



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105992** (13) **C2**

(51) МПК

C03C 8/12 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

A61L 27/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2013 05714</p> <p>(22) Дата подання заявки: 30.04.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2014</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.01.2014, Бюл.№ 1</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2014, Бюл.№ 13</p>	<p>(72) Винахідник(и): Савцова Оксана Вікторівна (UA), Шадрина Галина Миколаївна (UA), Фесенко Олексій Ігорович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: CN 1349944 A; 22.05.2002 JPH 0438959A; 10.02.1992 US 20090208428 A1; 20.08.2009 RU 2051692 C1; 10.01.1996 Ohtsuki Chikara et al. Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂: its in vitro evaluation // J. Mater. Sci. Mater. Med. - 1992. 3. - N 4. - P. 110-125 Петровская Т. С. Силикофосфатные стекла как компонент биоактивных покрытий // Стекло и керамика. - 2002. - N 12. - С. 34-37</p>
--	---

(54) БІОАКТИВНЕ СКЛОКРИСТАЛІЧНЕ ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до складу біоактивного склокристалічного покриття для захисту сплавів титану з контрольованою резорбцією як заміників кісткової тканини в ортопедії. Біоактивне склокристалічне покриття для захисту сплавів титану містить, мас. %: SiO₂ - 45,0, B₂O₃ - 7,0, Na₂O - 5,0, K₂O - 5,0, Al₂O₃ - 5,0, P₂O₅ - 8,0, CaO - 16,0, CaF₂ - 4,0, TiO₂ - 5,0. Реалізація винаходу дозволить одержати якісне склокристалічне покриття, що характеризується нетоксичністю та остеокондуктивними властивостями.

UA 105992 C2

Запропонований винахід належить до складів біоактивних склокристалічних покриттів для захисту титану з контрольованою резорбцією як заміників кісткової тканини в ортопедії.

Ефективність застосування біоактивних склокристалічних покриттів для захисту титану на основі кальційсилікофосфатних стекел в ортопедії та стоматології як заміників кісткової тканини пояснюється унікальним поєднанням фізико-хімічних, механічних, технологічних та клініко-біологічних властивостей композиту на основі поверхнево-активного скломатеріалу та титанового сплаву з високою сумісністю з кістковою тканиною. Сполучення міцнісних властивостей металу та біоактивних властивостей скломатеріалу покриття, які відповідають за хімічну природу складу метаболітів природної кістки, відкрило нові можливості для отримання композиційних імплантатів широкого спектра призначення. В свою чергу, поліфункціональність склокристалічних матеріалів визначається можливістю направленою регулювання їх властивостей шляхом зміни їх фазового складу та структури покриття.

Незважаючи на актуальність створення та використання подібних матеріалів, в нашій країні дослідження в даному напрямку проводяться здебільшого стосовно біоактивних керамічних покриттів для захисту титану на основі фосфатів кальцію. Все це обумовлює необхідність синтезу вітчизняних біоактивних склокристалічних покриттів для захисту титану з регульованим рівнем розчинності та механічними властивостями подібними до натуральної кістки на основі кальційсилікофосфатних стекел та технології їх одержання.

Відомий спосіб отримання гідроксіапатитових покриттів на виробках, які використовуються в ортопедії та стоматології [1]. Для отримання покриттів виріб приводять у контакт з рекристалізованим рідким середовищем, яке потім піддають тиску та гідротермальній обробці з метою кристалізації гідроксіапатитового покриття в умовах зниженої активності кисню. Процес включає нагрівання до 100-350 °С. Однак, одержання покриття за даним методом потребує застосування складних технологічних прийомів та використання додаткового обладнання, що значно ускладнює та підвищує вартість покриття. Одержане гідроксіапатитове покриття не може бути використане на навантажуваних ділянках кісткової тканини, оскільки основна складова даного покриття - гідроксіапатит (ГАП) - характеризується низькими механічними властивостями, що негативно позначиться на експлуатаційних характеристиках імплантату в цілому.

