



(51) МПК  
*A61L 27/02* (2006.01)  
*A61L 27/10* (2006.01)  
*A61L 27/12* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110155/15, 07.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 07.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.03.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: RU 2429885 C1 27.09.2011 (см. прод.)

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ФГБУН  
 Институт металлургии и материаловедения им.  
 А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ  
 РАН)

(72) Автор(ы):

Смирнов Валерий Вячеславович (RU),  
 Гольдберг Маргарита Александровна (RU),  
 Баринов Сергей Миронович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение науки Институт металлургии и  
 материаловедения им. А.А. Байкова  
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)  
 (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШИХТЫ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
 КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОКСИАПАТИТА И/ИЛИ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА  
 ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ ПРИ РЕКОНСТРУКТИВНО-ПЛАСТИЧЕСКИХ  
 ОПЕРАЦИЯХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения шихты для композиционного материала на основе карбоната кальция - гидроксиапатита и/или карбонатгидроксиапатита для восстановления костной ткани при реконструктивно-пластических операциях. Заявленный способ включает получение шихты для спекания керамических материалов из синтезированного путем осаждения солей в водных растворах порошка при соотношении компонентов: 60-95 масс.% карбоната кальция и 5-40 гидроксиапатита и/или

карбонатгидроксиапатита. Также заявленный способ включает дополнительный помол полученного порошка и введение в порошок до или после помола карбоната натрия в количестве 0,25-5,0 масс.%, взятого по отношению к карбонату кальция и гидроксиапатиту и/или карбонатгидроксиапатиту. Изобретение направлено на получение композиционного керамического материала с более высокой прочностью при сжатии - 305-590 МПа, и меньшей пористостью - менее 0,5%. 1 табл., 4 пр.

(56) (продолжение):

RU 2443434 C1 27.02.2012

RU 2 523 453 C1

RU 2 523 453 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 523 453**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.

*A61L 27/02* (2006.01)

*A61L 27/10* (2006.01)

*A61L 27/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013110155/15, 07.03.2013

(24) Effective date for property rights:  
07.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 07.03.2013

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

119991, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, FGBUN Institut  
metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova  
Rossojskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Smirnov Valerij Vjacheslavovich (RU),  
Goldberg Margarita Aleksandrovna (RU),  
Barinov Sergej Mironovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i  
materialovedenija im. A.A. Bajkova Rossijskoj  
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINING CHARGE FOR COMPOSITE MATERIAL BASED ON CALCIUM CARBONATE AND HYDROXYAPATITE AND/OR CARBONATE HYDROXYAPATITE FOR RECOVERY OF BONE TISSUE IN RECONSTRUCTIVE-PLASTIC OPERATIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes obtaining a charge for sintering ceramic materials from a powder, synthesised by precipitation of salts in water solutions, with a component ratio: 60-95 wt % of calcium carbonate and 5-40 hydroxyapatite and/or carbonate hydroxyapatite. The claimed method also includes additional milling of the obtained powder and introduction into

the powder before and after milling of sodium carbonate in an amount of 0.25-5.0 wt %, taken with respect to calcium carbonate and hydroxyapatite and/or carbonate hydroxyapatite.

EFFECT: obtaining a composite ceramic material with higher compression strength and lower porosity.

1 tbl, 4 ex

R U  
2 5 2 3 4 5 3  
C 1

R U  
2 5 2 3 4 5 3  
C 1

Композиционные материалы на основе карбоната кальция (КК) и гидроксиапатита (ГА) являются одними из наиболее перспективных материалов для применения в медицине для новых технологий регенерации костных тканей. Благодаря высокой биорезорбции КК применение имплантатов на основе данной системы будет способствовать быстрому восстановлению костной ткани. Получение керамических материалов, содержащих КК, является сложной технологической задачей, связанной с низкой термической устойчивостью КК, который при температурах выше 600-700°C начинает разлагаться с образованием оксида кальция и углекислого газа. Избежать разложения можно снижением температуры спекания при использовании специальных методов спекания, например газостатического или горячего прессования. Однако данными методами можно получать изделия только несложной формы, кроме того, они малопроизводительные и дорогостоящие. Получить спеченные материалы возможно также за счет отработки технологии спекания и применения добавок, повышающих термическую стойкость или способствующих снижению температуры спекания материалов.

