

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21827

(13) С1

(46) 2018.04.30

(51) МПК

A 61L 27/00 (2006.01)

C 25D 3/00 (2006.01)

## (54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ БИОПОКРЫТИЯ НА ИМПЛАНТЕ ИЗ ТИТАНА ИЛИ ЕГО СПЛАВОВ

(21) Номер заявки: а 20160233

(22) 2016.06.22

(43) 2018.02.28

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

(72) Авторы: Соколов Юрий Валентинович; Паршутко Александр Александрович; Хлебцевич Всеволод Алексеевич

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

(56) RU 2228973 С2, 2004.

ГРИШИНА И.П. и др. Конструкции из композиционных материалов. - 2013. - № 2. - С. 22-27.

WANG H.-Y. et al. Materials Science and Engineering C. - 2014. - V. 42. - P. 657-664.

BY 13314 С1, 2010.

RU 2361622 С1, 2009.

RU 2194536 С2, 2002.

RU 2385740 С1, 2010.

(57)

Способ формирования биопокрытия на импланте из титана или его сплавов, при котором на первом этапе проводят электролитно-плазменную обработку импланта в течение 1-30 мин в среде электролита, содержащего 5-10 г/л щавелевой кислоты, 10-40 г/л хлорида натрия и дистиллированную воду, при напряжении 270-330 В и температуре электролита 70-90 °С, затем имплант промывают в дистиллированной воде и на втором этапе осуществляют анодное оксидирование импланта в электролите, содержащем 150-200 г/л серной кислоты, 1-3 г/л фтористоводородной кислоты и дистиллированную воду, при постоянном анодном токе до получения оксидной пленки толщиной 15-17 мкм.

Изобретение относится к области медицинской техники и может применяться для создания биосовместимого покрытия на медицинских внутрикостных и чрескостных имплантатах с высоким уровнем приживления в организме.

Известен способ изготовления стоматологического имплантата с многослойным биоактивным покрытием. Известный способ включает предварительную пескоструйную обработку имплантата для получения высокой шероховатости поверхности и плазменное напыление, которое позволяет обеспечить адгезионную прочность между основой и покрытием [1].

После механической пескоструйной обработки поверхностные слои имеют структуру с большим количеством дефектов, в т.ч. дислокаций кристаллической решетки, микроцарапин, включение чужеродных фаз, заусеницы на острых краях и т.п. Для дальнейшего использования таких изделий необходимо очистить поверхность металла от всех видов загрязнений, удалить дефектные слои и заусеницы.

Известен способ электроимпульсной обработки металлических изделий, по которому обработку ведут в водном растворе сульфата аммония 3-5 мас. % и создают импульсные

электрические разряды вдоль всей поверхности детали с помощью импульсного источника питания [2].

Недостатком является то, что способ применим в основном для полирования нержавеющей хромоникелевых сплавов и не обеспечивает равномерное травление поверхности.

Поверхность изделий из титана или титановых сплавов при обработке по способу [2] покрывается толстой пленкой рыхлого оксида, происходит горение, на острых краях равномерное травление отсутствует.

Известен способ электрохимического формирования покрытия на имплантатах из титана и его сплавах, содержащего оксиды титана и меди в определенном количественном соотношении и лантан [3].

Формирование покрытия осуществляют электрохимическим путем в двух электролитах.

Способ позволяет получить оксидное покрытие, обладающее бактерицидными и антикоагулянтными свойствами. Недостатками известного способа являются содержащиеся в поверхности покрытия включения меди, которая отрицательно влияет на остеоинтеграцию.

Известен способ нанесения покрытия на имплантат из титана и его сплавов, заключающийся в анодировании титана и его сплавов [4].

Известный способ не позволяет получить достаточную развитую поверхностную упорядоченную пористость покрытия, что снижает его остеоинтеграционные свойства.

Известные из уровня техники технологии включения в состав покрытия оксидов меди, гидроксиапатитов, фосфора и кальция нарушают сплошность оксидной пленки из  $TiO_2$  и могут приводить к сколам, что отрицательно влияет на остеоинтеграцию.

