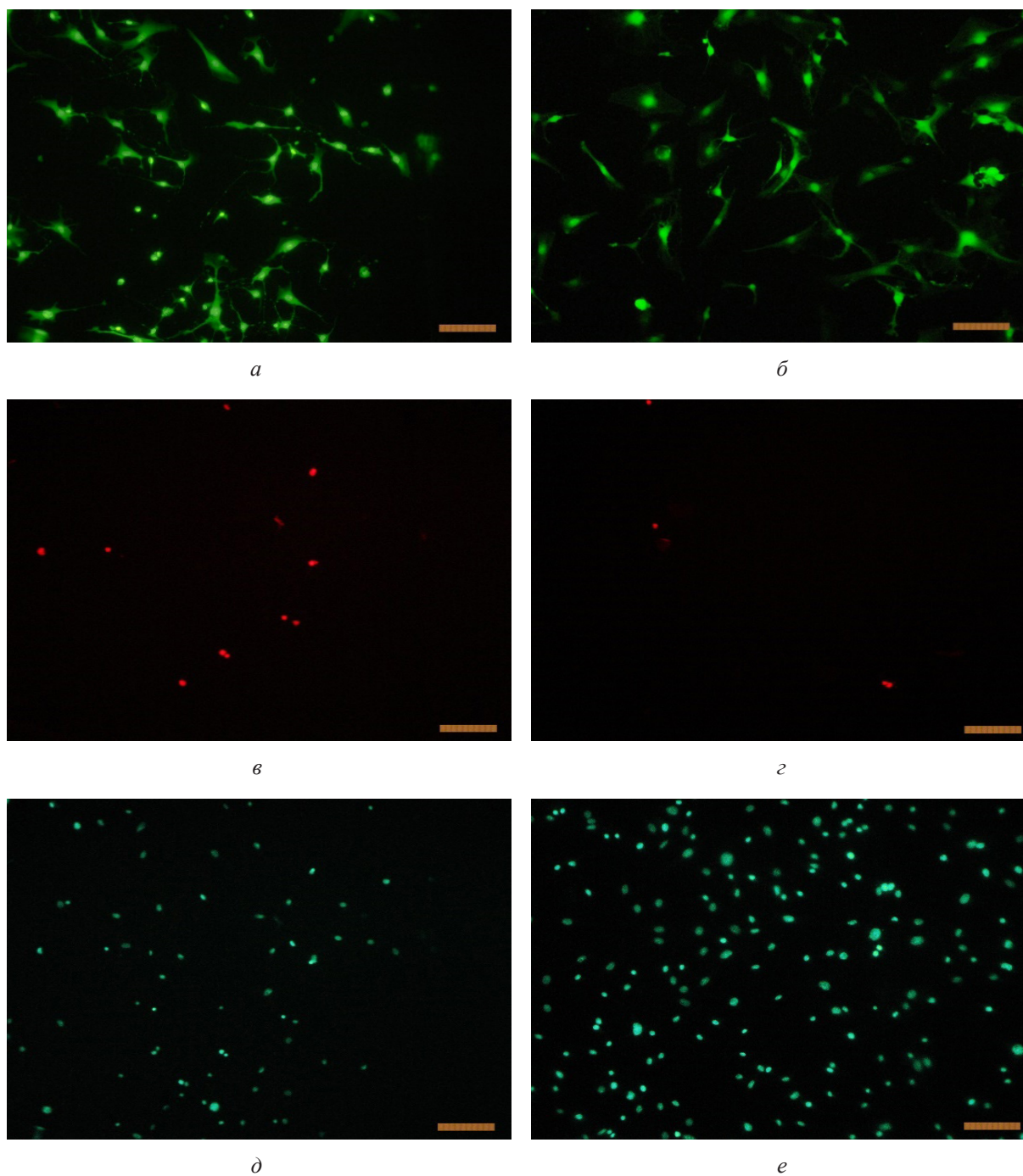


Рис. 9. Внешний вид клеток при инкубации на поверхности покровного стекла в течение 1 (*а, в, д*) и 3 суток (*б, г, е*). Окраска клеток Syto 9 (*а, б*); окраска ядер мертвых клеток PI (*в, г*); окраска ядер клеток Hoechst 33342 (*д, е*) Линейка 100 мкм

