



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **353833**

(51) Int.Cl.
C25F 1/02 (2006.01)
C25F 3/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.05.2002**

(54) **Sposób obróbki elektrochemicznej implantów z tytanu i jego stopów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.11.2003 BUP 23/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2008 WUP 09/08

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
Jan Marciniak, Tarnowskie Góry, PL
Ginter Nawrat, Katowice, PL
Wojciech Simka, Katowice, PL
Zbigniew Paszenda, Czerwionka-Leszczyny, PL
Wojciech Chrzanowski, Gliwice, PL
Jerzy Cieplak, Dąbrowa Górnicza, PL

(74) Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57) Sposób obróbki elektrochemicznej implantów z tytanu oraz jego stopów tytanowo-aluminiowo-wanadowych i tytanowo-aluminiowo-niobowych polega na tym, że polerowanie elektrolityczne prowadzi się w kąpielach zawierających kwas siarkowy o gęstości $1,84 \text{ g/dm}^3$ w ilości 30-75% wagowo, kwas fluorowodorowy o gęstości $1,14 \text{ g/dm}^3$ w ilości 10-30%, glicerynę lub glikol etylowy w ilości 10-30% i kwas dwukarboksylowy lub pochodną aniliny w ilości $30-300 \text{ g/dm}^3$, w temperaturze $15-50^\circ\text{C}$, przy anodowej gęstości prądu w zakresie $20-100 \text{ A/dm}^2$ i w czasie 10-30 minut, a następnie prowadzi się proces pasywacji elektrochemicznej w roztworach związków o właściwościach pasywujących, stosując polaryzację anodową poddawanego pasywacji tytanu lub jego stopu. Pasywację elektrochemiczną prowadzi się m.in. w kąpielach zawierających kwas chromowy o stężeniu $20-200 \text{ g/dm}^3$ i w temperaturze $15-50^\circ\text{C}$, stosując polaryzację anodową poddawanego pasywacji tytanu lub jego stopu przy napięciu prądu stałego od 10-100 V.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki elektrochemicznej implantów z tytanu i jego stopów polegający na polerowaniu elektrolitycznym i pasywacji elektrochemicznej wyrobów z tytanu oraz stopów tytanowo-aluminiowo-wanadowych i tytanowo-aluminiowo-niobowych stosowanych w chirurgii kostnej.

Znane dotychczas i stosowane sposoby polerowania elektrolitycznego i pasywacji wyrobów z tytanu i jego stopów polegają na stosowaniu kąpeli elektrolitycznych nadchloranowych zawierających kwas chlorowy(VII) (wg starej nomenklatury: nadchlorowy) - HClO_4 o gęstości $1,54 \text{ g/cm}^3$ bez dodatków względnie z dodatkiem jednej lub kilku spośród substancji: bezwodnika octowego - $(\text{CH}_3\text{COO})_2$, kwasu octowego - CH_3COOH , metanolu - CH_3OH , etanolu - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, butanolu - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ lub gliceryny - $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, chlorkowych zawierających chlorek cynku i glinu - ZnCl_2 i AlCl_3 w środowisku metanolu, etanolu, butanolu lub ich mieszaniny oraz fosforanowych zawierających wodorofosforany(V) sodu i potasu - KH_2PO_4 i NaH_2PO_4 w środowisku kwasu siarkowego(VI) - H_2SO_4 i ortofosforowego(V) - H_3PO_4 (O. Piotrowski, C. Madore, D. Landolt, *Plating and Surface Finishing* 1998, Nr 5, s. 115). Znane są także kąpiele zawierające trójtlenek chromu(VI) (zwany bezwodnikiem kwasu chromowego) - CrO_3 z dodatkiem kwasu fluorowodorowego - HF o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$, kwasu siarkowego(VI) - H_2SO_4 o gęstości $1,84 \text{ g/cm}^3$ i kwasu fluorowodorowego z dodatkiem substancji organicznych (S. Ja. Griliches, *Elektrochimiszeskoje polirowanie*, Izd. Maszinstrojenje, Leningrad 1976). Znane są także kąpiele zawierające kwas siarkowy(VI) i kwas fluorowodorowy z dodatkiem gliceryny i innych substancji organicznych (patent radziecki Nr 1 186 713 - 1985 r. i patent rosyjski Nr 1 657 545 - 1991 r.) oraz kąpiele zawierające kwas azotowy(V) - HNO_3 i kwas fluorowodorowy z dodatkiem substancji powierzchniowo czynnych (patent rosyjski Nr 2 038 929 - 1995 r.). Ponadto, znane są kąpiele zawierające kwas ortofosforowy(V) z dodatkiem szczawianu potasu - $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, metanol z dodatkiem chloranu(VII) magnezu - $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (O. Bohme, A. Ban, H. Wendt, *Galvanotechnik* 1999, Nr 5, s. 1287).

