



(19) **KG** (11) **1952** (13) **C1**
(51) **A61L 27/00** (2017.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И
ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20160068.1

(22) 11.08.2016

(46) 28.04.2017, Бюл. № 4

(71) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(72) Джумабеков С. А.; Курманбаев У. А.; Виноградов В. В.; Токарев А. В.; Тузова О. Л.; Виноградов Н. В.; Дильдаев Н. С. (KG)

(73) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(56) Патент RU № 2580627, кл. A61L 27/00, A61L 27/04, A61L 27/32, A61L 27/54, 2016

(54) Способ формирования рельефных биосовместимых поверхностей на титановых имплантатах

(57) Изобретение относится к области медицинской техники и может использоваться для формирования рельефных биосовместимых поверхностей на титановых имплантатах.

Задачей данного изобретения является создание электроискровым способом рельефа на поверхности титановых имплантатов, что позволит, за счет полученных протоков, улучшить доставку питательных жидкостей организма, необходимых для роста костной ткани. А также внедрение в поверхность имплантата фосфатов кальция и антисептических элементов (серебро, медь).

Задача решается в способе формирования рельефных биосовместимых поверхностей на титановых имплантатах, включающем электроискровую обработку поверхности токопроводящей подложки обрабатываемым электродом, где в качестве электродов для электроискрового легирования титана применяется пористый графитовый электрод или стеклографитовое волокно, при этом легирующие элементы (кальций, фосфор, азот, кислород и частично углерод) подаются в зону электроискрового разряда из спиртовых растворов нитрата кальция и эфиров фосфорной кислоты, примененных в качестве электроэрозионной среды, и в качестве эфиров фосфорной кислоты используются алкилфосфаты $(RO)_3PO$, где $R = C_nH_{(2n+i)}$, а $n = 1; 2; 3; 4$.

Основными преимуществами предложенного метода являются: простота реализации процесса, одновременная закалка и упрочнение поверхности имплантата, лёгкость варьирования содержания легирующих элементов путём изменения их концентрации в рабочей электроэрозионной среде.

1 н. п. ф., 3 пр.

Изобретение относится к области медицинской техники и может использоваться для формирования рельефных биосовместимых поверхностей на титановых имплантатах. Также изобретение относится к поверхностной обработке металлов и их сплавов медицинского назначения и может быть использовано при изготовлении имплантатов. Имплантаты, изготовленные данным способом, могут быть применены в ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, в качестве искусственных сочленений и фиксаторов.

Техническим результатом изобретения является создание электроискровым способом рельефа на поверхности титановых имплантатов, что позволит, за счет полученных протоков, улучшить доставку питательных жидкостей организма, необходимых для роста костной ткани.

Дополнительным результатом является нанесение на поверхность имплантата фосфатов кальция и антисептических элементов, таких как серебро и медь.

Известен способ получения биосовместимого покрытия на остеофиксаторах из титана. Недостатком способа является необходимость применения печей для проведения процесса оксидирования, значительная длительность технологического цикла, в связи с проведением охлаждения имплантатов в печи (патент RU № 2332239 С1, кл. А61L 27/10, А61L 27/06, 2008).

Известен способ нанесения биоактивного нано- и микро- структурированного кальцийфосфатного покрытия на имплантат из титана и его сплавов, включающий анодирование титана и его сплавов, стерилизацию поверхности имплантата при температуре 180-200 °С в течение 30-60 минут.

Недостатком известного способа является возможность формирования сплошного нерегулируемого рельефа поверхности (патент RU № 2444376, кл. А61L 27/06, В82В 3/00, А61L 27/32, А61L 27/54, А61F 2/02, 2010).

Наиболее близким к предложенному способу является способ нанесения покрытия из титана технической чистоты, обладающего высокой биоинертностью, на стальные спицы Киршнера методом электроискрового легирования. (Ворушенко В. В., Погончинков А. А. Применение имплантатов с наноструктурными титановыми покрытиями при чрескостном остеосинтезе // Сборник статей по материалам Международной 69-й научной итоговой студенческой конференции, посвященной 200-летию со дня рождения Н. И. Пирогова. г. Томск, 11-13 мая, 2010 год. - С. 95-97).

