



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **153323** (13) **U**
(51) МПК
A61F 2/30 (2006.01)
A61L 27/04 (2006.01)
A61L 27/06 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2023 00667</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.02.2023</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 15.06.2023</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 14.06.2023, Бюл.№ 24</p>	<p>(72) Винахідник(и): Васильєв Володимир Васильович (UA), Стрельницький Володимир Євгенійович (UA), Макаров Василь Борисович (UA), Ковальов Андрій Миколайович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): Васильєв Володимир Васильович, просп. Індустріальний, буд. 55А, кв. 72, м. Харків, 61089 (UA), Стрельницький Володимир Євгенійович, вул. Єлізарова, буд. 4, кв. 281, м. Харків, 61098 (UA), Макаров Василь Борисович, вул. Набережна Січеславська, буд. 11, кв. 25, м. Дніпро, 49000 (UA), Ковальов Андрій Миколайович, вул. Заліська, буд. 5, кв. 194А, м. Харків, 61145 (UA)</p> <p>(74) Представник: Лісна Тетяна Леонідівна, реєстр. №286</p>
---	--

(54) ІМПЛАНТ СУГЛОБОВИЙ

(57) Реферат:

Імплант суглобовий містить металевий адгезійний шар - підшар, нанесений безпосередньо на металеву поверхню підкладки імпланта, і нанесене на підшар алмазоподібне покриття, в якому твердість і модуль пружності кожного шару зростає в напрямку від підшару. Підшар містить щонайменше один шар нанокристалічного нітриду на основі титану або титанових сплавів.

UA 153323 U

Корисна модель належить до імплантів суглобових з покриттям для захисту поверхонь виробів від зносу тертям в агресивних і біологічних середовищах і може бути використана для захисту поверхонь, що труться у суглобових імплантах, виготовлених з титану і титанових сплавів, які працюють в умовах підвищених локальних навантажень.

5 Відомо, що жива кістка піддається певним циклічним напруженням, що змушує її реконструюватися і залишатися здоровою. Якщо розподіл навантаження на кістку з боку імпланта є занадто високим або занадто низьким, то ця кістка зазнає змін, які призводять до її резорбції або абсорбції, що може призвести до розломів навколо імпланта. Матеріали, такі як сплави SS і Co-Cr, що використовуються в даний час для виготовлення суглобових імплантів, 10 мають високу механічну міцність, хімічну і біологічну сумісність, яка зводить до мінімуму електрохімічну корозію імплантів. В агресивному середовищі, наприклад в організмі людини, метали мають тенденцію виділяти іони в навколишнє середовище, які можуть сприяти розхитуванню протезів імплантів, що закріплюються всередині кістки, яка їх утримує [1, 2], а також викликати токсичні та алергічні реакції, не дивлячись на те, що в сплавах SS корозія 15 зведена до мінімуму [3]. Крім того, ці сплави мають високий модуль пружності ~200 ГПа і більше, що майже в 20-40 разів перевищує модуль пружності кортикальної кістки. Така різниця модулів пружності медичних сплавів і кістки призводить до ослаблення кісткової тканини навколо імпланта, що може призвести до розхитування імпланта і розлому кістки навколо нього.

В даний час в ортопедичній хірургії все частіше використовується титановий сплав Т318 (Ti-6Al-4V). Цей сплав міцніше чистого титану і має настільки ж хорошу біосумісність [4]. Основною перевагою сплаву Т318 є те, що його модуль пружності в два рази менше, ніж у сплавів SS або Co-Cr і становить величину ~100 ГПа, що робить його більш привабливим для виготовлення суглобових імплантів.

Відомі імпланти з твердої медичної сталі CoCrMo [5] з покриттям, що містить чотири різних шари: перший шар, що складається з Ta(CoCrMo)_{0,5-2,0}, нанесений на імплант з CoCrMo, другий шар з α - танталу, нанесений на перший шар, третій шар з карбїду танталу, нанесений на другий шар, і четвертий шар з алмазоподібного покриття (АПП), нанесеного на третій шар. При цьому товщина першого шару змінюється від 1 до 5 нм, другого - від 20 до 1000 нм, третього - від 0,5 до 10 нм, і четвертого - від 0,5 до 10 мкм.

