

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441124 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441124**(22) Data zgłoszenia: **2022.05.06**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(51) MKP:

C23C 24/10 (2006.01)**A61L 27/30** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
BIALAS OKTAWIAN, Bytom, PL

(72) Twórca(-y):

OKTAWIAN BIALAS, Bytom, PL
MARCIN ADAMIAK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania warstwy TiAu o własnościach antykorozyjnych w zastosowaniach technicznych i biomedycznych

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania warstwy TiAu, w którym warstwy Au nanoszone są na Ti elektrochemicznie lub za pomocą osadzania z fazy gazowej (PVD), a następnie stopowane laserowo. Sposób charakteryzuje się tym, że warstwa Au-Ti poddawana jest działaniu lasera mocą wiązki w zakresie od 50 do 250 W, na głębokości przetopu do 20 μm , prędkością stopowania laserowego w zakresie 0,5 – 2 mm/s, przy jednoczesnym rozogniskowaniu wiązki lasera w zakresie od -20 do +20 mm oraz z zachowaniem kolejnych ściegów lasera z zakładką w zakresie od 80 do 250 μm , korzystnie 150 – 200 μm .

**Sposób wytwarzania warstwy TiAu o własnościach
antykorozyjnych w zastosowaniach technicznych i biomedycznych.**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstwy TiAu w zastosowaniach technicznych i biomedycznych o własnościach antykorozyjnych, gdzie cienkie warstwy Au nanoszone są elektrochemicznie lub za pomocą osadzania z fazy gazowej (PVD) a następnie obrabiane laserowo w celu wytworzenia faz TiAu, przeznaczone do użytku w środowisku tkankowym oraz wysokokorozyjnym. Wynalazek znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, zwłaszcza w przemyśle materiałów biomedycznych do produkcji detali przebywających permanentnie lub okresowo w organizmie żywym. Jak wynika z badań przeprowadzonych przez J.-E. Sundgren, P. Bodoé i in. istnieje znacząca zależność w charakterze osadzania się warstwy organicznej na powierzchniach wykonanych z Au i Ti. Badania wskazują na tworzenie się na powierzchni tytanu warstwy białkowej, która jest natywna w swoim składzie do białek tworzących naturalną tkankę, ale jej grubość jest zmienna w czasie. Stan ten występuje zwłaszcza w początkowej fazie eksperymentu. Złoto (Au) zachowuje się zupełnie inaczej, tworząc gęstą, skonsolidowaną warstwę, która jest znacznie cieńsza od tej tworzącej się na tytanie i zachowuje się w sposób stabilny (nie zmienia się w czasie trwania eksperymentu). Zastosowanie układu TiAu o różnym stosunku atomowym na samej powierzchni może przynieść możliwość kontrolowania warstwy biofilmu. Pozwoli to wpływać na zachowanie układu krzepnięcia minimalizując zmianę schematu przepływu krwi związaną z narastaniem biofilmu oraz zmniejszy efekt zamykania się światła przepływu krwi wskutek gromadzenia się warstwy organicznej na materiale [J.-E. Sundgren, P. Bodoé, B. Ivarsson, and I. Lundstroem Adsorption of Fibrinogen on Titanium and Gold Surfaces Studied by ESCA and Ellipsometry (1986) 10vo. 113; iss. 2]. Samo stosowanie warstw Ti_xAu_y , gdzie x mieści się w zakresie 0-30%, a y w zakresie 70-100%, jako materiału na stenty (łatwiej pasywującego się niż czyste złoto) przeznaczone do układu krwionośnego w charakterze polepszenia biokompatybilności

zostało przedstawione w amerykańskim opisie patentowym US 7,967,854 B2 w 2011 roku.

Występowanie Au w całej objętości stopu w wysokim procencie jest ekonomicznie nieracjonalne, dlatego dzięki pokryciu tytanu cienką warstwą złota, które jest bardziej biokompatybilnym metalem szlachetnym, możliwe jest zmniejszenie ryzyka powikłań pooperacyjnych przy nadal niewielkiej masie (gęstość Ti=4,5 g/cm³, gęstość Au=19,3 g/cm³). Badania elektrochemiczne wykazały większą odporność na korozję już w stopach tytanu wzbogaconych w złoto w porównaniu z czystym tytanem, można zatem wnioskować, że w przypadku gradientu stężeń, nawet przy częściowym uszkodzeniu powierzchni implantu, ochrona antykorozyjna będzie lepsza niż w przypadku rozwiązań konwencjonalnych, co wykazano [K.-T. Oh, D.-K. Kang, G.-S. Choi, K.-N. Kim, Cytocompatibility and electrochemical properties of Ti–Au alloys for biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res.* 83B (2007) 320–326]. Dodatkowym czynnikiem wskazującym na użyteczność stosowania złota są jego szeroko raportowane własności antybakteryjne (obserwowane już w skali nano); co zmniejsza ryzyko wczesnych powikłań wynikających z zakażeń pooperacyjnych [X. Gu, Z. Xu, L. Gu, H. Xu, F. Han, B. Chen, X. Pan, Preparation and antibacterial properties of gold nanoparticles: a review, *Environ Chem Lett.* (2020)].

