

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2023-459  
(22) Přihlášeno: 29.11.2023  
(40) Zveřejněno: 22.01.2025  
(Věstník č. 4/2025)  
(47) Uděleno: 12.12.2024  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 22.01.2025  
(Věstník č. 4/2025)

(56) Relevantní dokumenty:  
GAWLIK et al. The Effect of Surface Treatments on the Degradation of Biomedical Mg Alloys—A Review Paper. Materials. MDPI, 16.12.2018, 2018, Vol. 11, No. 12, p. doi: 10.3390/ma11122561, ISSN 1996-1944.  
WO 2016028764 A1; KR 20170111886 A; CN 109576708 A; CN 109999228 A.

(73) Majitel patentu:  
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ  
Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ  
České vysoké učení technické v Praze, Praha 6, Dejvice, CZ

(72) Původce:  
Ing. Karel Tesař, Ph.D., Hostouň, CZ  
doc. Ing. Karel Balík, CSc., Praha 5, Stodůlky, CZ

(74) Zástupce:  
Kania, Sedlák, Smola, s.r.o., Mendlovo náměstí  
907/1a, 603 00 Brno, Staré Brno

(54) Název vynálezu:  
**Způsob povrchové úpravy materiálu na bázi slitin hořčíku**

(57) Anotace:  
Řešení se týká procesu odleptání povrchu biodegradabilních materiálů na bázi hořčíku a jeho slitin během výrobního procesu pro zajištění nejlepších možných mechanických a korozních vlastností. Kyselina dusičná a z ní odvozená leptadla jsou využita pro odstranění defektů souvisejících s technologií výroby zdravotnických prostředků založených na Mg a zabráňují kumulativní kontaminaci výrobků nečistotami z výrobního procesu. Jasně definované podmínky odleptání, včetně vložení leptacích kroků do procesu výroby, zajistí opakovatelné vlastnosti resorbovatelných implantátů. Uvedený postup zahrnuje odleptání alespoň 10 µm z povrchu výrobku, a následované omytím výrobku s maximální délkou prodlevy 1 min.

## Způsob povrchové úpravy materiálu na bázi slitin hořčíku

### Oblast techniky

5

Vynález se týká povrchové úpravy materiálu při výrobě hořčíkových slitin a výrobě zdravotnických prostředků a implantátů chemickým odleptáním povrchové vrstvy materiálu leptadlem na bázi kyseliny dusičné. Takto ošetřené materiály lze použít pro biodegradabilní, resorbovatelné a vstřebatelné implantáty, cerkláže, stehy, šicí materiály a implantáty pro fixaci kostí a další.

10

### Dosavadní stav techniky

Výroba tenkostěnných segmentů, drátů, dlah, šroubů, stentů a dalších implantátů z Mg a jeho slitin a jejich částí pro biomedicínské aplikace je v současnosti již běžnou praxí [1]. Stále však zůstávají nevyřešené otázky z hlediska mikromechanismů korozního porušování implantátů, zejména pak v dynamickém prostředí lidského těla. Výrobní procesy biodegradabilních implantátů z Mg a jeho slitin často využívají technologií, které ovlivňují nebo přímo poškozují povrchové vrstvy implantátu, což může mít za následek zhoršení korozních a mechanických vlastností. Jedná se především o povrchovou drsnost, přítomnost zbytků mazadel a jiných externích znečištění, tvorbu mikrotrhlin, povrchová zbytková napětí a povrchové změny chemického složení [2], [3], [4]. V současné době je využívána celá řada metod, jak omezit lokalizaci koroze Mg a jeho slitin, zahrnujících potahování implantátů biodegradabilními polymery, úpravu povrchu leptáním, vytvářením anorganických ochranných vrstev na povrchu implantátů a splétáním nebo kombinací více funkčních prvků pro zvýšení bezpečnosti [5], [6], [7]. Zejména ovšem pro implantáty s malými rozměry v alespoň jednom směru (dráty, dlahy) nemusí být dosaženo ideálních vlastností povrchu před další úpravou, což má za následek nižší užité vlastnosti a návazné využívání slitin s nepřiměřeně vysokým množstvím legujících prvků nebo obsahem prvků, jejichž dlouhodobá bezpečnost pro lidský organismus doposud nebyla uspokojivě ověřena [8].

Přímá extruze je jednou z perspektivních tvářecích metod pro výrobu tenkých drátů z Mg a jeho slitin, která umožňuje dosáhnout výhodných mikrostrukturních, texturních a mechanických parametrů, a může tak konkurovat běžněji využívanému tažení drátu [9]. Problémem ovšem je, jak adekvátně čistit drát po extruzi, tak aby bylo dosaženo nejlepších možných vlastností. V současné době literatura nenabízí dostatečné řešení, jak obecně upravovat povrch po tvářecích operacích Mg a jeho slitin.

Přestože existují v patentové literatuře záznamy využívající leptání, jedná se vždy o prostředek k úpravě tvaru implantátu či jeho segmentu či funkcionalizaci povrchu zdravotnického prostředku, například pro úpravu smáčivosti. Není znám případ, kdy by bylo výrazného odleptání využíváno k odstranění povrchové vrstvy kovu, která má vysokou drsnost nebo obsahuje nečistoty z výrobního procesu nebo obsahuje mikrotrhliny nebo jsou v ní zbytková napětí nebo má jiné složení chemické složení jako důsledek výrobního procesu.

Srovnávaným řešením jsou vyrobené tenké dráty pro fixaci hrudní kosti po invazivních operacích srdce. V rámci vývoje existuje řešení, které je v současné době perspektivní. Jedná se o tenké dráty, jejichž výrobní postup a následné testování jsou podrobně popsány v [10]. Pro realizaci drátů byla výrobcem zvolena slitina LZ21, která je, dle tvrzení článku, v současné době patentována pro toto využití [11]. Odečtem z uvedeného grafu lze získat přibližné pevnostní charakteristiky této slitiny jako mez kluzu  $R_p \cong 207$  MPa a mez pevnosti  $R_m \cong 251$  MPa, což nedosahuje vlastností tenkých drátů vyrobených přímou extruzí ze slitiny Mg-0.4Zn, ( $R_p = 216 \pm 1$  MPa a mez pevnosti  $R_m = 263 \pm 2$  MPa, při srovnatelné tažnosti) [12]. Jednou z uváděných výhod skutečně je absence kovů vzácných zemin (rare-earth elements – RE) ve

55

slitině, které mohou být pro biomedicínská využití problematické [8]. Nicméně, obsah lithia ve slitině je z hlediska plně biodegradabilního implantátu silně problematický, neboť lithium je běžně využíváno pro léčbu psychických poruch a efekty jeho působení na psychicky zdravou populaci nejsou dostatečně zkoumány [13]. Proto jsou slitiny obsahující pouze Mg a Zn, případně Mg, Zn a Mn výhodnější [12]. Obecně není úprava povrchu po tváření v souvisejících zdrojích uváděna [14], [15]. Také je v práci [10] zmíněno, že je problematické dosáhnout uniformity výsledků. To může být způsobeno nedostatečnou úpravou kvality povrchu po výrobě drátů, a to jak po tažení, tak po žíhání.

## 10 Reference

- [1] WANG, Jia-Li, Jian-Kun XU, Chelsea HOPKINS, Dick Ho-Kiu CHOW a Ling QIN. Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics A General Review and Perspectives. *Advanced Science*. 2020, 7(8), 1902443. ISSN 2198-3844.
- [2] NGUYEN, T L, A BLANQUET, M P STAIGER, G J DIAS a T B F WOODFIELD. On the role of surface roughness in the corrosion of pure magnesium in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012, 100B(5), 1310 až 1318. ISSN 1552-4973.
- [3] AHMADKHANIHA, D, M FEDEL, M HEYDARZADEH SOHI a F DEFLORIAN. Corrosion behavior of severely plastic deformed magnesium based alloys: A review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017, 53(5), 439 až 448. ISSN 1934-8002.
- [4] GILL, Randeep Singh, Kamal KUMAR a Uma BATRA. Surface Characteristics and Corrosion Behavior of Wire Electrical Discharge Machining Processed Mg-4Zn Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2021, 30(4), 2955 až 2966. ISSN 1544-1024.
- [5] ALI, Murad, Mohamed ELSHERIF, Ahmed E. SALIH, Anwar UL-HAMID, M. A. HUSSEIN, Seongjun PARK, Ali K. YETISEN a Haider BUTT. Surface modification and cytotoxicity of Mg-based bio-alloys: An overview of recent advances. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, 825, 154140. ISSN 09258388.
- [6] WEI, Dongsong, Jinguo WANG, Yan LIU, Dawei WANG, Shuyi LI a Huiyuan WANG. Controllable superhydrophobic surfaces with tunable adhesion on Mg alloys by a simple etching method and its corrosion inhibition performance. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 404, 126444. ISSN 1385-8947.
- [7] SEITZ, Jan-Marten, Dennis UTERMÖHLEN, Eric WULF, Christian KLOSE a Friedrich-Wilhelm BACH. The Manufacture of Resorbable Suture Material from Magnesium – Drawing and Stranding of Thin Wires. *Advanced Engineering Materials*. 2011, 13(12), 1087 až 1095. ISSN 1438-1656.
- [8] WENG, Weijie, Arne BIESIEKIERSKI, Yuncang LI, Matthew DARGUSCH a Cuie WEN. A review of the physiological impact of rare earth elements and their uses in biomedical Mg alloys. *Acta Biomaterialia*. 2021, 130, 80 až 97. ISSN 1742-7061.
- [9] NIENABER, Maria, Merle BRAATZ, Noomane BEN KHALIFA a Jan BOHLEN. Property profile development during wire extrusion and wire drawing of magnesium alloys AZ31 and ZX10. *Materials & Design*. 2022, 224, 111355. ISSN 0264-1275.
- [10] GRIEBEL, Adam J. a Natalie ROMICK. In Vitro Degradation of Magnesium Wire in Sternal-Closure-Like Conditions. In: Steven BARELA, Aerial LEONARD, Petra MAIER, Neale R. NEELAMEGGHAM a Victoria M MILLER, ed. *Magnesium Technology 2023*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2023, s. 91 až 94. ISBN 978-3-031-22645-8.

[11] A. Griebel and J. Schaffer, "Magnesium-based absorbable alloys".  
WO 2020247383 A1, 3 June 2019.