Недостатком является то, что покрытия, созданные предложенным способом, не обладают биоактивным эффектом.

Прототипом изобретения является способ формирования биосовместимых поверхностей с антисептическими свойствами электроискровым легированием путём формирования специальных, композитных электродов из нитридов, карбидов и фосфатов кальция с добавлением меди или серебра методом прессования исходных порошков, что является существенным недостатком процесса. В качестве среды для легирования применяются вода, спирт, аргон, углекислый газ или воздух. Для реализации процесса применяется специализированная установка для электроискровой обработки (патент RU № 2580627, кл. А61L 27/00, А61L 27/04, А61L 27/32, А61L 27/54, 2016).

Недостатком прототипа является необходимость изготовления композитных электродов методом прессования при высоких давлениях исходных компонентов, включающих в себя биоактивные добавки: фосфаты кальция и соединения меди или серебра.

Задачей данного изобретения является создание электроискровым способом рельефа на поверхности титановых имплантатов, что позволит, за счет полученных протоков, улучшить доставку питательных жидкостей организма, необходимых для роста костной ткани. А также внедрение в поверхность имплантата фосфатов кальция и антисептических элементов (серебро, медь).

Задача решается в способе формирования рельефных биосовместимых поверхностей на титановых имплантатах, включающем электроискровую обработку поверхности токопроводящей подложки обрабатываемым электродом, где в качестве электродов для электроискрового легирования титана применяется пористый графитовый электрод или стеклографитовое волокно, при этом легирующие элементы (кальций, фосфор, азот, кислород и частично углерод) подаются в зону электроискрового разряда из спиртовых растворов нитрата кальция и эфиров фосфорной кислоты, примененных в качестве электроэрозионной среды, и в качестве эфиров фосфорной кислоты используются алкилфосфаты $(RO)_3PO$, где $R = C_nH_{(2n+i)}$, а $n = 1; 2; 3; 4$.

Способ осуществляют следующим образом.

Оптимальные характеристики для создания рельефа: энергия единичного импульса находится в пределах 0,005-0,5 Дж; напряжение и ёмкость разрядного контура варьируется от 15 до 400 Вольт и от 0,1 до 2000 мкФ, соответствуя энергии единичного импульса ($E = CU^2/2$). Оптимальный рельеф поверхности, формируемый по данному методу, колеблется по высоте (от 5 мкм до 70 мкм) и по ширине (от 50 мкм до 700 мкм).

Формирование рельефа идёт по следующей схеме: в установке в качестве подложки закрепляется титановый имплантат, в качестве легирующего электрода используется графит или графитовое волокно; между подложкой и легирующим электродом устанавливается такое расстояние, при котором возможен электрический пробой соответственно напряжению в разрядном промежутке (10-200 мкм). Расстояние между электродами регулируется с помощью электромеха-

нического привода с отлеживающей системой и механическим вибратором или программно-перемещающегося привода 3D-принтера. По поверхности электрода начинается подача жидкой рабочей среды, которая стекает в зазор между имплантатом и легирующим электродом. При перемещении электрода вдоль поверхности титанового имплантата формируется рельефная дорожка за счёт расплавления металла и застывания его в виде рельефа с внедрёнными в поверхность легирующими элементами. Вновь поступающие порции жидкой среды, во-первых, охлаждают легирующий электрод, а, во-вторых, смывают лишние продукты термодеструкции и разрушения электродов. Такой способ эффективнее погружения в ванночку с электроэрозионной средой.

В качестве электродов для электроискрового легирования титана применяется пористый графитовый электрод или стеклографитовое волокно. Легирующие элементы - кальций, фосфор, азот, кислород и частично углерод - подаются в зону электроискрового разряда из спиртовых растворов нитрата кальция и эфиров фосфорной кислоты, применяемых в качестве электроэрозионной среды. Применённые эфиры фосфорной кислоты относятся к алкилфосфатам $(RO)_3PO$, где $R - C_nH_{(2n+1)}$, а $n - 1; 2; 3; 4$.

