

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

A61C 8/0015 (2025.01); A61F 2/02 (2025.01); A61L 27/06 (2025.01); A61L 27/32 (2025.01)

(21)(22) Заявка: 2024136453, 05.12.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
05.12.2024Дата регистрации:  
16.10.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.12.2024

(45) Опубликовано: 16.10.2025 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, НИУ  
"БелГУ", ОИС, Цурикова Наталья Дмитриевна

(72) Автор(ы):

Ковалева Марина Геннадьевна (RU),  
Наумов Станислав Валентинович (RU),  
Япрынцев Максим Николаевич (RU),  
Тагиров Дамир Вагизович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: Презентация: "Наноструктурные  
материалы и нанотехнологии" Помещено на  
сайт в Интернет: [http://nano.bsu.edu.ru/files/docs/%20%28%D1%84%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%88%29\\_27-05-2023%20%2815-37%29\\_A4\\_1.pdf](http://nano.bsu.edu.ru/files/docs/%20%28%D1%84%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%88%29_27-05-2023%20%2815-37%29_A4_1.pdf) 16.02.2024 дата размещения  
подтверждена по адресу Интернет-архива:  
(см. прод.)

(54) Способ формирования биосовместимых покрытий на титановых сплавах

(57) Реферат:

Изобретение относится к медицинской технике, а именно к способу формирования биосовместимых покрытий на титановых сплавах. Способ включает формирование микрорельефа на поверхности с помощью перемещаемого по поверхности лазерного луча с последующим нанесением биосовместимого покрытия из гидроксиапатита кальция. Перед формированием микрорельефа осуществляют шлифовку до выведения оксидной пленки и удаления царапин, ультразвуковую промывку в изопропиловом спирте, промывку в дистиллированной воде и сушку в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C. После формирования микрорельефа осуществляют ультразвуковую промывку в изопропиловом спирте, промывку в

дистиллированной воде и сушку в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C. Формирование микрорельефа осуществляют в среде воздуха или кислородной среде, а нанесение биосовместимого покрытия проводят золь-гель методом с последующей термообработкой в трубчатой печи в токе аргона 0,2 л/мин при температуре 600°C в течение 30 мин. Технический результат изобретения заключается в нанесении на имплантаты из титановых сплавов биологически активных покрытий с повышенной способностью к активации процесса остеоинтеграции костных клеток и обеспечение биосовместимости с тканями организма за счет развитой морфологии поверхности. 1 з.п. ф-лы, 1 ил.

(56) (продолжение):

[http://web.archive.org/web/20240216204901/http://nano.bsu.edu.ru/files/docs/%20\(%D1%84%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%88\)\\_27-05-2023%20\(15-37\)\\_A4\\_1.pdf](http://web.archive.org/web/20240216204901/http://nano.bsu.edu.ru/files/docs/%20(%D1%84%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%88)_27-05-2023%20(15-37)_A4_1.pdf). Jaafar A. et al. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings for titanium implants: A review //Bioengineering. - 2020. - Т. 7. - N. 4. - С. 127. Čolović B., Vujačić V., Rudolf R. The advantages of modified air plasma jet method in the process of deposition of hydroxyapatite coatings on the titanium surface //Zastita Materijala. - 2015. - Т. 56. - N.2. - С. 123-128. RU 2630578 C1, 11.09.2017. BY 17320 C1, 30.06.2013. Чудинова Е. А. Модифицирование поверхности скэффолдов на основе сплава титана Ti-6Al-4V и его влияние на их физико-химические и функциональные свойства. - 2017. Шестериков Е. В. Методы и оборудование для формирования гибридных биологически совместимых покрытий на имплантатах для хирургии: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.11. 17: спец. 05.17. 11 : дис. - 2012. ЕР 3226977 В1, 23.06.2021. "Научные разработки НИУ "БелГУ" представили на XII Московском международном инженерном форуме" Помещено на сайт в Интернет: [https://bsuedu.ru/bsu/news/news.php?ID=826372&IBLOCK\\_ID=123](https://bsuedu.ru/bsu/news/news.php?ID=826372&IBLOCK_ID=123) 20.11.2024.