30 Металеві шари наносяться методом магнетронного розпилення, а АПП методом CVD з використанням вуглеводнів різного складу.

Поєднання різної товщини металевих шарів щодо товщини шару АПП, забезпечує досить високий рівень його адгезії до твердого імпланта з CoCrMo.

Однак це покриття має ряд істотних недоліків. Основні з них такі:

35 1. Адгезія АПП до твердого імпланта з CoCrMo, яка досягається за допомогою м'якого другого шару з α-танталу з товщиною від 20 до 1000 нм, призводить до збільшення шорсткості поверхні, на якій осаджується АПП. Зі збільшенням товщини АПП більше 1 мкм висота шорсткості на неї зростає до 0,2 мкм [6]. Це призводить до різкого збільшення контактного навантаження на ці шорсткості з боку прилеглої до неї рухомої поверхні сусідньої деталі суглобового імпланта. В результаті різко зростає питомий тиск на ці шорсткості, через які АПП 40 локально вдавлюється у м'який прошарок танталу. В результаті на поверхні АПП навколо цих шорсткостей утворюються тріщини, що є основною причиною виникнення міжщільниної корозії, що викликає відшарування АПП.

45 2. Використання дорогих матеріалів і сплавів у даному імпланті, а також складність технологічного процесу їх нанесення на імплант збільшує вартість суглобових імплантів з нанесеними на них АПП.

3. Метод, за допомогою якого наноситься АПП, не забезпечує його твердість вище 22 ГПа.

4. Імплант суглобовий, виготовлений зі сплаву CoCrMo, не може утримуватися всередині кісткової тканини без використання кісткового цементу через сильну відмінність (більш ніж на 50 порядок величини) їх модулів пружності.

Найближчим аналогом корисної моделі є імплант суглобовий, що має двошарове покриття, яке, відноситься до хірургічного імпланта [7]. Хірургічний імплант містить підшар танталу, який примикає безпосередньо до металевій основі імпланта і який містить аморфний тантал і α-тантал і принаймні один шар АПП, нанесений на підшар танталу, в якому аморфний тантал має фазовий градієнт, що збільшується від металевого імпланта до вищезгаданого шару АПП. Шар АПП має деяку величину твердості і деяку величину модуля пружності, які мають відповідні градієнти, що збільшуються від підшару танталу до поверхні покриття [7]. Нанесення металевого підшару з танталу, фазовий склад якого збільшується, починаючи з аморфного танталу до α-танталу, здійснюють методом магнетронного розпилення в атмосфері аргону, а 60 АПП методом CVD в атмосфері вуглеводнів, які при розкладанні в ВЧ-розряді при негативному

зміщенні на імпланті осаджуються у вигляді C-N покриттів, твердість яких не перевищує 22 ГПа.

Основний недолік найближчого аналога - це утворення тріщини в АПП, нанесеного на м'який підшар, на поверхні якого зростає шорсткість, що пов'язано зі збільшенням стискаючих напружень з боку АПП на цей підшар. При збільшенні навантаження на поверхню АПП з боку прилеглої до неї рухомої поверхні сусідньої деталі суглобового імпланта на місцях шорсткості поверхні АПП зростають локальні питомі навантаження, що призводить до утворення тріщини навколо них.

В основу корисної моделі поставлена задача створити імплант суглобовий, в якому рівень шорсткості зовнішньої поверхні АПП при нанесенні на м'який імплант не перевищував би вихідний рівень шорсткості самого імпланта та не залежав би від товщини нанесеного АПП, зменшив би питому щільність локальних деформацій на поверхні АПП, яка може утворювати тріщини навколо цих місць при збільшенні на них поверхневих навантажень.

Поставлена задача вирішується тим, що імплант суглобовий, що містить металевий адгезійний шар - підшар, нанесений безпосередньо на металеву поверхню імплантат, і нанесене на підшар алмазоподібне покриття, в якому твердість і модуль пружності кожного шару зростає в напрямку від підшару, згідно з корисною моделлю, підшар містить щонайменше один шар нанокристалічного нітриду на основі титану або титанових сплавів.

У імпланті суглобовому товщина підшару з нанокристалічного нітриду на основі титану або титанових сплавів становить величину не менше 1 мкм.