Преимущества метода заключаются в следующем:

1) нет необходимости изготавливать композитные электроды, включающие в свой состав гидроксипатит или трикальцийфосфат;

2) достигается равномерное распределение кальцийфосфатов на поверхности титана;

3) устраняется приваривание электрода к поверхности, которое характерно для металлических электродов;

4) для электроискрового легирования можно применять не только специализированное оборудование, но и 3D-принтеры, что в свою очередь позволяет отслеживать исходный рельеф поверхности и формировать по компьютерной программе заданный рельеф, имеющий плавную конфигурацию без острых, травмирующих костную ткань, кромок;

5) получаемая в результате электроискровой обработки поверхность титанового имплантата, упрочняется и имеет слой гидроксипатита или кальцийфосфата, которые являются основой для роста на поверхности имплантата остеоцитов;

6) введение в подаваемый раствор нитратов серебра или меди позволяет придавать поверхности антисептические или бактерицидные свойства;

7) раствор, подаваемый по пористому графитовому электроду и по приэлектродной области стеклографитового волокна в зону искрового разряда, выполняет не только функцию носителя легирующих элементов, но и является охлаждающим агентом для электрода, что устраняет его перегрев, а также смывает лишние продукты искрового разрушения графита и продукты термодеструкции раствора, не вошедшие в легируемую подложку;

8) создаваемый по программе рельеф поверхности, позволяет за счёт полученных протоков улучшить доставку питательных жидкостей организма, необходимых для роста костной ткани.

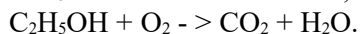
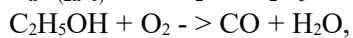
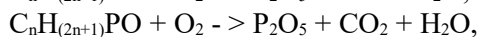
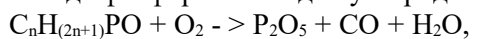
В приэлектродной зоне близкой к области искрового разряда происходит разложение рабочей среды. При этом за счёт окислительного действия нитрата кальция выгорает основная часть органики с выделением оксидов фосфора, азота, оксидов углерода и парообразной воды.

Образующийся оксид кальция связывает оксиды фосфора в фосфаты кальция, которые закрепляются на поверхности имплантата ровным слоем.

Азот, углерод и избыточный кислород взаимодействуют в точке искрового разряда с расплавленным металлом и внедряются в титан, образуя карбиды, нитриды, оксиды и оксикарбонитриды титана, упрочняя его поверхность.

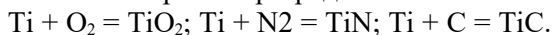
Термическое разложение нитрата кальция в искровом разряде идет по механизму: $Ca(NO_3)_2 = CaO + 2NO + 2O_2$.

Выделяющиеся кислород и оксид азота реагируют с триалкилфосфатом и спиртом, сжигая их до оксида фосфора и оксидов углерода и воды:



Оксид кальция, реагируя с оксидом фосфора, дает фосфат кальция $3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2$. В присутствии паров воды могут образовываться другие фосфаты, в частности, гидроксипатит: $10CaO + 3P_2O_5 + H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. На поверхности происходит образование оксидов, карбидов, нитридов, карбонитридов, оксинитридов, оксикарбидов и оксикарбонитридов титана за счёт взаимодействия титановой подложки с продуктами термического разложения

приэлектродной жидкости в момент искрового разряда:



За счет образования этих фаз и термической закалки происходит упрочнение поверхностного слоя имплантата. Также в поверхностном слое образуется фосфат кальция, связанные посредством кальция с оксидом титана Ti-O-Ca-O-P .

Формирующийся рельеф поверхности (высота, ширина) зависит от нескольких факторов: энергии разряда, емкости разрядного контура, напряжения и незначительно от тока холостого хода и состава рабочей среды. Энерговыделение за счет сгорания органической части в растворенном нитрате кальция происходит взрывоподобно за счет высокого давления и температуры в приэлектродной зоне. Это создаёт дополнительное противодействие, препятствующее разбросу капель металла, и дополнительно сглаживает рельеф, создавая округлые формы.