5 [12] TESAR Karel, Tenké hořčíkové dráty pro biodegradabilní implantáty, *disertační práce*, katedra materiálů, FJFI ČVUT v Praze, 2023.

[13] TONDO, Leonardo, Martin ALDA, Michael BAUER, Veerle BERGINK, Paul GROF, Tomas HAJEK, Ute LEWITKA, Rasmus W LICHT, Mirko MANCHIA, Bruno MÜLLER-OERLINGHAUSEN, René E. NIELSEN, Marylou SELO, Christian SIMHANDL, Ross J. BALDESSARINI a for the International Group for Studies of Lithium (IGSLI). Clinical use of lithium salts: guide for users and prescribers. *International Journal of Bipolar Disorders*. 2019, 7(1), 16. ISSN 2194-7511.

15 [14] <https://patents.google.com/patent/US20160138148A1/en>

[15] <https://patents.google.com/patent/US2149436A>

## 20 Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu povrchové úpravy slitin Mg v rámci výroby výrobku, realizované pomocí chemického odleptání povrchové vrstvy kovu tak, že jsou kompletně odstraněny zbytky mazadel a jiných nežádoucích externích znečištění z předcházejících výrobních procesů, mikrotřhliny a povrchová zbytková napětí a výrazně omezeny změny chemického složení povrchové vrstvy kovu a drsnost povrchu.

Podstatou vynálezu je zjištěný fakt, že chemické odstranění povrchové vrstvy kovu před a po jednotlivých výrobních krocích, např. po obrábění, tváření, kování, tepelném zpracování apod., výrazně omezuje lokalizaci koroze na Mg a slitinách Mg, a zvyšuje tak užité vlastnosti, jako je mez kluzu, mez pevnosti a tažnost, především během degradace v tělním prostředí.

Je-li mezi odleptáním a dalším výrobním krokem, např. před obráběním, tvářením, kování, tepelným zpracováním, další funkcionalizací povrchu a/nebo finálním balením zdravotnického prostředku apod., časová prodleva (např. skladování výrobku), je výhodné provést krok odleptání až bezprostředně před tímto dalším výrobním krokem.

Toto chemické odstranění je realizováno anorganickou kyselinou adekvátní koncentrace, která je schopna plošně odstraňovat materiál z celého povrchu. Pro Mg a jeho slitiny se jedná především o vodné roztoky kyseliny dusičné v koncentraci do 20 % a o nital ve všech běžně využívaných variantách, tedy směs kyseliny dusičné s ethanolem v rozmezích od 1% roztoku kyseliny dusičné v ethanolu nebo methanolu do 15% roztoku kyseliny dusičné v ethanolu nebo methanolu (pokud není uvedeno jinak, jsou uvažována objemová procenta). V případě potřeby je možné jako rozpouštědlo pro kyselinu dusičnou využít také denaturovaný líh, libovolnou kombinaci ethanolu, methanolu a vody. Je nutné dbát zásad bezpečnosti při míšení látek, které mohou reagovat silně exotermicky, především s využitím ethanolu a methanolu. Jako nejvhodnější se ukazuje 10% vodný roztok kyseliny dusičné, v případě nutnosti následovaný krátkým odleptáním v nitalu pro odstranění vlhkosti z povrchu. Pro velmi malé díly je dostatečné využít nitalu, např. 7% nebo 3% vodného roztoku kyseliny dusičné. Běžně využívaná alkalická čisticí a odmašťovací se neosvědčila, stejně jako roztoky kyseliny fosforečné, které mohou na Mg a jeho slitinách vést k vytvoření nežádoucích korozních produktů. Jiné anorganické kyseliny, jako jsou kyselina chlorovodíková a fluorovodíková nejsou pro odleptání vhodné díky obsahu nežádoucích iontů. V případě potřeby je možné je využít, nicméně musí následně dojít k dodatečnému finálnímu odleptání v nitalu či vodném roztoku kyseliny dusičné.

55

Odleptání je realizováno ponořením výrobku do leptací lázně bez přímého mechanického působení na povrch vzorku (leštění, otírání). Je výhodné, když se s výrobkem v pravidelných intervalech pohybuje, aby se oddělily bubliny vodíku a jiných plynů, které mohou lokálně omezovat průběh odleptávání, pokud je to možné, po celou dobu odleptávání. Analogicky tomu lze zajistit dostatečné proudění leptadla při statickém ponoření výrobku, tak, že jsou bubliny vodíku a jiných plynů z povrchu strhávány proudem leptadla, nebo lze využít kombinaci těchto postupů. V případě drátů, plechů a podobných výrobků lze zařadit odleptávací lázeň do kontinuální výroby tak, že je výrobek na výrobní lince po určitou dobu veden pod hladinou leptacího roztoku. Ihned po odleptání, nejpozději do 1 minuty, je nutné výrobek ponořit či vést do lázně obsahující čistý ethanol, methanol, denaturovaný líh, aceton nebo jejich kombinaci. Následně je výhodné, když se výrobek osuší, např. staticky na vzduchu nebo řízeným prouděním vzduchu. Pokud se jedná o finální odleptání a sušení výrobku určeného k výrobě zdravotnických prostředků, je vhodné použít pro sušení ethanol nebo zaručit bezpečné odstranění všech potenciálně nebezpečných zbytků po sušícím médiu před funkcionalizací nebo balením produktu.

Odleptání je vhodné provést před vlastním tvářením (např. extruzí, válcováním, kování) na ingotu nebo vstupním materiálu pro výrobní proces, neboť povrchové nečistoty a oxidy (zejména MgO z tavby a kontaminace povrchu z obrábění – Fe, Cu) mohou být zpracováním vneseny hluboko do výsledného produktu, kde pak efektivně zhoršují užité vlastnosti.

Odleptání je nutné provést po vlastním tvářením, kování nebo tepelném zpracování, či libovolné sekvenci těchto procesů, na finálním výrobku tak, aby byly splněny výše zmíněné podmínky odstranění povrchových vad. Pro většinu aplikací se jedná o vrstvu o tloušťce alespoň 10  $\mu\text{m}$  ze všech bodů původního povrchu. V případě, že je nutné mezi výrobními kroky materiál skladovat, je výhodné, když se povrch odleptá až před dalším krokem výrobního procesu (např. nanášením funkční vrstvy na povrch zdravotnického prostředku, sterilizací, či vakuovým balením).

Je-li tvářením příliš hrubé a nečistoty jsou zaneseny příliš hluboko, nebo když nečistoty nejsou rozpustné a jsou příliš kompaktní, je vhodnější nejprve tyto nečistoty obrobít, odbrousit, nebo odleštit, a teprve poté odleptat postupem uvedeným výše.

To, že byl výrobek odleptán, je často patrné i na pohled: výrobek má typickou morfologii povrchu po odleptání: viditelné (pouhým okem – ingoty, případně mikroskopem) nebo částečně viditelné hranice zrn, nebo jejich segmenty, či topograficky zvýrazněné krystalograficky různě orientované části mikrostruktury (zrna).

Obecný postup při výrobě zdravotnického prostředku bude tedy probíhat v sekvenci znázorněné na obr. 1, která zajišťuje odstranění hlavních nežádoucích povrchových jevů, které omezují vlastnosti výsledného výrobku, především pro biomedicínské aplikace.

Požadavek na proces leptání lze shrnout do následujícího tvrzení:

Použité leptadlo a čas odleptání povrchu je nutné pro každou slitinu a výrobek upravit tak, aby došlo k současnému splnění následujících podmínek (3):

a) Je zvoleno takové leptadlo a takový čas leptání, které na povrchu nevytváří nové lokalizované korozní produkty, případně je tyto produkty možné beze zbytku odstranit dodatečným odleptáním v nitalu nebo vodném roztoku kyseliny dusičné.

b) Je dosaženo stavu, kdy na povrchu nejsou po odleptání a osušení při mikroskopickém pozorování patrné korozní produkty a jednoznačně došlo ke snížení povrchové drsnosti, případně je nová povrchová drsnost způsobena výhradně mikrostrukturou materiálu (viditelná zrna nebo fáze).

c) Je odstraněno alespoň 10  $\mu\text{m}$  z každého bodu na původním povrchu výrobku.

Výhodou tohoto postupu oproti stávajícím postupům čištění je zaručené odstranění povrchových vad a kontaminace, a to ve všech důležitých bodech výrobního procesu. Odleptání může být rovněž provedeno leptadly známými ze stavu techniky, nicméně poté je třeba využít vodného roztoku kyseliny dusičné nebo nitalu jako finálního kroku každého odleptání, které zaručuje bezpečnost z hlediska zdravotnických prostředků a čistotu povrchu, neboť kromě plyných produktů odleptání se při kontaktu s Mg tvoří dusičnan hořečnatý, který je ovšem silně rozpustný ve vodě i ethanolu a po adekvátním odleptání a osušení není na povrchu implantátu detekovatelný. Přestože se přítomnost těchto solí po odleptání nepředpokládá, jsou bezpečné z hlediska biokompatibility i případného dalšího korozního napadání Mg a jeho slitin, což nelze tvrdit o alternativních leptadlech využívajících HCl, jiné kyseliny nebo alkalická čisticíidla, která často obsahují látky, které jsou nevhodné z hlediska biokompatibility nebo korozní odolnosti Mg a jeho slitin.

Výrobkem na bázi slitin Mg je míněn výrobek, který je celý vyroben ze slitiny hořčíku, jakož i kompozitní výrobek, který obsahuje slitinu hořčíku pouze na povrchu výrobku. Výraz „na bázi slitin hořčíku“ znamená, že výrobek obsahuje alespoň 85 % hořčíku. Výraz „slitina hořčíku“ není vázán pouze na obsah prvků Zn, Ca, Mn, Y, Sc a jejich kombinace, zmiňované v této přihlášce, ale může obsahovat i jiné prvky, které bývají přítomny v produktech pro biomedicínské aplikace (např. Zr, Li, Gd, Dy, Sr, La, Si, Cu, Ag atd.).

Funkcionalizace povrchu zdravotnických prostředků na bázi Mg nebo jeho slitin je v oboru známá. Lze použít jak přírodní polymery, tak syntetické polymery nebo kopolymery, např. chitosan, kolagen, kyselina polymléčná (PLA), polykaprolakton (PCL) a další, jakož i jejich kombinace.