Kąpiele z udziałem kwasu chlorowego(VII) i substancji organicznych takich jak bezwodnik octowy, kwas octowy, metanol, etanol lub butanol wymagają źródeł prądu o napięciach powyżej 24 V, a ponadto są palne i wybuchowe, co ogranicza ich stosowanie na większą skalę. Stosowane są zwykle do przygotowywania preparatów do mikroskopowych badań metalograficznych. Z kolei kąpiele z udziałem metanolu z dodatkiem chlorków pracują w bardzo niskich temperaturach (nawet do -30°C), co komplikuje ich eksploatację i podraża koszty procesu. Kąpiele z udziałem kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem fosforanów(V) i bezwodnika chromowego(VI) wymagają także stosowania źródeł prądu o napięciach powyżej 24 V, a efekty obróbki nie są w pełni zadowalające. Gliceryna stosowana jako dodatek do kąpeli ulega powolnemu rozkładowi, co powoduje, że kąpiel z biegiem czasu gęstnieje i ciemnieje.

Znany jest ponadto z polskiego opisu patentowego nr 185 176 sposób wytwarzania tlenkowej powłoki anodowej na wyrobach z tytanu i jego stopów w kąpielach kolejno: 0,5-1,5 molowego roztworu wodorotlenku sodu - NaOH w temperaturze około 330 K przez 1-2 min., w wodzie destylowanej przez 2-5 min., w 20-30% wagowo roztworze kwasu azotowego(V) w temperaturze około 330 K i ponownie w wodzie destylowanej. Następnie wyroby poddaje się anodowaniu w około 5% wagowo roztworze kwasu ortofosforowego(V) w temperaturze pokojowej, przy użyciu prądu stałego o gęstości $5-20 \text{ mA/cm}^2$ i przy napięciu 65-75 V pomiędzy wykonanymi z tytanu anodą i katodą, w czasie co najmniej 5 min. Korzystne jest, gdy gęstość prądu podczas anodowania nie przekracza 15 mA/cm^2 , przy napięciu 70 V.

Znany jest też inny sposób wytwarzania powłok tlenkowych na tytanie i jego stopach z polskiego opisu zgłoszenia patentowego nr P. 309 088, (BUP 25/95) polegający na stosowaniu kąpeli zawierającej kwasy karboksylowe i/lub rozpuszczalniki organiczne. Kąpiel charakteryzuje się tym, że zawiera kwasy polikarboksylowe o 2 do 3 grupach karboksylowych i ewentualnie 1 do 2 grupach hydroksylowych w ilości $5-250 \text{ g/dm}^3$, korzystnie od $50-200 \text{ g/dm}^3$ i/lub węglan propylenu i/lub dwumetyloformamid, których zawartość stanowi 3/4 do 4/5 objętości roztworu wodno-organicznego i/lub zawiera alkohole ROH, gdzie R określa rodnik z 1-6 atomów węgla, w ilości od 6/7 do 9/10 objętości roztworu alkoholu z wodą. Ponadto, kąpiel może zawierać kwas siarkowy(VI) w ilości $5-200 \text{ g/dm}^3$, korzystnie $5-98 \text{ g/dm}^3$ w przeliczeniu na 100% H_2SO_4 i ewentualnie kwas ortofosforowy(V) w ilości $50-400 \text{ g/dm}^3$, korzystnie $70-200 \text{ g/dm}^3$ w przeliczeniu na 100% H_3PO_4 jak również mocznik - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ w ilości od $1-15 \text{ g/dm}^3$, korzystnie $5-10 \text{ g/dm}^3$.