Авторами [2] як біоактивний матеріал для медичних цілей запропоновано використовувати титановий сплав Ti-6Al-4V, на який наносять ґрунтове покриття з алюмоборосилікатного скла, а потім шари з суміші цього скла і гідроксіапатиту, вміст якого складає 30, 70 % (від внутрішньої до зовнішньої поверхні). Матеріал дозволяє поєднувати біоактивність гідроксіапатиту і міцність титанового сплаву. Однак, даний матеріал одержують при здійсненні багатостадійного процесу синтезу вихідних матеріалів та на їх основі композиції, що суттєво підвищить собівартість імплантату.

Найбільш близьким за технічною суттю є склад біоактивного склопокриття для сплаву Ti-6Al-4V складу, мол. % [3]: SiO₂ 49,46; P₂O₅ 1,07; CaO 10,01; SrO 10,01; Na₂O 3,3; K₂O 3,3; ZnO 3,0; MgO 13,85; CaF₂ 6,00. Скло було зварене при температурі 1440 °С протягом 1,5 години з гранулюванням у воду. Фриту подрібнювали в лабораторному млині та просіювали крізь сито з розміром комірки 45 мікрон. Шлікерну композицію, яка складалась з порошку фрити та спирту, наносили на метал при температурі 880 °С. Протягом 3-х діб витримки в модельній рідині організму на поверхні покриття було ідентифіковано карбонапатит. Однак, дане склопокриття характеризується низькими міцнісними властивостями та не може бути використано на навантажуваних ділянках кісткового скелету.

В основу винаходу поставлено задачу - біоактивне склокристалічне покриття для захисту сплавів титану на основі кальційсилікофосфатного скла з високою міцністю зчеплення, регульованим рівнем резорбції та міцнісними характеристиками, близькими до натуральної кістки.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується, біоактивне склокристалічне покриття для захисту сплавів титану складається з кальційсилікофосфатного скла, яке містить оксиди Na₂O, K₂O, CaO, MgO, ZnO, P₂O₅, SiO₂ та CaF₂, і відрізняється тим, що додатково вміщує: оксиди бору, алюмінію, титану та при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: SiO₂-45,0, B₂O₃-7,0, Na₂O-5,0, K₂O - 5,0, Al₂O₃-5,0, P₂O₅-8,0, CaO - 16,0, CaF₂-4,0, TiO₂-5,0. Основний принцип одержання біоактивного склокристалічного покриття для захисту сплавів титану полягає в забезпеченні об'ємної тонкодисперсної кристалізації гідроксіапатиту, який забезпечує високу біологічну сумісність імплантату, та механічних властивостей подібних до натуральної кістки в умовах змінних навантажень. З метою забезпечення міцного зв'язку імплантат-кістка в процесі експлуатації імплантату необхідним є

наявність міцного шару зчеплення, яке реалізується за рахунок адгезії склокристалічного покриття до сплавів титану.

Основним фактором при одержанні біоактивного склокристалічного покриття для захисту титану з регульованим рівнем резорбції є забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію розміром до 3 мкм в кількості 30-50 % склокристалічного матеріалу, як основи при одержанні покриттів. Кристалізаційна здатність даних матеріалів визначається стехіометричним співвідношенням фазоутворюючих оксидів $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ та вмістом SiO_2 . Послідовне утворення сиботаксичних груп кристалічних фаз в процесі варки, ріст нуклеаторів і утворення кристалів ГАП в процесі охолодження дослідних стекел є визначальним фактором характеру кристалізації ГАП, його кількості і розміру після термообробки.

Для забезпечення, високих експлуатаційних властивостей склади склокристалічних покриттів для захисту сплавів титану повинні визначатися визначеним рівнем резорбції та високою адгезійною здатністю до сплавів титану.

