

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225226**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407485**

(22) Data zgłoszenia: **11.03.2014**

(51) Int.Cl.
C25D 11/02 (2006.01)
C25D 9/06 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
A61L 27/04 (2006.01)

(54) **Sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tantalu,
niobu i cyrkonu metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.09.2015 BUP 19/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2017 WUP 03/17

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
WOJCIECH SIMKA, Katowice, PL
ALICJA KAZEK-KĘSIK, Dąbrowa Górnicza, PL
MACIEJ SOWA, Jastrzębie-Zdrój, PL

(74) Pełnomocnik:
recz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 225226 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tantal, niobu i cyrkonu metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego.

Stopy tytanu, zawierające tantal, niob i cyrkon, np. Ti-13Nb-13Zr, Ti-29Nb-13Ta-4,5Zr oraz Ti-50Nb należą do stopów tytanu nowej generacji, mających zastąpić powszechnie stosowane do produkcji różnego rodzaju endoprotez, stopy tytanu posiadające w swoim składzie rakotwórczy wanad (Ti-6Al-4V). Powierzchnia materiału stosowanego do wyrobu endoprotez powinna, w określonych obszarach powierzchni, charakteryzować się wysoką bioaktywnością, a zatem możliwością zrastania z otaczającą kością. Zwiększenie bioaktywności można uzyskać poprzez wytworzenie odpowiednich warstw aktywnych biologicznie, w tym wzbogaconych w związki wapnia, fosforu i krzemu.

Z polskiego zgłoszenia nr P-374 333 znany jest sposób wytwarzania kompozytowych powłok NCD/Ca-P na podłożach metalicznych implantów, stosowanych w medycynie i weterynarii, charakteryzujący się tym, że implant umieszcza się na elektrodzie wysokiej częstotliwości komory próżniowej reaktora. Do elektrody doprowadza się energię o częstotliwości 13,56 MHz. Następnie, wprowadza się do komory gaz węglonośny, przepływający z natężeniem od 10 do 90 sccm tak, aby ciśnienie w komorze wynosiło od 10 do 80 Pa przy ujemnym potencjale autopolaryzacji elektrody wysokiej częstotliwości nie mniejszym niż 400 V. W tych warunkach utrzymuje się implant w czasie nie krótszym niż 2 minuty i nie dłuższym niż 30 minut. Następnie, zmniejsza się dopływ gazu węglonośnego do komory aż do całkowitego zamknięcia zaworów i zmniejsza się ujemny potencjał autopolaryzacji do poziomu 50 do 150 V, jednocześnie wpuszcza się do komory tlen o natężeniu przepływu w zakresie od 1 do 10 sccm. Parametry takie utrzymuje się przez czas 1 do 10 minut. Następnie, zamyka się dopływ tlenu i odcina się energię do elektrody. Po 1 do 20 minut, wyjmuje się implant z komory z warstwą nanokryształicznego diamentu i poddaje się sezonowaniu w temperaturze otoczenia przez do 15 minut. Tak przygotowane podłoże poddaje się drugiemu etapowi wytwarzania powłok zawierające wapń (Ca) i fosfor (P).

Znany jest także sposób otrzymywania powłok kompozytowych na implantach kostnych z polskiego opisu patentowego nr PL 200 599. Na stopie tytanu wytwarza się w procesach azotowania lub węgloazotowania jarzeniowego dyfuzyjną warstwę azotowaną typu $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ lub węgloazotowaną typu $Ti(C,N) + Ti_2N + \alpha Ti(N)$, po czym tak przygotowany detal poddaje się procesowi impulsowego laserowego osadzania powłoki składającej się z mieszaniny fosforanów wapnia z dominującym udziałem hydroksyapatytu. Następnie, kształtuje się strukturę i skład fazowy powłoki poprzez wygrzewanie w atmosferze powietrza i pary wodnej w temperaturze od 300 do 700°C.

Znane są także sposoby wytwarzania bioaktywnych powłok hydroksyapatytowych na implantach metalowych z patentów amerykańskich nr nr US 6 344 276, US 6 569 489, US 7 550 091, US 7 387 846 i US 4 818 572.

