

М.М. Ворон¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: mihail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

С.Л. Шваб², канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: serg.schwab@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4627-9786>

Р.В. Селін², канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: selinrv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2990-1131>

¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

²Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України (Київ, Україна)

Сучасні підходи в розробці біосумісних титанових сплавів з підвищеним рівнем експлуатаційних властивостей

Представлено аналіз головних аспектів створення титанових сплавів для ендопротезування, які б володіли найбільш оптимальним комплексом експлуатаційних характеристик – біосумісності та механічних властивостей.

Відомі біомедичні сплави, які досі широко використовуються, мають у своєму складі токсичні компоненти – Al, V, Fe, Cr та Co. Очевидно, що максимальна біосумісність досягається завдяки легуванню титану нетоксичними елементами, перелік яких серед неблагородних металів дуже обмежений: Zr, Nb, Ta, Sn, Mo.

Поєднання задачі забезпечення максимальної біосумісності та високих механічних властивостей вимагає знаходження оптимальних хімічних складів сплавів. При цьому важливо слідувати важливій сучасній умові забезпечення мінімального модуля пружності металу ендопротезу, що суттєво підвищує безпечність і довговічність його експлуатації. В ході аналізу літературних джерел було визначено, що даним вимогам найбільшою мірою відповідають сплави Ti-13Nb-13Zr, Ti-24Nb-12Zr та Ti-(24-26)Nb-(4-8)Zr-(7-8Sn). Їх межа міцності знаходиться на рівні 800–1000 МПа, а модуль пружності – на рівні 45–65 ГПа.

Розглянуто підходи і методи додаткового зниження модуля пружності з одночасним підвищенням міцності. Встановлено, що найбільш ефективними є підходи, які базуються на інтенсивній пластичній деформації, зерноподрібненні після рекристалізації та термічній обробці, яка включає в себе гартування та короткотривале старіння.

Ключові слова: біомедичні титанові сплави, ендопротезування, біосумісність, сплави з низьким модулем пружності, Ti-Zr-Nb, Ti-Zr-Nb-Sn.

Вступ. Використання титанових сплавів в ендопротезуванні найбільш інтенсивно розвивається протягом останніх тридцяти років завдяки унікальним показникам їх біосумісності та найбільш оптимального поєднання механічних і біомеханічних властивостей [1–3]. Дослідження титану та його сплавів як матеріалів для ендопротезування досягло відмінних результатів, що доводиться багаторічним позитивним досвідом їх застосування. При цьому, постійно відбувається розробка нових сплавів, які є кращими за своїми експлуатаційними властивостями, ніж вже існуючі.

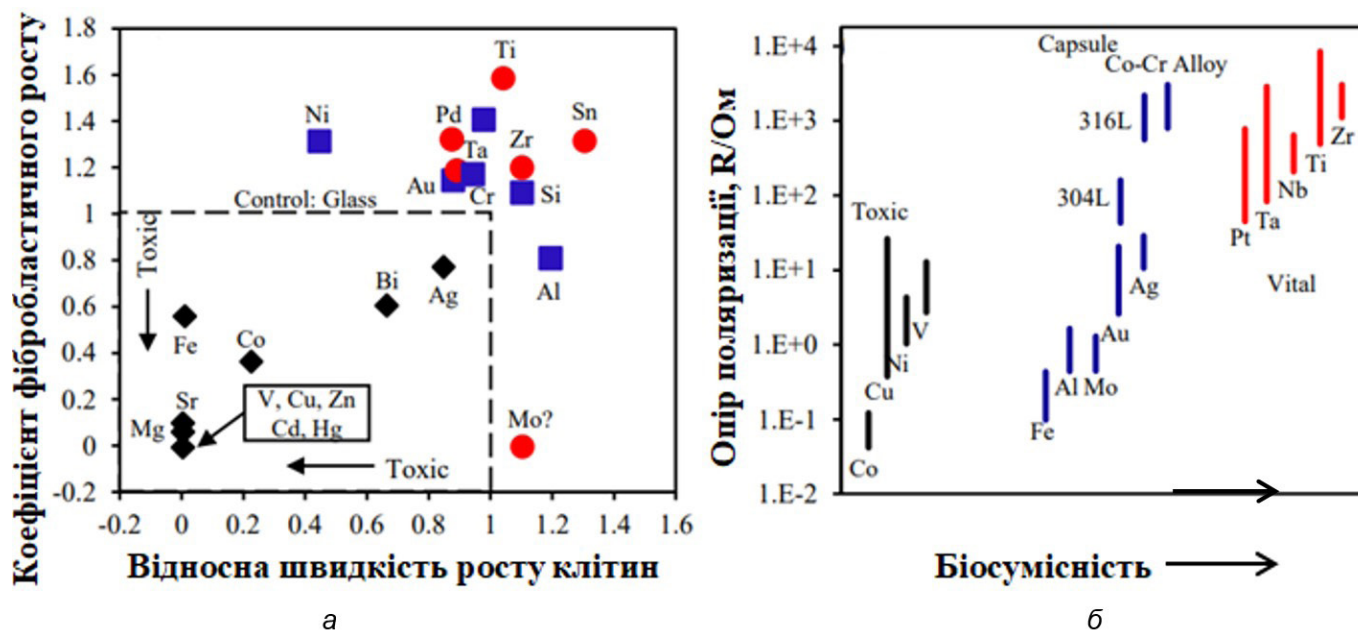
Біосумісність титанових сплавів. Вирішення задачі знаходження оптимальних складів титанових сплавів для ендопротезування дозволяє суттєво вдосконалити більшість видів ендопротезів – зменшити ризик відторгнення, знизити токсичність, підвищити термін служби, регулювати механічні властивості та ін. Найбільш важливим серед усіх параметрів медичних сплавів вважається біосумісність. З цієї точки зору, присутність ряду легуючих елементів у титанових сплавах є небажаною. Ванадій у сплаві VT6, наприклад, який хоч і був визнаний нетоксичним ще в 1986 році [4], все одно намагаються не використовувати

