

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17320

(13) С1

(46) 2013.06.30

(51) МПК

*C 23C 4/04* (2006.01)

*C 23C 28/00* (2006.01)

*A 61L 27/00* (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ

(21) Номер заявки: а 20110842

(22) 2011.06.16

(43) 2013.02.28

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Кулак Анатолий Иосифович; Пантелеенко Федор Иванович; Оковитый Василий Вячеславович; Уласевич Светлана Александровна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ВУ а 20081601, 2010.

ВУ 2756 С1, 1999.

ВУ 11652 С1, 2009.

RU 2146535 С1, 2000.

RU 2074674 С1, 1997.

(57)

Способ плазменного нанесения биосовместимого покрытия, включающий напыление на титановую подложку подслоя из порошка титана, переходного слоя из композиционного порошка с частицами, имеющими форму сферических агрегатов размером 40-80 мкм, состоящих из наночастиц размером 40-60 нм, содержащего от 10 до 90 мас. % гидроксиапатита, напыление наружного слоя из гидроксиапатита и термообработку полученного покрытия, **отличающийся** тем, что используют композиционный порошок, полученный смешением водного геля гидроксиапатита и водного золя диоксида циркония с последующим высушиванием и термообработкой при 800-1300 °С.

Изобретение относится к области газотермического нанесения покрытий, в частности к способам плазменного нанесения биосовместимых покрытий на имплантаты для хирургии и стоматологии.

Известен способ напыления на имплантат биосовместимого покрытия [1], включающий напыление подслоя, переходного слоя из смеси порошков оксидной керамики и гидроксиапатита и наружного слоя из порошка гидроксиапатита. Способ позволяет увеличить прочность сцепления и вязкость разрушения покрытия посредством ступенчатого изменения физико-механических свойств в направлении от основы до наружного слоя покрытия.

Недостатком способа является неоднородность распределения в переходном слое керамики и гидроксиапатита, а также пониженное содержание в покрытии кристаллической фазы в поверхностном слое, приводящем к ухудшению механических свойств покрытия.

Известен способ плазменного нанесения биосовместимых покрытий [2], включающий напыление подслоя, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего гидроксиапатит и керамический материал при содержании гидроксиапатита от 10 до 90 мас. %, и наружного слоя из гидроксиапатита; после нанесения покрытия проводят термообработку при 873-1073 К в течение 1-2 ч. Способ позволяет увеличить равномерность распределения в структуре покрытия керамической и гидроксиапатитовой фаз, повысить степень его кристалличности.

Недостатком способа является не очень высокая прочность сцепления с основой до 40 МПа, и длительная термообработка при высоких температурах.

В качестве прототипа выбран способ плазменного нанесения покрытия [3], включающий напыление на титановую подложку подслоя из порошка титана, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего от 10 до 90 мас. % гидроксиапатита, напыление наружного слоя из гидроксиапатита и термообработку полученного покрытия, композиционный порошок получен совместным осаждением гидроксиапатита и диоксида титана, при этом частицы композиционного порошка имеют форму сферических агрегатов размером 40-80 мкм, состоящих из частиц размером 40-60 нм.

Недостатками способа являются низкие адгезионная и когезионная прочности получаемого плазменного покрытия; вязкость разрушения; невысокая прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в увеличении адгезионной и когезионной прочности получаемого плазменного биосовместимого покрытия за счет более высоких термодинамической устойчивости, химической стойкости и механических свойств (вязкость разрушения, прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках) упрочненной керамики на основе гидроксиапатита и диоксида циркония.

Поставленная техническая задача решается тем, что в способе плазменного нанесения биосовместимого покрытия, включающем напыление на титановую подложку подслоя из порошка титана, переходного слоя из композиционного порошка с частицами, имеющими форму сферических агрегатов размером 40-80 мкм, состоящих из наночастиц размером 40-60 нм, содержащего от 10 до 90 мас. % гидроксиапатита, напыление наружного слоя из гидроксиапатита и термообработку полученного покрытия, используют композиционный порошок, полученный смешением водного геля гидроксиапатита и водного золя диоксида циркония с последующим высушиванием и термообработкой при 800-1300 °С.