Znany jest z polskiego zgłoszenia nr P-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 HNO_3 o temperaturze około 330 K i ponownie w wodzie destylowanej. Następnie, wyroby poddaje się anodowaniu w około 5% wag. roztworze kwasu fosforowego H_3PO_4 w temperaturze pokojowej, przy użyciu prądu stałego o gęstości 5 do 20 mA/cm^2 i przy napięciu 65 V do 75 V. Korzystne jest, gdy gęstość prądu podczas anodowania nie przekracza 15 mA/cm^2 , przy napięciu 70 V.

Znany jest sposób wytwarzania fosforanowej powłoki ochronnej na wyrobach z tytanu i jego stopów z polskiego zgłoszenia nr P-367 556. Sposób polega na anodowaniu, które przeprowadza się w 1,5 do 2,5 molowym roztworze kwasu ortofosforowego H_3PO_4 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/m^2 przy napięciu między anodą i katodą nie przekraczającym 3 V.

Znany jest z polskiego patentu nr PL 214 127 sposób anodowania powierzchni stopów tytanu typu Ti-xNb-yZr metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego w kąpielach zawierających krzemian potasu. Proces prowadzi się w roztworze zawierającym K_2SiO_3 o stężeniu wagowym 1-30%, korzystnie z dodatkiem wodorotlenku potasu (KOH) w ilości 5-100 g/dm^3 . Korzystne jest prowadzenie procesu w temperaturze 20-30°C, przy anodowej gęstości prądu 40-60 mA/cm^2 , napięciu zaciskowym 70-80 V w czasie od 5 do 10 min.

Na podstawie polskich patentów nr PL 214 630 oraz nr PL 214 958 znany jest sposób anodowania tytanu i stopów tytanu Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr w roztworze zawierającym związki wapnia i/lub fosforu. Przed modyfikacją powierzchni tytanu oraz stopów tytanu należy ich powierzchnię oszlifować lub wypolerować elektrolitycznie. Następnie, obrabiany materiał anoduje się w wodnym roztworze $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ w ilości 50-100 g/dm³ lub w NaH_2PO_2 w ilości 10-50 g/dm³, w temperaturze 20-30°C w czasie 1-10 min. Stosuje się anodową gęstość prądu 20-40 mA/cm² i napięciu 200-550 V.

Znane są procesy utleniania elektrolitycznego niektórych metali w zawiesinach. Z chińskiego patentu nr CN 102 234 828 A znany jest sposób anodowania stopu glinu metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego w zawieszynie grafitu. Proces prowadzi się w alkalicznym roztworze zawierającym 5 mol/dm³ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ lub $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, jako dyspersant stosuje się dodecylobenzenosulfonian sodu z dodatkiem buforu amonowego oraz grafitu w ilości 2-20 g/dm³. Przed procesem anodowania kąpiel umieszcza się w myjce ultradźwiękowej. Korzystnie jest prowadzić modyfikację powierzchni stopu glinu przy gęstości prądu 15 A/dm², przy częstotliwości 50-2000 Hz w 20-40°C w czasie od 10 do 120 minut.

Znana z patentu nr WO 2010 139 451 (A2) jest metoda wprowadzania nanocząstek srebra z układu koloidalnego za pomocą plazmowego utleniania elektrolitycznego na powierzchnię materiału metalicznego. Wyrób metalowy, np. implant, będący jedną z elektrod poddaje się obróbce poprzez jego zanurzenie w koloidalnym układzie zawierającym nanocząstki srebra oraz przyłożenie zmiennego prądu elektrycznego o amplitudzie napięcia zaciskowego od -350 do 1400 V, częstotliwości od 0,01 do 1200 Hz, gęstości prądu 0,0001-1000 mA/cm² w temperaturze 20-100°C przez okres czasu od 20 do 260 s.

Z chińskiego opisu patentowego nr 103 060 877 znany jest sposób anodowania glinu w roztworze zawierającym 6-15 g/dm³ NaAlO_2 , 1-3 g NaOH, 2-5 ml H_2O_2 , 4-10 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ oraz nierozpuszczalny B_4C . Przed procesem plazmowego utleniania elektrolitycznego powierzchnia jest szlifowana, oczyszczona w etanolu i wodzie. Po procesie plazmowym utlenianiu elektrolitycznym powierzchnia jest przemywana wodą oraz suszona na powietrzu.