Vynález se tedy týká způsobu povrchové úpravy výrobku na bázi slitiny hořčíku obsahujícího alespoň 85 % hmotn. hořčíku, který zahrnuje kroky odleptání alespoň 10  $\mu\text{m}$  z každého bodu povrchu výrobku ponořením výrobku do lázně obsahující 3 až 20 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě nebo 1 až 15 % obj.  $\text{HNO}_3$  v alkoholu nebo ve směsi alkoholu a vody, kde alkoholem je ethanol, methanol, denaturovaný líh nebo jejich směs, a omytí výrobku v lázni obsahující ethanol, methanol, denaturovaný líh, aceton nebo jejich kombinaci, přičemž prodleva mezi krokem odleptání a krokem omytí je max. 1 minuta. V kroku odleptání je výrobek a/nebo lázeň s výhodou nestacionární. Po kroku omytí dále s výhodou následuje krok sušení.

Krok odleptání a omytí se mohou provést již v průběhu výroby výrobku na bázi hořčíku nebo jeho slitin, přičemž výroba výrobku zahrnuje jeden nebo více výrobních kroků vybraných ze skupiny zahrnující obrábění výrobku, tváření výrobku, kování výrobku, tepelné zpracování výrobku, homogenizaci, a přičemž kroky odleptání a omytí výrobku se provedou před každým z výrobních kroků.

Je výhodné, když se kroky odleptání a omytí provedou po každém z výrobních kroků obrábění výrobku, tváření výrobku, kování výrobku, tepelné zpracování výrobku, přičemž v případě, že je kdykoli v průběhu procesu výroby výrobku i krok skladování výrobku, provede se krok odleptání a omytí ideálně po kroku skladování výrobku.

Ve výhodném provedení se krok odleptání provede ponořením výrobku do lázně obsahující 6 až 12 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě, ethanolu, methanolu, denaturovaném líhu, nebo jejich směsi, s výhodou do lázně obsahující 10 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě. Alternativně, je-li potřeba odleptat přesně stanovenou tloušťku povrchové vrstvy, je výhodné použít 3%  $\text{HNO}_3$  ve vodě. Při této koncentraci  $\text{HNO}_3$  je proces odleptání sice pomalejší, ale umožňuje přesnější regulaci tloušťky odleptané vrstvy.

Výrobkem je výrobek pro biomedicínskou aplikaci, který obsahuje alespoň 85 % hmotn. hořčíku. V případě slitiny hořčíku může výrobek dále obsahovat například Zn, Ca, Mn, Y, Sc, nebo

jejich kombinací, v celkovém množství do 15 % hmotn. Ve výhodném provedení vynálezu výrobek obsahuje 90 % až 100 % hmotn. hořčíku a 0 až 7 % hmotn. Zn, 0 až 1 % hmotn. Ca, 0 až 0,5 % hmotn. Mn, 0 až 1 % hmotn. Y, 0 až 0,5 % hmotn. Sc.

- 5 V dalším výhodném provedení je výrobkem výrobek pro biomedicínskou aplikaci, který obsahuje 93 % až 99,95 % hmotn. hořčíku a 0,05 až 7 % hmotn. Zn.

Výrobkem je s výhodou zdravotnický prostředek nebo polotovár pro výrobu zdravotnického prostředku.

10

V dalším výhodném provedení vynálezu po kroku omytí následuje krok sušení a po kroku sušení následuje krok funkcionalizace povrchu výrobku a/nebo sterilizace výrobku a/nebo balení výrobku.

15

### Objasnění výkresů

V připojených výkresech je znázorněno na:

- 20 obr. 1 schéma zařazení odleptání, omytí a osušení do obecného výrobního procesu podle jednoho příkladného provedení způsobu. Ve schématu šipky vyjadřují časově sousledné výrobní procesy, které na sebe v rámci technologických možností navazují bezprostředně. Ve schématu je možný pouze pohyb po směru šipek.

- 25 obr. 2 schéma zařazení odleptání, omytí a osušení do obecného výrobního procesu podle dalšího příkladného provedení způsobu. Přerušované šipky znázorňují možnost některé kroky výrobního procesu dle potřeby zopakovat.

- 30 obr. 3 fotografie drátů ze slitiny Mg-0,4Zn (= Mg + 0,4 % hmotn. Zn): (a) neošetřený, (b) alkalické čištění 2 min v 25% roztoku Star<sup>®</sup> TN, (c) alkalické čištění 2 min v 5% roztoku Star<sup>®</sup> Forte, (d) leptaný 20 s v 4% roztoku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (e) leptaný 20 s v 7% roztoku HNO<sub>3</sub> + alkalické čištění 2 min v 100% roztoku Star<sup>®</sup> TN, (f) leptaný 20 s v 7% roztoku HNO<sub>3</sub> + alkalické čištění 2 min v 100% roztoku Star<sup>®</sup> Forte.

- 35 obr. 4 fotografie drátů ze slitiny Mg-0,4Zn leptané v roztoku HNO<sub>3</sub> v ethanolu: (a) 10 s v 3% roztoku, (b) 20 s v 3% roztoku, (c) 10 s v 7% roztoku, (d) 30 s v 7% roztoku.

obr. 5 SEM fotografie drátů z ultra-čistého Mg po odleptání (vlevo) a bez odleptání (vpravo) po 1 hodině, 4 hodinách a 2 měsících v MEM.

40

obr. 6 graf znázorňující závislost změny hmotnosti výrobku na čase ponoření v MEM (nahore), graf znázorňující závislost pH na čase ponoření výrobku v MEM (dole).

- 45 obr. 7 fotografie lanka (pořízené 3D světelným mikroskopem) zhotoveného podle příkladu 6, před ponořením do DMEM, 4 dny, 2 týdny a 1 měsíc po ponoření v DMEM.

obr. 8 graf znázorňující závislost maximální přenášené síly na čase ponoření lanka v MEM ve srovnání s lankem, jehož povrch nebyl odleptán, ale byl jen leštěn pěnovým polyuretanem napuštěným 6% kyselinou dusičnou.

50

obr. 9 graf znázorňující naměřené hloubky odleptání z povrchu destiček různých slitin leptaných v 3% vodném roztoku HNO<sub>3</sub> v závislosti na čase.

- 55 obr. 10 typické příklady nové morfologie povrchu po leptání uvedeným postupem: a) broušený kus ingotu komerčně čistého Mg s rozměry cca 6x15x1 mm<sup>3</sup>, bez odleptání, b) stejný kus

ingotu po odleptání v 10% roztoku kyseliny dusičné, c) povrchová morfologie zrn, viditelných na drátu z ultra-čistého Mg, odleptaného v 7% roztoku kyseliny dusičné.

## 5 Příklady uskutečnění vynálezu

Následující příklady jsou pouze ilustrativní a uvedené doby leptání se vztahují na konkrétní použitou slitinu, na konkrétní mazadla a další látky použité během výrobního procesu a na konkrétní leptadlo, jehož schopnost odleptávání závisí mj. na jeho čerstvosti. V příkladech bylo vždy použito čerstvé leptadlo. Odborník v oboru je schopen si konkrétní podmínky a doby odleptávání jednoduše určit experimentálně, například tak, jak je to popsáno v příkladu 1 nebo 2. Obvyklá doba leptání je v rozmezí od 1 s do 20 minut, v závislosti na výše uvedených faktorech, které průběh leptání ovlivňují, a v závislosti na požadavcích na finální výrobek.

### 15 Příklad 1 (mimo rozsah vynálezu)

Pomocí elektroerozivního obrábění (EDM) s využitím mosazného drátu jsou z ingotu vyřezány válcové vzorky o výšce 20 mm a průměru 6 mm z ultra-čistého Mg. V kádince je smíšeno 10 ml 65% kyseliny dusičné s 90 ml destilované vody. Vzorky jsou v digestoři umístěny do kádinky s leptadlem a za stálého míchání ponechány v lázni. Po 10 s a 20 s je průměr vzorků změřen digitálním posuvným měřidlem. Pro manipulaci se vzorky je využívána plastová pinzeta pro zamezení kontaminace roztoku železem při použití pinzety ocelové. Ze zjištěných úbytků je lineárně extrapolován přibližný čas, kdy dojde k odstranění požadované tloušťky materiálu (zde 50  $\mu\text{m}$  pro kompenzaci teplotní roztažnosti vzorku ve vstupním extruzním kanálu extruzní formy, v tomto případě to bylo cca 30 sekund). Po daném čase je odečten průměr vzorků a je iterativně upravován odhadovaný čas, dokud není dosaženo požadovaného průměru vzorků, s přihlédnutím k možné potřebě výměny leptadla za nové. Poté jsou vzorky co nejrychleji přesunuty z kádinky s leptadlem do kádinky s technickým lihem. Po přesunu všech vzorků je technický líh se vzorky zamíchán a následně jsou vzorky vyjmuty a usušeny proudem horkého vzduchu. Ihned po této proceduře jsou vzorky transportovány k extruzní formě, po jednom na celém povrchu potřeny mazadlem GLEIT –  $\mu^{\circledR}$  HP 505 a extrudovány v extruzní formě při 300 °C s redukčním poměrem 1:576. Výsledné 250  $\mu\text{m}$  dráty jsou navinuty na cívky a skladovány v suchém prostředí. V den použití drátů pro výzkum vlastností tohoto materiálu v simulovaném tělním prostředí jsou dráty nastřihány na 5 cm segmenty. Je změřen jejich průměr pomocí mikrometru. V Petriho miskách o průměru 10 cm jsou připraveny 7% nital z čistého ethanolu a čistý ethanol. Jeden ze segmentů drátu je nastřihán na 1 cm části, které jsou postupně odleptávány pro zjištění doby potřebné pro odleptání 10  $\mu\text{m}$  z povrchu drátu, což je měřeno mikrometrem. Na finálním segmentu je pomocí stereo-lupy zkontrolována kvalita povrchu. Výsledná doba leptání je zaznamenána pro další použití na stejné várce materiálu. Zbylé dráty jsou sevřené v plastové pinzetě na samém konci drátu, odleptány dle zjištěné doby ponořením v leptadle při současném pohybu drátem pod hladinou během leptání. Po uplynutí požadované doby jsou dráty okamžitě ponořeny do Petriho misky s čistým ethanolem po dobu alespoň 5 sekund za současného pohybu drátem. Následně jsou dráty osušeny pohybem pinzety s drátem na vzduchu, konec drátu sevřený v pinzetě je odštípen a výsledné dráty jsou připraveny pro experimenty v simulovaném tělním prostředí.

