



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014150460/15, 15.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.12.2014

(45) Опубликовано: 10.06.2016 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Hae-Won Kim, Young-Min Kong, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim Pressureless Sintering and Mechanical and Biological Properties of Fluor-hydroxyapatite Composites with Zirconia J. Am. Ceram. Soc, 86 [12] 2019-26 (2003). Z. EVIS, C. ERGUN H. DOREMUS Hydroxylapatite-zirconia composites: Thermal stability of phases and sinterability as related to the (см. прод.)

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр., 49, ИМЕТ РАН

(72) Автор(ы):

Смирнов Валерий Вячеславович (RU),
Крылов Андрей Игоревич (RU),
Смирнов Сергей Валерьевич (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) КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА И ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к медицине, в частности биокерамическим материалам, предназначенным для изготовления костных имплантатов и/или замещения дефектов при различных костных патологиях. Техническим результатом изобретения является увеличение прочности материалов в системе 40-60 масс. % фторгидроксиапатит - 40-60 масс. % диоксид циркония, содержащих от 2 до 5 масс. % спекающей добавки. В результате использования добавки спекание проходило при низких

температурах 1300-1330°C, что позволило сохранить исходный фазовый состав и получить композиционный материал с высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 300 МПа и трещиностойкостью не менее 4 МПа*м^{1/2}. Высокая прочность композиционных материалов позволяет использовать их для получения имплантатов, способных нести физиологические нагрузки в организме. 1 пр., 1 табл.

(56) (продолжение):

CaO-ZrO₂ phase diagram J. Materials science 40 (2005) 1127-1134. EP 0328041 A2, 16.08.1989. RU 2132202 C1, 27.06.1999.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 585 954** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

A61L 27/04 (2006.01)

A61L 27/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014150460/15, 15.12.2014**

(24) Effective date for property rights:
15.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **15.12.2014**

(45) Date of publication: **10.06.2016** Bull. № 16

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr., 49, IMET RAN

(72) Inventor(s):

**Smirnov Valerij Vyacheslavovich (RU),
Krylov Andrej Igorevich (RU),
Smirnov Sergej Valerevich (RU),
Barinov Sergej Mironovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **COMPOSITE MATERIAL BASED ON FLUOROHYDROXYAPATITE AND PARTIALLY STABILISED ZIRCONIUM DIOXIDE FOR BONE DEFECT REPLACEMENT**

(57) Abstract:

FIELD: medicine.

SUBSTANCE: invention relates to by bioceramic materials intended for production of bone implants and/or defect replacement in various bone pathologies. Technical result is increased strength of materials in a system of 40-60 wt% fluorohydroxyapatite - 40-60 wt% of zirconium dioxide, containing 2 to 5 wt% of sintering additive. As a result of using said additive, sintering was carried out at low temperatures 1300-1330°C,

which enabled to preserve initial phase composition and production of composite material with high mechanical properties: flexural strength not less than 300 MPa and fracture strength not less than 4 MPa*m^{1/2}.

EFFECT: high strength of composite materials makes them applicable for making implants, capable of withstanding physiological load in body.

1 cl, 1 ex, 1 tbl

R U 2 5 8 5 9 5 4 C 1

R U 2 5 8 5 9 5 4 C 1

Изобретение относится к медицине и касается композиционных керамических материалов для замещения костных дефектов.

Наиболее близок к естественной костной ткани по своему химическому составу гидроксиапатит (ГА). Однако керамические материалы на его основе характеризуются 5 низкой прочностью и трещиностойкостью, что ограничивает их применение в качестве конструктивных костных имплантатов. Решить эту проблему возможно за счет создания композитов на основе гидроксиапатита, содержащих высокопрочную биоинертную вторую фазу - ZrO_2 . Получить подобные композиты технологически 10 сложно вследствие взаимодействия между ГА и ZrO_2 , что препятствует получению прочных и плотных композитов [Z. EVIS, C. ERGUN H. DOREMUS Hydroxylapatite-zirconia composites: Thermal stability of phases and sinterability as related to the CaO- ZrO_2 phase diagram J. Materials science 40 (2005) 1127-1134]. Использование вместо ГА фторгидроксияпатита (ФГА) способствует повышению термической стойкости 15 композитов. Это позволяет сохранять исходный фазовый состав материалов на основе системы ФГА- ZrO_2 и достичь более высоких механических свойств.

Наиболее близким по техническому решению и достигаемому эффекту является композиционный материал следующего состава 60 об. % ФГА - 40 об. % ZrO_2 [Hae-Won Kim, Young-Min Kong, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim Pressureless Sintering and Mechanical 20 and Biological Properties of Fluor-hydroxyapatite Composites with Zirconia J. Am. Ceram. Soc, 86 [12] 2019-26 (2003)], что составляет 43 масс. % ФГА и 57 масс. % ZrO_2 . При этом ZrO_2 (частично стабилизированный) в качестве стабилизирующей фазы содержит оксид иттрия в количестве 3 мол. %, а в ФГА анионы OH^- на 80% замещены на анионы F^- . Недостатком данного материала является низкая прочность 220 МПа при изгибе и 25 трещиностойкость $2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а также высокое содержание фтора, что может приводить к флюорозу (при замещении анионов OH^- на ионы F^- более чем на 10% [Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. - 2-е изд. - М.: Наука, 2014].

Задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в создании композиционного материала на основе фторгидроксияпатита - диоксида циркония, спекающегося до плотного состояния (открытая пористость менее 2%).

Техническим результатом изобретения является повышение механических свойств: 35 прочность при изгибе не менее 300 МПа и трещиностойкость не менее $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Технический результат достигается тем, что композиционный материал на основе фторгидроксияпатита и частично стабилизированного диоксида циркония для замещения костных дефектов содержит добавку, способствующую спеканию при следующих соотношениях компонентов в материале, масс. %:

40 фторгидроксияпатит (замещение анионов OH^- на ионы F^- в количестве 10%) - 40-60, частично стабилизированный диоксид циркония (содержание оксида иттрия 3 мол. %) - 40-60 и добавка силикат натрия в количестве 2-5 масс. %, взятом сверх 100% по отношению к фторгидроксияпатиту и диоксиду циркония, при этом получаемый материал после спекания характеризуется прочностью при изгибе не менее 300 МПа, 45 трещиностойкостью не менее $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и открытой пористостью менее 2%.

Керамический материал указанного состава неизвестен. При спекании добавка (силикат натрия, температура плавления около 1070-1120°C) образует низкотемпературный расплав, что способствует спеканию композиционного материала

по жидкофазному механизму. В результате спекание до плотного состояния (открытая пористость менее 2%) становится возможным при низких температурах 1300-1330°C, что позволяет сохранить исходный фазовый состав композиционного материала - ZrO_2 - ФГА и получить высокие механические свойства (прочность при изгибе, трещиностойкость). При более высоких температурах между компонентами происходит реакция, в результате которой образуются цирконаты кальция, обладающие более низкой механической прочностью и биологическими свойствами. При снижении температуры спекания ниже 1300°C материал получается пористым с низкой прочностью. При увеличении в композите диоксида циркония более 60 масс. % и при содержании его до 40 масс. % материал получается с прочностью меньше 300 МПа. При использовании добавки менее 2 масс. % материал имеет высокую открытую пористость, что приводит к снижению прочности материала, а при более 5 масс. % в материале образуется большое количество жидкой фазы, что приводит к деформации образцов при спекании.

Пример 1. Композиционную керамику получали механическим смешением компонентов. Для этого смешивали 40 г порошка ФГА (замещение анионов OH^- на ионы F^- в количестве 10%) и 60 г порошка частично стабилизированного диоксида циркония (содержание оксида иттрия 3 мол. %) с последующим введением добавки силиката натрия в количестве 5 г (5 масс. % сверх 100% по отношению к смеси порошков ФГА- ZrO_2). После прессования порошков полученные образцы спекали при температуре 1300°C. В результате получали композиционный материал состава 40% ФГА и 60% ZrO_2 , содержащий добавку силиката натрия 5 масс. % сверх 100% по отношению к ФГА- ZrO_2 с открытой пористостью менее 2%, прочностью при изгибе 370 МПа и трещиностойкостью $5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Были изготовлены образцы композиционной керамики, имеющие составы в пределах заявленных, и определены их свойства в сравнении с прототипом. Полученные результаты сведены в таблицу.

Образец, №	Соотношение компонентов масс. %		Добавка (сверх 100% по отношению к ФГА- ZrO_2), масс. %	Температура спекания, °C	Открытая пористость, %	Прочность при изгибе, МПа	Трещиностойкость, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Примечание
	ZrO_2	ФГА						
1	60	40	5	1300	Менее 2	370	5,7	
2	40	60	2	1330	Менее 2	300	4,0	
3(прототип)	57	43		1300		220	2,5	
4	100	0		1300	12-15	80	2,0	
5	20	80	1	1250	Менее 2	40	-	
6	80	20	10	1400	5-7	35	-	Образование цирконата кальция

Формула изобретения

Композиционный материал на основе фторгидроксиапатита и частично стабилизированного диоксида циркония для замещения костных дефектов, содержащий добавку при следующих соотношениях компонентов в материале, масс. %:

фторгидроксиапатит (замещение анионов OH^- на ионы F^- в количестве 10%) - 40-60, частично стабилизированный диоксид циркония (содержание оксида иттрия 3 мол. %) - 40-60

и добавка силикат натрия в количестве 2-5 масс. %, взятом сверх 100% по отношению к фторгидроксиапатиту и диоксиду циркония, при этом получаемый материал после спекания характеризуется прочностью при изгибе не менее 300 МПа,

трещиностойкостью не менее $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и открытой пористостью менее 2%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45