Біоактивні склокристалічні покриття для захисту сплавів титану синтезують на основі висококремнеземистих та малолужних складів кальційсилікофосфатних стекел, які містять термодинамічно стійкі оксиди. Наявність у складі матеріалу кремнезему визначає кінетику розчинності покриття. При цьому важливу роль відіграють процеси гідролізу і конденсації кремнекисневої складової каркасу матеріалу, які призводять до утворення захисних гелеподібних висококремнеземистих шарів. Введення до складу кальційсилікофосфатних стекел фазоутворюючих оксидів цинку, магнію, титану, цирконію та стронцію дозволяє в широких межах регулювати наявність, вміст, кількість та дисперсність фосфатів кальцію, які, в свою чергу, визначають кінетику розчинності склокристалічних покриттів, а також знизити температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР).

Важливу роль в процесах фазоутворення в дослідних стеклах виконують оксиди алюмінію та бору. Дія Al_2O_3 як інгібітора або каталізатора кристалізації кальційсилікофосфатних стекел визначається їх складом і базується на його здатності підвищувати або відповідно знижувати в'язкість скломаси. Введення оксиду алюмінію, який локалізований у тетраедрі, до складу стекел створює умови для утворення єдиного алюмофосфорнокисневого каркаса, що позначається на підвищенні хімічної стійкості матеріалів та зниженні ТКЛР. Введення оксиду бору при $\phi_b > 1$ також сприяє зв'язності структурної сітки скла в результаті утворення стійкого угруповання $[(\text{BO}_3)^5\text{Me}^{+4}]$ та зниженню ТКЛР, оскільки для забезпечення високої міцності покриття та попередження появи напруг стиснення необхідно, щоб ТКЛР склопокриття був менше ТКЛР металу. Наявність у структурі скла тетраедрів $[\text{BO}_4]$ та $[\text{AlO}_4]$ дозволить знизити межі вилугування до 0,5 мг/л для цих компонентів згідно з ГОСТ Р 52770-2007.

Введення оксиду бору, як флюсуемого компоненту, позитивно позначається на зниженні температури варки скла та випалу покриття, що є необхідним при створенні якісних склопокриттів по титану та його сплавах.

Зниження температури випалу для борвмісних склопокриттів по титану та його сплавах дозволить уникнути інтенсивного утворення окалини та альфованого шару значної товщини, збагаченого киснем та азотом, та запобігти фазовим перетворенням у титані, що починають протікати вже при температурі 882 °С. Наявність крихкого альфованого шару великої твердості різко знижує технологічну пластичність та погіршує механічні властивості титану та його сплавів, що призводить до відшаровування склопокриття від металу-основи в процесі експлуатації імплантату.

В лабораторних умовах виготовлено 8 складів кальційсилікофосфатних стекел з маркуванням Т, які запропоновано для одержання біоактивного склокристалічного покриття для захисту сплавів титану, та, для порівняння, біоактивного скла - прототипу, що наведені у таблиці 1.

Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1300-1480 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. Маркування покриттів відповідає маркуванню стекел, на основі яких вони були отримані.

Таблиця 1

Оксидний склад фрити, мас. %, Співвідношення CaO/P ₂ O ₅ кристалічна фаза	Прототип Біоактивне скло, мол. %	T1 (за межами)	T2 (за межами)	T3 (за межами)	T4	T5 (за межами)	T6 (за межами)	T7 (за межами)	T8 (за межами)
SiO ₂	49,46	49,6	50,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
B ₂ O ₃	-	2,0	-	-	7,0	5,0	-	-	-
K ₂ O	3,3	3,3	3,3	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	-
Na ₂ O	3,3	3,3	3,3	5,0	5,0	5,0	10,0	5,0	10,0
Al ₂ O ₃	-	-	-	5,0	5,0	-	5,0	5,0	2,0
ZnO	3,0	3,0	2,0	-	-	-	-	-	-
MgO	13,85	13,8	13,4	-	-	-	-	-	10,0
SrO	10,01	8,0	7,0	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	1,07	3,0	5,0	10,0	8,0	10,0	10,0	10,0	10,0
CaO	10,01	10,0	10,0	20,0	16,0	20,0	15,0	20,0	18,0
CaF ₂	6,0	4,0	6,0	5,0	4,0	5,0	5,0	5,0	5,0
TiO ₂	-	-	-	5,0	5,0	5,0	4,0	2,0	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-
CaO/P ₂ O ₅	10	3,3	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	1,8
Кристалічна фаза після термообробки	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП ренаніт	ГАП	ГАП
Температура варки, °C	1440	1480	1420	1430	1300	1300	1320	1450	1400
Температура термообробки, °C	880	950	1050	930	870	750	800	1000	1050