### Příklad 2

Z dodaných ingotů komerčně čistého Mg a Zn jsou pásovou pilou děleny takové segmenty, které je možné umístit do grafitového kelímku o vnitřním průměru 60 mm. Tyto segmenty jsou za občasného míchání odleptány v 10% vodném roztoku 65%  $\text{HNO}_3$  tak, že je z každé stěny odstraněno alespoň 10  $\mu\text{m}$ . Tento materiál je následně v Ar atmosféře přetaven na slitinu Mg-0,4Zn (% hmotn.) a odlit do válcové ocelové formy s průměrem 8 mm. Tento polotovar je následně na soustruhu obroben na průměr 5,9 mm, vhodný pro formu na přímou extruzi za tepla. Výsledná obrobená tyč je pásovou pilou nařezána na 20 mm segmenty. Ty jsou

následně odleptávány v 10% vodném roztoku 65%  $\text{HNO}_3$  po takovou dobu, že je z každé strany odebráno alespoň 10  $\mu\text{m}$ , což je určeno posuvným měřítkem. Tyto segmenty jsou na celém povrchu potřeny mazadlem GLEIT –  $\mu$ ® HP 505 a extrudovány v extruzní formě při 300 °C s redukčním poměrem 1:400. Výsledné 300  $\mu\text{m}$  Mg-0,4 Zn dráty jsou navinuty na cívky s průměrem 10 cm a skladovány v suchém prostředí. Kus drátu je nastříhán na 1cm části, které jsou postupně odleptávány v 10% vodném roztoku 65%  $\text{HNO}_3$  pro zjištění doby potřebné pro odleptání 10  $\mu\text{m}$  z povrchu drátu, což je měřeno mikrometrem. Na finálním segmentu je pomocí stereo-lupy zkontrolována kvalita povrchu. Výsledná doba leptání je zaznamenána pro další použití na stejné várcce materiálu. V tomto případě byla doba odleptání cca 30 sekund. Segmenty drátů dlouhé 2 metry jsou stočené ponořeny do rozměrné nádoby s leptadlem tak, aby nedocházelo k ohybu drátu většímu, než byl ten při skladování na cívce. Pomocí pohybu nádoby je způsobováno proudění leptadla vůči drátu. Po době definované testovacím kusem drátu jsou dráty přemístěny do nádoby s čistým etanolem, omyty pohybem s nádobou a následně usušeny na vzduchu. Tyto dráty jsou následně potaženy biodegradabilním polymerem, spleteny do lanek po 7 drátech, sterilizovány a vakuově baleny.

### Příklad 3

Ze slitiny Mg-0,4Zn s průměrem 300  $\mu\text{m}$  byly připraveny dráty dle příkladu 2 až po extruzi drátů. Následně byl po skladování drát rozdělen na šest 6cm segmentů. Tři ze segmentů byly odleptány, omyty a osušeny postupem z příkladu 2 (odleptání 10  $\mu\text{m}$ ) a následně bezodkladně ponořeny do zkumavky se 45 ml minimálního esenciálního média (DMEM modifikace). Druhá trojice drátů byla ponořena do jiné zkumavky, ovšem bez odleptání drátů. Ihned po ponoření bylo možné sledovat generaci vodíku na obou trojicích drátů, ovšem pouze neodleptané dráty generovaly tolik bublin vodíku, že díky nim vyplavaly k hladině roztoku. Kvalitativně lze tedy pozorovat výrazné snížení generace vodíku díky procesu odleptání drátů.

Obě zkumavky byly otevřené ponechány při konstantní teplotě 37 °C po dobu 24 h. Všechny 3 odleptané dráty po 24 hodinách zůstaly vcelku. Všechny 3 neodleptané dráty byly rozpadlé na nejméně 2 segmenty. Na dně zkumavky s neodleptanými dráty byly patrné zbytky korozních produktů, které se postupně oddělovaly z míst přerušení drátů.

Následně byla na těchto a vstupních drátech provedena jednoosá zkouška tahem. Původní neodleptané dráty byly schopny maximálně přenášet  $17,1 \pm 0,5$  N, což odpovídá  $14,9 \pm 0,4$  N, pokud započítáme snížení průměru o 20  $\mu\text{m}$  po odleptání. Odleptané dráty byly schopné po 24 h v DMEM přenášet maximálně  $14,2 \pm 0,1$  N, což je snížení na 95 % původní hodnoty. Zbylé (kratší) segmenty neodleptaných drátů po 24 h v DMEM byly schopny přenášet  $15,9 \pm 1,3$  N, což je snížení na 93 % původní hodnoty. Po takto krátké degradaci ještě tedy není patrný zásadní pokles vlastností na zbytcích neodleptaných drátů, nicméně je patrný jednoznačně vyšší rozptyl těchto hodnot. Tento rozptyl je nevhodný pro předpovídání vlastností drátů pro potřeby implantátů. Především ovšem fakt, že dráty byly již po 24 h segmentovány, jednoznačně zamezuje možnosti využití neodleptaných drátů pro medicínské účely.

Pro další ověření efektivity procesu odleptání byly připraveny 3 trojice drátů, které byly odleptány popsáním způsobem a ponechány ve zmíněném médiu 168 h. Žádný z drátů nebyl při vizuální kontrole po tomto časovém intervalu porušen.

### Příklad 4

V rámci testování byly provedeny zkoušky odleptání na přítomnost nežádoucích korozních produktů na tenkých drátech ze slitiny Mg-0,4Zn, která je perspektivní pro další biomedicínské aplikace. Byl využit 10% vodný roztok  $\text{HNO}_3$ , 3% a 7% nital založený na ethanolu, 4% roztok kyseliny fosforečné v ethanolu a dvě komerčně dostupná alkalická čisticí média bez hydroxidů, doporučená výrobcem pro aplikaci na Mg. Obr. 3 znázorňuje na SEM fotografiích výsledky

odleptání: (a) neošetřený drát (bez odleptání); (b) alkalické čištění 2 min v 25% roztoku Star® TN; (c) alkalické čištění 2 min v 5% roztoku Star® Forte; (d) leptaný 20 s ve 4% roztoku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (e) leptaný 20 s v 7% roztoku HNO<sub>3</sub> + alkalické čištění 2 min v 100% roztoku Star® TN; (f) leptaný 20 s v 7% roztoku HNO<sub>3</sub> + alkalické čištění 2 min v 100% roztoku Star® Forte. Obr. 4 znázorňuje na SEM fotografiích výsledky odleptání při použití roztoku HNO<sub>3</sub> v ethanolu pro různé doby odleptání a různé koncentrace HNO<sub>3</sub>, konkrétně (a) 10 s v 3% roztoku; (b) 20 s v 3% roztoku; (c) 10 s v 7% roztoku; (d) 30 s v 7% roztoku. Skenovací elektronová mikroskopie odhalila nedostatečné odleptání 250 µm drátů či nukleaci nežádoucích korozních produktů u všech leptadel neobsahujících kyselinu dusičnou. Alkalické čištění 25% roztokem Star® TN ani 5% roztokem Star® Forte (koncentrace doporučené výrobcem), při době ponoření cca 2 min v roztoku, nemělo žádný vliv na odstranění korozní vrstvy (obr. 3 (b) a 3 (c)). Při leptání 4% roztokem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> po dobu 20 s též nebyly nečistoty odstraněny, navíc na povrchu došlo k nukleaci nových fází (obr. 3 (d)). Při zkoušení kombinace alkalického čištění a leptání roztokem HNO<sub>3</sub> (v různých pořadích) též docházelo ke vzniku nových nežádoucích fází (obr. 3 (e) a 3 (f)). Vzhledem k těmto výsledkům bylo čištění Mg drátů roztokem HNO<sub>3</sub> v ethanolu vyhodnoceno z těchto možností jako nejlepší. V případě 3% nitalu byl nutný čas pro splnění požadovaných podmínek neadekvátně dlouhý (více jak 10 minut). Pro takto tenké dráty se jako ideální jeví 7% nital založený na ethanolu, který je schopen efektivně odleptat povrch a zajistit splnění vyžadovaných podmínek, tzn. nevytváří nové lokalizované korozní produkty, a je dosaženo odleptání povrchové vrstvy o tloušťce 10 µm s výhodou s potřebným časem v rámci desítek sekund (~30 s).

#### Příklad 5 (mimo rozsah vynálezu)

Dále byly testy tohoto postupu realizovány na 250 µm drátech z ultra-čistého Mg a komerčně čistého Mg připravených přímou extruzí za tepla s využitím mazadla GLEIT – µ® HP 505. Pro simulaci tělního prostředí bylo využito minimální esenciální médium (MEM). Dráty byly použity ve formě komerčně čistého Mg bez odleptání, ultra-čistého Mg bez odleptání a ultra-čistého Mg po odleptání v 10% vodném roztoku HNO<sub>3</sub> a osušení v lihu. Dráty byly ponořeny po dobu až 15 dnů v MEM v inkubátoru při 37 °C. Byla sledována změna hmotnosti drátů, případná segmentace drátů a změna pH média. Obsah Fe v komerčně čistém Mg vedl k segmentaci drátů již po 2 hodinách (lze řešit legováním Zn nebo Mn). Dráty z ultra-čistého Mg zůstaly v neporušeném stavu plných 15 dnů (viz obr. 6 nahoře). V případě, že navrhovaný postup odleptání nebyl proveden a dráty z ultra-čistého Mg byly jen odmaštěny v acetonu a následně omyty v ethanolu a osušeny, došlo k segmentaci těchto drátů, a to již po 4 hodinách. Na povrchu neodleptaných drátů docházelo k velmi výrazné a lokalizované nukleaci korozních produktů, které díky redepozici urychlovaly lokální degradaci průřezu drátu. Navrhovaný postup odleptání tento jev velmi výrazně omezil.

Na obr. 5 jsou SEM fotografie drátů z ultra-čistého Mg po odleptání (vlevo) a bez odleptání (vpravo) po 1 hodině, 4 hodinách a 2 měsících v MEM. Z fotografií je vidět, že když není provedeno odleptání, tak povrchová poškození a zbytky mazadel vedou ke zvýšené lokalizaci koroze, která má za následek horší mechanické vlastnosti a rychlejší degradaci výrobku.