В последние годы в мировой практике широко применяются имплантаты с биокерамическими покрытиями, в том числе плазменно-напыленными, рассчитанные на длительное пребывание в живом организме. Недостатком большинства биокерамических материалов являются их относительно невысокие механические прочностные характеристики (прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках и др.). Например, прочность на изгиб большинства биокерамических материалов составляет 40-50 МПа, что недостаточно для использования в качестве имплантатов и протезов, способных функционировать в высоконапряженных условиях.

Для придания прочности имплантируемым материалам используют такие соединения, как оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), диоксид титана ( $TiO_2$ ), диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) и другие, которые, с одной стороны - являются биологически инертными, а с другой - придают имплантатам прочность [4].

Проектирование плазменных биокерамических покрытий с заданными свойствами обуславливает необходимость поиска критериев подбора, компонентов по физико-химическим, тепловым, механическим, технологическим и другим свойствам.

Положительный результат, достигаемый в разработанных авторами способах получения и напыления покрытия, состоящего из гидроксиапатита и оксидной керамики на основе диоксида циркония, обусловлен высокой термодинамической устойчивостью и химической стойкостью  $ZrO_2$  и главное возможностью обеспечения высоких механических свойств (вязкость разрушения, прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках) упрочненной керамики.

Трансформационное упрочнение оксидной керамики на основе диоксида циркония происходит вследствие торможения движения трещин по механизму микрорастрескивания. При этом в многофазной керамике реализуются также общие механизмы упрочнения, связанные с ветвлением и изменением направления движения трещин, а также микропластической деформацией. Механизм упрочнения микрорастрескиванием проявляется в ке-

рамических материалах, представляющих собой матрицу из кубического  $ZrO_2$  с вкраплениями дисперсных частиц  $ZrO_2$ , подверженных обратимому фазовому переходу  $(ZrO_2)_{\text{тетрагональный}} \rightarrow (ZrO_2)_{\text{моноклинный}}$ .

В результате такого превращения при охлаждении ниже температуры фазового перехода  $(ZrO_2)_{\text{тетрагональный}} \rightarrow (ZrO_2)_{\text{моноклинный}}$  объем дисперсных частиц  $ZrO_2$  увеличивается на 3-5 %. В матрице вблизи превращенных частиц возникают напряжения растяжения, которые могут вызвать ее ограниченное микрорастрескивание. Образовавшиеся в матрице при взаимодействии с растущей магистральной трещиной микротрещины, благодаря своей способности расширяться в поле напряжений растущей трещины либо разветвлять ее, абсорбируют (диссипируют) энергию трещины.

Таким образом, взаимодействие между дисперсными превращенными частицами и полем напряжений у вершины трещины приводит к развитию микрорастрескивания, ветвлению и изменению ориентации трещины, что предотвращает катастрофическое разрушение материала. Оптимальные условия реализуются тогда, когда частицы достаточно велики, чтобы при охлаждении превратиться из тетрагональной в моноклинную форму, но еще малы, чтобы вызвать развитие ограниченного микрорастрескивания. Именно поэтому биокерамика на основе гидроксиапатита и диоксида циркония потенциально может иметь значительно более высокую вязкость разрушения по сравнению с биокерамикой на основе гидроксиапатита и диоксида титана.

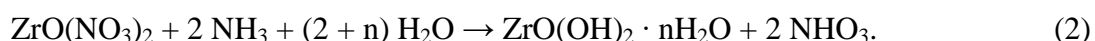
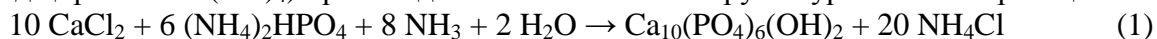
Однако, несмотря на понимание в целом механизма упрочнения керамического материала за счет введения диоксид-циркониевой фазы, на основании существующего уровня техники не представляется возможным сделать выводы о том, каким образом можно изготовить  $ZrO_2$ -гидроксиапатитовый композит, обладающий необходимыми функциональными характеристиками, какие режимы его нанесения, какие соотношения компонентов и другие факторы, позволят получить биокерамическое покрытие с требуемыми характеристиками.