Таблиця 2

Властивості композитів	Прототип	T1 (за межами)	T2 (за межами)	T3 (за межами)	T4	T5 (за межами)	T6 (за межами)	T7 (за межами)	T8 (за межами)
Розчинність									
V _{д-в} , (30 діб), %	-	0,434	0,430	0,420	0,393	0,433	0,442	0,420	0,406
V _{л.к} , (120 год.), %	-	0,802	0,798	0,689	0,634	0,878	0,891	0,690	0,626
pH	-	7,37	7,38	7,23	7,13	7,45	7,33	7,22	7,2
V _{м.д.о} , (120 год.), %	-	2,08	2,05	1,27	1,17	2,54	2,42	1,27	0,98
П _{м.д.о} , (30 діб), %	-	2,14	2,11	1,30	1,20	2,61	2,49	1,30	1,00
П _{м.д.о} , (90 діб), %	-	2,16	2,13	1,32	1,22	2,63	2,51	1,33	1,03
П _{м.д.о} , (180 діб), %	-	2,18	2,15	1,33	1,23	2,66	2,54	1,34	1,04
Механічні та термічні властивості									
HV, МПа	-	5247	5309	5660	5748	5437	5532	6237	6496
H, МПа	-	6759	6834	7050	7093	6934	7012	7386	7450
MM, МПа	-	3845	3948	3990	4012	3950	3990	4036	4178
K _{1с} , МПа·м ^{1/2}	-	2,63	2,65	2,73	2,72	2,72	2,72	2,94	3,0
ТКЛР, α·10 ⁻⁷ град ⁻¹	110	216	217	106,5	95,22	159	177	115	118
Міцність зчеплення									
на удар, бал	-	1	1	5	4	2	3	1	2
на згин, бал	-	1	1	5	4	2	3	1	2

Підготовка поверхні сплаву титану типу BT5 була проведена способом піскоструменевої обробки. Рельєф поверхні, який утворюється під дією електрокорунду, та природна плівка на титанових сплавах, достатні для створення сприятливих умов взаємодії склопокриття з металом та розвитку процесів зчеплення.

З метою забезпечення товщини шару дослідного склокристалічного покриття 70-100 мкм тонина помелу скла складала $10 \cdot 10^3$ отв./см². В якості структуроутворювача при приготуванні шлікеру використовували ВМС. Одержані шлікери наносили поливом на зразки титанового сплаву, криюча здатність шлікерів складала 3,5-4 г/дм². Зразки з нанесеним покриттям висушували при температурі 80-120 °С та випалювали при температурі 800-1050 °С протягом 1-2 хвилин.

За даними рентенофазового аналізу дослідні кальційсилікофосфатні стекла характеризуються різною кристалізаційною здатністю гідроксіапатиту (ГАП) після варки. Особливістю модельних стекел системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ є утворення нуклеаторів ГАП в процесі охолодження, а при термообробці - кристалічної фази фосфатів кальцію в кількості від 20 до 50 %. Для стекел T1, T2, T5 і T6 спостерігається незначна кількість ГАП. Зниження кристалізаційної здатності ГАП для стекел висококремнеземистої області T1 і T2 пояснюється наявністю оксиду стронцію в кількості 7-8 мас. % і оксиду магнію понад 13 мас. %. У даних стеклах заміна CaO на SrO призводить до зниження температури ліквідуса, що сприяє зменшенню лінійної швидкості і температури росту кристалів.