через можливість його проникнення в організм через продукти тертя пар ендопротезів (пара тертя «стегнова кістка – тазостегновий суглоб»), коли може бути порушена цілісність оксидної плівки TiO₂.

Згідно з роботою [3], ванадій, потрапляючи в організм, пошкоджує статеву систему, викликає хвороби нирок та спричиняє загальну токсичну реакцію клітин при контакті. З цієї причини у багатьох країнах світу ще у 80-ті роки проводились дослідження щодо можливості створення та застосування безванадієвих композицій [3–6], які призвели до розробок таких відомих у наші дні сплавів, як Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si, Ti-11Mo-11Nb, Ti-35Nb-2Ta-3Zr та ін.

За результатами деяких досліджень токсичність не тільки ванадію, але також алюмінію та заліза перебуває під особливою увагою [7–9]. Згідно з роботами [3, 6], збільшення концентрації іонів алюмінію в людському організмі може призвести до енцефалопатії, хвороб Паркінсона та Альцгеймера, анемії, контактного дерматиту і раку грудей.

В роботі [6] наголошується про небажаність використання заліза у ролі легуючого елемента через порушення роботи клітин, перешкоджання їх поділу та



Біоінертність металів та сплавів: а – цитотоксичність металів; б – залежність між опором поляризації та біосумісністю металів та сплавів

руйнуванні хромосоми при прямому контакті із залізовмісними частинками сплавів. В роботі [3], на прикладі аналізу відомих сплавів системи Co-Cr-Mo, вказано, що кобальт здатен пошкоджувати нервову, серцево-судинну та ендокринну системи. Хром є більш генотоксичним за кобальт, знижує фертильність та підвищує ризик раку органів дихальної системи. Щодо молібдену – він є одним з найбільш безпечних елементів, а його шкідливий вплив в рідких випадках індивідуальної гіперчутливості проявляється головним чином в реакціях з боку печінки, травної та статевих систем.

В роботах [3, 10] наводяться систематизовані дані досліджень біосумісності різних металів та сплавів. В якості критеріїв оцінки було обрано показники клітинних реакцій, зокрема – показники росту і життєздатності клітин та опір їх мембранної поляризації, який вказує на здатність іонів металів проходити крізь клітинні мембрани та чинити на них шкідливий вплив. Дані досліджень наведено на рисунку.

Проблеми забезпечення повної біосумісності сплавів для ендопротезування та їх вирішення є основною рушійною силою досліджень у питаннях розробки нових титанових сплавів. В результаті цих досліджень у всьому світі, багато фахівців дійшли висновку про те, що найефективнішими легуючими елементами, які не знижують біосумісність титану і є безпечними для організму людини, є Nb, Ta, Zr, Sn та певною мірою – Mo [3, 5–10].

Механічні властивості сучасних титанових сплавів для ендопротезування. Другим за важливістю питанням для розробки медичних титанових сплавів є комплекс механічних властивостей. Серед головних вимог можна відзначити низький модуль пружності, високу міцність та високий опір втомному руйнуванню [8]. Такі характеристики, як твердість, міцність на стиск та деякі інші властивості визначаються типом ендопротезу та анатомічними особливостями пацієнта. Наприклад, для стоматологічного

протезування не так важлива міцність на розрив, як твердість. Кріплення для остеointegraції, наприклад, повинні мати високі показники біосумісності, опору руйнуванню та втомної міцності. Для ніжок стегнових компонентів ендопротезу тазостегнового суглоба, наприклад, існують окремі особливі вимоги: $\sigma_b \geq 800$ МПа, $\sigma_{0.2} \geq 500$ МПа, $\delta \geq 8\%$, $\sigma^{-1} \geq 400$ МПа.

Серед усіх титанових сплавів цим вимогам більш всього відповідають деформовані $(\alpha+\beta)$ -сплави [5], однак, останні десятиліття укріплюється тенденція широкого використання β -сплавів, що пов'язано зі сприятливим поєднанням їх механічних властивостей [9, 11].

