



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58763 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C25D 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ БІОІНЕРТНОГО ПОКРИТТЯ НА ІМПЛАНТАТАХ ІЗ ТИТАНУ ТА ЙОГО СПЛАВІВ

1

2

(21) u201011436

(22) 27.09.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.

(72) СЕВИДОВА ОЛЕНА КОСТЯНТИНІВНА, СТЕ-
ПАНОВА ІРИНА ІГОРІВНА, СИМОНОВА АНАСТАСІЯ
АНДРІЇВНА, РОЙ ІРИНА ДМИТРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб формування біоінертного покриття на
імплантатах із титану та його сплавів шляхом ано-

дування мікродуговим способом в розчині дифос-
фату лужного металу при температурі 20-25°C,
який **відрізняється** тим, що анодування прово-
дять послідовно в гальвано- та потенціостатично-
му режимах за початкової густини струму 5-10
А/дм² та формувальної напруги 80-120 В, впро-
довж 1-10 хвилин з електроліту, що містить тільки
дифосфат лужного металу концентрацією 150-650
г/л.

Корисна модель відноситься до галузі медич-
ної техніки, а саме до технології формування пок-
риттів імплантів, виготовлених із титану та його
сплавів, що знаходиться в субмікро- та нанострук-
турному стані.

Відомий спосіб нанесення покриттів на ім-
плантати із нанокристалізованого титану та його
сплавів [1], який включає анодування імпульсним
струмом в умовах іскрового розряду в розчині, що
містить фосфорну кислоту, гідроксилапатит та
карбонат кальцію. Тривалість імпульсів сягає 50-
200 мкс, частота чергування імпульсів - 50-100 Гц,
початкова густина струму - 0,2-0,25 А/мм², кінцева
напруга - 100-300 В. Спосіб дозволяє отримати
покриття товщиною від 40 до 80 мкм, яке за своїм
складом аналогічне складу кісткової тканини з вмі-
стом кальцію, що надає йому високі остеоіндукти-
вні властивості, тобто сприяє підвищенню біоакти-
вності. Проте такі властивості небажані
(неприйнятні) для поверхні імплантів, які вико-
ристовуються в організмі людини тимчасово, про-
тягом короткого терміну, перш за все, це деталі
остеосинтезу - шурупи та гвинти. Поверхня на них
повинна бути відносно зносостійкою та максима-
льно біоінертною, оскільки в протилежному разі

при їх демонтажі може спостерігатися посттравма-
тичний ефект внаслідок зчеплення та виламуван-
ня кісткової тканини.

Відомий спосіб виготовлення захисного вугле-
цевого алмазоподібного покриття на металевому
імплантаті [2] з високими показниками біоінертнос-
ті та зносостійкості. Проте, реалізація цього спосо-
бу передбачає нагрівання імплантів у вакуумній
камері до 600-650 градусів за Цельсієм, що є не-
припустимим для титану і сплавів із нано- та суб-
мікроструктурною структурою, які при цій темпе-
ратурі рекристалізуються і знижують свої фізико-
механічні характеристики.

Відомий спосіб анодування титану та його
сплавів [3], зокрема медичного призначення, за-
безпечує формування на їх поверхні біоінертних
покриттів товщиною 300-700 Å із інтерференційно
зафарбованих плівок оксидів титану. Температурні
режими анодної обробки дозволяють зберегти
властивості нанокристалічної основи, але аморф-
на структура оксидів та мала товщина покриття не
забезпечують достатньої зносостійкості, що актуа-
льно для імплантів, які під час експлуатації за-
знають тертя один з одним або кістковою ткани-
ною.

(13) U

(11) 58763

(19) UA

Найбільш близьким за технічною суттю та досягнутим результатом є спосіб одержання оксидних покриттів на титані та його сплавах шляхом анодування мікродуговим способом [4] в розчині дифосфата лужного металу 35-650 г/л, що додатково містить катіон або оксоаніон співсадженого металу в кількості 15-90 г/л. Анодування в гальваностатичному режимі при густині струму 1,0-7,0 А/дм² та напрузі 100-140 В і температурою 20-25°C впродовж 30-60 хв. дозволяє отримати оксидне покриття товщиною 50...100 мкм, яке містить оксиди металів з високою адгезією до поверхні титану. Проте, щодо можливості використання на медичних імплантатах в якості біоінертного воно має недоліки, а саме: наявність оксидів металів з каталітичними властивостями, що є сторонніми до організму (Mn, Co), погіршують показники біосумісності виробу. Відносно велика товщина покриття і спосіб його формування зумовлює поруватість оксидного шару, що стимулює процеси остеосинтезу і остеоінтеграції, небажані в разі потреби мати біоінертну поверхню, яка не повинна зіпльоватися з кістковими тканинами. З іншого боку, розвинена поруватість сприяє активації корозійно-електрохімічних процесів в порах покриття, що також негативно впливає на біосумісність імплантату в цілому.