При підвищенні оксиду кальцію більше 10 мас. % в дослідному склі T7 при співвідношенні $CaO/P_2O_5=2$ з вмістом оксиду алюмінію 5 мас. % та R_2O в кількості 10,0 мас. % його кристалізаційна здатність підвищується. Одночасна наявність Al_2O_3 та B_2O_3 з загальною кількістю 12 мас. % при співвідношенні $CaO/P_2O_5=2$ позитивно позначається на кристалізаційній здатності скла T4. Заміна B_2O_3 на P_2O_5 для скла T3 декілька знижує його кристалізаційну здатність після варки у порівнянні зі склом T4. Зниження співвідношення CaO/P_2O_5 до 1,5 і заміна 5 мас. % CaO на 5 мол. % Na_2O для матеріалу низькокремнеземистої області T6 при збереженні вмісту Al_2O_3 у кількості 5 мас. % сприяє зниженню кристалізаційної здатності ГАП після варки і незначному виділенню ренаніту після термообробки.

Введення каталізаторів кристалізації TiO_2 та ZrO_2 до складу скла T7 низькокремнеземистої області з вмістом Al_2O_3 5 мас. % призводить до підвищення кристалізаційної здатності ГАП. Заміна Al_2O_3 на MgO в склі T8 низькокремнеземистої області приводить до значного підвищення вмісту ГАП після термообробки навіть без введення до складу TiO_2 та ZrO_2 , проте зміщує температуру кристалізації ГАП в область більш високих температур.

Після термообробки для всіх модельних стекел спостерігається збільшення кількості кристалічної фази ГАП пропорційно його вмісту після варіння.

Рівень резорбції дослідних покриттів після термообробки визначали за втратами та приростом маси у фізіологічних рідинах, які було вибрано відповідно до складу міжклітинної речовини рідкої тканини крові людини (плазми) з різним рівнем агресивності середовища.

Зважаючи на те, що плазма складається на 90-92 % з води, доцільним є вивчення розчинності дослідних покриттів за втратами маси ($V_{д.в.}$, %) після витримки у дистильованій воді (ДВ) протягом 30 діб за ГОСТ Р 52770-2007.

Ступінь вилугування іонів кальцію Ca^{2+} визначали методом порівняння зі стандартним розчином на фотометричному полум'яному фотометрі ПФМ-УЧ.І., іонів фосфору P^{5+} на фотоколориметрі КФК-2.

Оцінку біологічної дії склокристалічних покриттів у фізіологічних рідинах було проведено за методами екстремального розчину (прискорене вивчення деструкції) та моделюючого розчину (деструкція в реальному часі) за ISO 10993-14-2001, а також в моделюючій рідині організму за ISO 23317:2012.

Метод екстремального розчину з використанням буферного розчину лимонної кислоти з низьким рН було вибрано тому, що остеокласта вивільняють лимонну кислоту. Значення рН, що дорівнює 3,0, вибирають як слабе агравоване середовище. Рівень резорбції дослідних зразків було оцінено, як втрати їх маси $V_{л.к.}$ % протягом 5 діб при температурі 37 °С.

Метод моделюючого розчину заснований на використанні фізіологічного розчину з рН 7,4, який відповідає нормальному рівню рН крові. Як розчинник використовують щойно приготовлений модельний розчин МР на основі TRIS-HCl. З метою моделювання умов *in vivo* використовують модельну рідину організму МРО на основі TRIS-HCl та катіонів Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , аніонів Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} . Розчинність дослідних покриттів за даним методом визначали за приростом маси в МР ($\Gamma_{м.р.}$ %) протягом 5 діб та за приростом маси в МРО ($\Gamma_{м.р.о.}$ %) протягом 30, 60 та 180 діб при температурі 37 °С.

Для дослідних покриттів розчинність в дистильованій воді через 30 діб витримки за втратами маси $V_{д.в}$ складає близько 0,44 %, що вказує на належність даних матеріалів до четвертого гідролітичного класу (табл. 2).