Ponadto, z polskiego zgłoszenia patentowego nr P. 396 115 znany jest sposób wytwarzania warstw tlenkowych w zawieszynie nierozpuszczalnego związku krzemu, którym jest krzemian cyrkonu. Proces ten prowadzi się w zawieszynie krzemianu cyrkonu, z dodatkiem wodorotlenku metalu alkalicznego w ilości 5-100 g/dm³, stosując polaryzację anodową poddawanego pasywacji stopu tytanu w temperaturze 15-50°C stosując anodową gęstość prądu 5-500 mA/dm², napięcie 1-600 V i czas trwania procesu 1-30 minut.

Także z polskiego opisu patentowego nr PL 214 630 znany jest sposób modyfikacji warstwy wierzchniej stopów Ti-Nb-yZr fosforem lub wapnem i fosforem metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego, który polega na tym, że modyfikowany element, wstępnie oszlifowany lub wypolerowany elektrolitycznie, zanurza się w wodnym roztworze kwasu fosforowego i/lub podfosforynu o temperaturze 15-50°C, następnie poddaje utlenianiu anodowemu przy anodowej gęstości prądu 5-5000 mA/dm³ i napięciu 100-650 V, w czasie 1 do 60 minut, przy czym podfosforyn w roztworze jest podfosforynem wapnia $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ o stężeniu 1-150 g/dm³.

Znane sposoby wytwarzania bioaktywnych powłok na implantach metalicznych są często skomplikowane aparaturowo lub też prowadzą do otrzymania warstwy o niskiej bioaktywności. Zwiększenie bioaktywności powłok można uzyskać poprzez prowadzenie procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego w kąpeli zawierającej związki krzemu, takie jak krzemian wapnia (CaSiO_3). Krzemian wapnia to bioaktywny związek, zwiększający adhezję i proliferację komórek kościotwórczych na modyfikowanej powierzchni. Związek ten cechuje się o wiele większą bioaktywnością niż krzemian cyrkonu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że modyfikowany element, wstępnie oszlifowany lub wypolerowany elektrolitycznie, zanurza się w wodnym roztworze soli zawierającym krzemian wapnia CaSiO_3 o stężeniu od 1 do 300 g/dm³.

Wynalazek umożliwia uzyskanie na wyrobach warstewki tlenkowej, wzbogaconej w biozgodny wapń, fosfor i krzem. Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość modyfikacji warstwy wierzchniej implantów lub innych wyrobów z tantalu, niobu lub cyrkonu 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, powierzchnia ta ma strukturę porowatą, o dużej zawartości krzemu i wapnia.

Przykład 1

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej tantalu stosuje się kąpiel zawierającą podfosforyn wapnia o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i krzemian wapnia CaSiO_3 w ilości $50-150 \text{ g/dm}^3$. Proces prowadzi się w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $50-70 \text{ mA/cm}^2$, napięcie 350 V i czas trwania procesu $5-10$ minut.

Przykład 2

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej niobu stosuje się kąpiel zawierającą podfosforyn wapnia o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i krzemian wapnia CaSiO_3 w ilości $50-150 \text{ g/dm}^3$. Proces prowadzi się w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $150-200 \text{ mA/cm}^2$, napięcie 300 V i czas trwania procesu $1-5$ minut.

Przykład 3

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej cyrkonu stosuje się kąpiel zawierającą podfosforyn wapnia o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i krzemian wapnia CaSiO_3 w ilości $50-150 \text{ g/dm}^3$. Proces prowadzi się w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$ stosując anodową gęstość prądu $100-125 \text{ mA/cm}^2$, napięcie 450 V i czas trwania procesu $1-5$ minut.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tantalu, niobu i cyrkonu związkami krzemu metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego w kąpielach zawierających podfosforyn wapnia o stężeniu $0,1-2,0 \text{ mol/dm}^3$ w $15-50^\circ\text{C}$, polaryzuje się go anodowo, a następnie poddaje utlenianiu anodowemu przy anodowej gęstości prądu $5-200 \text{ mA/cm}^2$ i napięciu $100-650 \text{ V}$, w czasie od 1 do 60 minut, **znamienny tym**, że modyfikowany element, wstępnie oszlifowany lub wypolerowany elektrolitycznie, zanurza się w wodnym roztworze soli zawierającym krzemian wapnia CaSiO_3 o stężeniu od 1 do 300 g/dm^3 .