У імпланті суглобовому підшар, що містить нанокристалічний нітрид на основі титану або титанових сплавів додатково містить металеві шари на основі титану або титанових сплавів, які чергуються з шарами з нанокристалічного нітриду, при цьому товщина металевих шарів має бути не менше 10 нм, але не більше 500 нм, а шарів з нанокристалічного нітриду - не менше 50 нм, але не більше 1500 нм.

Завдяки відмінним ознакам імпланта суглобовому, згідно з корисною моделлю, збільшується адгезія покриття до поверхні імпланта, а також його твердість, яка дорівнює величині не менше ніж (40-45) ГПа, при цьому шорсткість АПП щодо початкової шорсткості поверхні імпланта не змінюється. В результаті збільшується стійкість АПП до утворення тріщини навколо місць, які піддаються високим локальним навантаженням, що можуть реалізовуватися при контакті з поверхнею тертя іншої деталі імпланта суглобового. Все це суттєво збільшує зносостійкість нанесених АПП в умовах високих локальних навантажень в біологічно активних середовищах.

Твердий підшар з нанокристалічного нітриду на основі титану або титанових сплавів, що нанесено на м'яку поверхню титанового імпланта, забезпечує високу твердість поверхневого шару на м'якому матеріалі імпланта. Крім того, забезпечення низького рівня внутрішніх стискаючих напружень усередині даного підшару збільшує рівень його адгезії до поверхні імпланта [8] без суттєвої деформації її поверхневого шару. Виконання такого одношарового підшару товщиною не менше 1 мкм забезпечує досить високу жорсткість основи на м'якій поверхні імпланта, що необхідно для нанесення твердого АПП.

Виконання підшару у вигляді багатошарового покриття з послідовним нанесенням чисто металевих шарів з титану або його сплавів, товщина яких має бути не менше 10 нм і не більше 500 нм, і шарів з нітриду цих металів з товщиною не менше 50 нм але не більше 1500 нм забезпечує ще більше зниження внутрішніх стискаючих напружень усередині багатошарового покриття за рахунок чергування м'яких і твердих шарів, які мають досить високу еластичність в межах зазначених товщин. У результаті товщина таких багатошарових покриттів може бути значно збільшена без суттєвого зменшення її твердості. Це додатково зменшить їх деформацію на м'якому імпланті під дією зовнішніх локальних навантажень, спрямованих уздовж нормалі до поверхні імпланта, що дозволить наносити на цей підшар твердіші, але більш крихкі покриття, зокрема такі як АПП, достатньої товщини для збільшення тривалості їх служби без утворення в них тріщин під дією локальних навантажень високої інтенсивності.

Проведені експерименти показали, що такі імпланти суглобові з покриттям нітридів мають структуру (220), яка забезпечує високу твердість покриття на рівні (30-35) ГПа, низький об'ємний модуль пружності на рівні 300 ГПа, низький рівень внутрішніх напружень стиску (3...5) ГПа та високий рівень їх адгезії до поверхні імпланта [8, 9, 10, 11]. При цьому збільшення напруженості транспортуючого магнітного поля на поверхні імпланта вздовж нормалі до неї збільшує ефективність формування наноструктури нітридів з текстурою (220) при меншій амплітуді імпульсних потенціалів негативного зміщення на імпланті і одночасно забезпечує збільшення швидкості осадження покриття за рахунок більш ефективного використання плазмових потоків, що виходять з джерела плазми [11].

Імплант суглобовий містить металевий адгезійний шар - підшар, нанесений безпосередньо на металеву поверхню імпланта - підкладку і, нанесене на підшар, алмазоподібне покриття, в

якому твердість і модуль пружності кожного шару зростає в напрямку від підшару, який виконано з нанокристалічного нітриду на основі титану однокомпонентним або багатоконпонентним, або з одного шару нанокристалічного нітриду на основі титану, причому товщина підшару з нанокристалічного нітриду на основі титану становить величину не менше 1 мкм. Підшар, який містить нанокристалічний нітрид на основі титану або титанових сплавів, може бути виконано багат шаровим, що містить металеві шари на основі титану або титанових сплавів, які чергуються з шарами з нанокристалічного нітриду, при цьому товщина металевих шарів має бути не менше 10 нм, але не більше 500 нм, а шарів з нанокристалічного нітриду не менше 50 нм, але не більше 1500 нм, при цьому сумарна товщина цього підшару може значно перевищувати мінімальну товщину для одношарового нанокристалічного нітриду.