Незначне підвищення розчинності серед дослідних склокристалічних покриттів Т спостерігається для Т1 та Т2, які відносяться до області висококремнеземних малолужних 5 стеклол, пояснюється заміною в їх складі Na_2O та CaO на SrO та MgO при співвідношенні $MgO/SrO=1,73-1,9$ та $MgO+SrO=$ від 20,4 до 21,8 мас. %. Підвищення розчинності, яке спостерігається при заміні оксиду кальцію на оксид магнію пов'язано зі здатністю магнію 10 утворювати з кремнієвою кислотою розчинні сполуки. Заміна Ca^{2+} на більш рухливий катіон Sr^{2+} приводить до розширення сітки скла і, як результат, до зменшення взаємодії між атомами стронцію та немістковим киснем у сітці скла. Збільшення кількості немісткового кисню в структурі скла свідчить про послаблення зв'язків кремнекисневого каркаса, і як наслідок, зниження хімічної стійкості та підвищення схильності до кристалізації.

Для дослідних покриттів Т5 та Т6 зниження показників водостійкості серед дослідних 15 покриттів пов'язано значною мірою зі зниженням їх кристалізаційної здатності ГАП, за рахунок зниженням співвідношення CaO/P_2O_5 до 1,5 для Т6, та виведенням зі складу вихідного скла Т5 оксиду алюмінію.

Для склокристалічних покриттів низькокремнеземистої області Т3, Т4, Т7, Т8 низькі 20 показники втрат маси в дистильованій воді головним чином пов'язані з їх високою кристалізаційною здатністю ГАП.

Для дослідних покриттів було визначено вихід іонів Ca^{2+} , P^{5+} та рН розчину після їх витримки у дистильованій воді протягом 30 діб. Відповідно до зміни показнику $V_{д.в}$, % змінюється і показник $V_{Ca^{2+}}$ від 0,12 % для покриття Т5 до 0,06 % для Т1 та Т2. Вихід іонів P^{5+} для дослідних покриттів є вищим у порівнянні з виходом іонів Ca^{2+} і складає від 0,29 % для покриття Т5 до 0,19 % для 25 покриття Т1, що пов'язано з вмістом оксиду фосфору у складі скла та структурною зв'язаністю кремнекисневого каркаса (табл. 2).

Значний вихід іонів Ca^{2+} для покриттів Т5 та Т6 позначається на підвищенні рН розчину до 7,4, що може негативно позначитися на процесі забезпечення утворення апатиту на поверхні 30 імплантату. Забезпечення значення рН розчину після витримки зразків у дистильованій воді близько 7,3 в умовах *in vitro* дозволить отримати гідроксіапатитовий шар на поверхні імплантатів в умовах *in vivo*.

Для дослідних покриттів втрати маси в екстремальному розчині лимонної кислоти $V_{л.к}$ 35 знижуються з ростом в них кристалічної фази гідроксіапатиту. Найвищими показниками $V_{л.к}$ характеризуються дослідні покриття Т1, Т2, та Т5, Т6 і складають близько 0,8 %, найнижчими Т4 та Т8 - близько 0,6 %.

Приріст маси в модельючому розчині (МР) $\Pi_{м.р}$ після 5 діб витримки збільшується 40 відповідно до росту розчинності дослідних покриттів в дистильованій воді. Так, найбільший приріст маси спостерігається для дослідних покриттів Т1, Т2, та Т5, Т6, і складає в середньому близько 2,0-2,5 %, найменший - для дослідних склокристалічних покриттів Т3, Т4, Т7, Т8 складає близько 1,0-1,3 %.

Тенденція приросту маси в модельній рідині організму (МРО) $\Pi_{м.р.о}$ через 30 діб є аналогічною для приросту маси в модельючому розчині. Однак, значення приросту маси в МРО 45 для усіх дослідних зразків є вищими, що пов'язано з активацією процесів розчинення та осадження на поверхні покриттів внаслідок підвищення активності фізіологічного середовища. Приріст маси в МРО для дослідних склокристалічних матеріалів Т1, Т2, та Т5, Т6 збільшується в середньому на 3 %, для дослідних склокристалічних матеріалів Т3, Т4, Т7, Т8 на 2 % у порівнянні з приростом маси зразків в МР через 5 діб.