Fig. 9. Appearance of cells during incubation on the surface of a cover glass for 1 (*a, в, д*) and 3 days (*б, г, е*). Syto 9 staining of cells (*a, б*); PI staining of dead cell nuclei (*в, г*); Hoechst 33342 staining of cell nuclei (*д, е*). Scale bar is 100 μm

Результаты исследования адгезивных характеристик клеток на 1-е сутки после посева показали, поверхность титана марки BT1-0 обеспечила самый низкий уровень адгезии клеток, исследуемый сплав Ti-38Zr-9Nb показал самые высокие значения адгезии. На третьи сутки исследования на всех исследуемых образцах была отмечена пролиферативная активность клеток и характерная для фибробластоподобных клеток веретеновидная форма. При этом пролиферативная активность клеток на всех исследуемых образцах

была существенно выше, чем в контроле (на поверхности покровного стекла). Численные результаты по данным выводам представлены в таблице 5.

Подсчет числа живых и мертвых клеток показал увеличение жизнеспособности и снижение пролиферативной активности клеток в ряду BT1-0, BT-6, Ti-38Zr-9Nb. Однако интегральный МТТ-тест жизнеспособности клеток на поверхности исследуемых материалов не выявил значимых различий с контролем (рис. 10).

Таблица 5. Показатели жизнеспособности, адгезии и распластывания клеток по итогам культивирования их на поверхности представленных материалов на 1 и 3 сутки

Table 5. Indicators of cell viability, adhesion, and spreading based on their cultivation on the surface of the presented materials on days 1 and 3

| Сутки / Days | Образец / Sample | Количество адгезированных клеток, тыс/см ² / Number of adhered cells, thousand/cm ² | Жизнеспособность клеток, % / Cell viability, % | Распластанность клеток (отношение осей) / Spread of cells (axis ratio) |
|-----------------|---------------------|--|--|--|
| 1 | BT1-0 | 4,9±0,7 | 70,0±3,0 | 2,0±0,3 |
| | BT6 | 8,6±0,7 | 85,2±1,9 | 1,8±0,1 |
| | Ti-38Zr-9Nb | 14,9±0,4 | 92,4±1,3 | 2,9±0,5 |
| 3 | BT1-0 | 23,6±1,9 | 86,8±2,8 | 2,5±0,4 |
| | BT6 | 27,5±3,1 | 93,6±1,4 | 3,6±0,5 |
| | Ti-38Zr-9Nb | 33,3±38,5 | 95,4±0,7 | 4,8±1,0 |

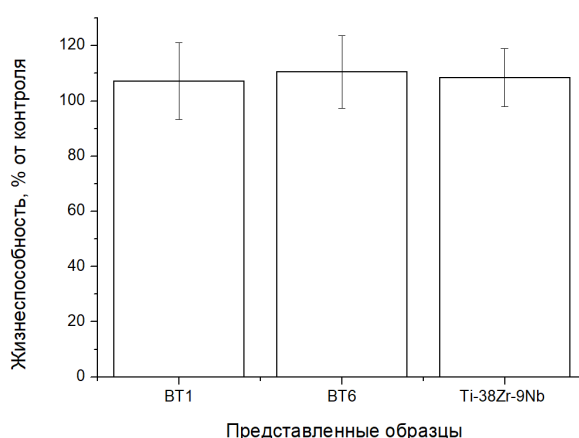


Рис. 10. Метаболическая активность клеток первичной культуры фибробластов мыши при культивировании в течение 1 суток в присутствии вытяжек из представленных материалов по результатам МТТ-теста