Особливої уваги заслуговує така характеристика, як модуль пружності. Протягом останніх років важливою стала потреба отримання сплавів для ендопротезів з низьким модулем пружності, що пов'язано із застосуванням безцементної фіксації протезів та зниженням ризиків розвитку діафізарної дисплазії та руйнування кісток після тривалого використання протезів. Саме β -сплави часто мають модуль пружності нижчий за показники $(\alpha+\beta)$ -сплавів медичного призначення і при цьому характеризуються високою міцністю. Розглянуті раніше нетоксичні легуючі елементи є β -стабілізаторами титану, або нейтральними зміцнювачами, тому можна судити про широкі можливості їх використання в різних концентраційних інтервалах саме для створення біосумісних титанових сплавів [5, 7].

У роботі [12] описано дослідження, які проводилися з метою вивчення зміни міцності від легування титану наступними елементами: Nb, Ta, Zr, Sn та Pd. Досліди показали, що міцність сплавів лінійно зростає зі збільшенням вмісту Zr та Sn. При цьому, для сплаву з вмістом Zr до 15 % вона помітно не підвищується, тоді як легування оловом підвищує міцність вже при мінімальних концентраціях. Зміцнювальний ефект від Nb і Ta виявився незначним. Вплив Nb і Ta на мікроструктуру сплавів у відпаленому стані також

виявився незначним. В той же час добавки Zr та Sn сприяли появі тонкої голчастої структури, яка вказує на наявність зміцнюючих фаз α'' .

Для визначення принципів оптимального легування досліджуваних титанових сплавів попередньо можна проаналізувати зміну їх механічних властивостей, починаючи з деяких аналізів подвійних сплавів. Існують роботи [8, 13–20], що містять дані про властивості медичних сплавів подвійних систем Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Nb, Ti-Sn та Ti-Zr, які дають змогу відстежити вплив цих легуючих елементів окремо. Максимальний ефект зміцнення спостерігається від дії молібдену, а мінімальний – від танталу [14, 15, 17].

Той факт, що сплавам подвійних систем Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Nb, Ti-Sn і Ti-Zr властиве поєднання досить високої твердості, міцності та біосумісності, робить їх привабливими для розгляду в ролі матеріалів стоматологічного протезування. Порівняння твердості цих сплавів наведено в табл. 1. Наведені дані також опосередковано вказують на тенденції зміцнення та зміни фазового складу бінарних сплавів.

Діаграми стану систем Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Nb і Ti-Zr дуже схожі, і всі ці елементи утворюють з титаном нескінченний ряд твердих розчинів заміщення з необмеженою розчинністю одного елемента в іншому. Це дозволяє стверджувати, що зі збільшенням вмісту другого елемента прямопропорційно збільшується міцність сплаву. Враховуючи той факт, що тантал – далеко не найкращий і не найдешевший зміцнюючий елемент, можна дійти висновку про недоцільність його використання з метою підвищення міцності. Роль танталу, як і цирконію, полягає скоріше у зміні пружних та пластичних характеристик матеріалу [10]. У згаданій раніше роботі [14], зазначається, що тантал для легування титану застосовувався рідко та у концентраціях до 4 %мас. Варто відзначити, що в багатокомпонентних медичних сплавах на основі титану молібден зазвичай присутній у концентраціях до 5 %мас., або рівно 10 або 15 %мас. Такі елементи, як Sn, Zr, та Nb набагато частіше застосовують для легування титану з метою його зміцнення і досить часто їх використовують одночасно та в різних співвідношеннях.

У роботі [17] досліджувалися сплави Ti-10Mo-xNb, де x = 3, 6, 9 %мас. Вміст ніобію фактично не впливає на твердість сплавів, яка знаходиться в межах 340–

342 HV. При вмісті ніобію 3 %мас. модуль пружності складає 105 ГПа, а при більшому вмісті в обох випадках – 120 ГПа.

Сплави титану з цирконієм та потрійні сплави Ti-Zr-Nb володіють найбільш перспективним поєднанням міцності та модуля пружності. Подвійні сплави Ti-Zr характеризуються міцністю в діапазоні 600–1450 МПа та модуля пружності 72–110 ГПа, а композиції Ti-Zr-Nb мають міцність в діапазоні 600–1000 МПа та модуля пружності в межах 58–80 ГПа, що значно краще ніж поєднання цих же параметрів у сплаві BT6 [18]. Ряд сплавів системи Ti-Nb-Zr та Ti-Nb-Zr-Sn розглядалися в роботі [19] як супереластичні низькомодульні сплави, придатні для ендопротезування. Дані, наведені в табл. 2, дозволяють проаналізувати залежність модуля пружності таких сплавів від вмісту ніобію, цирконію та олова. Міцність всіх наведених сплавів знаходиться в межах 600–800 МПа.

Сплави з вмістом 24–28 %мас. Nb та 12 %мас. Zr, як бачимо, мають найкращі пружні властивості. Для чотирьохкомпонентних сплавів найкращими композиціями можна вважати сплави з вмістом 24–26 %мас. Nb, 4 %мас. Zr та 7,5 %мас. Sn. Після термічної обробки ці сплави здатні мати міцність в межах $\sigma_b = 1000 \dots 1200$ МПа.