RU 2848122 C1

RU 2848122 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*A61C 8/00* (2006.01)*A61F 2/02* (2006.01)*A61L 27/06* (2006.01)*A61L 27/32* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*A61C 8/0015* (2025.01); *A61F 2/02* (2025.01); *A61L 27/06* (2025.01); *A61L 27/32* (2025.01)(21)(22) Application: **2024136453, 05.12.2024**(24) Effective date for property rights:  
**05.12.2024**Registration date:  
**16.10.2025**

Priority:

(22) Date of filing: **05.12.2024**(45) Date of publication: **16.10.2025 Bull. № 29**

Mail address:

**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",  
OIS, Tsurikova Natalya Dmitrievna**

(72) Inventor(s):

**Kovaleva Marina Gennadevna (RU),  
Naumov Stanislav Valentinovich (RU),  
Iapryntsev Maksim Nikolaevich (RU),  
Tagirov Damir Vagizovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi  
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU  
"BelGU") (RU)**(54) **METHOD FOR FORMING BIOCOMPATIBLE COATINGS ON TITANIUM ALLOYS**

(57) Abstract:

FIELD: medical technology.

SUBSTANCE: invention relates to medical technology, namely to a method for forming biocompatible coatings on titanium alloys. The method involves forming a micro-relief on the surface using a laser beam moved across the surface, followed by the application of a biocompatible coating of calcium hydroxyapatite. Before forming the micro-relief, the surface is polished to remove the oxide film and scratches, ultrasonically washed in isopropyl alcohol, washed in distilled water and dried in an oven for 30 minutes at a temperature of 60°C. After forming the micro-relief, ultrasonic washing is carried out in

isopropyl alcohol, washing in distilled water and drying in an oven for 30 minutes at a temperature of 60°C. The micro-relief is formed in air or oxygen, and the biocompatible coating is applied using the sol-gel method, followed by heat treatment in a tube furnace in an argon stream of 0.2 l/min at a temperature of 600°C for 30 minutes.

EFFECT: application of biologically active coatings with increased ability to activate the process of osseointegration of bone cells to titanium alloy implants and ensuring biocompatibility with body tissues due to the developed surface morphology.

2 cl, 1 dwg

Изобретение относится к области медицинской техники и может быть использовано в стоматологии и травматологии, в частности при создании имплантатов на титановой основе.

В настоящее время известны различные технологические способы нанесения биоактивных покрытий на имплантаты из титана (электрохимические методы в условиях искрового или дугового разрядов; методы плазменного напыления; способы, включающие смешивание порошка гидроксиапатита со связующим веществом, сушку и термообработку обжигом, или аргоно-плазменной струей, или в условиях индукционного нагрева и др.).

Известен способ нанесения покрытия на имплантат из титана и его сплавов (патент РФ №2154463, МПК А61К 6/033, опубл. 20.08.2000), заключающийся в анодировании титана и его сплавов (в электролит добавляется порошок гидроксиапатита).

Недостатками данного способа являются низкая прочность биоактивного слоя; нарушение сплошности оксидной пленки из  $\text{TiO}_2$  за счет добавления порошка

гидроксиапатита, что снижает остеоинтеграционные свойства.

Известен способ нанесения гидроксиапатитового покрытия на имплантаты из титанового сплава (патент РФ №2782100, МПК А61L 27/32, опубл. 21.10.2022), заключающийся в нанесении гидроксиапатита на пневмоструйной установке, при этом поверхность имплантата подвергают обдувке сначала абразивным порошком, затем обдувке смесью гидроксиапатита и нержавеющей литой дроби при содержании с последующей сушкой и термообработкой. Недостатком данного способа является отсутствие возможности формирования упорядоченной структуры с заданными геометрическими параметрами. Также способ является трудоемким и многостадийным, в том числе включает сложную операцию обдувки, которая является ресурсо- и энергозатратной, и представляет опасность для здоровья людей и экологической обстановки.