Znane kąpiele do wytwarzania tlenkowych powłok pasywnych oraz warunki obróbki elektrolitycznej wymagają wstępnego polerowania mechanicznego celem uzyskania wymaganej, minimalnej chropowatości powierzchni, a także nie zapewniają zadowalającej odporności na korozję w środowisku tkanek i płynów ustrojowych.

Celem wynalazku jest uniknięcie wymienionych trudności i opracowanie takiego sposobu polerowania i pasywacji implantów oraz innych wyrobów z tytanu i jego stopów, który umożliwi uzyskanie wymaganej chropowatości powierzchni bez wstępnego polerowania mechanicznego, a ponadto o korzystniejszej odporności na korozję w środowisku tkanek i płynów ustrojowych, decydującej o dobrej biotolerancji, związanej z minimalizowaniem reakcji alergicznych i toksykologicznych w organizmie.

Sposób realizacji wynalazku polega na tym, że stosuje się proces polerowania a następnie pasywacji elektrolitycznej. Proces polerowania elektrolitycznego prowadzi się w kąpielach zawierających kwas siarkowy(VI) o gęstości $1,84 \text{ g/cm}^3$ w ilości 30-75% wagowo, kwas fluorowodorowy o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$ w ilości 10-30% wagowo i glikol etylowy lub glicerynę w ilości 10-30% wagowo, z dodatkiem substancji organicznych. Substancjami organicznymi stosowanymi jako dodatek powierzchniowo czynny w kąpielach do procesu elektrolitycznego polerowania tytanu i jego stopów są pochodne aniliny, korzystnie acetanilid w ilości 30-300 g/dm^3 lub kwasy dwukarboksylowe, korzystnie kwas szczawowy w ilości 30-300 g/dm^3 . Proces ten prowadzi się w temperaturze $15-50^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $20-100 \text{ A/dm}^2$ i czas trwania procesu 10-30 minut. Proces pasywacji elektrochemicznej, korzystnie prowadzi się w roztworze kwasu chromowego(VI) otrzymanego przez rozpuszczenie trójtlenku chromu(VI) w wodzie w ilości 20-200 $\text{g CrO}_3/\text{dm}^3$. Proces ten można zamiennie także prowadzić w roztworach azotanowych, zawierających azotan(V) i azotan(III) sodu w łącznej ilości 50-200 g/dm^3 przy ich wzajemnym stosunku wagowym 1:1. Ponadto proces pasywacji elektrochemicznej można także zamiennie prowadzić w roztworach fosforanowych zawierających 40-70% wag. kwasu ortofosforowego(V) o gęstości $1,70 \text{ g/cm}^3$ z dodatkiem soli kwasów karboksylowych lub dwukarboksylowych, korzystnie szczawianu potasu - $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ w ilości 1-5% wag. lub z dodatkiem wodorofosforanu(V) lub dwuwodorofosforanu(V) potasu w ilości 1-5% wag. Proces pasywacji elektrochemicznej prowadzi się w temperaturze $15-50^\circ\text{C}$ stosując polaryzację anodową tytanu lub jego stopu przy napięciu prądu stałego 3-100 V.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość polerowania elektrolitycznego i pasywacji elektrochemicznej implantów lub innych wyrobów z tytanu i stopów tytanu takich jak Ti6Al4V i Ti6Al7Nb, wstępnie szlifowanych papierem ściernym o uziarnieniu 400 i uzyskiwania wyblyszczonej i spasywowanej powierzchni o chropowatości poniżej $0,16 \mu\text{m}$. Pasywowana powierzchnia jest zabarwiona na kolor od żółtego do popielato-granatowego. Wypolerowana tym sposobem i poddana procesowi pasywacji powierzchnia implantów jest odporna na korozję i charakteryzują się dobrą biotolerancją w czasie długotrwałego przebywania w środowisku tkanek i płynów ustrojowych.