Нами предлагается новый способ получения биосовместимого композиционного материала на основе гидроксиапатита и оксидной керамики, пригодного для плазменного напыления на поверхность титановых имплантатов. Этот способ базируется на результатах проведенного экспериментального исследования, свидетельствующего, что наилучшими характеристиками, обеспечивающими высокие прочностные и другие функциональные свойства керамического покрытия, обладают композиции на основе смешения индивидуального геля гидроксиапатита и индивидуального золя гидратированного диоксида циркония. Данные композиции принципиально отличаются от гидроксиапатит-диоксид-циркониевых композиций, полученных путем совместного механического смешивания порошков гидроксиапатита и диоксида циркония, а также полученных путем синтеза ГА и  $ZrO_2$  методом соосаждения данных соединений из водных растворов их солей в сильно щелочной среде.

### **Пример 1.**

способ - использование композиции на основе смешения геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония.

Образование геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (который также можно рассматривать как оксогидроксид циркония  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  либо гидроксид циркония  $Zr(OH)_4$ ) происходит в соответствии с брутто-уравнениями реакций:



В качестве исходных реагентов используют водные растворы хлорида кальция (нитрата, ацетата или любой иной растворимой соли кальция), гидрофосфата аммония (моно-, ди-, три- либо полифосфата аммония либо иного щелочного или щелочноземельного фосфата), оксинитрата циркония (либо иной другой растворимой в воде соли циркония), концентрированный водный раствор аммиака. Для приготовления растворов берут дистиллированную воду.

Получение геля гидроксиапатита. При получении геля гидроксиапатита в связи с тем, что кристаллический гексагидрат хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), квалификация "осч" или "фарм") обладает высокой гигроскопичностью, для проведения синтеза используют его раствор, концентрация которого предварительно определяется путем титрования его трилоном Б. Оттитрованным раствором хлорида кальция его концентрацию доводят до 0,328 моль/л. В качестве источника фосфатных групп используют раствор гидрофосфата аммония концентрацией 0,553 моль/л, приготовленный из препарата квалификации "чда". Используют эквимолярную загрузку реагентов, обеспечивающую достижение соотношения ионов кальция и фосфат-ионов в растворе, равное стехиометрическому  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{PO}_4^{3-}) = 1,67$ . Выполнение данного требования необходимо для получения чистого гидроксиапатита, не содержащего примесей ортофосфата кальция и оксида кальция. Для установления и поддержания уровня pH 10,5, необходимого для формирования стехиометрического ГА, используют концентрированный раствор аммиака квалификации "осч". Полученный гель гидроксиапатита несколько раз отмывается дистиллированной водой до достижения pH не выше 7,5. Конкретный метод синтеза гидроксиапатита может быть заменен на любой другой известный процесс синтеза гидроксиапатита из водных либо неводных сред, позволяющий получить это соединение в форме водного геля.

Получение золя гидратированного диоксида циркония. Золя гидратированного диоксида циркония (оксогидроксида циркония, гидроксида циркония) получают трансформацией его из соответствующего геля (то есть "золь-гель" методом). Для получения золя гидратированного диоксида циркония охлажденный до 0 °С водный раствор  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  - оксонитрат циркония либо цирконил азотнокислый в концентрации 1 моль/л для предотвращения гидрлиза подкисляют 0,65 М раствором соляной кислоты, затем при интенсивном перемешивании механической мешалкой по каплям добавляют в охлажденный до 0 °С 12 мас. % водный раствор аммиака. Процесс осаждения заканчивают по достижении величины pH, равной 3,5. Образующийся гель гидратированного диоксида циркония тщательно отмывают водой от примесей и отделяют центрифугированием при скорости вращения около 5000 об/мин. Затем отделенный концентрированный гель превращают в золь; для этого гель разбавляют дистиллированной водой с добавлением ледяной уксусной кислоты в качестве стабилизатора в соотношении "гидратированный диоксид циркония:уксусная кислота" = 2:1 (по массе) и далее подвергают действию ультразвука при частоте 22 КГц, 5 мин, генератор УЗДН-2Т. Получается оптически прозрачный с легкой опалесценцией золь гидратированного диоксида циркония, стабильный в течение не менее 10-20 суток при выдерживании при комнатной температуре. Конкретный метод синтеза гидратированного диоксида циркония (гидроксида циркония) может быть заменен на любой другой известный процесс синтеза гидратированного диоксида циркония (оксогидроксида циркония, гидроксида циркония) из водных либо неводных сред, позволяющий получить это соединение в форме водного золя.