Oprócz zastosowań w układzie krwionośnym, niniejszy wynalazek może znaleźć zastosowanie w medycynie kostnej oraz protetyce, a także szeroko pojętej technice z uwagi na możliwość konstytuowania warstwy β -Ti₃Au, która charakteryzuje się znacznie wyższymi własnościami mechanicznymi w porównaniu do innych stosowanych w medycynie stopów metali. W literaturze [E. Svanidze, T. Besara, M.F. Ozaydin, C.S. Tiwary, J.K. Wang, S. Radhakrishnan, S. Mani, Y. Xin, K. Han, H. Liang, T. Siegrist, P.M. Ajayan, E. Morosan, High hardness in the biocompatible intermetallic compound β -Ti₃Au, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1600319] opisano wysokie właściwości mechaniczne biokompatybilnej kompozycji międzymetalicznej β -Ti₃Au wynikające z 3 powodów:

- kubicznej struktury krystalicznej z naturalnie krótkimi wiązaniami Ti-Au i wysoką (14) koordynacyjną liczbą atomów Ti (tzw. fazy Franka Kaspera),

- wysokiej gęstości elektronów walencyjnych,
- małej odległości międzypłaszczyznowej w komórce β -Ti₃Au. Wiązania wariantu fazy β Ti (dTi-Au = 2.84478 Å) w porównaniu do fazy α Ti (dTi-Au = 2.93237 Å).

Taki zestaw własności fizycznych ogranicza tworzenie się i ruch dyslokacji i skutkuje wysoką twardością związku. E. Svanidze określa możliwy wzrost twardości jako 4-krotny co pozwala na określenie β -Ti₃Au jako najtwardszego znanego materiału biogodnego. Fakt ten pozwala na szerokie zastosowanie niniejszego wynalazku w każdej gałęzi przemysłu, gdzie wymagania stawiane materiałowi to wysokie własności mechaniczne i duża odporność korozyjna.

Istota wynalazku jest sposób wytwarzania warstwy TiAu, w którym warstwy Au nanoszone są na Ti elektrochemicznie lub za pomocą osadzania z fazy gazowej (PVD), a następnie stopowane laserowo charakteryzuje się tym, że warstwa Au-Ti poddawana jest działaniu lasera mocą wiązki w zakresie 50 do 250 W, na głębokości przetopu do 20 μ m, prędkością stopowania laserowego w zakresie 0.5-2 mm/s, przy jednoczesnym rozogniskowaniu wiązki lasera w zakresie -20 do +20 mm oraz z zachowaniem kolejnych ściegów lasera z zakładką w zakresie od 80 – 250 μ m, korzystnie 150 - 200 μ m.

Moc wiązki wynosi korzystnie 80-150 W. Warstwę TiAu naniesioną na materiał poleruje się mechanicznie.

Innowacyjność wynalazku polega na zminimalizowaniu negatywnego wpływu ciała obcego wszczepionego do układu (organizmu) poprzez umieszczenie w krwiobiegu materiału ze stopu metali: bardziej szlachetnego (o wyższym potencjale standardowym) np. Złota (Au) oraz mniej szlachetnego np. Tytanu (Ti).

Fig. 1 przedstawia schemat obróbki laserowej, Tabela 1 przykładowe parametry obróbki, Tabela 1 Przykładowe stężenie pierwiastków poszczególnych obszarów w następstwie obróbki.

W wyniku obróbki laserowej utworzona zostaje warstwa materiału TiAu o gradientowym stężeniu pierwiastków składowych, prezentująca różne stężenie złota / skład fazowy materiału w funkcji odległości od powierzchni.

Materiał pozyskany według sposobu służy do pokrywania biomateriałów nowej generacji, w szczególności detali przeznaczonych do kontaktu z krwią lub innym silnie korozyjnym środowiskiem, do protez układu ruchu wymagających specjalnych własności mechanicznych oraz w szeroko pojętej technice, jako materiał specjalny na części maszyn w tym okrętów, statków kosmicznych lub innych urządzeń pracujących w warunkach dużego obciążenia korozyjnego i/lub trybologicznego.



Fig. 1

Tabela 2

Wariant	Moc [W]	Prędkość liniowa wiązki [mm/s]	Rozogniskowanie wiązki
W1	100W	1	+10mm
W2	100W	1.5	
W3	150W	1	
W4	150W	1.5	
W4	175W	1	
W5	175W	1.5	

Tabela 3

Obszar	%C Au at.	%C Ti at.
C1	40	60
C2	25	75
C3	10	90

Wynalazek został opisany w przykładach realizacji.