Fig. 10. Metabolic activity of primary culture mouse fibroblast cells during 1-day cultivation in the presence of extracts from the presented materials, according to the results of the MTT test

Выводы

Проведенные исследования экспериментального сплава Ti-38Zr-9Nb показали, что выбор его состава обоснован как с точки зрения биосовместимости, так и фазовой стабильности. Анализ распределения элементов в структуре выявил их равномерность, что свидетельствует об однородности материала. В иммерсионных испытаниях в физиологическом растворе на протяжении шести месяцев не зафиксировано выхода ионов титана, циркония, ниобия, алюминия и ванадия выше пределов чувствительности оборудования. Электрохимические исследования подтвердили, что сплав после закалки демонстрирует более низкие значения плотности тока коррозии по сравнению с промышленным сплавом ВТ6 и сопоставимые значения со сплавом ВТ1-0, что указывает на его высокую устойчивость к среде физиологической жидкости. Микроструктурный анализ показал, что поверхность образцов Ti-38Zr-9Nb обладает наименьшей шероховатостью после шлифовки, что связано с особенностями фазового состава и микроструктуры. Проведенное исследование биосовместимости показало, что все образцы исследуемых материалов отличаются высокой биосовместимостью, способностью поддерживать адгезию, распластывание и рост субстратзависимых клеток на своей поверхности. Сплав Ti-38Zr-9Nb обеспечивает лучшие условия для адгезии, распластывания и роста субстратзависимых клеток.

Таким образом, сплав Ti-38Zr-9Nb демонстрирует высокую коррозионную стойкость и благоприятные биологические характеристики в сочетании с преимущественными характеристиками механических свойств по сравнению с традиционными материалами, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для использования в медицинских имплантатах.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке РФФ 24-13-00186 «Разработка новых слоистых

композиционных материалов медицинского назначения на основе биоинертных титановых сплавов с низким модулем упругости».

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project 24-13-00186 “Development of New Layered Composite Medical Materials Based on Bio-Inert Titanium Alloys with Low Modulus of Elasticity”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marin E., Lanzutti A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review // *Materials*. 2023. Vol. 17. No. 1. P. 114. DOI: 10.3390/ma17010114.
2. Abakay E., Armağan M., Yıldırım Avcu Y., Güney M., Yousif B.F., Avcu E. Advances in improving tribological performance of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: a critical review // *Frontiers in Materials*. 2024. Vol. 11. Art. 1452238. DOI: 10.3389/fmats.2024.1452288.
3. Kacso A., Ildiko P. A review of past research and some future perspectives regarding titanium alloys in biomedical applications // *Journal of Functional Biomaterials*. 2025. Vol. 16. Art. 144. DOI: 10.3390/jfb16040144.
4. Abd-Elaziz W., Darwish M., Hamada A., Daoush W. Titanium-Based alloys and composites for orthopedic implants Applications: A comprehensive review // *Materials & Design*. 2024. Vol. 241. Art. 112850. DOI: 10.1016/j.matdes.2024.112850.
5. El-Hady A., Eid H., Lotfy S., Fadl S. Influence of titanium and titanium-zirconium alloy as implant materials on implant stability of maxillary implant retained overdenture: a randomized clinical trial // *BMC Oral Health*. Vol. 24(1). Art. 902. DOI: 10.1186/s12903-024-04692-x.
6. Lin Y.C., Hu C.C., Nguyen T.T., Dhawan U., Chou C.Y., Lee Y.L., Yen H.W., Kuo Y.J., Chung R.J. Study on surface hydrogenated Ti6Al4V alloy for orthopedic implants // *Journal of Materials Research and Technology*. 2024. Vol. 28. P. 1504–1513. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.12.066.
7. Wu D., Isaksson P., Ferguson S. J., Persson C. Young's modulus of trabecular bone at the tissue level: A review // *Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 78. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.08.001.
8. Piñera-Avellaneda D., Buxadera-Palomero J., Delint R.C., Dalby M.J., Burgess K.V., Ginebra M.P., Rupérez E., Manero J.M. Gallium and silver-doped titanium surfaces provide enhanced osteogenesis, reduce bone resorption and prevent bacterial infection in co-

culture // *Acta Biomaterialia*. 2024. Vol. 180. P. 154–170. DOI: 10.1016/j.actbio.2024.04.019.