У табл. 3 наведено властивості у відпаленому стані інших сплавів системи Ti-Nb-Zr з меншим вмістом легуючих елементів [20, 21]. Відомо, що після термічної обробки сплаву Ti-13Nb-13Zr міцність сягає значень $\sigma_b = 1200 \dots 1300$ МПа, при одночасному збільшенні модуля пружності до 77–79 ГПа.

Отже, попередній аналіз показав, що для створення титанових сплавів з максимальною біосумісністю потрібно розглядати в якості легуючих елементів обмежений їх ряд – Zr, Nb, Sn, Mo і Ta. Для забезпечення оптимального рівня механічних властивостей і насамперед модуля пружності, необхідно розуміти залежність цих параметрів від вмісту і співвідношення компонентів сплавів.

Модуль пружності – це характеристика, яка залежить найбільшою мірою від сили міжатомного зв'язку, а також від фазового складу та мікроструктури. Псевдо- β та β -сплави титану володіють найменшими значеннями модуля пружності [21–24].

Проведений аналіз дозволяє зробити наступні ви-

Таблиця 1

Твердість подвійних сплавів систем Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Sn та Ti-Zr, %мас.

Сплав	HV	Сплав	HV	Сплав	HV	Сплав	HV	Сплав	HV
Ti-5Ta	225	Ti-5Mo	325	Ti-5Nb	319	Ti-1Sn	250	Ti-5Zr	150
Ti-10Ta	235	Ti-10Mo	345	Ti-10Nb	333	Ti-5Sn	255	Ti-10Zr	170
Ti-15Ta	230	Ti-15Mo	325	Ti-15Nb	335	Ti-10Sn	270	Ti-15Zr	200
Ti-20Ta	245	Ti-20Mo	275	Ti-20Nb	341	Ti-20Sn	320	Ti-20Zr	240
Ti-25Ta	295	Ti-25Mo	280	Ti-25Nb	315	Ti-30Sn	355	Ti-30Zr	255
Ti-30Ta	285	Ti-30Mo	290	Ti-30Nb	300	–	–	Ti-40Zr	295
Ti-35Ta	280	Ti-35Mo	310	Ti-35Nb	275	–	–	Ti-50Zr	290

Таблиця 2

Значення модуля пружності сплавів систем Ti-Nb-Zr та Ti-Nb-Zr-Sn (%мас.)

Сплав	Е, ГПа	Сплав	Е, ГПа
Ti-20Nb-4Zr	70	Ti-20Nb-4Zr-3,5Sn	72
Ti-20Nb-8Zr	68	Ti-20Nb-8Zr-7,5Sn	68
Ti-20Nb-12Zr	62	Ti-20Nb-12Zr-11,5Sn	56
Ti-24Nb-4Zr	66	Ti-22Nb-4Zr-3,5Sn	70
Ti-24Nb-8Zr	62	Ti-22Nb-8Zr-7,5Sn	62
Ti-24Nb-12Zr	53	Ti-22Nb-12Zr-11,5Sn	63
Ti-28Nb-4Zr	63	Ti-24Nb-4Zr-3,5Sn	63
Ti-28Nb-8Zr	56	Ti-24Nb-8Zr-7,5Sn	46
Ti-28Nb-12Zr	52	Ti-24Nb-12Zr-11,5Sn	72
Ti-32Nb-4Zr	64	Ti-26Nb-4Zr-3,5Sn	66
Ti-32Nb-8Zr	60	Ti-26Nb-8Zr-7,5Sn	48
Ti-32Nb-8Zr	58	Ti-26Nb-12Zr-11,5Sn	71

Таблиця 3

Міцність та модуль пружності деяких сплавів – представників системи Ti-Zr-Nb (%мас.)

Сплав	Ti-8Nb-13Zr	Ti-13Nb-13Zr	Ti-18Nb-13Zr	Ti-41Nb-7Zr
σ_b , МПа	763	870	698	499
Е, ГПа	88	62	70	65

снówki щодо того, яке легування для титанових сплавів медичного призначення можна вважати ефективним, залежно від типу виробу та умов застосування:

- для титанових сплавів, які використовуються в ендопротезуванні, необхідно використовувати в якості легуючих елементів Zr, Nb, Mo, Ta та Sn. Такий підхід дозволяє забезпечити максимальні показники біосумісності титановим сплавам;

- обрані системи легування також відповідають сучасним тенденціям розробки та використання у протезуванні псевдо- β і β -сплавів титану;

- для подвійних систем Ti-Me, де Me – Zr, Nb, Mo, Ta або Sn характерною є висока твердість і середні значення модуля пружності на рівні 60–120 ГПа. В той же час для трьох- та чотирьохкомпонентних системах молібден і ніобій мало впливають на твердість, але знижують модуль пружності. Тантал і цирконій більш суттєво знижують модуль пружності. При цьому, тантал знижує модуль пружності більше за цирконій та має менший зміцнюючий ефект;

- найкращим зміцнюючим елементом для титанових сплавів є олово, особливо у поєднанні з ніобієм та цирконієм. Відомі сплави для ендопротезування Ti-(24-26)Nb-(4-8)Zr-(7-8Sn) відрізняються найменшими значеннями модуля пружності (42–48 ГПа) та відмінними показниками міцності на рівні 1000 МПа.