Известен взятый за прототип способ получения толстослойных защитных покрытий с высокой адгезией на деталях из вентильных металлов или их сплавов, в том числе включающий формирование биопокрытия на имплантах из титана и его сплавов путем создания на импланте развитой шероховатости поверхности и формирование анодным оксидированием биопокрытия, в режиме микродугового оксидирования [5].

Недостатком известного способа является необходимость изоляции держателя образца фторопластом в связи с формированием микродуг и повышением температуры на границе раздела фаз воздух-электролит. В результате происходит "горение" локальной области и изделие обработке не подвергается. Известный способ не позволяет получить высокоразвитую поверхность с упорядоченной пористостью покрытия с биоинертными свойствами оксида титана.

В основу технического результата изобретения поставлена задача создания такой биосовместимой поверхности имплантата, при которой клетки костной ткани растут вплотную к поверхности имплантата, при этом прочность контакта приближена к свойствам нормальной кости.

Технический результат изобретения достигается тем, что в способе формирования биопокрытия на импланте из титана и его сплавов, при котором на первом этапе проводят электролитно-плазменную обработку имплантата в течение 1-30 мин в среде электролита, содержащего 5-10 г/л щавелевой кислоты, 10-40 г/л хлорида натрия и дистиллированную воду, при напряжении 270-330 В и температуре электролита 70-90 °С, затем имплантат промывают в дистиллированной воде и на втором этапе осуществляют анодное оксидирование имплантата в электролите, содержащем 150-200 г/л серной кислоты, 1-3 г/л фтористоводородной кислоты и дистиллированную воду, при постоянном анодном токе до получения оксидной пленки толщиной 15-17 мкм.

Технико-экономический результат изобретения проявляется в интенсификации процесса оксидирования на дне каналов пор покрытия, а само покрытие характеризуется технологичным и недорогим, при этом прочность контакта поверхности имплантата приближена к свойствам нормальной кости.

Для лучшего понимания изобретения рассмотрим конкретный пример исполнения способа формирования биопокрытия на импланте из титана и его сплавов со ссылками на фигуры, где:

фиг. 1 - дан экспериментальный график изменения параметра шероховатости Ra поверхности импланта в зависимости от времени в режиме электролитно-плазменной обработки - ЭПО;

фиг. 2 - даны фотографии формирования пор на поверхности импланта из титана после ЭПО при различном времени обработки (а - без обработки, б - при обработке 3 мин, соответственно, в - 5 мин, г - 10 мин).

Способ формирования биопокрытия на импланте из титана и его сплавов реализован на внутрикостных и чрескостных имплантах из титана, преимущественно ВТ 1-0, ВТ1- 00, ВТ-6, ВТ-16 и др.

Способ формирования биопокрытия на импланте из титана и его сплавов осуществляют поэтапно.

Формирование покрытия на имплантах осуществляют электрохимическим путем электролитно-плазменной обработки импланта.

На первом этапе создание на импланте развитой шероховатости поверхности осуществляют путем электролитно-плазменной обработки ЭПО импланта в среде электролита содержащего щавелевую кислоту 5-10 г/л, хлорид натрия 10-40 г/л и воду остальное. Для формирования развитой поверхности с заданным параметром шероховатости процесс электролитно-плазменной обработки ЭПО импланта по фиг. 1, 2 осуществляют при следующих режимах: при напряжении процесса 270-330 В, в течении времени обработки 1-30 мин, при температуре электролита 70-90 °С до получения параметра шероховатости Ra 2,5-5,0 мкм. После создания на импланте развитой шероховатости поверхности по фиг. 2 осуществляют промывание импланта в дистиллированной воде. На первом этапе создается развитая поверхность в электролитной плазме без предварительной механической очистки поверхности импланта.

В зависимости от времени обработки возможно контролировать необходимый для данного типоразмера и назначения импланта параметр шероховатости Ra 2,5-5,0 мкм.