Na obr. 6 nahoře je graf znázorňující závislost změny hmotnosti výrobku na čase ponoření v MEM pro drát z komerčně čistého Mg, ultra-čistého Mg a ultra-čistého Mg po odleptání. Přerušovaná čára značí, že se drát již rozpadl. Zvyšování hmotnosti po rozpadu drátu je způsobeno tím, že se zvětší jeho povrch a dochází k nukleaci korozních produktů, např. fosfátu, vápníku apod. Z obr. 6 nahoře je zřejmé, že drát z komerčně čistého Mg se rozpadne díky obsahu nečistot, zejména těch povrchových. Nečistoty se začnou rozpouštět, vzniká redepozice materiálu v okolí, která urychluje lokální korozi a drát se ve většině případů rozpadne. V případě, že se použije Mg po extruzi (neodleptaný), zpočátku degradaci odolává, ale následně začne lokalizovaná koroze díky nečistotám z výrobního kroku extruze a trhlinám na povrchu apod. urychlovat degradační procesy a drát se velmi rychle rozpadá (do 4 hodin). V případě, že se

použije odleptaný ultra-čistý Mg, tak rostou korozní produkty a zároveň ubývá Mg (tyto procesy jsou přibližně v rovnováze).

Na obr. 6 dole je znázorněna závislost pH na čase ponoření výrobku v MEM. Změna pH souvisí s tím, jak se rozpouští Mg (= zvyšuje pH), což indikuje pouze to, kolik Mg se rozpustilo, cílem ovšem je, aby tento proces byl pomalejší. Rychlost procesu rozpouštění Mg se může snížit buď použitím ultra-čistého Mg, nebo přidávkem Zn do komerčně čistého Mg. Z grafu vyplývá, že pH u obou ultra-čistých Mg roste podobně, dokud se ultra-čistý Mg neodleptaný (tj. s nečistotami z výrobního procesu) nerozpadne. Pak má větší povrch a Mg se začne rychleji rozpouštět. Graf pH dokazuje, že opravdu závisí na povrchu, nikoli na čistotě samotného Mg, protože i ultra-čistý Mg se rozpadne, přestože se zpočátku rozpouští do okolního média stejně pomalu jako ultra-čistý odleptaný Mg, a to právě v důsledku vzniku korozních produktů.

#### Příklad 6

Pomocí známých metod je v indukční vakuové peci připraven ingot slitiny Mg-6Zn a následně odleptán 20 s v 10% vodném roztoku kyseliny dusičné (úběr materiálu cca 30  $\mu\text{m}$ ), omyt technickým lihem a osušen na vzduchu. Následně je ingot po dobu 24 h homogenizován při teplotě 300 °C v ochranné atmosféře a odleptán stejným postupem, tedy opět cca 30  $\mu\text{m}$ . Ingot je obroben třískovým obráběním na tyč čtvercového průřezu 10x10 mm a následně odleptán 7 s v 10% vodném roztoku kyseliny dusičné (úběr materiálu cca 15  $\mu\text{m}$ ), omyt technickým lihem a osušen na vzduchu. Následně je tento ingot tvářen při 280 °C čtyřmi průchody cestou „Bc“ metodou úhlového kanálového protlačování se stejným průřezem. Po každém z tvářecích kroků je výstupní materiál obroben zpět na 10x10mm průřez a následně odleptán, omyt a osušen shodným postupem. Z výsledného polotovaru jsou třískovým obráběním na CNC přístrojích vyrobeny šrouby pro fixaci kostí s různými rozměry. Tyto šrouby jsou před dalším zpracováním odleptávány po dobu cca 20 s v 10% vodném roztoku kyseliny dusičné tak, aby bylo z jejich povrchu odstraněno alespoň 10  $\mu\text{m}$ . Následně jsou tyto šrouby ponořeny do 7% nitalu po dobu 120 sekund pro dosažení vyšší čistoty povrchu (odleptání cca 3  $\mu\text{m}$ ), ihned přesunuty do čistého lihu po dobu alespoň 5 s a následně sušeny proudem horkého vzduchu. Tyto šrouby jsou pak bezodkladně tříděny a vakuově baleny s důrazem na ochranu jejich povrchu před kontaminací. Balené šrouby se následně sterilizují gama zářením.

#### Příklad 7

Analogicky příkladu 6 jsou připraveny a odleptány homogenizované ingoty slitiny Mg-6Zn. Tyto ingoty jsou tvářeny přímou extruzí s velkým redukčním poměrem ( $> 1:100$ ) při různých teplotách tak, že vzniknou několik metrů dlouhé extrudované pásy o průřezu 1x10 mm<sup>2</sup>. Tyto pásy jsou následně odleptány ponořením do nádoby s 10% vodným roztokem kyseliny dusičné po dobu 20 s pro odstranění zbytků mazadla a dosažení čistého povrchu (odleptáno cca 30  $\mu\text{m}$ ). Pohybu leptací lázně vůči pásům je dosaženo míchacím zařízením vyrobeným z chemicky odolného plastu. Z odleptaných pásů jsou následně CNC třískovým odleptáním vyrobeny dlahy různých velikostí pro kostní fixaci. Tyto dlahy jsou odleptávány po dobu 10 minut v 7% nitalu založeném na technickém lihu (úběr cca 10  $\mu\text{m}$ ), omyty v methanolu po dobu 10 s, sušeny v dobře odvětrané digestoři proudem horkého vzduchu, vakuově baleny a sterilizovány gama zářením.

#### Příklad 8

Analogicky příkladu 7 jsou připraveny pásy o průřezu 3x10 mm<sup>2</sup> ze slitiny Mg-3,3Zn-0,6Mn, které jsou následně odleptány ponořením do nádoby se 7% vodným roztokem kyseliny dusičné po dobu 40 s pro odstranění zbytků mazadla a dosažení čistého povrchu (odleptáno cca 17  $\mu\text{m}$ ). Tyto odleptané pásy jsou následně válcovány za tepla v jednom kroku, kdy je dosaženo redukce tloušťky pásu na 1,5 mm. Tyto pásy jsou následně odleptány ponořením do nádoby s 7% vodným roztokem kyseliny dusičné po dobu 30 s pro odstranění zbytků mazadla a dosažení čistého povrchu (odleptáno cca 10  $\mu\text{m}$ ). Pohybu leptací lázně vůči pásům je dosaženo pohybem pásů v

leptadle. Z odleptaných válcovaných pásů jsou následně CNC třískovým odleptáním vyrobeny dlahy různých velikostí pro kostní fixaci. Tyto dlahy jsou odleptány po dobu 12 minut v 7% nitalu založeném na ethanolu (úběr cca 10  $\mu\text{m}$ ), omyty v ethanolu po dobu 10 s, sušeny proudem horkého vzduchu, vakuově baleny a sterilizovány gama zářením.

5

#### Příklad 9

Velmi významný přínos tohoto postupu byl dokumentován na výrobě prototypu biodegradabilní fixace hrudní kosti pro dětské pacienty. Výsledným produktem je spletené lanko ze 7 drátů ze slitiny Mg-0,4Zn dle příkladu 2, kdy jsou jednotlivé dráty pokryty přibližně 20  $\mu\text{m}$  vrstvou biodegradabilního kopolymeru L-laktidu/kaprolaktonu v molárním poměru 70/30. Pro experiment byly využity dráty ze stejné výrobní várky, vyrobené z meziproductu, který byl po obrábění odleptán dle stanoveného postupu, stejný polymer a stejné testovací médium. Výsledná lanka byla po definovanou dobu máčena v MEM v inkubátoru a následně byl na těchto lankách proveden jednoosý test tahem pro zjištění ztráty mechanických vlastností *in vitro*. Byly vytvořeny dvě skupiny, kdy jediným rozdílným parametrem bylo odleptání drátů po extruzi, tedy krok odleptání (+ omytí a sušení) ve schématu na obr. 1. První skupina byla odleptána dle požadovaného postupu. Druhá skupina byla ručně leštěna s použitím pěnového polyuretanu napuštěného stejným leptadlem (10% vodný roztok 65%  $\text{HNO}_3$ ), které bylo využito pro odleptání první skupiny. V případě druhé skupiny bylo leštění přerušeno, jakmile bylo dosaženo vizuálně lesklého povrchu. Neexponovaný (neodleptaný) prototyp lanka, nezávisle na procesu čištění, byl schopen při jednoosé zkoušce tahem přenášet maximálně  $64 \pm 3$  N. Po 4 týdnech v MEM byla lanka připravená výše popsaným postupem dle obr. 1 schopna přenášet  $34 \pm 4$  N a lanka leštěná kyselinou napuštěným pěnovým polyuretanem při nesplnění požadovaných postupů pouze  $13 \pm 3$  N.

Na obr. 7 jsou fotografie lanka zhotoveného podle příkladu 6, před ponořením do DMEM, 4 dny, 2 týdny a 1 měsíc po ponoření v DMEM. Z obr. vyplývá stabilita lanka vyrobeného za použití postupu podle vynálezu.

30

Obr. 8 znázorňuje závislost maximální přenášené síly v tahu na čase ponoření lanka v MEM ve srovnání s lankem, jehož povrch nebyl odleptán, ale byl jen leštěn pěnovým polyuretanem napuštěným kyselinou dusičnou. Z obr. 8 vyplývá, že postup podle vynálezu zlepšuje mechanické vlastnosti výrobků na bázi hořčiku a jeho slitin oproti výrobkům, které nepodstoupily postup podle vynálezu.

35

Díky tomu, že systém s mechanickým leštěním drátu pomocí pěnového polyuretanu napuštěného kyselinou byl v první verzi pokus o zefektivnění procesu odleptání a pouze následně se ukázalo, že je to proces silně nevhodný, je možné, že existují na trhu produkty, které jsou čištěny neadekvátně. Zde definovaný postup chemického odleptání vymezuje jednoduše ověřitelné podmínky, které musí být splněny pro zajištění nejlepších možných vlastností biodegradabilních implantátů. Odhalit nedostatky konvenčního mechanického leštění či jiných forem aktuálně využívaných čištění a úprav povrchů biodegradabilních implantátů na bázi Mg je velmi obtížné i s využitím nejmodernější vědecké infrastruktury, která průmyslovým podnikům často není dostupná. Proto jsou zde navrhované podmínky důležité.