Способи зниження модуля пружності титанових сплавів для ендопротезування. Підвищення рівня міцності металевих біоматеріалів досяга-

ється застосуванням різних механізмів, включаючи гартування, зерноподрібнюєче зміцнення, твердорозчинне зміцнення і дисперсійне зміцнення. Один з найкращих способів підвищити міцність, зберігаючи низький модуль Юнга, – це збільшення кількості дислокацій в сплаві за допомогою різноманітних способів холодної деформації. До них відносяться: холодна прокатка, осадження, кручення під високим тиском і рівноканальне кутове пресування [5, 25, 26].

Описаний в роботі [27] досвід показує, що низький рівень модуля пружності було досягнуто в метастабільному β -сплаві Ti-15Nb-5Zr-4Sn-1Fe після інтенсивної пластичної деформації та наступного відпалу. Наявність ультрадисперсних пластинок α -фази в метастабільній β -матриці забезпечує одночасно високу міцність на рівні 910 МПа та відносно низький модуль пружності близько 61 ГПа. Відмічається, що при цьому оптимальна об'ємна доля α -фази, яка забезпечує високу міцність, має складати 30–50 %, а ω -фаза має бути відсутньою в складі сплаву.

В той же час, в дослідженнях [28] показано можливість досягти схожих результатів ($\sigma_b \sim 1000$ МПа та $E \sim 65$ ГПа) при тому, що висока міцність здебільшого забезпечується високим вмістом кисню на рівні 0,7 %мас. Низький модуль пружності досягається за рахунок передмартенситного розм'якшення шляхом оптимізації вмісту β -стабілізуючих елементів. Стабільність β -матриці знижується через близькість до мартенситного перетворення, тому експерименталь-

ний сплав Ti-29Nb-7Zr-0,7O має містити велику кількість ніобію для підвищення стабільності β -фази при такому вмісті кисню.

Найбільш розповсюдженим способом одночасного досягнення високої міцності та низького модуля пружності в титанових сплавах є наявність мартенситної фази [26, 29]. При цьому, в роботі [26] відмічається, що утворення в β -сплавах мартенситу після деформації має сильніший ефект через одночасне стабілізування матриці, текстування структури та, власне – утворення самого мартенситу.

Термомеханічна обробка, описана в роботі [30], передбачала холодну пластичну деформацію на рівні 80 % та наступне гартування з β -області, що забезпечувало рекристалізацію та інтенсивне подрібнення структури і, як наслідок – зниження модуля пружності. Схожий підхід, описаний в роботі [31], проте в даному випадку мало місце додаткове короткотривале старіння, що дозволило підвищити міцність при одночасному збереженні низьких значень модуля пружності. Таким чином, очевидно, що термообробка є важливою складовою для ефективного управління механічними властивостями новітніх низькомодульних титанових ендопротезів.

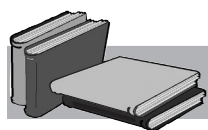
Модуль пружності титанових β -сплавів – це анізотропний параметр, який залежить від кристалографічної орієнтації [26]. Зокрема, в напрямку $\langle 100 \rangle$ дана механічна характеристика є найнижчою, що було доведено при дослідженнях монокристалу сплаву типу TNTZ (система Ti-Nb-Ta-Zr) [32]. В роботі [33] відзначається, що за цим принципом зниження модуля пружності можливо досягти завдяки одержанню тонкої направленої структури, яка формується при швидкій кристалізації оплавлених зон сплавів, які утворюються при адитивному виробництві. Важливою технологічною особливістю такого рішення є те, що подібні сплави та вироби з них, які одержані

наплавленням, піддаються термічній обробці, яка дозволяє змінювати механічні властивості в широкому діапазоні [34]. Саме такі методи наразі є найбільш перспективними та інноваційними, а присвячені ним дослідження формують найбільш широкі інтереси науково-технологічної спільноти в усьому світі.

Висновок

Аналіз головних аспектів створення титанових сплавів для ендопротезування показав, що відомі біомедичні сплави, які досі широко використовуються, мають у своєму складі токсичні компоненти – Al, V, Fe, Cr та Co, в той час як максимальна біосумісність досягається завдяки легуванню титану нетоксичними елементами, перелік яких серед неблагородних металів дуже обмежений: Zr, Nb, Ta, Sn та Mo.

Поєднання задачі забезпечення максимальної біосумісності та високих механічних властивостей вимагає знаходження оптимальних хімічних складів сплавів. При цьому важливо слідувати важливій сучасній умові забезпечення мінімального модуля пружності металу ендопротезу, що суттєво підвищує безпечність і довговічність його експлуатації. В ході аналізу актуальної інформації з цих питань було встановлено, що даним вимогам найбільшою мірою відповідають сплави Ti-13Nb-13Zr, Ti-24Nb-12Zr та Ti-(24-26)Nb-(4-8)Zr-(7-8Sn). Їх межа міцності знаходиться на рівні 800–1000 МПа, а модуль пружності – на рівні 45–65 ГПа. Встановлено, що найбільш ефективними підходами для одночасного підвищення міцності та зниження модуля пружності є методи, які базуються на інтенсивній пластичній деформації, зерноподрібненні після рекристалізації та термічній обробці, яка включає в себе гартування та короткотривале старіння.