Получение композиционного порошка на основе гидроксиапатита и диоксида циркония. Для получения композиционного порошка смешивают заданные объемы водного геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония при непрерывном перемешивании с последующим выделением осадка путем фильтрования либо центрифугирования. Выделенный осадок подвергают вначале высушиванию при умеренных температурах (от комнатной до 120 °С), затем термообработке на воздухе при температуре из интервала 400-1400 °С для компактирования порошка, удаления избыточной воды, перехода аморфного гидроксиапатита в кристаллический и перехода гидратированного диоксида циркония  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (гидроксида циркония  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) в безводную фазу диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ).

В табл. 1 приведены данные рентгенографического анализа полученных по изобретению (путем смешивания геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония) композиционных порошков "гидроксиапатит - диоксид циркония", термообработанных при 800 °С (5 ч) и 1300 °С (3 ч).

# ВУ 17320 С1 2013.06.30

Таблица 1

**Межплоскостные расстояния и интенсивности линий композита ГА/ZrO<sub>2</sub>, полученного смешением индивидуальных золь и термообработанного при 800 °С в течение 5 ч и при 1300 °С в течение 3 ч. ТКФ - трикальцийфосфат; ГА - гидроксиапатит; тетр - тетрагональный; d, Å - межплоскостные расстояния; I/I<sub>0</sub> - отношение интенсивности рефлекса к его 100 %-ному значению**

ГА/ZrO <sub>2</sub> , 800 °С, 5 ч			ГА/ZrO <sub>2</sub> , 1300 °С, 3 ч		
d, Å	I/I <sub>0</sub>	Идентификация	d, Å	I/I <sub>0</sub>	Идентификация
8,1893	26	ГА [5]	7,2461	23	ТКФ [8]
5,2652	18	ГА [5]	6,2648	18	ТКФ [8]
4,6795	14	ГА [5]	5,8044	14	ТКФ [8]
4,0962	12	ГА [5]	5,1610	20	ТКФ [8]
3,8999	14	ГА [5]	4,4644	5	ТКФ [8]
3,442	35	ГА [5]	4,2613	8	ТКФ [8]
3,2141	12	ГА [5]	3,9976	49	ГА [5], ТКФ [8]
3,0936	21	ГА [5]	3,8635	65	ГА [5], ТКФ [8]
2,9595	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [6]	3,6745	47	ТКФ [8]
2,8183	100	ГА [5]	3,4294	35	ГА [5]
2,7954	56	ГА [5]	3,3115	12	ТКФ [8]
2,7269	61	ГА [5]	3,2106	8	ГА [5]
2,6406	32	ГА [5]	2,9953	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [7]
2,5518	11	ГА [5]	2,9570	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [6]
2,531	33	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6]	2,8960	100	ТКФ [8]
2,2991	9	ГА [5]	2,8202	100	ГА [5]
2,2688	23	ГА [5]	2,7821	44	ГА [5]
2,1548	9	ГА [5]	2,7249	23	ГА [5]
2,0643	5	ГА [5]	2,6158	62	ГА [5], ТКФ [8]
1,9432	28	ГА [5]	2,5814	57	ТКФ [8], ZrO <sub>2</sub> тетр [7]
1,8958	14	ГА [5]	2,5371	10	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6]
1,8412	79	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6]	2,3659	11	ГА [5]
1,8084	88	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6]	2,1778	14	ГА [5]
1,7856	18	ГА [5]	2,1542	36	ГА [5]
1,7592	14	ГА [5]	2,1317	27	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6,7]
1,7251	14	ГА [5]	2,0799	13	ГА [5]
1,6466	7	ГАГ51	2,0342	23	ГА [5]
1,5537	33	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6]	1,9980	45	ГА [5]
			2,3659	11	ГА [5]
			1,9336	65	ГА [5]
			1,8993	39	ГА [5]
			1,8339	37	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6]
			1,8158	78	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6,7]
			1,7853	38	ГА [5]
			1,7586	32	ГА [5]
			1,7054	26	ГА [5]
			1,6395	27	ГА [5]
			1,6181	33	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [7]
			1,5499	41	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [6,7]
			1,4957	10	ZrO <sub>2</sub> тетр [6]
			1,4710	15	ГА [5]

Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что при термообработке полученного смешением геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония композиционного порошка при 800 °С в течение 5 ч в состав порошка входит гидроксиапатит (идентифицирован путем сравнения с данными ASTM [5]) и диоксид циркония тетрагональной модификации [6, 7], причем химического взаимодействия между фазами не происходит - фазы новых химических соединений не появляются. Стопроцентный пик диоксида циркония уширен, на основании чего рассчитан средний размер кристаллитов порядка 20-70 нм, соответствующий наноструктурному состоянию данной фазы. Из табл. 1 следует, что при повышении температуры прокаливания композиционного порошка до 1300 °С фаза диоксида циркония начинает раскристаллизовываться в две тетрагональные фазы, одна из которых является менее высокотемпературной модификацией (1020 °С) [6], а другая - более высокотемпературной (1250 °С) [7]. Также при прокаливании данного порошка при 1300 °С появляется фаза трикальцийфосфата (ТКФ) [8].

### **Пример 2.**

Способ - использование композиции на основе совместного осаждения гидроксиапатита и гидратированного диоксида циркония.

Композиционный порошок путем совместного осаждения (соосаждения) гидроксиапатита и гидратированного диоксида циркония получают одновременным введением в щелочную среду (водный раствор аммиака с концентрацией, поддерживаемой на уровне рН от 8,0 до 10,0) соли кальция (хлорид, либо нитрат, либо ацетат кальция и аналоги), соли циркония (цирконила-нитрат и другие водорастворимые соли), источника фосфат-ионов - дигидрофосфат либо моногидрофосфат аммония в соотношении, определяемом из стехиометрических уравнений (1) и (2). Полученный соосаждением кальция, циркония и фосфат-ионов осадок подвергают вначале высушиванию при умеренных температурах (от комнатной до 120 °С), затем термообработке на воздухе при температуре из интервала 400-1400 °С для компактирования порошка, удаления избыточной воды, перехода аморфного гидроксиапатита в кристаллический и перехода гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (гидроксида циркония  $Zr(OH)_2 \cdot nH_2O$ ) в безводную фазу диоксида циркония ( $ZrO_2$ ).

В табл. 2 приведены данные рентгенографического анализа полученных путем соосаждения композиционных порошков "гидроксиапатит - диоксид циркония", термообработанных при 800 °С (5 ч) и 1300 °С (3 ч). Из приведенных в табл. 2 результатов следует, что при термообработке композиционного порошка, полученного соосаждением ГА и гидратированного диоксида циркония, происходит появление фазы диоксида циркония не только тетрагональной сингонии, но и до 36 % диоксида циркония кубической фазы, которая является нежелательной примесью, значительно ослабляющая прочность получаемой керамики. Кроме того, при получении композиционного порошка методом соосаждения при рН = 8,0-8,66 в растворе обнаруживается значительная часть ионов  $Ca^{2+}$ , не вошедших в состав осадка, а ионы  $PO_4^{3-}$  и  $Zr^{4+}$  отсутствуют. Отношение Са/Р в твердых фазах составляет 1,5, что приводит к образованию лишь фазы  $Ca_3(PO_4)_2$ , а не гидроксиапатита при термической обработке.

