



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015157131, 30.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.12.2015

Дата регистрации:
18.01.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.12.2015

(45) Опубликовано: 18.01.2017 Бюл. № 2

Адрес для переписки:

308015, обл. Белгородская, г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

**Храмов Георгий Викторович (RU),
Иванов Максим Борисович (RU),
Газизова Марина Юрьевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU),
Публичное акционерное общество
"Красногорский завод им. С.А. Зверева"
(ПАО КМЗ) (RU)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: BY 14593 C1, 30.08.2011. BY 13878
C1, 30.12.2010. BY 18049 C1, 28.02.2014. RU
2502526 C1, 27.12.2013. US 5543209 A1,
06.08.1996. KR 2006082717 A, 19.07.2006.

(54) **Комбинированное пористое биоактивное покрытие**

(57) Реферат:

РЕФЕРАТ

(57) Комбинированное пористое биоактивное покрытие на протезах крупных суставов из титана и его сплавов относится к области производства изделий медицинского назначения. Цель применения полезной модели – обеспечение долговременной стабильности и коррозионной стойкости протезов крупных суставов из титана и его сплавов в среде организма и, как следствие, уменьшение риска отторжения протезов. Покрытие содержит биосовместимый слой, полученный методом микродугового оксидирования, толщиной от 10 мкм до 40 мкм,

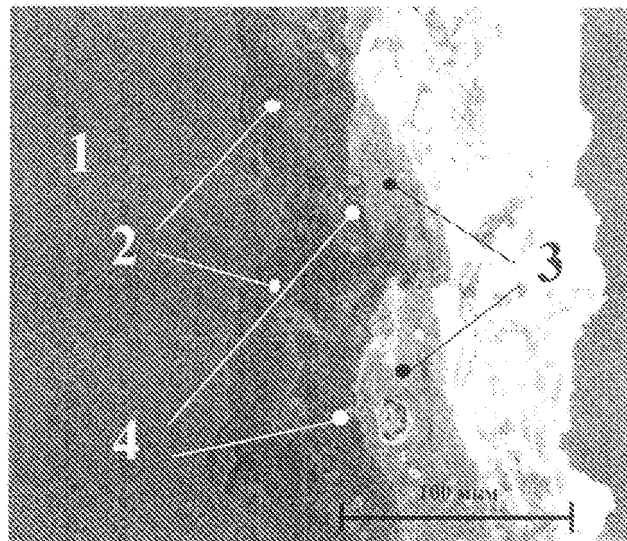
в состав которого входят оксиды кремния не менее 30 Мол.%, оксиды кальция не менее 2,5 Мол.%, оксиды фосфора не более 6 Мол.%, оксиды натрия от 0,5 до 3,0 Мол.%, а также оксиды титана не менее 20 Мол.%. Верхний слой покрытия представляет собой биоактивный слой из гидроксиапатита толщиной от 20 мкм до 150 мкм, полученный плазменным методом. Между двумя вышеуказанными слоями расположен промежуточный слой, представляющий собой результат сплавления биосовместимого и биоактивного слоев при формировании биоактивного слоя из гидроксиапатита.

RU 168106 U1

RU 168106 U1

RU 168106 U1

RU 168106 U1



Фиг. 1

Комбинированное пористое биоактивное покрытие

Полезная модель относится к области производства изделий медицинского назначения, а именно к структуре биологически активных покрытий, обеспечивающих долговременную стабильность и коррозионную стойкость протезов крупных суставов из титана и его сплавов в среде организма и, как следствие, уменьшение риска отторжения протезов.

Эндопротезы крупных суставов применяют в операциях по замене пораженного сустава на искусственный в случае неизбежности хирургического пути решения проблемы. Применение бесцементной технологии имплантации эндопротезов требует проведения дополнительной модификации поверхности или формирования биосовместимых покрытий на внутрикостной части протеза. Наиболее широко применяемым биосовместимым покрытием является покрытие из гидроксиапатита кальция, наносимое в основном плазменным напылением кальций-фосфатных соединений. Ввиду значительной разницы в физических свойствах материалы подложки и покрытий используются промежуточные слои, обеспечивающие совмещение свойств двух материалов. Такие покрытия описаны в следующих разработках.