Przykład 1:

W procesie polerowania tytanu stosuje się kąpiel zawierającą kwas siarkowy(VI) o gęstości $1,84 \text{ g/cm}^3$ w ilości 50-60% wagowo, kwas fluorowodorowy o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$ w ilości 10-20% wagowo i glicerynę w ilości 10-20% wagowo, z dodatkiem pochodnych aniliny jako substancji powierzchniowo czynnej, korzystnie acetanilidu w ilości 100-200 g/dm^3 . Proces polerowania prowadzi się w temperaturze $30-40^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $30-60 \text{ A/dm}^2$ i czas trwania procesu 10-20 minut. Proces pasywacji elektrochemicznej prowadzi się w roztworze kwasu chromowego(VI) otrzymanego przez rozpuszczenie trójtlenku chromu(VI) w wodzie w ilości 50-100 $\text{g CrO}_3/\text{dm}^3$ w temperaturze $25-35^\circ\text{C}$ stosując polaryzację anodową tytanu przy napięciu prądu stałego 15-25 V.

Przykład 2:

W procesie polerowania stopu tytanu Ti6Al4V stosuje się kąpiel zawierającą kwas siarkowy(VI) o gęstości $1,84 \text{ g/cm}^3$ w ilości 50-60% wagowo, kwas fluorowodorowy o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$ w ilości 10-20% wagowo i glikol etylowy w ilości 10-20% wagowo, z dodatkiem kwasów dwukarboksylowych jako substancji powierzchniowo czynnej, korzystnie kwasu szczawowego w ilości 100-200 g/dm^3 . Proces polerowania prowadzi się w temperaturze $30-40^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $30-60 \text{ A/dm}^2$ i czas trwania procesu 10-20 minut z przepłukiwaniem implantów w czasie obróbki co 1-2 minut. Proces pasywacji elektrochemicznej prowadzi się w roztworze kwasu ortofosforowego(V) z dodatkiem soli kwasów karboksylowych lub dwukarboksylowych, korzystnie szczawianu potasu w ilości 3-5% wagowo lub z dodatkiem wodorofosforanu(V) lub dwuwodorofosforanu(V) potasu w ilości 3-5% wagowo w temperaturze $25-35^\circ\text{C}$ stosując polaryzację anodową stopu tytanu przy napięciu prądu stałego 15-25V.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki elektrochemicznej implantów z tytanu oraz jego stopów tytanowo-aluminiowo-wanadowych i tytanowo-aluminiowo-niobowych, **znamienny tym**, że polerowanie elektrolityczne prowadzi się w kąpielach zawierających kwas siarkowy o gęstości $1,84\text{g/dm}^3$ w ilości 30-75% wagowo, kwas fluorowodorowy o gęstości $1,14\text{ g/dm}^3$ w ilości 10-30%, glicerynę lub glikol etylowy w ilości 10-30% i kwas dwukarboksylowy lub pochodną aniliny w ilości 30-300 g/dm^3 , w temperaturze 15-50°C, przy anodowej gęstości prądu w zakresie 20-100 A/dm^2 i w czasie 10-30 minut, a następnie prowadzi się proces pasywacji elektrochemicznej w roztworach związków o właściwościach pasywujących, stosując polaryzację anodową poddawanego pasywacji tytanu lub jego stopu przy napięciu prądu stałego od 3-100 V.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodną aniliny stosuje się acetanilid.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas szczawiowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pasywację elektrochemiczną prowadzi się w kąpielach zawierających kwas chromowy o stężeniu 20-200 g/dm^3 .

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pasywację elektrochemiczną prowadzi się w kąpeli zawierającej azotan(V) i azotan(III) sodu w łącznej ilości 30-200 g/dm^3 .

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pasywację elektrochemiczną prowadzi się w kąpeli zawierającej 20-60% wagowo kwasu ortofosforowego(V) o gęstości $1,70\text{ g/cm}^3$ z dodatkiem soli kwasów karboksylowych lub dwukarboksylowych, korzystnie szczawianu potasu, w ilości 1-5% wagowo.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pasywację elektrochemiczną prowadzi się w kąpeli zawierającej 20-60% wagowo kwasu ortofosforowego(V) o gęstości $1,70\text{ g/cm}^3$ z dodatkiem wodorofosforanu(V) lub dwuwodorofosforanu(V) potasu w ilości 1-5% wagowo.