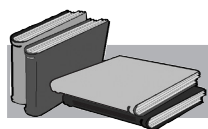


ЛІТЕРАТУРА

1. Vadiradj A., Kamaradj M. Fretting fatigue behavior of surface modified biomedical titanium alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2010. Vol. 63. Issues 2–3. April–June. P. 217–223.
2. Muller K., Valentine-Thon E. Hypersensitivity to titanium: Clinical and laboratory evidence. *Neuro Endocrinology Letters*. 2006. Vol. 27. P. 31–35.
3. Shunxing L. Review of the design of titanium alloys with low elastic modulus as implant materials. *Advanced Engineering Materials*. 2020. Vol. 22 (11). DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202000555>
4. Доний А.Н., Ворон М.М., Ворон К.С. Критерии выбора легирующих элементов для титановых сплавов медицинского назначения. *Вісник НТУУ «КПІ». Серія Машинобудування*. 2011. № 61. С. 204–207.
5. Niinomi M. Low Modulus Titanium Alloys for Inhibiting Bone Atrophy. *Biomaterials Science and Engineering* (Book). Edited by Prof. Rosario Pignatello, 2011. P. 249–268. DOI: <https://doi.org/10.5772/24549>
6. Silva H.M., Schnedek S.G., Neto C.M. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*. 2004. No. 24 (5). P. 679–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.051>
7. Xu L., Xiao S., Tian J., Chen Y., Huang Y. Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses. *Transactions of nonferrous metals Society of China*. 2009. No. 19. P. 639–644. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60124-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60124-0)
8. Wang K. The use of titanium for medical applications in USA. *Material Science and Engineering*. 1996. Vol. 213. P. 134–137. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10243-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10243-4)

9. Kikuchi M. et al. Mechanical properties and microstructures of cast Ti–Cu alloys. *Dental materials*. 2003. No. 19 (3). P. 174–181. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00027-1)
10. Niinomi M. Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan. *JOM*. 1999. Vol. 51. P. 32–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x>
11. Ho W.F., Ju C.P., Lin J.H. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. *Biomaterials*. 1999. No. 20 (22). P. 2115–2122. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3)
12. Yoshimitsu O., Yoshimasa I., Atsuo I., Tetsuya T. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants. *Materials transactions JIM*. 1993. Vol. 34 (12). P. 1217–1222. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.1217>
13. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2008. Vol. 1. Iss. 1. P. 30–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
14. Hsueh C.-H., His-Chen L., Shih C.-W., Yu-Sheng H., Wen F.H. Microstructure and grindability of as-cast Ti–Sn alloys. *Journal of materials science*. 2010. No. 45. P. 1830–1836. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4166-4>
15. Takahashi M., Kikuchi M., Okuno O. Grindability of Dental Cast Ti–Zr Alloys. *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50 (4). P. 859–863. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008403>
16. Kong Ji-Hyun et al. Hardness and corrosion resistance of dental Ti–Zr alloy by changes of zirconium contents. *Korean Journal of Dental Materials*. 2017. Vol. 44 (4). P. 387–393. DOI: <https://doi.org/10.14815/kjdm.2017.44.4.387>
17. Gabriel S.B., Dille J., Nunes C.A., Soares G.A. The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti–10Mo–xNb alloys. *Materials research*. 2010. Vol. 13 (3). P. 333–337. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300009>
18. Xiatong B. et al. Exploring the limits of mechanical properties of Ti–Zr binary alloys. *Materials Letters*. 2022. Vol. 318, 132091. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132091>
19. United States patent US 7722805 B2. Titanium alloy with extralow modulus and superelasticity and its producing method and processing thereof. Published 25.05.2010
20. Shneider S., Shneider S.G., Silva H.M., Moura Neto C. Study of the Non-Linear Stress-Strain Behavior in Ti–Nb–Zr Alloys. *Materials Research*. 2005. Vol. 8 (4). P. 435–438. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000400013>
21. Moshin T.M., Zahid A.K., Arshad N.S. Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*. 2014. Vol.:8 (8). P. 726–731.
22. Zhang L.C., Klemm D., Eckert J., Hao Y.L., Sercombe T.B. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy. *Scripta Materialia*. 2011. Vol. 65. Iss. 1. P. 21–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.024>
23. Niinomi M. Recent progress in research and development of metallic structural biomaterials with mainly focusing on mechanical biocompatibility. *Materials Transactions*. 2018. Vol. 59. P. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2017180>
24. Meng Q., Zhang J., Huo Y., Sui Y., Guo S., Zhao X. Design of low modulus beta-type titanium alloys by tuning shear modulus C44. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 745. P. 579–585. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.259>
25. Yilmazer H., Niinomi M., Akahori T., Nakai M., Tsutsumi H. Effects of Severe Plastic Deformation and Thermo-mechanical Treatments on Microstructures and Mechanical Properties of β -type Titanium Alloys for Biomedical Applications. *Proc. PFAM XIII*, 2009. P. 1401–1410.
26. Guo S. et al. Design and fabrication of a metastable β -type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. 14688. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep14688>
27. Yu F. et al. A novel strategy for developing $\alpha + \beta$ dual-phase titanium alloys with low Young's modulus and high yield strength. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 76. P. 122–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.018>
28. Strasky J. et al. Achieving high strength and low elastic modulus in interstitial biomedical Ti–Nb–Zr–O alloys through compositional optimization. *Materials Science and Engineering: A*. 2022. Vol. 839. 142833. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142833>
29. Zhou Y.L., Niinomi M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys or bio-medical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2009. Vol. 29. P. 1061–1065. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.012>
30. Bertrand E. et al. (2010). Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti–25Ta–25Nb biomedical alloy. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2010. Vol. 3. P. 559–564. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.06.007>
31. Shun G., Qingkun M., Guangyue L., Liang H., Xinqing Z. Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti–25Nb–2Mo–4Sn alloy with high strength and low modulus. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. Vol. 23. P. 174–182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.03.008>
32. Tane M. et al. Peculiar elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr single crystals. *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. P. 2856–2860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jplplas.2017.06.006>
33. Alabort E., Tang Y.T., Barba D., Reed R.C. Alloys-by-design: A low-modulus titanium alloy for additively manufactured biomedical implants. *Acta Materialia*. 2022. Vol. 229, 117749. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117749>
34. Prilutsky V.P., Akhonin S.V., Schwab S.L., Petrychenko I.K. Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Titanium Alloy VT22 Welded Joints Produced by TIG-Welding with Flux-Cored Wire. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 927. P. 119–125. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.119>