При увеличении рН до 8,86 и 9,0 отношение Са/Р в твердых фазах составляет 1,56-1,61. Это соответствует образованию фаз переменного состава, включающих гидроксид циркония и смесь двух фосфатов: трикальцийфосфата (ТКФ) и ГА с увеличивающейся долей последнего по мере возрастания рН. При рН 9,1-9,35 осаждаются гидроксид циркония и ГА. Установлено, что составы твердых фаз характеризуются брутто-формулой  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot qZr(OH)_4 \cdot xH_2O$ , где  $q = 0,5-1,5$ ,  $x = 9; 12$ . С рН > 9,42 часть  $Zr(OH)_4$  ввиду амфотерности переходит в маточный раствор. Таким образом, в процессе соосаждения часть исходных реагентов теряется бесполезно, не формируя конечный продукт - композиционный порошок, а оставаясь в маточном растворе в виде ионов либо образуя примеси. Это является весьма негативным фактором еще и потому, что оказывается трудно контролировать соотношение компонентов в конечном продукте путем введения в реакцию смесь заданных количеств исходных соединений.

# ВУ 17320 С1 2013.06.30

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния и интенсивности линий композита ГА/ZrO<sub>2</sub>, полученного смешением индивидуальных золь и термообработанного при 800 °С в течение 5 ч и при 1300 °С в течение 3 ч. ТКФ - трикальцийфосфат; ГА - гидроксиапатит; тетра - тетрагональный; куб - кубический; d, Å - межплоскостные расстояния; I/I<sub>0</sub> - отношение интенсивности рефлекса к его 100 %-ному значению**

ГА/ZrO <sub>2</sub> , 800 °С, 5 ч			ГА/ZrO <sub>2</sub> , 1300 °С, 3 ч		
d, Å	I/I <sub>0</sub>	Идентификация	d, Å	I/I <sub>0</sub>	Идентификация
8,45	25	ГА [5]	7,3081	42	ТКФ [8]
4,8516	10	ГА [5]	6,2757	23	ТКФ [8]
4,1335	13	ГА [5]	5,8239	18	ТКФ [8]
3,9376	13	ГА [5]	5,1659	21	ТКФ [8]
3,4776	40	ГА [5]	4,5483	10	ТКФ [8]
3,2092	13	ГА [5]	4,1678	10	ТКФ [8]
3,1197	20	ГА [5]	4,0008	70	ГА [5], ТКФ [8]
2,9916	100	ZrO <sub>2</sub> тетра [7]	3,8718	54	ГА [5], ТКФ [8]
2,8396	100	ГА [5]	3,7875	19	ТКФ [8]
2,8044	58	ГА [5]	3,6820	46	ГА [5], ТКФ [8]
2,7468	63	ГА [5]	3,3359	13	ТКФ [8]
2,6593	28	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [7]	3,0034	100	ZrO <sub>2</sub> тетра [7]
2,5921	10	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [7]	2,9642	100	ZrO <sub>2</sub> тетра [6]
2,5496	44	ГА [5]	2,9364	100	ZrO <sub>2</sub> куб [9]
2,3143	5	ГА [5]	2,9051	100	ТКФ [8]
2,2805	25	ГА [5]	2,8289	100	ГА [5]
2,1656	5	ГА [5]	2,7904	38	ГА [5]
2,0705	5	ГА [5]	2,7805	33	ГА [5]
2,0166	8	ГА [5]	2,7120	18	ГА [5], ТКФ [8]
1,9532	25	ГА [5]	2,6158	64	ГА [2], ТКФ [8], ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7]
1,9	13	ГА [5]	2,5890	39	А [5], ТКФ [8], ZrO <sub>2</sub> тетра [7], ZrO <sub>2</sub> куб [9]
1,8471	38	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6]	2,2494	8	ГА [5]
1,8137	25	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6]	2,1591	30	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7]
1,7888	13	ГА [5]	2,0832	13	ГА [5]
1,7616	13	ГА [5]	2,0364	21	ГА [5]
1,7278	15	ГА [5]	2,0043	62	ГА [5]
1,6511	5	ГА [5]	1,9909	36	ГА [5]
1,5775	22	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [7]	1,9375	63	ГА [5]
1,5485	44	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [7]	1,9031	38	ГА [5]
			1,8339	32	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7]
			1,8141	46	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7], ZrO <sub>2</sub> куб [9]
			1,7859	38	ГА [5]
			1,7618	38	ГА [5]
			1,7054	30	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6]
			1,6681	27	ГА [5]
			1,6543	41	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [7]
			1,6194	43	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7]
			1,5788	19	ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7]
			1,5487	29	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [6,7], ZrO <sub>2</sub> куб [9]
			1,5010	17	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетра [7]
			1,4710	15	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> куб [9]