Известен способ изготовления стоматологического имплантата с многослойным биоактивным покрытием (патент РФ №2146535, МПК А61L 27/00, опубл. 20.03.2000), заключающийся в предварительной пескоструйной обработке имплантата и плазменного напыления. Данный способ не обеспечивает возможности формирования пористого слоя заданной толщины с однородными по размеру и равномерно распределенными порами, что снижает уровень остеоинтеграции обработанной поверхности.

Известен способ получения пористого покрытия на имплантатах из титана и его сплавов (патент РФ № 2620428, МПК А61F 2/02, опубл. 25.05.2017), предусматривающий лазерную обработку поверхности в среде аргона при мощности излучения 400-500 Вт и заданной скорости поступательного перемещения лазерного луча по поверхности имплантата со скоростью 10-20 мм/с при одновременной подаче в зону облучения порошка карбида титана фракции, обеспечивающей размер пор 1-5 мкм, последующее травление поверхностного слоя, содержащего зерна карбида титана в титановой матрице, в концентрированной азотной кислоте в течение 3-7 суток, отмывание от кислоты и сушку при температуре 50-100°C. Способ обеспечивает формирование покрытия с простыми, причем близкими по размеру, порами, без выраженной иерархии пор по размерам. Сформированное данным методом пористое покрытие на титановых имплантатах, не способствует в достаточной мере их быстрой ассимиляции и интеграции.

В настоящее время, несмотря на большое количество способов увеличения биоактивности имплантатов, актуальным остается разработка способа получения биосовместимых покрытий на имплантатах из титановых сплавов, обеспечивающих повышенную остеоинтеграцию костных клеток, благодаря пористой структуре и

развитой шероховатой поверхности, достигаемой, в том числе, за счет предварительной подготовки поверхности имплантата.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения дентального имплантата с биоактивным нанопокрытием на основе кальций-фосфатно-углеродного композита (патент РФ № 2724437, МПК А61С 13/03, опубл. 23.06.2020). Данный способ включает лазерное структурирование поверхности имплантата; обработку имплантата ускоренными ионами аргона; послойное напыление на основу имплантата многослойного покрытия в два этапа: нанесение слоя композита, состоящего из соединения титана с углеродом и гидроксиапатита кальция, одновременным дуговым распылением титанового катода и импульсно-дуговым распылением гидроксиапатита кальция и графитового катода; напыление поверх первого композитного слоя углеродного нанопокрытия импульсно-дуговым распылением графитового катода в условиях конденсации алмазоподобной пленки. К недостаткам способа можно отнести то, что на поверхности имплантата формируется структура, состоящая из большого количества слоев разной природы, равномерное нанесение которых затруднительно. Также недостатками нанесения гидроксиапатитового покрытия данным способом является сложный процесс с большим количеством технологических этапов, что ведет к временным и экономическим потерям.

Задача, на решение которой направлено заявляемое изобретение, - формирование на поверхности имплантатов, выполненных из сплавов титана, структуры способствующей повышению биосовместимости и улучшению остеоинтеграции.

Технический результат изобретения - разработка эффективного и экономически выгодного способа нанесения на имплантаты из титановых сплавов биологически активных покрытий с повышенной способностью к активации процесса остеоинтеграции костных клеток и обеспечивающего биосовместимость с тканями организма за счет развитой морфологии поверхности.

Указанный технический результат достигается посредством формирования на поверхности имплантатов, выполненных из сплавов титана, микрорельефа с помощью перемещаемого по поверхности лазерного луча, и нанесения биосовместимого покрытия из гидроксиапатита кальция золь-гель методом с последующей термообработкой.

Признаки прототипа, совпадающие с существенными признаками заявляемого изобретения - лазерное структурирование поверхности имплантата и нанесение гидроксиапатита кальция.