В патенте ВУ №14593 от 30.08. 2011 «Способ плазменного напыления покрытий» описано покрытие на титановой подложке, состоящее из подслоя из порошка титана, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего диоксид титана и от 10 до 90 мас. % гидроксиапатита, частицы которого имеют форму сферических агрегатов размером 40-80 мкм, состоящих из частиц размером 40-60 нм и наружный слой из гидроксиапатита. Недостатком указанного покрытия является трудоемкий процесс его получения путем совместного жидкофазного синтеза диоксида титана и гидроксиапатита кальция с использованием концентрированных аммиачных растворов, созревания суспензии в течение недели, отделения, высушивания и отжига полученного порошка. Известно, что выход продукта при жидкофазных методах синтеза гидроксиапатита незначителен, и использование такой технологии в условиях серийного производства повлечет трудности с утилизацией и будет нерентабельным. Помимо этого такое покрытие не решает проблемы с наличием границы между металлическим и керамическим слоем покрытия. Дополнительный отжиг при 600÷800°С только увеличивает проницаемость границы покрытия для жидкости.

В патенте РФ №2223066 от 10.02.2004 «Способ получения керамических покрытий на поверхности зубных протезов и имплантатов» предложено многослойное покрытие на поверхностях зубных протезов и имплантатов, содержащее слои из металла, идентичного металлу основы, затем слои из механической смеси металла и керамики, с плавным увеличением от слоя к слою содержания керамики от 20 до 90%, последний слой - из керамики. Общая толщина плазмонапыленного покрытия составляет 90-200 мкм. Недостатком такого градиентного покрытия является малая изоляция металлической основы от воздействия электрохимической коррозии на имплантат в среде организма, так как при равной толщине покрытия в предлагаемом варианте металлическая матрица будет распространяться ближе к поверхности покрытия, нежели в стандартном варианте напыления.

Аналогичный вариант структуры покрытия приведен в изобретении по патенту РФ №2146535 от 20.03.2000 «Способ изготовления внутрикостного стоматологического имплантата с плазмонапыленным многослойным биоактивным покрытием» данное покрытие состоит из пяти слоев: первых двух из титана или гидрида титана, последующих двух слоев из смеси титана или гидрида титана с гидроксиапатитом кальция, отличающихся содержанием компонентов в слоях, и наружного, пятого слоя,

из гидроксиапатита кальция. Покрытие получают путем напыления, которое ведут послойно при различных режимах, обеспечивающих плавный переход от компактной структуры титановой основы имплантата через многослойную систему переходного покрытия к тонкому биологически активному поверхностному пористому слою.

5 Недостатком получаемого покрытия является его высокая стоимость за счет наличия пяти отдельных слоев с различной дисперсностью и химическим составом и тонким последним керамическим слоем, который не решает задачи изоляции металлической подложки от контакта с коррозионной средой.

Известно покрытие описанное в патенте РФ №2567417 от 10.11.2015 «Способ
10 нанесения покрытий на обработанные поверхности изделий из титана и его сплавов» предназначенный для формирования функциональных покрытий на поверхности изделий из титана и его сплавов методами плазменного напыления и микродугового оксидирования. Покрытие содержит два слоя, один из которых представляет собой напыленный на поверхность изделия слой из порошка оксида алюминия дисперсностью
15 50÷100 мкм и второй слой, полученный при помощи микродугового оксидирования в анодном режиме при плотности тока $(1-2) \times 10^3 \text{ А/м}^2$, продолжительностью от 10 до 30 минут в щелочном электролите на основе гидроксида натрия 13 г/л.

Недостатком покрытия является то, что первичное сформированное на подложке керамическое покрытие ухудшает свои антикоррозионные свойства при последующей
20 обработке методом микродугового оксидирования за счет травления подложки, происходящего под слоем первичного покрытия, и не имеет биоактивности, т.к. не содержит минеральный компонент костной ткани – гидроксиапатит.

Наиболее близким по своим признакам, принятым за прототип, является биоактивное покрытие описанное в патенте US 5543209 (опубликован 1996-08-06), которое содержит
25 два слоя, один из них выполнен из гидроксиапатита толщиной от 1 до 40 мкм, а другой слой имеющий толщину 10 до 100 мкм выполнен двухфазным из гидроксиапатита и трикальцийфосфата в соотношении от 30/70 до 80/20.

