



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71271 (13) A

(51) 7 C25D11/26

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ АНОДУВАННЯ ТИТАНУ ТА ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

1

2

(21) 20031211638

(22) 16.12.2003

(24) 15.11.2004

(46) 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

(72) Севидова Олена Костянтинівна, Степанова Ірина Ігорівна, Рой Ірина Дмитрівна, Машкіна Оксана Юріївна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб анодування титану та титанових сплавів, що включає електрохімічне окиснення в 1-15%-ному розчині солі натрію при густині постійного струму $0,007-0,13A/cm^2$, який відрізняється тим, що після виходу процесу на постійну напругу окиснення продовжують вести в потенціостатичному режимі протягом 3-10 хвилин, а як сіль натрію використовують однозаміщений або двозаміщений фосфати.

Винахід відноситься до електрохімічної обробки металів, зокрема до анодування титану і титанових сплавів, і може бути використаний у галузі медичної техніки при виробництві імплантатів.

Доцільність анодування титанових імплантатів (виробів остеосинтезу та ендопротезів) обумовлюється необхідністю підвищення їх корозійної стійкості та електрохімічної інертності в умовах тривалої експлуатації в організмі людини. Особливо це актуально для сплавів, оскільки із збільшенням легуючих компонентів їх корозійна стійкість зменшується. Крім цього, кольорове анодування використовують із метою маркування виробів остеосинтезу, що мають схожу конструкцію, але різне призначення.

Відомі способи анодування титану і титанових сплавів, що здійснюються у режимах постійного струму чи потенціалу в розчинах на основі кислот, зокрема, сірчаної, фосфорної або щавлевої [1-3]. Одержані при цьому оксидні покриття використовують для декоративної обробки виробів, покращення антикорозійних і антифрикційних властивостей.

Недоліком цих способів є висока агресивність електролітів, яка з одного боку, приводить до погіршення захисних властивостей оксидних плівок на сплавах, зокрема легуваних залізом, а з іншого - погіршує екологічний стан виробництва.

Указаних недоліків позбавлений спосіб анодування вентильних металів, що реалізується в глі-

цериновому розчині калію двозаміщеного фосфорнокислого [4]. Основним недоліком цього способу є висока температура проведення процесу ($\geq 150^\circ C$) і висока в'язкість електроліту. З одного боку, це ускладнює технологічні умови процесу анодування, а з іншого - погіршує відмивання виробів складної конструкції від чужорідних для організму речовин, що погіршує стан біосумісності сформованих оксидних покриттів.

Найбільш близьким за технологічною суттю та досягнутим результатом є спосіб анодування титану [5], який включає електрохімічне окиснення його в 1-15%-ому розчині солі натрію, зокрема, ацетату, при початковій густині постійного струму $0,007-0,13A/cm^2$. Процес, що веде впродовж кількох секунд до виходу на постійну напругу, забезпечує формування оксидних інтерференційних плівок, що мають різнокольорове забарвлення в залежності від густини струму і одночасно підвищують корозійну стійкість та електрохімічну інертність виробу.

Недоліком відомого способу є те, що він не забезпечує формування оксидних плівок з достатньо високими захисними властивостями на титанових сплавах, які використовуються при виготовленні виробів-імплантатів, призначених для тривалої експлуатації в організмі людини. Крім того, при анодуванні цим способом у структуру оксидів включаються чужорідні середовищу орга-

(19) UA (11) 71271 (13) A

нізму аніони, а саме ацетати, що негативно впливає на біосумісність таких покриттів. Удосконалення способу за рахунок використання солей, водні розчини яких мають кисле, нейтральне або лужне середовище [6], зокрема нітратів, карбонатів та хлоридів амонію і натрію, не виключає цих недоліків.

В основу винаходу покладено задачу підвищення захисних властивостей і покращення біосумісності оксидних покриттів на титані і титанових сплавах.

Поставлена задача вирішується тим, що анодування титану та титанових сплавів у розчині солі проводять спочатку в гальваностатичному режимі, а після виходу на постійну напругу - в потенціостатичному, а як сіль використовують однозаміщений або двозаміщений фосфат натрію.

Заявлений спосіб здійснюється таким чином.