Приріст маси дослідних зразків в МРО за наступний час витримки 90 та 180 діб є незначним 50 для усіх дослідних зразків і складає близько 1,0 % від $\Pi_{м.р.о}$ через 30 діб. Для дослідних зразків Т3, Т4 та Т7 загальний приріст маси через 180 діб, який складає від 1,23 до 1,34 % дозволить забезпечити одночасне формування апатитового шару та росту молоді кістки, що є запорукою довготривалого використання протезу в середовищі *in vivo*. Зниження показнику $\Pi_{м.р.о}$ для покриття Т8, який знаходиться за межами, та підвищення показників $\Pi_{м.р.о}$ для покриттів Т1, Т2, Т5 та Т6, які знаходяться за межами, може негативно позначитися на експлуатаційних 55 характеристиках імплантату.

Серед експлуатаційних властивостей для біоактивних склокристалічних покриттів важливе місце займають механічні властивості, які пов'язані з міцністю матеріалу, і визначають його здатність опиратися тертю, абразивному зношуванню та розповсюдженню тріщин, що визначає термін їх експлуатації.

Для дослідних покриттів значні показники твердості по Вікерсу HV та мікротвердість Н, які знаходяться в межах від 5247 до 6496 МПа та від 6759 до 7450 МПа пов'язані з підвищенням міцносних властивостей композиту за рахунок присутності титанового сплаву. Значення HV для дослідних покриттів достатні для цілісності конструкції імплантат - кістка при механічних навантаженнях. Збільшення значення показника Н для покриття Т8 пов'язано з підвищенням вмісту тонкодисперсної кристалічної фази, що позначається на зміцненні структури матеріалу.

Тріщиностійкість K_{1C} дослідних покриттів знаходиться в межах від 2,63 до 3,0 МПа·м^{1/2} і є найвищою для матеріалу Т8, що пов'язано зі структурними характеристиками даного матеріалу, а саме з блокуванням мікротріщин кристалічною фазою.

Мікротвердість дослідних кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів є наближеною до даного показнику для високоміцних зносостійких ситалів, що дозволяє використовувати дослідні покриття в умовах значних навантажень та абразивного зношування. Забезпечення високих значень мікроміцності дослідних склокристалічних покриттів дозволить одержати міцний кальційфосфатний шар на контакті матеріалу з кісткою в умовах in vivo.

Необхідність наближення значень ТКЛР покриття до значень ТКЛР для сплавів титану (86-100)·10⁻⁷ град⁻¹ є важливим при одержанні бездефектних склокристалічних покриттів. Склокристалічні матеріали на основі кальційсилікофосфатних стекловідзначаються високими ТКЛР, зважаючи на значні показники значень для даної властивості для фосфатів кальцію. Тому, при виборі вихідного складу стекловідзначаються високими ТКЛР, зважаючи на значні показники значень для даної властивості для фосфатів кальцію. Тому, при виборі вихідного складу стекловідзначаються високими ТКЛР, зважаючи на значні показники значень для даної властивості для фосфатів кальцію. Тому, при виборі вихідного складу стекловідзначаються високими ТКЛР, зважаючи на значні показники значень для даної властивості для фосфатів кальцію. Тому, при виборі вихідного складу стекловідзначаються високими ТКЛР, зважаючи на значні показники значень для даної властивості для фосфатів кальцію.

Для дослідних покриттів Т3 та Т4 показники ТКЛР відповідно 106,5·10⁻⁷ та 95,22·10⁻⁷ град⁻¹ в температурному інтервалі 25-700 °С відповідають вимогам до ТКЛР покриттів для сплавів титану. Для склокристалічних покриттів Т7, Т8 спостерігається деяке збільшення ТКЛР від 115,84·10⁻⁷ до 118,96·10⁻⁷ град⁻¹ у порівнянні з Т3 та Т4, що пов'язано зі збільшенням кристалізаційної здатності ГАП після термообробки. Високі значення ТКЛР в температурному інтервалі 25-700 °С - (216-217)·10⁻⁷ град⁻¹ для склокристалічних покриттів Т1 та Т2, які знаходяться за межами, обумовлюються заміною 10 мас. % оксиду кальцію на оксиди стронцію та магнію, для склокристалічних покриттів Т5 та Т6, які знаходяться за межами, виведенням зі складу діоксиду цирконію та збільшенням вмісту лугів до 15 мас. % відповідно.