Zgodnie z fig. 1, uprzednio przygotowana cienka (rzędu 2-100 μ m) powłoka Au na materiale bazowym o odpowiedniej chropowatości (spreparowana w warunkach izolowanych wykluczających obecność produktów pasywacji tytanu w obszarze

międzywarstwy, co zapewnia potrzebną adhezję powłoki do podłoża) zostaje poddana obróbce skoncentrowaną wiązką lasera o ściśle określonych parametrach (Tabela 2) w atmosferze gazu ochronnego Argonu (Ar) w celu ochrony przed utlenieniem powierzchni. W wyniku oddziaływania wiązki na materię od powierzchni materiału aż do określonej, pożądanej głębokości 10µm, zostaje utworzona gradientowo zmienna seria warstw powłoki o przykładowym składzie (tabela 2). Otrzymany materiał o znanym składzie jest gotowy to aplikacji. Powierzchnia może zostać ujednolodzona poprzez szlifowanie/polerowanie mechaniczne. Możliwe jest również „zdjęcie” warstwy powłoki poprzez polerowanie mechaniczne z uwagi na różnicę w twardości poszczególnych faz oraz znaną kolejność krystalizacji podczas obróbki laserowej $Ti \rightarrow Ti_3Au \rightarrow TiAu \rightarrow Au_4Ti \rightarrow Au$, zgodnie z obecnością faz na wykresie równowagi fazowej oraz zależnie od temperatury topnienia $Ti = 1\,941\,K$, $Au = 1\,337\,K$.

Przykład 1

Wykonano detal w postaci panewki do stawu biodrowego o podłożu tytanowym z naniesioną warstwą Au, a następnie poddano go obróbce laserowej o parametrach 100W przy prędkości posuwu wiązki 1mm/s, rozogniskowaniu +10mm, zakładce 100mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 5min, obciążenie 10N, papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk neoprenowy), lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU) celem usunięcia i ujednolodzenia powierzchni materiału tak, aby na samej powierzchni znajdowała się faza β - Ti_3Au . Materiał zostaje zaimplementowany do panewki endoprotezy stawu biodrowego.

Przykład 2

Wykonano materiał o podłożu tytanowym z naniesioną warstwą Au, a następnie poddano go obróbce laserowej o parametrach 120W przy prędkości posuwu wiązki 1mm/s, rozogniskowaniu +20mm, zakładce 200mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 2min, obciążenie 15N papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU) celem usunięcia

i ujednordnienia powierzchni materiału tak, aby na samej powierzchni znajdowała się faza β -Ti₃Au. Materiał zostaje zaimplementowany do części ruchomych maszyn pozostających w kontakcie z wodą morską

Przykład 3

Pierścień usztywniający mechanicznej zastawki aortalnej wykonany z tytanu lub jego stopu po naniesieniu warstwy złota został poddany obróbce laserowej o parametrach 80W przy prędkości posuwu wiązki 1mm/s, rozogniskowaniu +5mm, zakładce 80mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 1min, obciążenie 10N papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU). Znając skład oraz dominującą fazę na powierzchni pierścienia usztywniającego (faza Ti_xAu_y) materiał zostaje wszczepiony do organizmu na czas permanentnej implementacji (>10 lat)

Przykład 4

Elementy obudowy urządzenia wspomagającego pracę komór serca wykonany z tytanu lub jego stopu po naniesieniu warstwy złota został poddany obróbce laserowej o parametrach 100W przy prędkości posuwu wiązki 1.5mm/s, rozogniskowaniu +10mm, zakładce 80mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 2min, obciążenie 20N papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU). Znając skład oraz dominującą fazę na powierzchni obudowy (faza Ti_xAu_y) materiał zostaje wszczepiony do organizmu na czas permanentnej implementacji (>10 lat).

Przykład 5

Wykonano materiał o podłożu tytanowym z naniesioną warstwą Au, a następnie poddano go obróbce laserowej o parametrach 150W przy prędkości posuwu wiązki 1.5mm/s, rozogniskowaniu +10mm, zakładce 150mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 2min, obciążenie 15N papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk

neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU). Materiał zostaje wykorzystany na detale przeznaczone do łazików/sond kosmicznych wymagających specjalnego zaopatrzenia pod kątem odporności na zużycie w długiej perspektywie cyklu życia produktu

Przykład 6

Neurochirurgiczny klips do zaciskania tętniaków mózgu wykonany z tytanu lub jego stopu po naniesieniu warstwy złota został poddany obróbce laserowej o parametrach 120W przy prędkości posuwu wiązki 1.5mm/s, rozogniskowaniu +12mm, zakładce 140mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 3min, obciążenie 15N papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU). Znając skład oraz dominującą fazę na powierzchni klipsu (faza Ti_xAu_y) materiał zostaje wszczepiony do organizmu na czas permanentnej implementacji (>10 lat).