Виріб із титану чи титанового сплаву знежирюють і промивають. Після цього його приєднують до анода, джерела постійного струму та напруги і розташовують в електролітичній ванні з водним розчином натрію фосфорнокислого однозаміщеного або двозаміщеного з концентрацією 1-15мас. %. Електроліз проводять спочатку при постійній густині струму, яка вибирається мінімально можливою для початку процесу, а після досягнення постійної напруги, анодування проводять у

потенціостатичному режимі при цій напрузі протягом 3-10 хвилин.

Значення напруги, при якій проводять другий етап анодування залежить від початкової густини струму та марки титанового сплаву. Час анодування при постійній напрузі визначається експериментально - це час, протягом якого встановлюється мінімальні залишкові струми в системі метал-покриття. Величина залишкових струмів дозволяє також оцінювати дефектність оксидних плівок - чим вони менші, тим більш досконалі покриття, тим кращі у них захисні властивості.

В таблиці 1 наведені результати проведених у фізіологічному розчині (0,9% NaCl) порівняльних досліджень корозійної стійкості (потенціал корозії, E_{COR} , В) та електрохімічної активності (область пасивності, ΔE , В) зразків виробів із титанового сплаву з оксидними покриттями, що сформовані різними способами.

Експериментальні дослідження виявили, суттєво знижену електрохімічну активність, а відповідно, кращі захисні властивості у покриттів, що виконані за заявленим способом у порівнянні з покриттями, що виконане за відомим способом (прототипом). Ці переваги зберігаються після тривалої витримки у фізіологічному розчині, що має важливе значення для виробів-імплантатів.

Таблиця 1

Показники порівняльних досліджень

Показники	Сплав ВТ1-0 без покриття		Анодований сплав ВТ1-0 за способом			
			відомим		заявленим	
	початкові	після 10-ти денної витримки	початкові	після 10-ти денної витримки	початкові	після 10-ти денної витримки
Потенціал корозії, E_{COR} , В (х.с.е.)	-0,350	-0,060	0,040	-0,029	0,250	0,047
Область пасивності, ΔE , В	0,005	0,220	0,360	0,330	1,350	1,253
Залишкові струми, j , А/см ²	-	-	0,001	-	0,00015	-

Покращення показників біосумісності оксидних покриттів у заявленому способі забезпечується використанням солей фосфорної кислоти. Фосфат-аніони входять до мінерального складу кісткових тканин і рідкого фізіологічного середовища організму, тому при включенні їх у структуру оксидів, що характерно для процесів анодування [7], вони не будуть викликати алергічної реакції організму.

Таким чином, виготовлення оксидного покриття на титані та титанових сплавах заявленим способом забезпечує їм вищі показники корозійної стійкості, електрохімічної інертності та біосумісності, що дозволяє покращити експлуатаційні характеристики виробів-імплантатів.

Суттєві ознаки, які співпадають із прототипом, є: електрохімічне окислення титану та титанових сплавів у водному розчині солі натрію з концентрацією 1-15мас. % при густині постійного струму 0,007-0,13А/см².

Суттєві ознаки, які відрізняються від прототипу, є: додаткове електрохімічне окислення при

постійній напрузі, що досягається на етапі анодування в гальваностатичному режимі, та витримка при цій напрузі протягом 3-10 хвилин; використання для розчину солі натрію однозаміщеного або двозаміщеного фосфатів.

Впровадження запропонованого способу дозволить на 25-30% зменшити кількість рецидивів у людей з підвищеною чутливістю до металевих імплантатів за рахунок покращення показників їх біосумісності.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

1. Спосіб анодування титана в суміші хромової кислоти і фториду. Патент США №4473446, С25Д11/02, 11/34, 1984.

2. Спосіб обробки поверхні титана і його сплавів. Заявка Японії №57 -15199, МПК³ С25Д11/02, 11/26, 1982.

3. Електроліт для анодування титанових сплавів. А.с. СРСР №968969, М. Кл. С25Д11/26, 1982.

4. Електроліт для анодування вентильних металів. Патент США №5935408, МПК⁶ С25Д11/26, 1999.

5

71271

6

5. Способ анодирования титана. Пекшева Н.П.
А.с. СРСР №1216258, М. Кл. С25Д11/26.

6. Пекшева Н.П. Интерференционные окисные пленки на титане и его сплавах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. Ун-та, 1988. -244с.

7. Одынец Л.И. Механизм внедрения и состав анодных оксидных пленок, получаемых в растворах неорганических кислот //Физика окисных пленок. Сб. Петрозаводск, 1988, -с.86-90.

Комп'ютерна верстка Л.Лигвиненко

Підписне

Тираж 37 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601