Наиболее близким по техническому решению и достигаемому эффекту являются керамические композиционные материалы на основе карбоната кальция и гидроксиапатита (и/или карбонатгидроксиапатита), содержащие различное количество гидроксиапатита (ГА) и/или карбонатгидроксиапатита (КГА) от 20 до 80 масс.% [Баринов С.М., Смирнов В.В., Гольдберг М.А. и др. Композиционный материалы на основе гидроксиапатита и карбоната кальция для заполнения костных дефектов при реконструктивно-пластических операциях. Патент РФ №2429885]. Использование гидроксиапатита способствовало увеличению прочности и повышению термической стабильности. Недостатком данных материалов является низкая прочность при сжатии, особенно при преобладании КК, например, при 60 масс.% - 210 МПа, при 80 масс.% - 120 МПа. Низкая прочность таких материалов ограничивает их применение в качестве имплантатов, способных выдерживать физиологические нагрузки в организме.

Технический результат предлагаемого изобретения - для получения композиционного керамического материала с более высокой прочностью при сжатии (305-590 МПа) и меньшей пористостью (менее 0,5%) использовали шихту на основе системы карбонат кальция - гидроксиапатит и/или карбонатгидроксиапатит, содержащую ГА/или КГА в количестве 5-40 масс.% и добавку карбоната натрия в количестве 0,25-5,0 масс.%, взятого по отношению к карбонату кальция и гидроксиапатиту и/или карбонатгидроксиапатиту, при этом шихту получают в результате дополнительного помола порошка после синтеза.

Технический результат достигается тем, что шихту для композиционного материала на основе карбоната кальция и гидроксиапатита и/или карбонатгидроксиапатита для восстановления костной ткани при реконструктивно-пластических операциях получают из синтезированного путем осаждения солей в водных растворах порошка при следующем соотношении компонентов, масс.%:

Карбонат кальция 60-95,

Гидроксиапатит и/или карбонатгидроксиапатит 5-40

и дополнительно полученный порошок подвергают помолу, карбонат натрия вводят в порошок до или после помола в количестве 0,25-5,0 масс.%, взятого по отношению к карбонату кальция и гидроксиапатиту и/или карбонатгидроксиапатиту.

Полученная керамика характеризуется более высокой прочностью по сравнению с прототипом - 305-590 МПа при сжатии. Введение добавки менее 0,25 масс.% по отношению к КК и КГА и/или ГА не позволяет получать прочный материал. При

содержании добавки более 5 масс.% может происходить деформация образцов композиционной керамики после спекания и падение их прочности. Получение композитов с содержанием КК более 95 масс.% и менее 60 масс.% материал имеет низкую прочность. В случае отсутствия операции дополнительного помола образцы после спекания имели низкую прочность менее 250 МПа. После обжига материалы, не прошедшие помол, имеют низкую прочность и более высокую пористость. Это связано с приданием порошковым материалам, подвергшимся помолу, более высокой активности к спеканию, что способствует получению после спекания керамических материалов с более высокой прочностью и более низкой пористостью. Повышение активности к спеканию порошковых материалов является следствием увеличения дефектности кристаллической решетки кристаллов КК, выражающиеся в изменение параметров кристаллической ячейки, оцененных по результатам исследований рентгенофазового анализа. Так, после помола КК с кристаллической решеткой кальцита параметр ячейки  $a$  уменьшается при увеличении параметра  $c$ , что свидетельствует об увеличении дефектности элементарной ячейки. При этом размер частиц порошка, оцененный методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) практически не изменялся (таблица).

Пример 1. Композиционную керамику получали осаждением солей в водных растворах (компоненты взяты из расчета получения композита с соотношением КК и ГА - 80/20 масс.%). После сушки продуктов реакции получали мелкодисперсный порошок, который подвергали дополнительному помолу. Удельная поверхность порошка составила 10-15 м<sup>2</sup>/г. Затем в 9,8 г полученного порошка вводили добавку в количестве 0,2 г (2 масс.% по отношению к порошку КК и ГА). После введения добавки прессовали образцы и обжигали при 680°C. В результате получали прочный композиционный материал с прочностью при сжатии до 590 МПа и пористостью менее 0,5%.