Надійшла 30.05.2022



REFERENCES

- Vadiradj, A., Kamaradj, M. (2010). Fretting fatigue behavior of surface modified biomedical titanium alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 63, iss. 2–3, april-june, pp. 217–223.
- Muller, K., Valentine-Thon, E. (2006). Hypersensitivity to titanium: Clinical and laboratory evidence. *Neuro Endocrinology Letters*, vol. 27, pp. 31–35.
- Shunxing, L. (2020). Review of the design of titanium alloys with low elastic modulus as implant materials. *Advanced Engineering Materials*, vol. 22 (11), doi: <https://doi.org/10.1002/adem.202000555>
- Doniy, A.N., Voron, M.M., Voron, K.S. (2011). Criteria for the selection of alloying elements for titanium alloys for medical purposes. *Bulletin of NTUU "KPI". Mechanical Engineering Series*, no. 61, pp. 204–207 [in Russian].
- Niinomi, M. (2011). Low Modulus Titanium Alloys for Inhibiting Bone Atrophy. *Biomaterials Science and Engineering* (Book). Edited by Prof. Rosario Pignatello, pp. 249–268, doi: <https://doi.org/10.5772/24549>
- Silva, H.M., Schnedek, S.G., Neto, C.M. (2004). Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, no. 24 (5), pp. 679–682, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.051>
- Xu, L., Xiao, S., Tian, J., Chen, Y., Huang, Y. (2009). Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses. *Transactions of nonferrous metals Society of China*, no. 19, pp. 639–644, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60124-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60124-0)
- Wang, K. (1996). The use of titanium for medical applications in USA. *Material Science and Engineering*, vol. 213, pp. 134–137, doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10243-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10243-4)
- Kikuchi, M. et al. (2003). Mechanical properties and microstructures of cast Ti–Cu alloys. *Dental materials*, no. 19 (3), pp. 174–181, doi: [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00027-1)
- Niinomi, M. (1999). Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan. *JOM*, vol. 51, pp. 32–34, doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x>
- Ho, W.F., Ju, C.P., Lin, J.H. (1999). Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. *Biomaterials*, no. 20 (22), pp. 2115–2122, doi: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00114-3)
- Yoshimitsu, O., Yoshimasa, I., Atsuo, I., Tetsuya, T. (1993). Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants. *Materials transactions JIM*, vol. 34 (12), pp. 1217–1222, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.1217>
- Niinomi, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 1, iss. 1, pp. 30–42, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
- Hsueh, C.-H., His-Chen, L., Shih, C.-W., Yu-Sheng, H., Wen, F.H. (2010). Microstructure and grindability of as-cast Ti–Sn alloys. *Journal of materials science*, no. 45, pp. 1830–1836, doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4166-4>
- Takahashi, M., Kikuchi, M., Okuno, O. (2009). Grindability of Dental Cast Ti–Zr Alloys. *Materials Transactions*, vol. 50 (4), pp. 859–863, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008403>
- Kong, Ji-Hyun et al. (2017). Hardness and corrosion resistance of dental Ti–Zr alloy by changes of zirconium contents. *Korean Journal of Dental Materials*, vol. 44 (4), pp. 387–393, doi: <https://doi.org/10.14815/kjdm.2017.44.4.387>
- Gabriel, S.B., Dille, J., Nunes, C.A., Soares, G.A. (2010). The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti–10Mo–xNb alloys. *Materials research*, vol. 13 (3), pp. 333–337, doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300009>
- Xiatong, B. et al. (2022). Exploring the limits of mechanical properties of Ti–Zr binary alloys. *Materials Letters*, vol. 318, 132091, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132091>
- United States patent US 7722805 B2, Titanium alloy with extra-low modulus and superelasticity and its producing method and processing thereof. Published 25.05.2010
- Shneider, S., Shneider, S.G., Silva, H.M., Moura Neto, C. (2005). Study of the Non-Linear Stress-Strain Behavior in Ti–Nb–Zr Alloys. *Materials Research*, vol. 8 (4), pp. 435–438, doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000400013>
- Moshin, T.M., Zahid, A.K., Arshad, N.S. (2014). Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, Vol.: 8 (8), pp. 726–731.
- Zhang, L.C., Klemm, D., Eckert, J., Hao, Y.L., Sercombe, T.B. (2011). Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy. *Scripta Materialia*, vol. 65, iss. 1, pp. 21–24, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.024>
- Niinomi, M. (2018). Recent progress in research and development of metallic structural biomaterials with mainly focusing on mechanical biocompatibility. *Materials Transactions*, vol. 59, pp. 1–13, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2017180>
- Meng, Q., Zhang, J., Huo, Y., Sui, Y., Guo, S., Zhao, X. (2018). Design of low modulus beta-type titanium alloys by tuning shear modulus C44. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 745, pp. 579–585, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.259>
- Yilmazer, H., Niinomi, M., Akahori, T., Nakai, M., Tsutsumi, H. (2009). Effects of Severe Plastic Deformation and Thermo-mechanical Treatments on Microstructures and Mechanical Properties of β -type Titanium Alloys for Biomedical Applications. *Proc. PFAM XIII*, pp. 1401–1410.
- Guo, S. et al. (2015). Design and fabrication of a metastable β -type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. *Scientific Reports*, vol. 5, 14688, doi: <https://doi.org/10.1038/srep14688>