В основу корисної моделі поставлено задачу одержання зносостійкого біоінертного покриття на імплантатах із титану та його сплавів, зокрема із субмікро- та нанокристалічною структурою, з пок-

ращеними електрохімічно-корозійними показниками.

Поставлена задача вирішується тим, що формування біоінертного покриття здійснюють шляхом оксидування мікродуговим способом в розчині дифосфату лужного металу при температурі 20-25°C, згідно з корисною моделлю, анодування проводять послідовно в гальвано- та потенціостатичному режимах за початкової густини струму 5...10 А/дм² та напруги 70...120 В, впродовж 1-10 хв. з електроліту, що містить тільки дифосфат лужного металу концентрацією 150...650 г/л.

Суттєвою ознакою, яка співпадає з прототипом, є анодування мікродуговим способом в розчині електроліту, що містить дифосфат лужного металу концентрацією 150...650 г/л.

Суттєві ознаки, які відрізняються від прототипу:

а) відсутність в електроліті катіону або оксоаніону співсадженого металу;

б) проведення мікродугового оксидування послідовно в гальвано- та потенціостатичному режимах;

в) зменшення діапазону формувальної напруги до 80-120 В;

г) зменшення часу формування до 1-10 хв.

Одержані покриття оцінювали за хімічним складом на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3, електрохімічно-корозійну поведінку - по значенням анодної густини струму, яку визначали графічно за допомогою поляризаційних залежностей $j - E_a$ при $E_a=0,6$ В (табл.).

Таблиця

Порівняльний аналіз корисної моделі з прототипом

	Прототип	Корисна модель
Матеріал	сплави титану	сплави титану
Спосіб обробки	мікродуговий	мікродуговий
Режим процесу	гальваностатичний	двостадійний: гальвано- та потенціостатичний
Склад електроліту, г/л	дифосфат лужного металу 35...650 катіон або оксоаніон співсадженого металу 15...90	дифосфат лужного металу 150...650
Початкова густина струму, А/дм ²	1,0...7,0	5...10
Формувальна напруга, В (кінцева)	100...140	80...120
Час електролізу, хвилини	30...60	1...10
Товщина анодної плівки, мкм	50...100	2...10
Фазовий склад анодної плівки	TiO, TiO ₂ , Ti ₃ O ₅ та CoTi ₂ O ₅ , Co-TiO ₃	TiO, TiO ₂ , Ti ₃ O ₅
Густина анодного струму, мкА/см ²	2...8	0,1...0,8

Приклад 1

В розчині калію дифосфату 650 г/л оксидували імплантат із сплаву ВТ1-0 за початкової густини струму 10 А/дм² і напруги формування 90 В впродовж 5 хвилин. Одержане покриття товщиною 5 мкм має світло-сірий колір і містить у своєму складі оксиди TiO та TiO₂. Анодна густина струму при $E_a=0,6$ В сягає 0,8 мкА/см².

Приклад 2

В розчині калію дифосфату 350 г/л оксидували імплантат із сплаву ВТ5 за початкової густини струму 7 А/дм² і напруги формування 70 В впро-

довж 10 хвилин. Товщина покриття складала 2 мкм, анодна густина струму - 0,2 мкА/см².

Приклад 3

Імплантат із сплаву ОТ4-1 оксидували в розчині калію дифосфату 150 г/л, за початкової густини струму 5 А/дм² і напруги формування 120 В. час анодування 3 хвилини. Отримане світло-сіре ема лево подібне товщиною 10 мкм. Фазовий склад - суміш оксидів титану TiO, TiO₂ та Ti₃O₅, густина анодного струму - 0,4 мкА/см².

Джерела інформації:

1. Патент RU №2291918, МПК C25Д 11/26, A61F 2/02, 2007.

2. Патент UA №51269 А, МПК C25Д 11/02, A61F 2/24, 2/30, 2/32, 2/36, 2002.

3. Патент UA №71217 А, МПК C25Д 11/26, 2004.

4. Патент UA №89526 C2, МПК C25Д 11/02, 2010.