45

Navrhovaný postup podle vynálezu je tedy kritický pro zajištění maximálních vlastností biodegradabilních implantátů na bázi Mg, a to zejména takových implantátů, které mají malé rozměry v alespoň jednom směru (dráty, dlahy, malé šrouby, stenty), kde může lokalizace koroze snadno vést k porušení či omezení vlastností celého implantátu.

50

#### Příklad 10

Pro různá leptadla a slitiny byly stanoveny orientační doby odleptání 10  $\mu\text{m}$  ( $t_{10}$ ) ze všech míst povrchu výrobku lineární interpolací mezi dvěma nejbližšími měřenými časy odleptání.

55

- V závislosti na mikrostruktuře (historii termomechanického zpracování) se může doba odleptání znatelně lišit. Pro velmi znečištěné či deformované povrchy (např. tenký extrudovaný drát) může být úvodní rychlost odleptání výrazně vyšší. Symbol ~ značí velký rozptyl dat a obtížnou opakovatelnost odleptání, kdy je třeba také uvažovat čerstvost leptadla. Pro zkoumané slitiny byly časy leptání nítalem o koncentracích menších než 7 % neadekvátně dlouhé (>1000 s). Výsledky jsou zaznamenány v tabulce 1 níže.

Tabulka 1

| Slitina a zpracování                                                                                            | Leptadlo                     | t <sub>10</sub> (s) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Komerčně čistý Mg, odlitek                                                                                      | Nital 7% (ethanol p.a.)      | 900                 |
|                                                                                                                 | Nital 7% (tech. líh)         | 780                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (3 % obj.)  | 81                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (7 % obj.)  | ~9                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (10 % obj.) | ~5                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (12 % obj.) | ~9                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (20 % obj.) | ~1                  |
| Mg-0,4Zn (hmotn. %), odlitek                                                                                    | Nital 7% (ethanol p.a.)      | 959                 |
|                                                                                                                 | Nital 7% (tech. líh)         | 978                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (3 % obj.)  | 170                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (7 % obj.)  | 29                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (10 % obj.) | ~5                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (12 % obj.) | ~9                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (20 % obj.) | ~1                  |
| Mg-0,4Zn (hmotn. %), extrudovaný drát, průměr 300 µm (dle příkladu 3), velmi deformovaný povrch                 | Nital 7% (ethanol p.a.)      | 30                  |
| Mg-3,3Zn-0,6Mn (hmotn. %), odlitek, žíhán v Ar, 320 °C, 15 h, chlazeno v Ar                                     | Nital 7% (ethanol p.a.)      | 668                 |
|                                                                                                                 | Nital 7% (tech. líh)         | 660                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (3 % obj.)  | 120                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (7 % obj.)  | 30                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (10 % obj.) | ~7                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (12 % obj.) | ~7                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (20 % obj.) | ~1                  |
| Mg-6Zn (hmotn. %), extrudovaný pás, (dle příkladu 7)                                                            | Nital 7% (ethanol p.a.)      | 600                 |
|                                                                                                                 | Nital 7% (tech. líh)         | 627                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (3 % obj.)  | 218                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (7 % obj.)  | 40                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (10 % obj.) | ~8                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (12 % obj.) | ~8                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (20 % obj.) | ~1                  |
| Mg-6Zn (hmotn. %), materiál po 4 průchodech metodou ECAP, ultrajemnozrný – velikost zrn v řádu stovek nanometrů | Nital 7% (tech. líh)         | 750                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (3 % obj.)  | 312                 |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (7 % obj.)  | 53                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (10 % obj.) | 20                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (12 % obj.) | ~9                  |
|                                                                                                                 | HNO <sub>3</sub> (20 % obj.) | ~3                  |

## Příklad 11

5 Nižší koncentrace vodného roztoku kyseliny dusičné je výhodná pro případy, kdy je zapotřebí přesně regulovat tloušťku odleptané vrstvy. Na obr. 9 jsou znázorněny naměřené hloubky odleptání z povrchu destiček o tloušťce cca 1 mm z různých slitin leptaných v 3% vodném roztoku kyseliny dusičné. Pro první minutu je rychlost odleptání silně závislá na znečištění a poškození povrchové vrstvy vzorku. Poté se rychlost leptání ustaluje. Každý bod je dán průměrem minimálně tří měření.

10

Průmyslová využitelnost

15 Postup najde uplatnění ve všech případech, kdy je nutné zajistit opakovatelnost výroby biodegradabilních prostředků na bázi Mg vzhledem k degradačním vlastnostem v tělním prostředí, zejména pak pro ty prostředky, kde alespoň jeden z celkových rozměrů zdravotnického prostředku je menší než 2 mm (dlahy, dráty, stenty, svorky) nebo kde existuje takto tenký segment zdravotnického implantátu, kritický pro jeho správnou funkci (šrouby – závit) nebo kde existuje vrub či jiný koncentrátor mechanického napětí na povrchu. Největší efekt zajistí postup pro nízkolegovaný Mg, nebo takovou termomechanickou úpravu Mg slitin, kde se nenacházejí velké fáze, které mohou způsobit, na původním povrchu nezávislou, lokální korozi. Především se 20 jedná o materiály na bázi Mg v rozmezí legujících prvků v hmotn. %: ( $0 < \text{Zn} < 7$ ); ( $0 < \text{Ca} < 1$ ); ( $0 < \text{Mn} < 0,5$ ); ( $0 < \text{Y} < 1$ ); ( $0 < \text{Sc} < 0,5$ ) s průměrnou velikostí fází menší než 1  $\mu\text{m}$ . Obecně lze ovšem postup s výhodou využít na všechny tělem vstřebatelné materiály na kovové bázi, které 25 leptá kyselina dusičná a z ní odvozená leptadla, a jejichž korozní produkty s těmito leptadly nejsou tělu závadné a nezpůsobují lokalizaci koroze, či se dají snadno následně rozpustit při omytí v ethanolu nebo methanolu nebo jejich kombinaci.

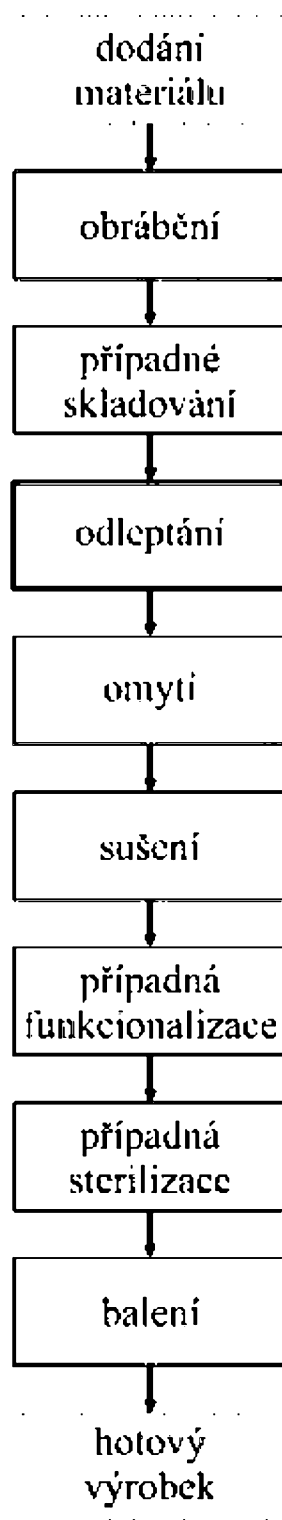
30 Příklady využití jsou (avšak nikoli omezené na): cerklážní dráty a dráty kostní měkké, včetně fixačních drátů (vyrobené extruzí i tažením), Kirschnerovy dráty a K-dráty, dlahy, miniplaty, maxilofaciální dlahy a fixační přípravky (vyrobené extruzí, obráběním, kováním, elektroerozivně a libovolnou jejich kombinací), hřeby (vyrobené extruzí, obráběním, kováním, elektroerozivně a libovolnou jejich kombinací), lanka a stuhly vyrobené z výše zmíněných drátů, výše zmíněné produkty následně nebo v mezikrocích potažené biodegradabilními polymery, kopolymery nebo 35 jinak funkcionalizované, například elektrospinningem, nanesením hydroxylapatitu nebo jiných fosfátů vápníku, včetně těch substituovaných, výše zmíněné produkty povrchově upravené pomocí plasmového odprašování nebo naprašování nebo mikroobloukové oxidace, využití výše zmíněných produktů pro zpevnění nebo zlepšení vlastností biodegradabilních kompozitů, včetně výztuže kostních cementů a výztuže scaffoldů pro tkáňové inženýrství a regeneraci 40 z hydroxylapatitu, kolagenu nebo jejich libovolné kombinace.