# BY 17320 C1 2013.06.30

Обеднение по одному из компонентов, а именно по гидроксиапатиту, композиционного порошка установлено экспериментально, путем определения содержания ГА в композиционном порошке с помощью выщелачивания ГА из порошка 12 %-ным раствором соляной кислоты. Оказалось, что в композиционном порошке ГА-ZrO<sub>2</sub>, полученном смешением индивидуальных геля ГА и золя гидратированного ZrO<sub>2</sub>, на 7 % больше диоксида циркония, чем в порошке, полученном соосаждением ГА и гидратированного ZrO<sub>2</sub>.

Таким образом, из приведенных выше примеров 1 и 2 следует, что более предпочтительным является способ получения композиционного порошка с использованием метода смешения индивидуальных геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония.

Нанесение покрытия. Нанесение покрытия осуществляли на поверхность титановой пластины размерами 40 × 12 ± 0,1 мм. При этом вначале напыляли подслоя с применением порошка титана (аналог - порошок Vactex 22-00 фирмы "Plasma - Technik AG"). В табл. 3 приведены режимы напыления подслоя.

Таблица 3

## Режимы напыления подслоя (идентичны по прототипу и по заявляемому способу)

Режим напыления	Значение режима
Ток дуги плазмотрона, А	360
Напряжение дуги, В	62
Дистанция напыления, мм	100
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLPM	35
Расход плазмообразующего газа-водорода, SLPM	10
Расход транспортирующего газа-аргона, SLPM	9
Расход порошка-титана, RPM	20

В табл. 4 приведены режимы напыления промежуточного слоя из биокерамики с применением разработанного композиционного порошка ZrO<sub>2</sub>-ГА и порошка TiO<sub>2</sub>-ГА, полученного по способу прототипа.

Таблица 4

## Режимы напыления промежуточного слоя

Режим напыления	Значение режима	
	TiO <sub>2</sub> -ГА	ZrO <sub>2</sub> -ГА
Ток дуги плазмотрона, А	450	550
Напряжение дуги, В	62	75
Дистанция напыления, мм	90	110
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLPM	40	45
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLPM	9	9
Расход порошка TiO <sub>2</sub> -ГА, RPM	30	30

Толщина подслоя и покрытия на нем соответственно составляли 0,05 и 0,3 мм.

В табл. 5 приведены режимы напыления наружного покрытия из чистого гидроксиапатита (по прототипу и заявляемому способу).

Таблица 5

## Режимы напыления внешнего слоя из гидроксиапатита (идентичны по прототипу и по заявляемому способу)

Режим напыления	Значение режима
Ток дуги плазмотрона, А	450
Напряжение дуги, В	70
Дистанция напыления, мм	150
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLPM	30
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLPM	4
Расход порошка гидроксиапатита, RPM	50



# ВУ 17320 С1 2013.06.30

Напыленные покрытия термообработывали при 873-1073 К в течение 1-2 ч в термопечи СНОЛ-1. После окончания операции термообработки нагревательные элементы печи отключали и в рабочее пространство печи подавался аргон марки А. При достижении 373 К подачу газа прекращали и охлаждение порошка дальше до комнатной температуры происходило вместе с печью. Структуру покрытий изучали на хрупком изломе образцов. Исследование хрупкого излома проводили на сканирующем электронном микроскопе "Nanolab-7" фирмы "Оптон" (Германия) при увеличении  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 1000$ . Замеры пористости осуществляли на полуавтоматическом анализаторе изображения МОР-АМОЗ.