Недостатком покрытия по прототипу является то, что ввиду существенной разницы
30 термических коэффициентов расширения и деформаций крупных металлических имплантатов и покрытия приводит к растрескиванию покрытия и существенному ухудшению его коррозионных свойств.

Задачей предлагаемой полезной модели является расширение арсенала покрытий с биоактивной поверхностью для эндопротезов крупных суставов человека из сплавов титана, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью.

35 Техническим результатом полезной модели является повышение коррозионных свойств покрытия.

Задача решается предложенным биоактивным покрытием, содержащим два слоя, один из которых выполнен из гидроксиапатита, в который внесены следующие новые признаки:

40 - на поверхности титана расположен биосовместимый слой, полученный методом микродугового оксидирования, толщиной от 10 мкм до 40 мкм, в состав которого входят оксиды кремния не менее 30 Мол.%, оксиды кальция не менее 2,5 Мол.%, оксиды фосфора не более 6 Мол.%, оксиды натрия от 0,5 до 3,0 Мол.%, а также оксиды титана не менее 20 Мол.%,

45 - верхний слой покрытия представляет собой биоактивный слой из гидроксиапатита толщиной от 20 мкм до 150 мкм, полученный плазменным методом,

- между двумя вышеуказанными слоями расположен промежуточный слой, представляющий собой результат сплавления биосовместимого и биоактивного слоев

при формировании биоактивного слоя из гидроксиапатита.

Биоактивное покрытие, состоящее из комбинации слоев, один из которых получен методом микродугового оксидирования, а другой – методом плазменного напыления, с участием промежуточного слоя, являющегося результатом сплавления двух основных слоев, позволяет решать задачу длительной коррозионной стойкости при сохранении биоактивных свойств имплантата в период эксплуатации. Слой гидроксиапатита кальция, находящийся на поверхности покрытия, придает ему биоактивные свойства в промежутке времени, соответствующем длительности его растворения. При этом, эффективная резорбция гидроксиапатита кальция в биоактивном слое не создает опасности отслоения крупных фрагментов покрытия, которая обычно существует при наличии границы «гидроксиапатит – металлическая подложка». При растворении гидроксиапатита его фрагменты надежно удерживаются в сформированном материале промежуточного слоя, обладающего непроницаемой структурой для жидкостей организма, что дополнительно обеспечивает высокую длительную коррозионную стойкость покрытия одновременно с биосовместимым слоем, получаемым методом микродугового оксидирования.

Ввиду малозатратности технологии микродугового оксидирования наличие биосовместимого слоя не приводит к удорожанию изделия в целом, так как позволяет отказаться от формирования подслоя титана, используемого, как правило, для повышения адгезии плазменного покрытия на основе гидроксиапатита, что позволяет реализовать его в условиях серийного производства. Кроме того, теплоизоляционные свойства биосовместимого слоя предлагаемого покрытия во время нанесения слоя гидроксиапатита плазменным методом препятствуют значительному прогреву подложки, и следовательно, деградации границы покрытия с металлической подложкой, что подтверждается лишь частичным оплавлением самого биосовместимого слоя.

Полезную модель характеризуют следующие графические материалы.

На фигуре 1 представлены результаты растровой микроскопии, демонстрирующие структуру предложенного покрытия, где 1 – подложка из титана, 2 – биосовместимый слой, 3 – биоактивный слой, 4 – промежуточный слой.

На фигуре 2 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых при испытаниях на коррозионную стойкость образца титана марки ВТ1-0 с покрытием из гидроксиапатита, нанесенным методом плазменного напыления (пример 1), и предложенного комбинированного покрытия (примеры 2 и 3).

Полезную модель можно продемонстрировать на конкретных примерах.

Пример 1. Исходный образец титана марки ВТ1-0 с покрытием из гидроксиапатита. Толщина покрытия – 35 мкм. Покрытие сформировано плазменным напылением на установке ARTEC, оснащенной плазмотроном F4A при следующих параметрах: ток плазмотрона – 300 А, расход плазмообразующих газов – 17,5 л/мин для аргона и 3,5 л/мин для азота, расход порошка гидроксиапатита – 5 г/мин, дистанция 100 мм, число проходов – 4. Результаты коррозионных испытаний: потенциал разомкнутой цепи при коррозионных испытаниях (по ГОСТ Р ИСО 10993-15-2003) $E_{ст} = -290$ мВ, ток коррозии при потенциале пробоя $I_{сх} = 48$ мкА/см².