## PATENTOVÉ NÁROKY

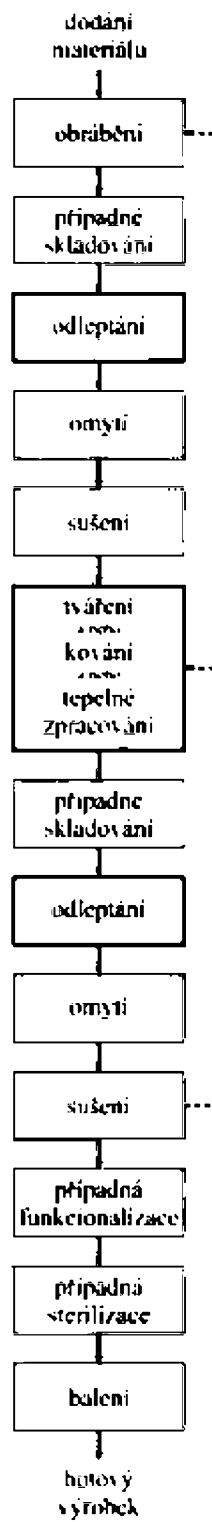
1. Způsob povrchové úpravy výrobku pro biomedicínskou aplikaci na bázi slitiny hořčíku obsahující alespoň 85 % hmotn. hořčíku, **vyznačující se tím**, že zahrnuje kroky:
- 5 – odleptání alespoň 10  $\mu\text{m}$  z každého bodu povrchu výrobku ponořením výrobku do lázně obsahující 3 až 20 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě nebo 1 až 15 % obj.  $\text{HNO}_3$  v alkoholu nebo ve směsi alkoholu a vody, kde alkoholem je ethanol, methanol, denaturovaný líh nebo jejich směs;
- omytí výrobku v lázni obsahující ethanol, methanol, denaturovaný líh, aceton nebo jejich kombinaci,
- 10 přičemž prodleva mezi krokem odleptání a krokem omytí je max. 1 minuta.
2. Způsob povrchové úpravy podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že v kroku odleptání je výrobek a/nebo lázeň nestacionární.
3. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že po kroku omytí následuje krok sušení.
- 15 4. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že po kroku omytí následuje krok sušení a po kroku sušení následuje krok funkcionalizace povrchu výrobku a/nebo sterilizace výrobku a/nebo balení výrobku.
5. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že kroky odleptání a omytí se provedou v průběhu výroby výrobku na bázi slitin hořčíku, přičemž výroba
- 20 výrobku zahrnuje jeden nebo více výrobních kroků vybraných ze skupiny zahrnující obrábění výrobku, tváření výrobku, kování výrobku, tepelné zpracování výrobku, a přičemž kroky odleptání a omytí výrobku se provedou před každým z výrobních kroků.
6. Způsob povrchové úpravy podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že kroky odleptání a omytí se provedou po každém z výrobních kroků obrábění výrobku, tváření výrobku, kování výrobku,
- 25 tepelného zpracování výrobku, přičemž v případě, že je kdykoli v průběhu procesu výroby výrobku i krok skladování výrobku, provede se krok odleptání a omytí i po kroku skladování výrobku.
7. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že odleptání se provede ponořením výrobku do lázně obsahující 3 až 12 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě, ethanolu, methanolu, denaturovaném lihu nebo jejich směsi.
- 30 8. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že odleptání se provede ponořením výrobku do lázně obsahující 10 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě, nebo se odleptání provede ponořením výrobku do lázně obsahující 3 % obj.  $\text{HNO}_3$  ve vodě, nebo se odleptání provede ponořením výrobku do 7% nitalu.
9. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že výrobkem je výrobek pro biomedicínskou aplikaci, který obsahuje alespoň 90,5 % hmotn. hořčíku a max. 7 % hmotn. Zn, max. 1 % hmotn. Ca, max. 0,5 % hmotn. Mn, max. 1 % hmotn. Y a max. 0,5 % hmotn. Sc.
- 35 10. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že výrobkem je výrobek pro biomedicínskou aplikaci, který obsahuje 93 % až 99,95 % hmotn. hořčíku a 0,05 až 7 % hmotn. Zn.
- 40

11. Způsob povrchové úpravy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že výrobkem je zdravotnický prostředek nebo polotovar pro výrobu zdravotnického prostředku.