Фиг. 1 - микроструктура покрытия из  $TiO_2$ -ГА на образце титана.

Фиг. 2 - микроструктура покрытия из  $ZrO_2$ -ГА на образце титана.

Механическое испытание осуществляли на установке Instron 1195 (фирмы Instron Ltd, Англия). В табл. 6 приведены результаты измерения прочности сцепления напыленных покрытий из биокерамики с применением разработанного композиционного порошка  $ZrO_2$ -ГА и порошка  $TiO_2$ -ГА, полученного по способу прототипа.

Как видно из таблицы 6, прочностные характеристики покрытия, полученного с применением разработанного композиционного порошка  $ZrO_2$ -ГА, имеющего состав 10 : 90, в 1,3 раза выше, чем покрытия того же состава (10 : 90), полученного по способу прототипа из  $TiO_2$ -ГА. При снижении содержания гидроксиапатита в смеси ниже 10 мас. % наряду с потерей биосовместимости покрытия снижается как адгезионная, так и когезионная прочность; при повышении содержания гидроксиапатита выше 90 % также происходит уменьшение прочности покрытия до уровня, близкого к достигаемому по прототипу.

Таблица 6

**Прочностные характеристики биокерамических покрытий, полученных с использованием промежуточного слоя из порошка  $ZrO_2$ -ГА и порошка  $TiO_2$ -ГА (прототип)**

Вид покрытия	Содержание (мас.)*	Адгезионная прочность, МПа	Когезионная прочность, МПа
$ZrO_2$ -ГА	50:50	52	54
	10:90	60	76
	90:10	50	58
$TiO_2$ -ГА	10:90	46	63

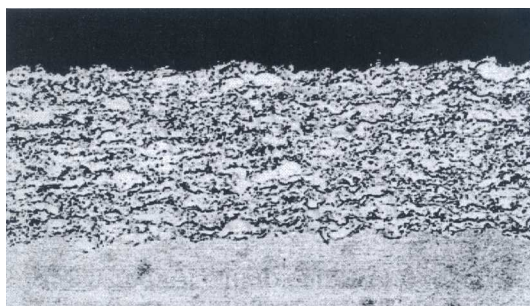
\*Наружный слой как в прототипе, так и в предлагаемом изобретении, получали напылением порошка гидроксиапатита в соответствии с режимом согласно приведенному в табл. 5.

Напылением промежуточного покрытия  $ZrO_2$ -ГА на титан из композиционного порошка на основе оксидной керамики из диоксида и частиц гидроксиапатита, полученного совместным осаждением гидроксиапатита и оксидной керамики, получены образцы, структура и свойства которых в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к имплантатам, устанавливаемым в костную ткань. Развитая пористость покрытия и заполнение пор костной тканью способствуют надежной циркония фиксации имплантата. Материал покрытия характеризуется биологической совместимостью с костной тканью (за счет содержания ГА) и инертностью по отношению к агрессивным жидкостным средам человеческого организма (за счет содержания оксидной керамики). Возможность неравномерного распределения ГА и керамики в нанесенном слое ограничивается использованием при напылении специально разработанного композиционного порошка на основе материала из оксидной керамики на основе диоксида циркония и частиц гидроксиапатита.

# BY 17320 C1 2013.06.30

## Источники информации:

1. Лясников В.Н. и др. Перспективы использования плазменного напыления в имплантологии: Сб. докладов международного семинара. Газотермическое напыление в промышленности и за рубежом. - Л., 1991. - С.65-67.
2. Патент РБ 2756, МПК 4С 01В 25/32, 1996.
3. Патент РБ 14593, 2008.
4. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. - М.: Наука, 1993. - 187 с.
5. Таблицы ASTM для гидроксипатита [9-432].
6. Таблицы ASTM для диоксида циркония тетрагональной сингонии [17-923].
7. Таблицы ASTM для диоксида циркония тетрагональной сингонии [42-1164].
8. Таблицы ASTM для трикальцийфосфата [9-348].
9. Таблицы ASTM для диоксида циркония кубической сингонии [27-997].



Фиг. 1



Фиг. 2