Поряд з забезпеченням механічних властивостей важливою умовою отримання якісного імплантату є наявність міцного шару зчеплення, який забезпечується наявністю адгезії склопокриття до титану. Одночасне поєднання механічних властивостей, та міцності зчеплення дозволить отримати якісне ресурсне біосумісне покриття для кісткового ендопротезування.

Міцність зчеплення на удар та на згин для дослідних склокристалічних покриттів по титановим сплавам оцінюють в балах за площею відколу покриття від підкладний за ГОСТ 24405-80. Міцність зчеплення на удар та на згин для дослідних покриттів склала від 1 до 3 балів для Т1, Т2, Т5-Т8 та для Т3 та Т4-4-5 балів і є необхідною умовою для одержання якісного покриття для захисту титанових сплавів.

Дослідні склокристалічні покриття Т4, Т5 та Т6 характеризуються температурою випалу до 880 °С, що дозволить попередити формування окалини та альфованого шару значної товщини та запобігти фазових перетворень у титані.

За результатами проведених досліджень було встановлено, що вимогам отримання біоактивного покриття з довготривалою дією відповідає склокристалічне покриття Т4. Дослідні склокристалічні покриття Т1, Т2, Т3, Т5, Т6, Т7 та Т8, які знаходяться за межами, не відповідають вимогам щодо отримання ресурсних склокристалічних покриттів для захисту сплавів титану.

За результатами клініко-біологічних досліджень біоактивне склокристалічне покриття Т4 характеризується нетоксичністю та остеокондуктивними властивостями і може бути використане як основа при одержанні імплантатів в кістковому ендопротезуванні.

Одержане біоактивне склокристалічне покриття для захисту сплавів титану довготривалої дії характеризується високими техніко-експлуатаційними та клініко-біологічними характеристиками. Одержане біоактивне склокристалічне покриття для захисту сплавів титану може бути рекомендоване для використання при одержанні ніжки протезу кульшового суглобу в кістковому ендопротезуванні. Реалізація винаходу у виробництві дозволить одержати якісні склокристалічні покриття для захисту сплавів титану при зниженні собівартості продукції.

Джерела інформації:

1. Pat. 5958504 США, МПК⁶ B05B 3/02. Hydroxyapatite coating and a method of their manufacture / Lee D.D., Conner W.T.; Etex Corp. - № 08/768432; заявл. 1:996; Опубл. 28.09.1999; НПК 427/2.24.
- 5 2. Study of the bioactivity enamel / Wang Yunfu, Li Huadong, Hu Guangua // Proc. 17th int. Congr. Glass: Beijing.-1995. - Vol. 7. – С. 187-204.
3. Pat. US 2009/0208428 A1, Int.Cl. A61K 8/21; U.S.Cl. 424/52. Bioactive glass / Robert Graham Hill, Molly Morag Stevens. - № 12/304,790; Filled Jun. 15, 2007; date of patent Aug. 20, 2009. P. 15.

10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Біоактивне склокристалічне покриття, яке містить оксиди Na₂O, K₂O, CaO, MgO, ZnO, P₂O₅, SiO₂ та CaF₂, яке **відрізняється** тим, що додатково містить оксиди бору, алюмінію, титану при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: SiO₂ - 45,0, B₂O₃ - 7,0, Na₂O - 5,0, K₂O - 5,0, Al₂O₃ - 5,0, P₂O₅ - 8,0, CaO - 16,0, CaF₂ - 4,0, TiO₂ - 5,0.
- 15 2. Покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що додатково містить один або більше компонентів з групи, що включає оксид магнію, оксид стронцію, оксид цинку, оксид цирконію.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601