Оптимальные характеристики для создания рельефа: энергия единичного импульса находится в пределах 0,005-0,5 Дж; напряжение и ёмкость разрядного контура, варьируется от 15 до 400 Вольт и от 0,1 до 2000 мкФ, соответствуя энергии единичного импульса ($E = CU^2/2$). Оптимальный рельеф поверхности, формируемый по данному методу, колеблется по высоте (от 5 мкм до 70 мкм) и по ширине (от 50 мкм до 700 мкм).

Способ формирования рельефа на поверхности титана более подробно описывается следующими примерами.

Пример 1. Готовится рабочая электроэрозионная среда следующего состава: 20 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 16,1 г спирта; доводится до растворения подогревом до 50-60 °С и в полученный раствор добавляется 15 г трибутилфосфата (ТБФ) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$. В установке закреплялся графитовый электрод диаметром 1,6 мм. Энергия единичного импульса в ходе эксперимента - 0,135 Дж, напряжение 30 Вольт, ёмкость разрядного контура 300 мкФ и ток холостого хода 2 А. При перемещении электрода вдоль поверхности титанового имплантата формируется рельефная дорожка из расплавленного металла со средней высотой 50 мкм, шириной 480-550 мкм. Количество внедренного фосфора составляет при этом 1,18 %, кальция - 0,7 %. В исходном растворе соотношение фосфора к кальцию составляло 1:1,94. В полученных в результате легирования образцах - 1:0,59.

Пример 2. Готовится рабочая электроэрозионная среда следующего состава: 5 г безводного нитрата кальция растворяется в 10 г спирта, добавляется 3 г ТБФ. В 3D-принтере, дополненным разрядным контуром с системой подачи рабочей среды, закреплялось графитовое волокно диаметром 130 мкм, сплетенное из 350 семимикронных графитовых нитей. Энергия единичного импульса 0,09 Дж, напряжение 300 вольт и емкость разрядного конденсатора 2 мкФ, ток холостого хода 0,05 А. Перемещая электрод по заданной программе, создаём дорожку вдоль поверхности титанового имплантата, рельеф которой соответствует по высоте выступов 10 мкм, по ширине 140-170 мкм. В исходном растворе соотношение фосфора к кальцию составляло 1:3,5. В полученных в результате легирования образцах - 1:1,9.

Пример 3. Готовится рабочая электроэрозионная среда, как в примере 1, с добавкой а) 1,2 % нитрата серебра и б) 0,95 % трёхводного нитрата меди. Ход эксперимента полностью совпадал с ходом эксперимента в примере 1. Количество внедренных элементов составляет при этом в эксперименте а): фосфора 1,22 %, кальция - 0,82 % и серебра 0,05 %; в эксперименте б): фосфора 1,32 %, кальция - 0,98 % и меди 0,05 %.

Основными преимуществами предложенного метода являются: простота реализации процесса, одновременная закалка и упрочнение поверхности имплантата, лёгкость варьирования содержания легирующих элементов путём изменения их концентрации в рабочей электроэрозионной среде.

Формула изобретения

Способ формирования рельефных биосовместимых поверхностей на титановых имплантатах, включающий электроискровую обработку поверхности токопроводящей подложки обрабатываемым электродом, отличающийся тем, что в качестве электродов для электроискрового легирования титана применяется пористый графитовый электрод или стеклографитовое волокно, при этом легирующие элементы (кальций, фосфор, азот, кислород и частично углерод) подаются в зону электроискрового разряда из спиртовых растворов нитрата кальция и эфиров фосфорной кислоты, примененных в качестве электроэрозионной среды, и в качестве эфиров фосфорной кислоты используются алкил-фосфаты $(\text{RO})_3\text{PO}$, где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{(2n+i)}$, а $n = 1; 2; 3; 4$.

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03