

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216550**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396114**

(51) Int.Cl.
C25D 11/02 (2006.01)
C25D 9/06 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **29.08.2011**

(54) **Sposób pasywacji anodowej bezwanadowych stopów tytanu typu Ti-xMo**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.03.2013 BUP 05/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2014 WUP 04/14

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
WOJCIECH SIMKA, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:
recz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 216550 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób pasywacji anodowej bezwanadowych stopów tytanu typu Ti-xMo.

Znany jest z polskiego patentu nr 185176 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/cm², przy napięciu 70 V. Znany jest sposób wytwarzania fosforanowej powłoki ochronnej na wyrobach z tytanu i jego stopów z polskiego patentu nr 203453. 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 z polskiego zgłoszenia patentowego 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% H₂SO₄, 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 US4473446 polegający na prowadzeniu procesu w roztworze CrO₃ i jonów fluorkowych. Przed procesem konieczne jest dokładne oczyszczenie elementów. Znany jest także z polskiego patentu nr PL199294 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 pasywacji anodowej uprzednio wypolerowanych elektrolitycznie elementów prowadzi się w kąpielach zawierających zawiesinę krzemianu cyrkonu korzystnie o stężeniu 1-100 g/dm³ wodorotlenek potasu lub sodu w ilości 5-100 g/dm³. Proces prowadzi się w temperaturze 15-50°C stosując anodową gęstość prądu 5-500 mA/dm², napięcie 1-600 V i czas trwania procesu 1-30 minut.

Wynalazek umożliwia uzyskanie na wyrobach barwnej warstewki tlenkowej, wzbogaconej jednocześnie w biozgodny krzem i cyrkon. Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość pasywacji anodowej implantów lub innych wyrobów z stopów tytanu typu Ti-xMo, np. Ti-15Mo, 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 i cyrkonu.

P r z y k ł a d 1:

W procesie pasywacji anodowej stopu Ti-15Mo stosuje się kąpiel zawierającą krzemian cyrkonu w ilości 10 g/dm³, 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 120-140 V i czas trwania procesu 5-10 minut.

Przykład 2:

W procesie pasywacji stopu Ti-10Mo stosuje się kąpiel zawierającą krzemian cyrkonu w ilości 100 g/dm^3 , wodorotlenek potasu w ilości $1-5 \text{ g/dm}^3$. Proces prowadzi się w temperaturze $30-40^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $100-150 \text{ mA/dm}^2$, napięcie $400-420 \text{ V}$ i czas trwania procesu $1-5$ minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób pasywacji anodowej stopów tytanu typu Ti-xMo, **znamienny tym**, że proces ten prowadzi się w zawieszynie krzemianu cyrkonu, z dodatkiem wodorotlenku metalu alkalicznego w ilości $5-100 \text{ g/dm}^3$, stosując polaryzację anodową poddawanego pasywacji stopu tytanu w temperaturze $15-50^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $5-500 \text{ mA/dm}^2$, napięcie $1-600 \text{ V}$ i czas trwania procesu $1-30$ minut.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pasywację prowadzi się w roztworze krzemianu cyrkonu - ZrSiO_4 , o stężeniu od 1 do 100 g/dm^3 .