9. Szczesny G., Kopec M., Kowalewski Z. L. Toxicity, irritation, and allergy of metal implants: Historical perspective and modern solutions // *Coatings*. 2025. Vol. 15. No. 3. Art. 361. DOI: 10.3390/coatings15030361

10. Toledano-Serrabona J., Camps-Font O., Pompéu de Moraes D., Corte-Rodríguez M., Montes-Bayón M., Valmaseda-Castellón E., Gay-Escoda C., Sánchez-Garcés M.A. Ion release and local effects of titanium metal particles from dental implants: An experimental study in rats // *Journal of Periodontology*. 2023. Vol. 94. No. 1. P. 119–129. DOI: 10.1002/JPER.22-0091.

11. Baltatu I, Sandu A.V., Vlad M.D., Spataru M.C., Vizureanu P., Baltatu M.S. Mechanical characterization and in vitro assay of biocompatible titanium alloys // *Micromachines (Basel)*. 2022. Vol. 13. No. 3. Art. 430. DOI: 10.3390/mi13030430.

12. Dos Santos R.F.M., Kuroda P.A.B., Contieri R.J., Afonso C.R.M. New correlation between elastic modulus and composition of multiprincipal ternary β Ti–Nb–Zr-based alloys // *Journal of Materials Research*. 2025. Vol. 40. No. 4. P. 548–559. DOI: 10.1557/s43578-025-01516-8.

13. Sadhukhan P., Banerjee S., Kumar H., Maji B., Ghosh M.M. A study on Ti–Nb alloys with different composition for orthopedic application using md simulations and experiments // *Advanced Theory and Simulations*. 2025. Vol. 8. No. 10. Art. 2500137. DOI: 10.1002/adts.202500137.

14. Seo S., Fujii T., Shimamura Y. Feasibility study on the application of Ti–Zr alloys for fabrication of porous Ti-based biomaterials via powder metallurgy // *Journal of*

the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2025. Vol. 72. P. 803–809. DOI: 10.2497/jjspm.15F-T13-02.

15. Etemad A., Hasani S., Mashreghi A., Heidari F., Salehikahrizsangi P., Schwarz S., Nabiałek M. Effect of heat treatment on in vitro cytotoxicity of Ti–Nb–Zr gum metal alloy // *Materials*. 2025. Vol. 18. Art. 4473. DOI: 10.3390/ma18194473.

16. Majhy B., Priyadarshini P., Sen A.K. Effect of surface energy and roughness on cell adhesion and growth-facile surface modification for enhanced cell culture // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11. No. 25. P. 15467–15476. DOI: 10.1039/d1ra02402g.

17. Van de Wiel H.J. Determination of elements by ICP-AES and ICP-MS. Bilthoven, The Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 2003.

18. Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Yakovlev P.Y. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow: Metallurgy, 1976. P. 121–125. (In Russian) [Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. С.121–125].

19. Yang Z., Yu M., Han C., Zhao Z., Jia X., Zhao M., Li S., Liu J. Evolution and corrosion resistance of passive film with polarization potential on Ti–5Al–5Mo–5V–1Fe–1Cr alloy in simulated marine environments // *Corrosion Science*. 2023. Vol. 221. Art. 111334. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111334.

20. Zheng Y., Williams R.E.A., Nag S., Banerjee R., Fraser H. L., Banerjee D. The effect of alloy composition on instabilities in the β phase of titanium alloys // *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 116. P. 49–52. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.01.024.