Новизна и изобретательский уровень подтверждаются тем, что в исследованной литературе совокупность отличительных признаков заявляемого изобретения не обнаружена.

Предлагаемый способ формирования биосовместимых покрытий на титановых сплавах включает следующие этапы:

а) шлифовка до выведения оксидной пленки и удаления царапин; ультразвуковая промывка в изопропиловом спирте; промывка в дистиллированной воде и сушка в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C;

б) формирование микрорельефа на поверхности в среде воздуха или в кислородной среде с помощью перемещаемого по поверхности луча импульсного волоконного лазера с длиной волны излучения  $1070 \pm 10$  нм, выходной мощностью 10-100 Вт, с частотой следования импульсов 10-5000 Гц, скоростью сканирования 500-2500 мм/с и плотностью мощности излучения 650-850 МВт/см<sup>2</sup>;

в) ультразвуковая промывка в изопропиловом спирте; промывка в дистиллированной воде и сушка в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C;

г) нанесение на поверхность имплантата обработанного на стадии в, покрытия, состоящего из биоактивного гидроксиапатита кальция золь-гель методом с последующей термообработкой в трубчатой печи в токе аргона (0,2 л/мин) при 600°C в течение 30 мин. Биоактивный гидроксиапатит, содержащий кальцийфосфаты, является структурным аналогом минеральной компоненты костного вещества, имеющий тот же состав, обладает уникальной биологической совместимостью и способностью активно стимулировать размножение соединительнотканых клеток (мутагенный эффект) и вместе с тем новообразование костной ткани. Основной целью слоя является стимулирование роста новой костной ткани на ранней стадии введения имплантата.

Морфология поверхности имплантатов и их шероховатость играют важную роль для остеоиндукции и интеграции с костной тканью. Также известно, что на остеоинтеграцию влияет пористая структура, которая способствует интенсивному врастанию костной ткани в поверхность имплантата, что обеспечивает его надежную фиксацию (Патент RU №2724437 C1, кл. А 61 С 13/03, 2020.06.23; Albrektsson T., Wennerberg A. On osseointegration in relation to implant surfaces. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*. 2019; 21: 4-7; Goyal N., Kaur R. Effect Of Various Implant Surface Treatments On Osseointegration-A Literature Review. *Indian Journal of Dental Sciences*. 2012; 4: 154-157; Yaremenko AI, Zernitskaya EA, Zotov PA, Karlagina YY, Egorova EE, Odintsova GV. Experimental study of the Ti-implant surfaces structured by the ytterbium-doped pulsed fiber laser. *Parodontologiya*. 2021;26(2):88-95).

Предлагаемым способом, на поверхности имплантатов, выполненных из сплавов титана, формируется биоактивный поверхностный слой с микроструктурой, образованной сложным рельефом поверхности и системой пор. Рельеф, структуру и толщину поверхностного слоя можно регулировать в том числе, изменяя режимы лазерной обработки (мощность излучения, скорость перемещения, и др.) и параметры нанесения биосовместимого покрытия из гидроксиапатита кальция золь-гель методом. Предлагаемый способ позволяет создать специфический, регулярный рельеф за счет прохождений лазерного луча при наложении траекторий.

Поверхностный слой исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп Quanta 600 FEG) и профилометрии (профилометр Surtronic 25 Taylor Hobson).

Сущность изобретения поясняется чертежами.

Фиг. 1. РЭМ-изображения микроструктуры поверхности образца из титанового сплава после лазерной обработки по примеру 1 (а) и по примеру 2 (б), полученные на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG (РЭМ).

Фиг. 2. РЭМ-изображения микроструктуры поверхности образца из титанового сплава после лазерной обработки и формирования биоактивного покрытия, состоящего из гидроксиапатита кальция, по примеру 1 (а) и по примеру 2 (б), полученные на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG (РЭМ).

Возможность осуществления заявляемого изобретения подтверждается следующими примерами конкретного выполнения, содержащими сведения экспериментального характера. Все представленные примеры не являются ограничивающими и приведены для иллюстрации настоящего изобретения.