Физический смысл электролитно-плазменной обработки первого этапа заключается в том, что обрабатываемый имплант погружают в водный раствор электролита и прикладывают к нему положительное по отношению к электролиту электрическое напряжение, под действием которого между поверхностью обрабатываемого изделия и электролитом образуется парогазовая оболочка, в которой протекают физические, химические и электрохимические явления, обеспечивающие процесс обработки. Предварительная обработка импланта в режиме ЭПО обладает рядом преимуществ: возможность обрабатывать детали сложного геометрического профиля, использование водных растворов с низкими концентрациями малотоксичных химических веществ, отсутствие силового воздействия на деталь. В процессе ЭПО в одном технологическом цикле сочетаются несколько процессов: обезжиривание, снятие заусенцев, притупление острых кромок, удаление искаженного поверхностного слоя и полировка поверхности изделия, что приводит к увеличению производительности и снижению трудоемкости процесса обработки изделий из металла.

На втором этапе имплант переносят в ванну анодного оксидирования, в которой формируют на импланте слой оксидов титана анодным оксидированием в электролите с концентрацией 150-200 г/л серной кислоты с добавлением 1,0-3,0 г/л с добавлением фтористоводородной кислоты в дистиллированной воде при постоянном анодном токе до получения оксидной пленки толщиной 15-17 мкм. Фтористоводородную кислоту 1 г/л вводят для усиления травления сформированного оксида титана, повышая при этом его пористость, и увеличение диаметра пор до параметра шероховатости изменяется с Ra 0,400 мкм до Ra 2,5-5,0.

## ВУ 21827 С1 2018.04.30

Технология второго этапа позволяет интенсифицировать процесс оксидирования на дне каналов пор. Задача решается следующим образом, в электролит, содержащий серную кислоту 150-200 г/л, добавляют 1-3 г/л фтористоводородной кислоты, которая усиливает травление сформированного оксида титана, повышая его пористость. Увеличение диаметра пор позволяет интенсифицировать процесс оксидирования на дне каналов пор, что приводит к снижению диэлектрической стойкости покрытия из оксида титана.

Температура электролита второго этапа от 15 до 40 °С, время обработки от 2 до 120 мин. При этом максимальная толщина пленок может достигать 17-20 мкм.

Влияние параметров состава электролита и времени обработки на толщину оксидной пленки на сплаве титана ВТ 1-0 с исходным параметром шероховатости с Ra 0,400 мкм до Ra 5,0 мкм сведены в таблицу.

| № опыта | Серная кислота, г/л | Фтористоводородная кислота, г/л | Время обработки, ч | Толщина оксидной пленки, мкм |
|---------|---------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------|
| 1       | 50                  | 0                               | 1                  | 5-6                          |
| 2       | 100                 | 0                               | 1                  | 6                            |
| 3       | 150                 | 0                               | 1                  | 5-7                          |
| 4       | 150                 | 1                               | 1                  | 12-15                        |
| 5       | 150                 | 2                               | 1                  | 13-16                        |
| 6       | 150                 | 3                               | 1                  | 8-10                         |
| 7       | 200                 | 0                               | 1                  | 5-6                          |
| 8       | 200                 | 1                               | 1                  | 15-16                        |
| 9       | 200                 | 2                               | 1                  | 15-17                        |
| 10      | 200                 | 3                               | 1                  | 10-11                        |
| 11      | 250                 | 1                               | 1                  | 12-15                        |

Как следует из данных таблицы, в изобретении путем выбора состава электролита, содержащего серную кислоту 150-200 г/л с добавлением 1-3 г/л фтористоводородной кислоты и остальное вода, достигается равенство скоростей электрохимических реакций, что создает эффект взаимодействия электролита с обрабатываемой поверхностью в углублениях и полостях, таким образом способствуя процессу полировки углублений и полостей.

При концентрации серной кислоты 150-200 г/л с добавлением 1-3 г/л фтористоводородной кислоты за пределом оптимальных диапазонов толщина оксидной пленки снижается или ухудшается качество поверхности, образуется рыхлая поверхность.