Przykład 7

Implant dentystyczny wykonany z tytanu lub jego stopu po naniesieniu warstwy złota został poddany obróbce laserowej o parametrach 100W przy prędkości posuwu wiązki 1mm/s, rozogniskowaniu +10mm, zakładce 150mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 2min, obciążenie 15N papier polerski typu: MD Chem (materiał sukna: porowaty kauczuk neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU). Znając skład oraz dominującą fazę na powierzchni implantu (faza Ti_xAu_y) materiał zostaje wszczepiony do organizmu na czas permanentnej implementacji (>10 lat).

Przykład 8

Implant neuralny, którego obudowa wykonana z tytanu lub jego stopu po naniesieniu warstwy złota została poddana obróbce laserowej o parametrach 120W przy prędkości posuwu wiązki 1.5mm/s, rozogniskowaniu +12mm, zakładce 110mm. Znając skład fazowy w funkcji odległości od powierzchni przeprowadzono polerowanie mechaniczne (czas 2min, obciążenie 15N papier polerski typu: MD Chem (materiał

sukna: porowaty kauczuk neoprenowy, lubrykant – koloidalna zawiesina krzemionki typu OPU). Znajac sklad oraz dominujacą fazę na powierzchni implantu (faza Ti_xAu_y), materiał zostaje wszczepiony do organizmu na czas permanentnej implementacji (>10 lat).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstwy TiAu, w którym warstwy Au nanoszone są na Ti elektrochemicznie lub za pomocą osadzania z fazy gazowej (PVD), a następnie stopowane laserowo **znamienny tym, że** warstwa Au-Ti poddawana jest działaniu lasera mocą wiązki w zakresie 50 do 250 W, na głębokości przetopu do 20 μm , prędkością stopowania laserowego w zakresie 0.5-2 mm/s, przy jednoczesnym rozogniskowaniu wiązki lasera w zakresie -20 do +20 mm oraz z zachowaniem kolejnych ściegów lasera z zakładką w zakresie od 80 – 250 μm , korzystnie 150 - 200 μm
2. Sposób wytwarzania warstwy TiAu według zastrz. 1 **znamienny tym, że** moc wiązki wynosi korzystnie 80-150 W.
3. Sposób wytwarzania warstwy TiAu według zastrz. 1 **znamienny tym, że** warstwę TiAu naniesioną na materiał poleruje się mechanicznie.



URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.441124

Klasyfikacja zgłoszenia: C23C24/10(2006.01), A61L27/30(2020.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C23C, A61L		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPOQUENET, bazy UPRP, esp@cenet, Science Direct, internet		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	WO2017085482 A1, SEMBLANT LTD, 2017.05.26, ZASTRZEŻENIA	1-3
A	WO9902195 A2, IMPLANT SCIENCES CORP [US]; ARMINI ANTHONY J [US], 1999.01.21, ABSTRAKT	1-3
A	CN108505038 A, UNIV QINGDAO BINHAI, 2018.09.07, ZASTRZEŻENIA	1-3
A	CN104694919 A, DALIAN FEIMA OFFICE FURNITURE, 2015.06.10, ZASTRZEŻENIA	1-3
A	US4495255 A, AT & T TECHNOLOGIES INC [US]; BELL TELEPHONE LABOR INC, 1985.01.22, ZASTRZEŻENIA	1-3
☒ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Beata Chasieniewicz

data 21.12.2022r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia
Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z 06.05.2022r.

ZGŁOSZENIE NR P.441124

Kontynuacja wykazu dokumentów

Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	BIALAS ET AL. "LASER ASSISTED SIZE REDUCTION OF GOLD (AU) PARTICLES ONTO A TITANIUM (TI) SUBSTRATE SURFACE", APPL. SCI. 2021, 11, 8755, ABSTRACT	1-3
A	M.PIEC I IN. „POPRAWA WŁASNOŚCI WARSTWY WIERZCHNIEJ STALI NARZĘDZIOWEJ STOPOWEJ DO PRACY NA GORĄCO METODĄ OBRÓBKİ LASEROWEJ”, 14-02-2008 HTTPS://WWW.WNP.PL/WIADOMOSCI/POPRAWA-WLASNOSCI-WARSTWY-WIERZCHNIEJ-STALI-NARZEDZIOWEJ-STOPOWEJ-DO-PRACY-NA-GORACO-METODA-OBROBKİ-LASEROWEJ,-4424.HTML	1-3