#### ПРИМЕР 1

Из пруткового материала ВТ6 вырезали диск диаметром 40 мм и толщиной 5 мм. Поверхность шлифовали до выведения оксидной пленки и удаления царапин. Далее проводили обезжиривание в ультразвуковой ванне «Сапфир» с изопропиловым спиртом (с целью устранения металлических и других инородных частиц) в течение 10 минут,

промывку в дистиллированной воде и сушку в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C.

Для лазерной обработки поверхности горизонтально закрепленных образцов использован волоконный лазер IPG YLM-QCW-100 с подвижной платформой от лазерного гравера с длиной волны излучения  $1070 \pm 10$  нм.

Лазерную обработку поверхности образцов проводили при плотности мощности излучения  $820 \text{ МВт/см}^2$ . Этот режим соответствует пороговой плотности энергии  $165 \text{ кДж/см}^2$  при фокусном расстоянии линзового объектива 10 см и диаметре фокального пятна 160 мкм (расфокусировка лазерного излучения). Частота следования лазерных импульсов составляла 40 Гц, а скорость перемещения образца - 2500 мм/с. Обработку проводили в один проход в атмосфере воздуха.

РЭМ-изображение поверхности представлено на фиг. 1, а.

Исследования морфологии поверхности образцов после лазерной обработки показали, что поверхность имеет ярко выраженный рельеф, прослеживаются гребни, впадины и поры. Значения полученной шероховатости составила  $R_a$  (средней шероховатости) 0.94-1.86 мкм. Морфология текстур отражает внешний вид отдельных кратеров, образованных одним импульсом. Кратеры равномерно заполняют область воздействия лазера, образуя двумерную периодическую структуру, а их диаметр составляет около 30 мкм. Внутри отдельного кратера материал плавится по традиционному для лазерного воздействия сценарию. Расплавленный материал выносится из кратера на прилегающую поверхность мишени, где впоследствии застывает, образуя валик. Поверхность характеризуется округлой морфологией с гладкими внешними краями и наличием пористости.

Для создания биосовместимого покрытия на основе гидроксиапатита кальция использовали коммерческий гидроксиапатита (далее по тексту - ГАП) -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (CAS № 1306-06-5, Sigma-Aldrich).

Навеску ГАП, массой 1 г вносили в  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, затем полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне 12 л «Сапфир» ТТЦ в течение 90 минут для получения устойчивой суспензии. Полученную устойчивую суспензию наносили на поверхность образца после лазерной обработки при помощи пипетки Пастера, из расчета  $0,1 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$ . Затем образец сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 1 часа. Далее образец с биосовместимым покрытием из гидроксиапатита кальция подвергали термообработке в трубчатой печи Nabertherm R 50/500/13 / B410 в токе аргона (0,2 л/мин) при 600°C в течение 1 часа.

РЭМ-изображение поверхности представлено на фиг. 1, б. Слой гидроксиапатита кальция толщиной 1-3 мкм равномерно покрывает и заполняет поры развитой после лазерной обработки поверхности образцов.

## ПРИМЕР 2

Из пруткового материала ВТ6 вырезали диск диаметром 40 мм и толщиной 5 мм. Подготовку поверхности перед обработкой проводили аналогично примеру 1.

Для лазерной обработки поверхности горизонтально закрепленных образцов использован волоконный лазер IPG YLM-QCW-100 с подвижной платформой от лазерного гравера с длиной волны излучения  $1070 \pm 10$  нм. Лазерную обработку поверхности образцов проводили при плотности мощности излучения  $668,5 \text{ МВт/см}^2$  при фокусном расстоянии линзового объектива 10 см и диаметре фокального пятна 160 мкм (расфокусировка лазерного излучения). Частота следования лазерных импульсов

составляла 20 кГц, а скорость перемещения образца - 500 мм/с. Обработку проводили в один проход с обдувом кислорода, (расход кислорода 70 мл/с). Для получения наиболее развитой поверхности минимальный шаг между проходами - 10 мкм, таким образом, наложение импульсов в среднем составляет 0,9.