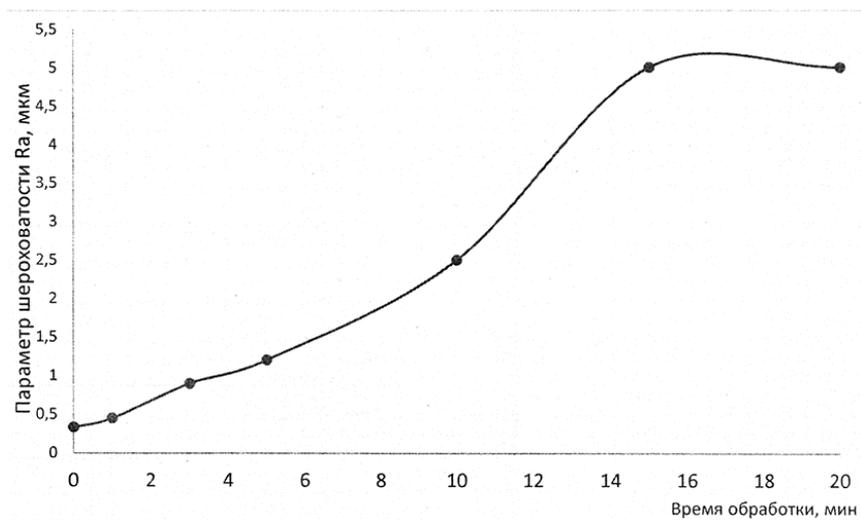
Изобретение по сравнению с известным уровнем техники позволяет создавать биосовместимую поверхность, при которой клетки костной ткани растут вплотную к поверхности имплантата, при этом прочность контакта приближена к свойствам нормальной кости.

В процессе формирования покрытия наблюдается интенсификация оксидирования на дне каналов пор покрытия, что приводит к снижению диэлектрической стойкости покрытия из оксида титана и проявляется в формировании на импланте поверхностной упорядоченной пористости покрытия, в результате чего снижается уровень его остеоинтеграции. Промышленное использование изобретения планируется в медицине, на предприятиях Минздрава Беларуси.

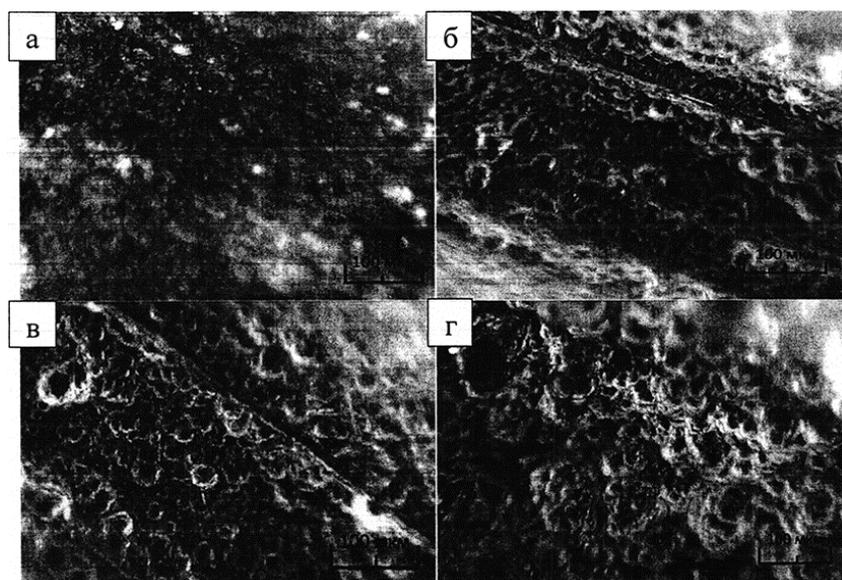
Источники информации:

1. Патент RU 2146535 С1, 2000.
2. Патент RU 2186662 С2, 2002.
3. Патент RU 2386454 С1, 2008.
4. Патент RU 2154463 С1, 2000.
5. Патент RU 2228973 С2, 2004.

# ВУ 21827 С1 2018.04.30



Фиг. 1



Фиг. 2