Пример 2. В качестве изделия взят тестовый образец в виде цилиндра из титана марки ВТ1-0, с предложенным покрытием толщиной 70 мкм. Биосовместимый слой покрытия толщиной 35 мкм сформирован в процессе микродугового оксидирования в квазисинусоидальном анодно-катодном режиме в электролите $Ca(OH)_2$ – 1,6 г/л; $Na_2SiO_3 \times 5H_2O$ – 8,0 г/л; $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$ – 5,0 г/л в течение 30 минут. Средняя плотность

тока составила $0,1 \text{ А/см}^2$. Биоактивный слой толщиной 35 мкм был сформирован плазменным напылением по режиму Примера 1, при этом образовался промежуточный слой толщиной примерно 10 мкм.

5 Потенциал разомкнутой цепи при коррозионных испытаниях (по ГОСТ Р ИСО 10993-15-2003) $E_{ст}=267 \text{ мВ}$ (исходный – минус 302 мВ), ток коррозии при потенциале пробоя $J_2=1,6 \text{ мкА/см}^2$, снижение более, чем в 30 раз по сравнению с Примером 1

10 Пример 3. В качестве изделия взят тестовый образец в виде цилиндра из титана марки ВТ1-0, с покрытием толщиной 50 мкм. Биосовместимый слой покрытия толщиной 15 мкм сформирован в процессе микродугового оксидирования в квазисинусоидальном анодно-катодном режиме в электролите $\text{Ca(OH)}_2 - 0,8 \text{ г/л}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O} - 6,4 \text{ г/л}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O} - 0,8 \text{ г/л}$, $\text{NaOH} - 2,8 \text{ г/л}$ в течение 15 минут. Средняя плотность тока составила $0,07 \text{ А/см}^2$. Биоактивный слой покрытия толщиной 35 мкм сформирован

15 плазменным напылением по Примеру 1, при этом образовался промежуточный слой толщиной примерно 7 мкм.

Потенциал разомкнутой цепи при коррозионных испытаниях $E_{ст}=285 \text{ мВ}$ (исходный – минус 290 мВ), ток коррозии при потенциале пробоя $J_3=0,9 \text{ мкА/см}^2$ (снижение более, чем в 50 раз по сравнению с Примером 1).

20 Таким образом, поставленная задача решена, предложенное покрытие обладает повышенной коррозионной устойчивостью.

(57) Формула полезной модели

25 Комбинированное пористое биоактивное покрытие на протезах крупных суставов из титана и его сплавов, состоящее из комбинации слоев, один из которых выполнен из гидроксиапатита, отличающееся тем, что располагаемый на поверхности протеза биосовместимый слой, получен методом микродугового оксидирования и имеет толщину от 10 мкм до 40 мкм, причем в его состав входят, мол. %: оксиды кремния не менее 30

30 , оксиды кальция не менее 2,5, оксиды фосфора не более 6, оксиды натрия от 0,5 до 3,0, а также оксиды титана не менее 20, верхний слой покрытия представляет собой биоактивный слой из гидроксиапатита толщиной от 20 мкм до 150 мкм, полученный плазменным методом, а между двумя вышеуказанными слоями расположен промежуточный слой, представляющий собой результат сплавления биосовместимого

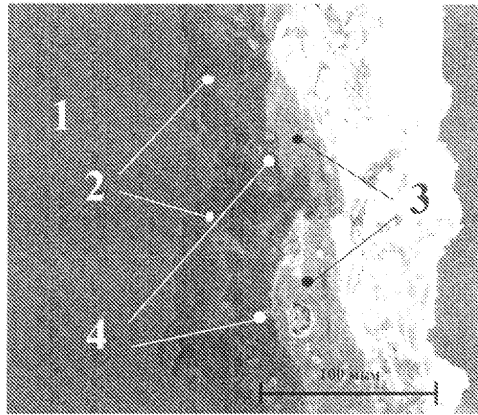
и биоактивного слоев при формировании биоактивного слоя из гидроксиапатита.

35

40

45

Комбинированное пористое биоактивное покрытие



Фиг.1



Фиг.2