5 РЭМ-изображение поверхности представлено на фиг. 2, а. Исследования показали, что поверхность обладает характерной поверхностной шероховатостью ( $R_a$  - 1.39-1.50 мкм) и многочисленными порами.

Нанесение биосовместимого покрытия на основе гидроксиапатита кальция проводили аналогично примеру 1.

10 РЭМ-изображение поверхности представлено на фиг. 2, б. Слой гидроксиапатита кальция толщиной 1-3 мкм сглаживает поверхность и выравнивает дефекты после лазерной обработки.

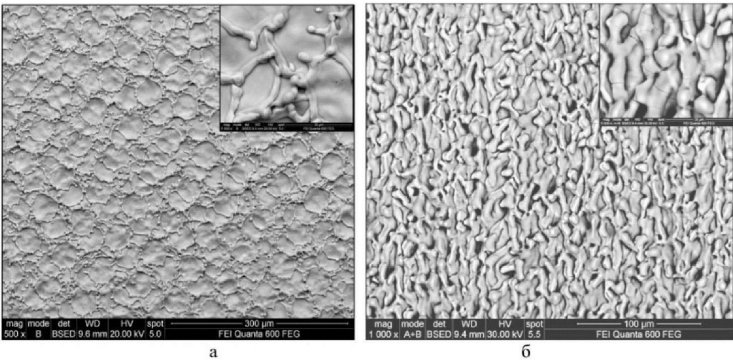
Таким образом, поставленная задача - формирование на поверхности имплантатов, выполненных из сплавов титана, биоактивного поверхностного слоя с микроструктурой, образованной сложным рельефом и системой пор, способствующей повышению биосовместимости и улучшению остеоинтеграции - достигнута.

#### (57) Формула изобретения

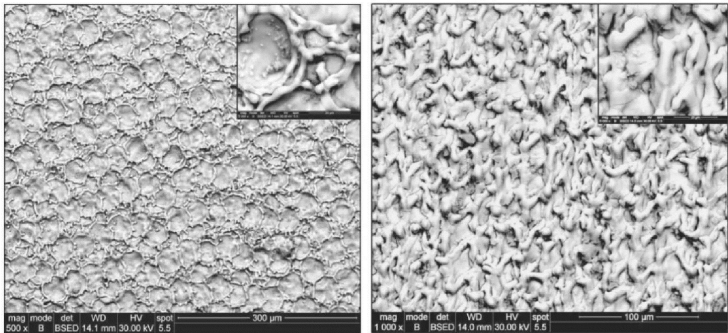
1. Способ формирования биосовместимых покрытий на титановых сплавах, включающий формирование микрорельефа на поверхности с помощью перемещаемого по поверхности лазерного луча с последующим нанесением биосовместимого покрытия из гидроксиапатита кальция, отличающийся тем, что перед формированием микрорельефа осуществляют шлифовку до выведения оксидной пленки и удаления царапин, ультразвуковую промывку в изопропиловом спирте, промывку в дистиллированной воде и сушку в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C, а после формирования микрорельефа осуществляют ультразвуковую промывку в изопропиловом спирте, промывку в дистиллированной воде и сушку в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 60°C; при этом формированием микрорельефа осуществляют в среде воздуха или кислородной среде, а нанесение биосовместимого покрытия проводят золь-гель методом с последующей термообработкой в трубчатой печи в токе аргона 0,2 л/мин при температуре 600°C в течение 30 мин.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют импульсный волоконный лазер с длиной волны излучения  $1070 \pm 10$  нм, выходной мощностью 10-100 Вт, с частотой следования импульсов 10-5000 Гц, скоростью сканирования 500-2500 мм/с и плотностью мощности излучения 650-850 МВт/см<sup>2</sup>.





Фиг.1



Фиг. 2