27. Yu, F. et al. (2021). A novel strategy for developing $\alpha + \beta$ dual-phase titanium alloys with low Young's modulus and high yield strength. *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 76, pp. 122–128, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.018>
28. Strasky, J. et al. (2022). Achieving high strength and low elastic modulus in interstitial biomedical Ti–Nb–Zr–O alloys through compositional optimization. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 839, 142833, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142833>
29. Zhou, Y.L., Niinomi, M. (2009). Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys or biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, pp. 1061–1065, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.012>
30. Bertrand, E. et al. (2010). Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti–25Ta–25Nb biomedical alloy. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 3, pp. 559–564, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.06.007>
31. Shun, G., Qingkun, M., Guangyue, L., Liang, H., Xinqing, Z. (2013). Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti–25Nb–2Mo–4Sn alloy with high strength and low modulus. *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, pp. 174–182, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.03.008>
32. Tane, M. et al. (2008). Peculiar elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr single crystals. *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 2856–2860, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiplas.2017.06.006>
33. Alabort, E., Tang, Y.T., Barba, D., Reed, R.C. (2022). Alloys-by-design: A low-modulus titanium alloy for additively manufactured biomedical implants. *Acta Materialia*, vol. 229, 117749, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117749>
34. Prilutsky, V.P., Akhonin, S.V., Schwab, S.L., Petrychenko, I.K. (2018). Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Titanium Alloy VT22 Welded Joints Produced by TIG-Welding with Flux-Cored Wire. *Materials Science Forum*, vol. 927, pp. 119–125, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.119>

Received 30.05.2022

Summary

M.M. Voron¹, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: mihail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

S.L. Schwab², PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: serg.schwab@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4627-9786>

R.V. Selin², PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: selinrv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2990-1131>

¹*Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)*

²*E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)*

Modern approaches in the development of biocompatible titanium alloys with a high level of performance properties

The analysis of the main aspects of titanium alloys for endoprosthetics creation were overviewed from the point of most optimum complex of operational characteristics – biocompatibility and mechanical properties.

Known biomedical alloys, which are still widely used, often contain toxic components – Al, V, Fe, Cr and Co. Obviously, the maximum biocompatibility is achieved by alloying titanium with non-toxic elements, the list of which among base metals is very limited: Zr, Nb, Ta, Sn, Mo.

The combination of the task of ensuring maximum biocompatibility and high mechanical properties requires finding the optimal chemical compositions of alloys. It is important to follow the modern condition of ensuring the minimum modulus of elasticity of the alloy for endoprosthesis, which significantly increases the safety and durability of its exploitation. During the processing of literature sources it was determined that these requirements are best met by next alloys: Ti–13Nb–13Zr, Ti–24Nb–12Zr and Ti–(24–26)Nb–(4–8)Zr–(7–8Sn). Their tensile strength is at the level of 800–1000 MPa, and modulus of elasticity – at the level of 45–65 GPa.

Approaches and methods of additional reduction of elasticity modulus with simultaneous increase of strength are considered. It is established that the most effective ways are based on intensive plastic deformation, grain refining after recrystallization and heat treatment, which includes hardening and short-term aging.

Keywords

Biomedical titanium alloys, endoprosthetics, biocompatibility, low modulus alloys, Ti–Zr–Nb, Ti–Zr–Nb–Sn.