

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214127**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **389817**

(51) Int.Cl.
C25D 11/02 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.12.2009**

(54)

Sposób pasywacji anodowej stopów tytanu typu Ti-xNb-yZr

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.06.2011 BUP 13/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.06.2013 WUP 06/13

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

WOJCIECH SIMKA, Katowice, PL
GINTER NAWRAT, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 214127 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób pasywacji anodowej bezwanadowych stopów tytanu typu Ti-xNb-yZr w kąpielach alkalicznych.

Znany jest z polskiego patentu nr PL 324 134 sposób wytwarzania tlenkowej powłoki anodowej na wyrobach z tytanu i jego stopów. Po odtłuszczeniu wyroby zanurza się kolejno: przez 1 do 2 minut w 0,5 do 1,5 molowym roztworze wodorotlenku sodu NaOH o temperaturze około 330 K, w wodzie destylowanej, przez 2 do 5 minut w 20% do 30% wag. roztworze kwasu azotowego HNO₃ o temperaturze około 330 K i ponownie w wodzie destylowanej. Następnie wyroby poddaje się anodowaniu w około 5% wag. roztworze kwasu fosforowego H₃PO₄ w temperaturze pokojowej, przy użyciu prądu stałego o gęstości 5 do 20 mA/cm² i przy napięciu 65 V do 75 V. Korzystne jest, gdy gęstość prądu podczas anodowania nie przekracza 15 mA/dm², przy napięciu 70 V. Znany jest sposób wytwarzania fosforanowej powłoki ochronnej na wyrobach z tytanu i jego stopów z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.367556. Sposób polega na anodowaniu, które przeprowadza się w 1,5 do 2,5 molowym roztworze kwasu ortofosforowego H₃PO₄ o temperaturze 15 do 30°C w czasie nie krótszym niż 0,25 h. Korzystnie anodowanie przeprowadza się prądem stałym o gęstości prądu na powierzchni anodowanej od 0,3 do 0,5 A/m² przy napięciu między anodą i katodą nieprzekraczającym 3 V. Znany jest też inny sposób wytwarzania powłok tlenkowych na tytanie i jego stopach ze zgłoszenia polskiego nr PL P.309088, 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 g/dm³, korzystnie od 50-200 g/dm³ 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 g/dm³ korzystnie 5-98 g/dm³ w przeliczeniu na 100% H₃PO₄ i ewentualnie kwas ortofosforowy (V) w ilości 50-400 g/dm³, korzystnie 70-200 g/dm³ w przeliczeniu na 100% H₃PO₄ jak również mocznik - (CH₃)₂CO w ilości od 1-15 g/dm³, korzystnie 5-10 g/dm³. Znany jest sposób utleniania anodowego powierzchni tytanu z patentu amerykańskiego nr US 4473446 polegający na prowadzeniu procesu w roztworze CrO₃ i jonów fluorkowych. Przed procesem konieczne jest dokładne oczyszczenie elementów. Znany jest także z polskiego patentu nr PL 199 294 sposób pasywacji anodowej tytanu i jego stopów w kąpielach zawierających CrO₃ i kwas fosforowy (V). 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. Ponadto służą do pasywacji tytanu lub stopów Ti6Al4V i Ti6Al7Nb. Kąpiele te zawierają także szkodliwy dla zdrowia bezwodnik kwasu chromowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w roztworze krzemianu potasu (K₂SiO₃) o stężeniu wagowym od 1-30% korzystnie z dodatkiem wodorotlenku potasu (KOH) w ilości 5-100 g/dm³.

Wynalazek umożliwia uzyskanie na wyrobach barwnej warstewki tlenkowej, wzbogaconej w biogodny krzem. Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość pasywacji anodowej implantów lub innych wyrobów z stopów tytanu typu Ti-xNb-yZr, np. Ti-13Nb-13Zr, wstępnie szlifowanych lub wypolerowanych elektrolitycznie. Utleniona anodowo tym sposobem powierzchnia np. implantów jest odporna na korozję i charakteryzuje się dobrą biotolerancją w czasie długotrwałego przebywania w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. Ponadto istnieje możliwość uzyskania porowatej struktury warstewki tlenkowej, o dużej zawartości krzemu.

P r z y k ł a d 1:

W procesie pasywacji anodowej stopu Ti-13Nb-13Zr stosuje się kąpiel zawierającą potasowe szkło wodne w ilości 10-30% wagowo, wodorotlenek potasu w ilości 10-50 g/dm³. Proces prowadzi się w temperaturze 20-30°C stosując anodową gęstość prądu 40-60 mA/dm², napięcie 70-80 V i czas trwania procesu 5-10 minut.

P r z y k ł a d 2:

W procesie pasywacji stopu Ti-35Nb-7Zr stosuje się kąpiel zawierającą potasowe szkło wodne w ilości 5-10% wagowo. Proces prowadzi się w temperaturze 30-40°C stosując anodową gęstość prądu 100-150 mA/dm², napięcie 120-140 V i czas trwania procesu 1-5 minut.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób pasywacji anodowej stopów tytanu typu Ti-xNb-yZr przy zastosowaniu polaryzacji anodowej, w temperaturze 15-50°C, przy anodowej gęstości prądu 5-500 mA/dm², napięciu 1-600 V i czasie trwania procesu 1-30 minut, **znamienny tym**, że proces ten prowadzi się w roztworze krzemianu potasu (K₂SiO₃) o stężeniu wagowym od 1-30% korzystnie z dodatkiem wodorotlenku potasu (KOH) w ilości 5-100 g/dm³.