Спосіб нанесення покриття на суглобові імпланти включає нанесення на поверхню імпланта металевого підшару з одного або декілька шарів металевого покриття різного фазового складу, на який наносять один або декілька шарів алмазоподібного покриття, твердість яких збільшують від поверхні металевого підшару до зовнішньої поверхні останнього шару алмазоподібного покриття. Металеві шари і шари з алмазоподібного покриття наносять вакуумно-дуговим методом з фільтрованих потоків вакуумно-дугової катодної плазми, що генеруються, відповідно, джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом і джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом.

Джерела інформації:

1. Granchi D., Cenni E., Tigani D., Trisolino G., Baldini N., Giunti A. Sensitivity to implant materials in patients with total knee arthroplasties. *Biomaterials*; 29:1494-500, 2008.

2. Granchi D., Cenni E., Trisolino G., Giunti A., Baldini N. Sensitivity to implant materials in patients undergoing total hip replacement. *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials*; 77:257-64, 2006.

3. *Joint Replacement Technology*. Woodhead Publ Mater: 1-675, 2008.

4. Veiga C., Devim JP, Loureiro AJR. Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review. *Rev Adv Mater Sci*; 32: 133-48, 2012.

5. United State Patent, Yonert et.al. Coating for a CoCrMo Substrate. Patent No. US 9,175,386, 132. Date of Patent: Nov. 3. 2015.

6. Asko Anttila, Reijo Lappalainen, Vale-Matti Tiainen, and Marko Hakovirta. Superior Attachment of High-Quality Hydrogen-Free Amorphous Diamond Films to Solid Materials. *Advanced Materials*, 1997, 9, No. 15, p.p. 1161-1164.

7. United State Patent, Thorwarth et.al. Coating for a titanium alloy substrate. Patent No. US 9,308,090 B2. Date of Patent: Apr. 12. 2016.

8. Akkaya S.S. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma / S.S. Akkaya, V.V. Vasyliiev, E.N. Reshetnyak, K. Kazmanli, N. Solak, V.E. Strel'nitskij, M. Ürgen // *Surface & Coatings Technology*. - 2013. - V.236. - P. 332-340.

9. Belous V. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma / V. Belous, V. Vasyliiev, A. Luchaninov, V. Marinin, E. Reshetnyak, V. Strel'nitskij, S. Goltvyanytsya, V. Goltvyanytsya // *Surface & Coatings Technology*. - 2013. - V. 223, P. 68-74.

10. Васильев В.В. Механические свойства и эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al) N, модифицированных иттрием / В.В. Васильев, В.И. Коваленко, А.А. Лучанинов, В.Г. Маринин, Е.Н. Решетняк, Г.Н. Толмачева, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники, серия: "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"*. - 2011. - Т. 74, № 4. - С. 160-164.

11. Васильев В.В. Влияние импульсного потенциала смещения на структуру и твердость Ti-N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, Г.Н. Толмачева, В.Е. Стрельницкий // *Сборник трудов 4 Международной научной конференции "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур"* (ФММН 2010, Харьков, Украина). - 2010. - Т. 1. - С. 85-89.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Імплант суглобовий, що містить металевий адгезійний шар - підшар, нанесений безпосередньо на металеву поверхню підкладки імпланта, і нанесене на підшар алмазоподібне покриття, в якому твердість і модуль пружності кожного шару зростає в напрямку від підшару, який **відрізняється** тим, що підшар містить щонайменше один шар нанокристалічного нітриду на основі титану або титанових сплавів.

2. Імплант суглобовий за п. 1, який **відрізняється** тим, що товщина підшару з нанокристалічного нітриду на основі титану або титанових сплавів становить величину не менше 1 мкм.
3. Імплант суглобовий за п. 1, який **відрізняється** тим, що підшар, що містить нанокристалічний нітрид на основі титану або титанових сплавів, додатково містить металеві шари на основі титану або титанових сплавів, які чергуються з шарами з нанокристалічного нітриду, при цьому товщина металевих шарів має бути не менше 10 нм, але не більше 500 нм, а шарів з нанокристалічного нітриду - не менше 50 нм, але не більше 1500 нм.