Пример 2. Композиционную керамику получали осаждением солей в водных растворах (компоненты взяты из расчета получения композита с соотношением КК и КГА - 60/40 масс.%). В полученные композиционные порошки массой 7,5 г, содержащие 60 г КК и 40 г КГА, вводили добавку 0,25 г карбоната натрия (0,25 масс.%). Полученную шихту подвергали дополнительному помолу. Порошки имели удельную поверхность 11-15 м<sup>2</sup>/г. Затем прессовали образцы и обжигали при 670°C. В результате получена композиционная керамика с прочностью при сжатии 305 МПа и пористостью менее 0,5%.

Пример 3. Композиционные порошки получали осаждением солей в водных растворах из расчета получения композита с соотношением КК и ГА - 80/20 масс.%. После сушки порошки подвергали дополнительному помолу. Порошки имели удельную поверхность 11-14 м<sup>2</sup>/г. Затем в 9,5 г полученного порошка вводили добавку в количестве 0,5 г (5 масс.% по отношению к порошку КК и ГА). Полученный порошок прессовали и спекали при 660°C. В результате, получали плотный композиционный керамический материал с прочностью при сжатии 544 МПа и пористостью менее 0,5%.

Аналогично примеру №1 были получены образцы без применения помола шихты. После спекания полученная керамика характеризуется более низкой прочностью - 100 МПа при сжатии и большей пористостью 4,0% (таблица, пример 5).

Были изготовлены образцы композиционной керамики, имеющие составы в пределах заявленных, и определены их свойства в сравнении с прототипом. Полученные результаты сведены в таблицу.

Таблица 1										
Состав и свойства керамических материалов										
Образец	Способ подготовки шихты (последовательность технологических операций)	Состав шихты			Помол	Удельная поверхность порошка, м <sup>2</sup> /г	Температура обжига °С	Пористость, %	Прочность, при сжатии, МПа	Примечание
		Соотношение компонентов после синтеза в порошке, масс. %		Количество добавки по отношению к порошку, масс. %						
		ГА и/или КГА	КК							
1	Осаждение солей из водных растворов помолом и последующим введением добавки	20	80	2	+	10-14	680	менее 0,5	590	
2	Осаждение солей из водных растворов помолом и последующим введением добавки	40	60	0,25	+	11-15	670	менее 0,5	305	
3	Осаждение солей из водных растворов, помол и последующее введение добавки	20	80	5	+	11-14	660	менее 0,5	544	
4	Осаждение солей из водных растворов, помол и последующее введение добавки	5	95	5	+	10-13	640	менее 0,5	450	
5	Осаждение солей из водных растворов, введение добавки (без помола)	20	80	2	-	10-14	680	4,0	100	
6 (прототип)	Твердофазовый синтез и введение добавки (без помола)	20	80	10% добавки сверх 100%	-	-	660	менее 4	120	
7 (прототип)	Механическое смешение и введение добавки (без помола)	40	60	4% добавки сверх 100%-	-	-	670	менее 3	210	
8	Осаждение солей из водных растворов, введение добавки и последующий помол	60	40	0	+	10-15	640	15	8	
9	Осаждение солей из водных растворов, введение добавки (без помола)	0	100	10	+	10-15	680	20	35	Растрескивание образца

### Формула изобретения

Способ получения шихты для композиционного материала на основе карбоната кальция - гидроксипатита и/или карбонатгидроксипатита для восстановления костной ткани при реконструктивно-пластических операциях, включающий получение шихты для спекания керамических материалов из синтезированного путем осаждения солей в водных растворах порошка при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Карбонат кальция	60-95
Гидроксипатит и/или карбонатгидроксипатит	5-40

дополнительный помол полученного порошка и введение в порошок до или после помола карбоната натрия в количестве 0,25-5,0 масс. %, взятого по отношению к карбонату кальция и гидроксипатиту и/или карбонатгидроксипатиту.