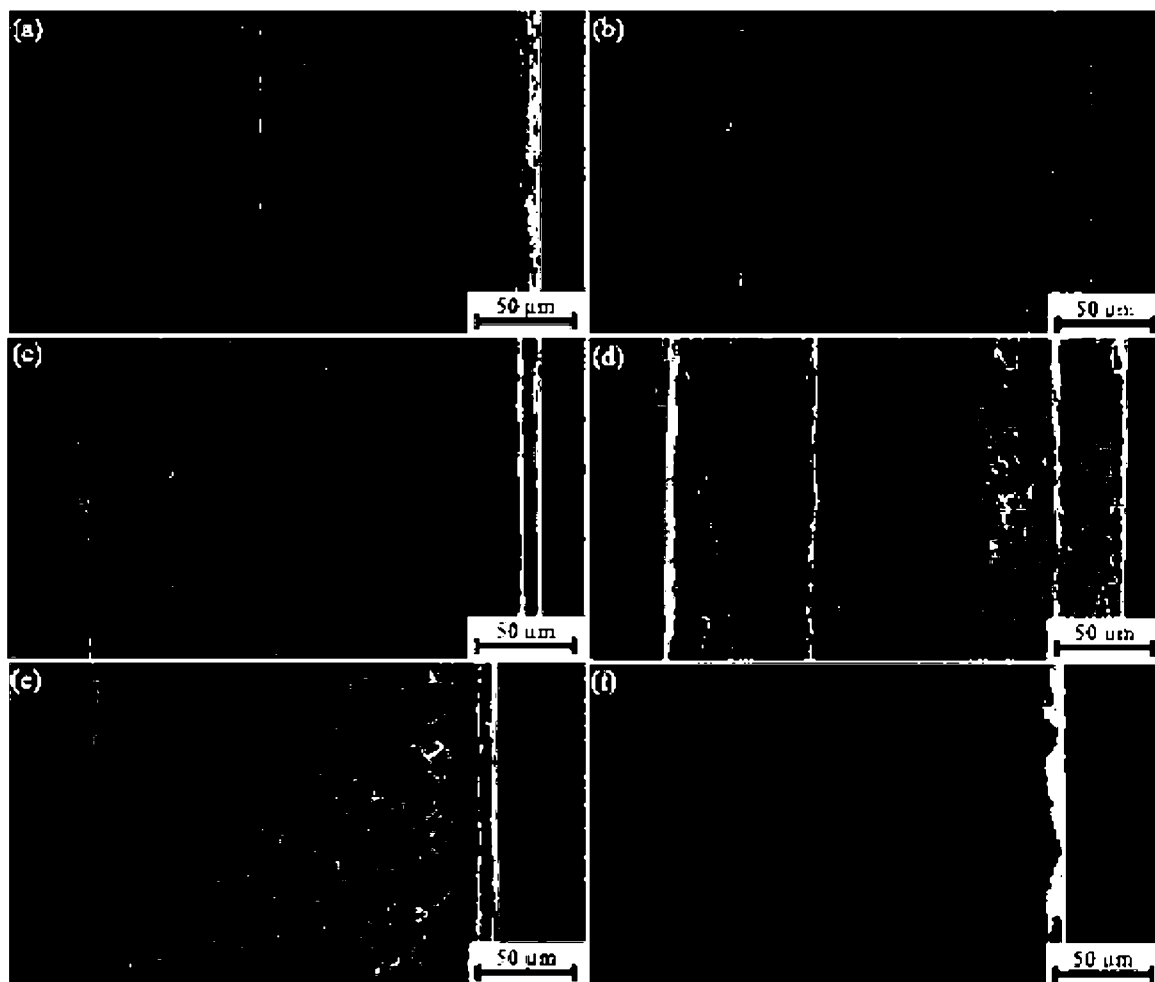
10 výkresů



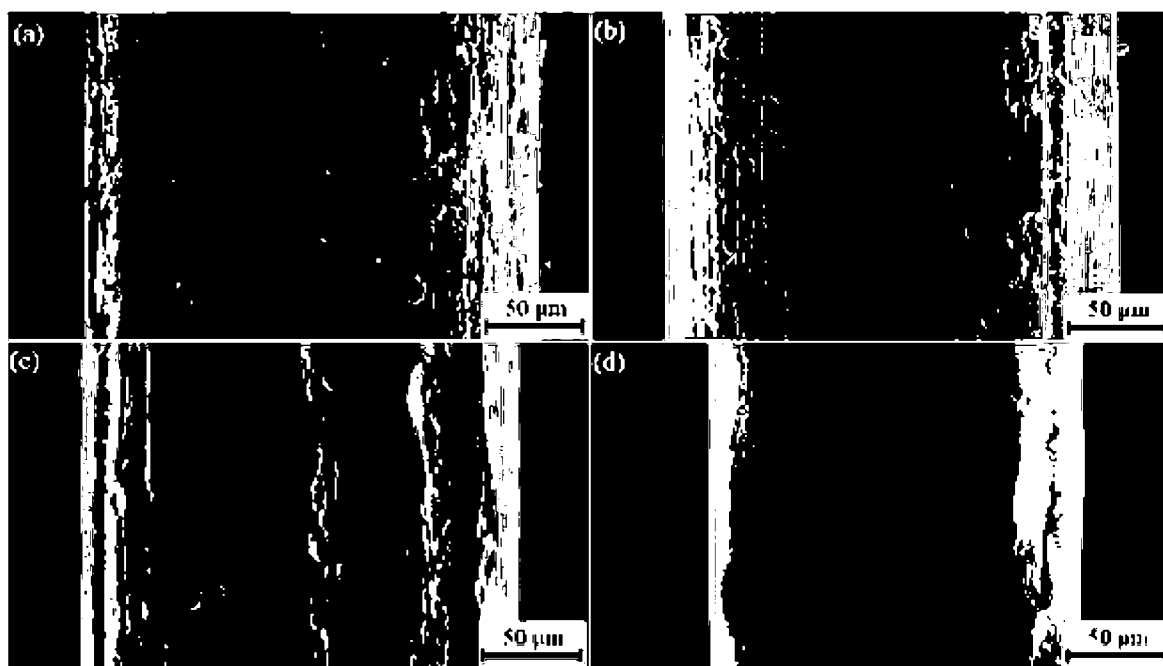
Obr. 1



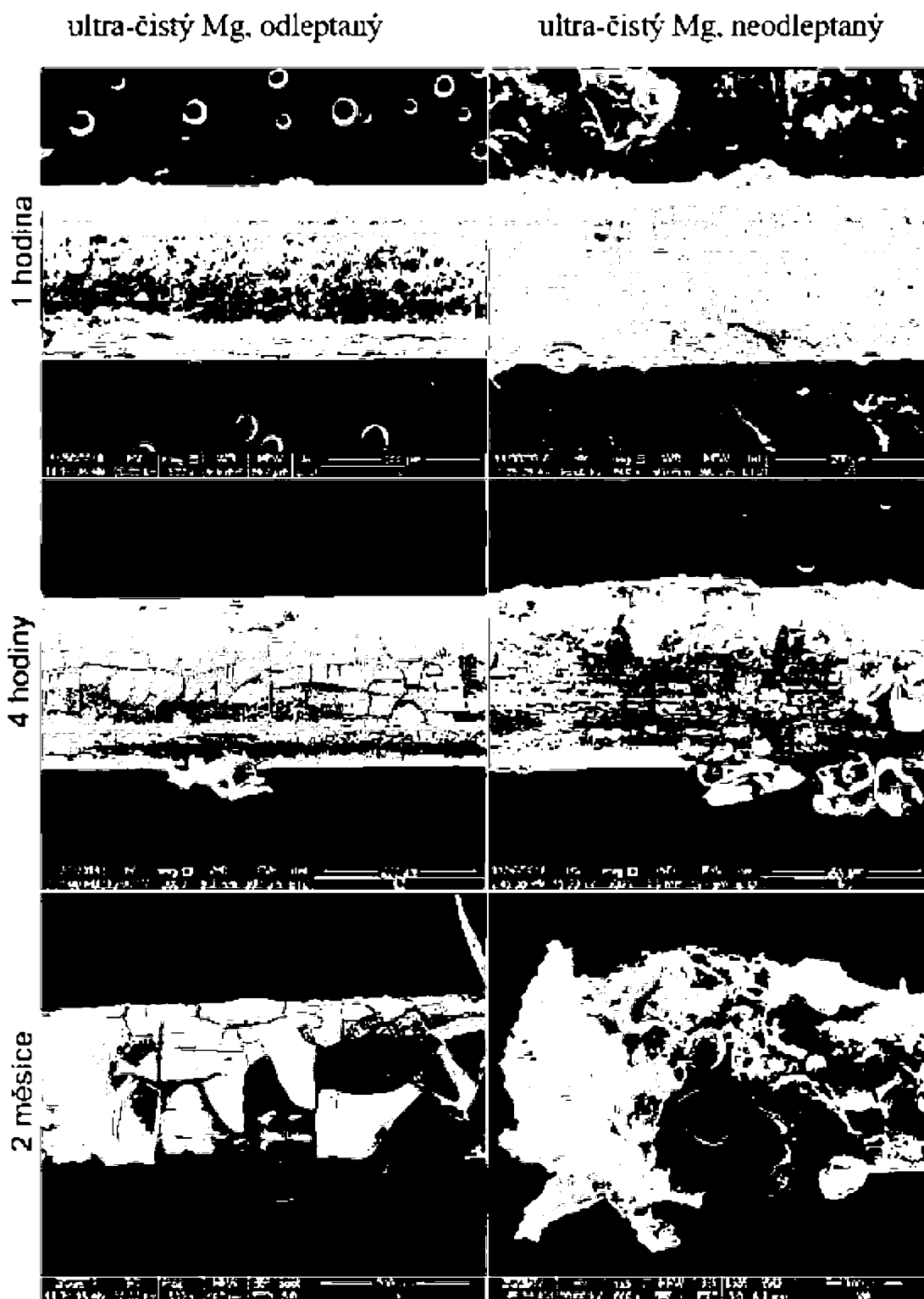
Obr. 2



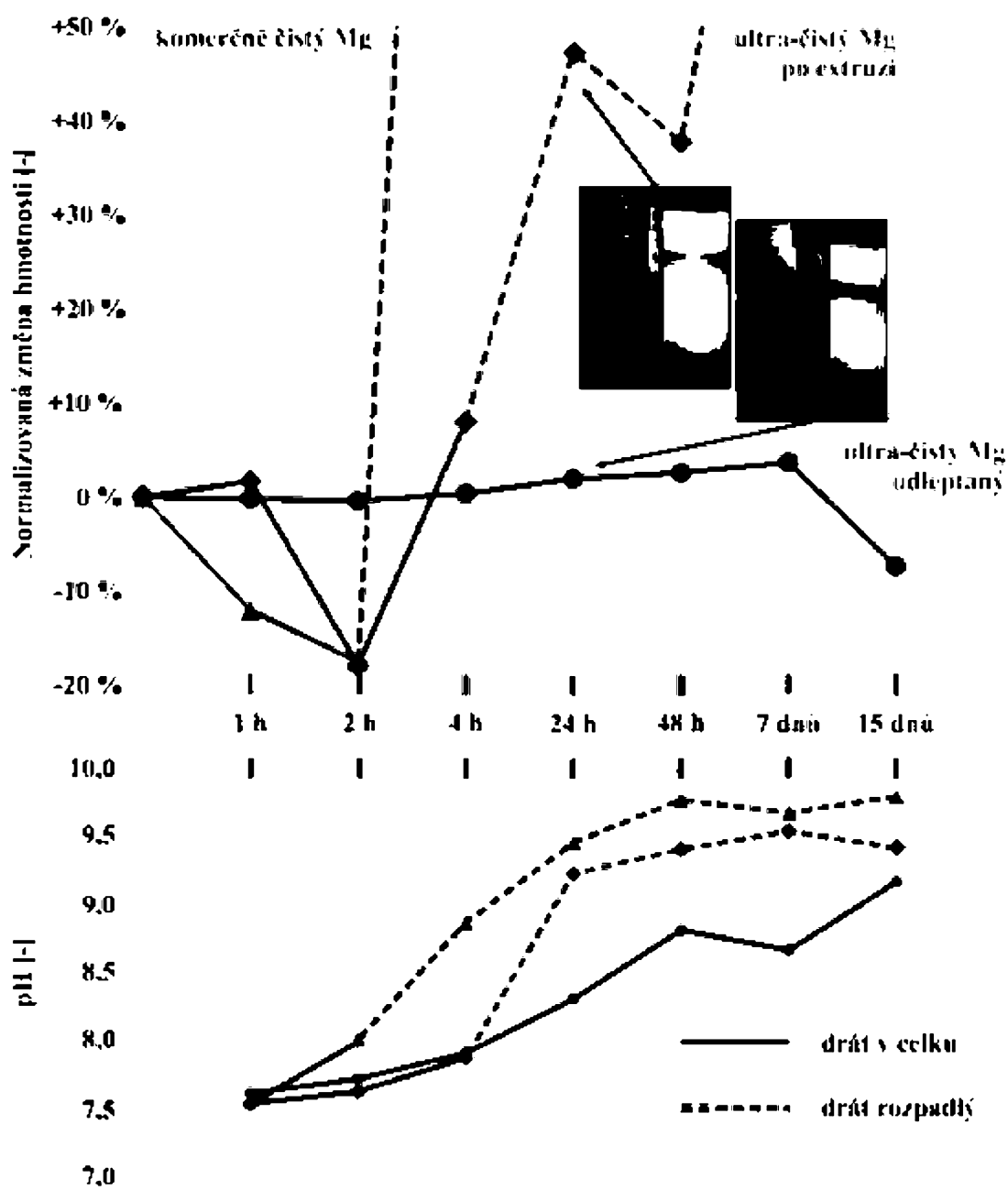
Obr. 3



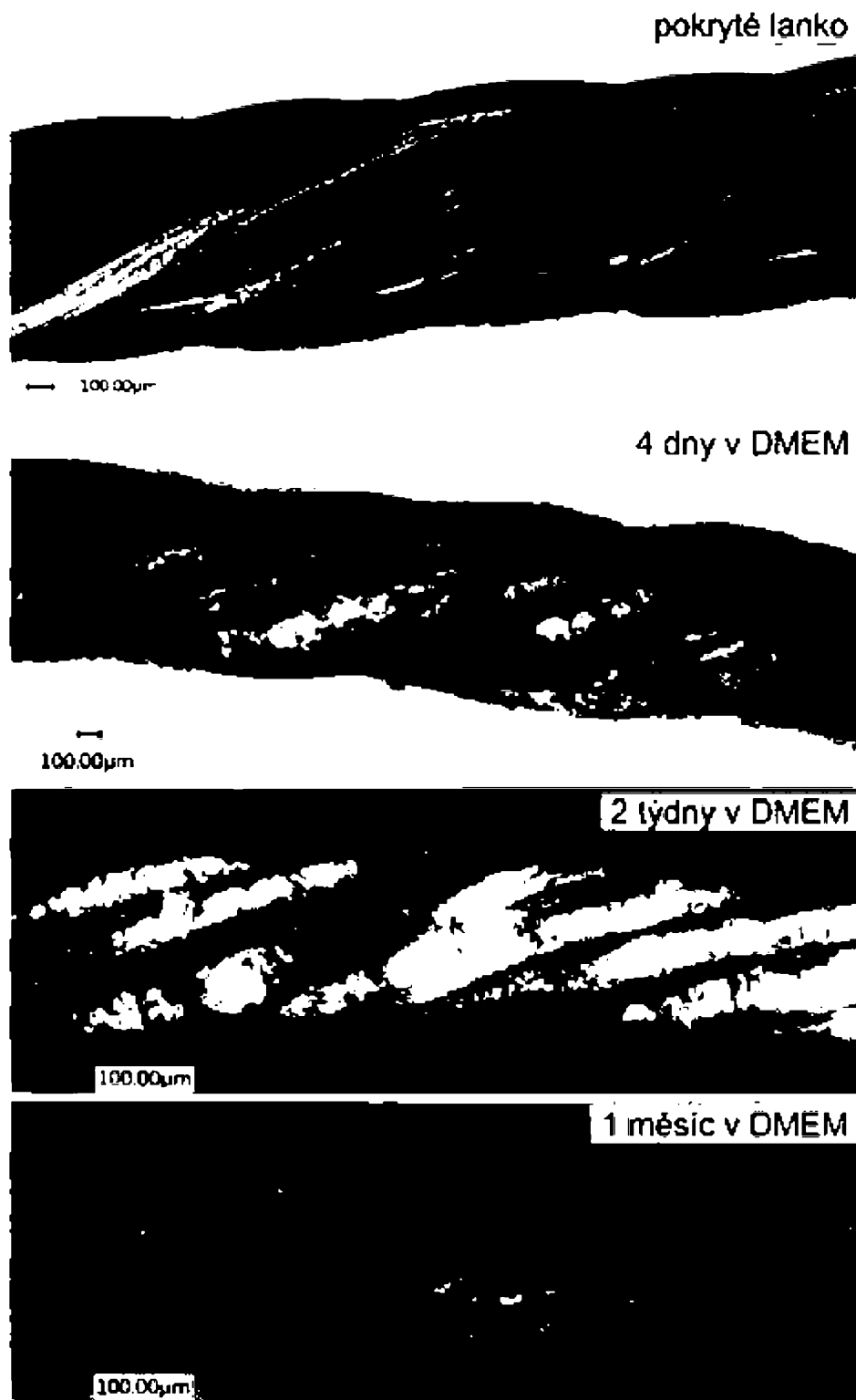
Obr. 4



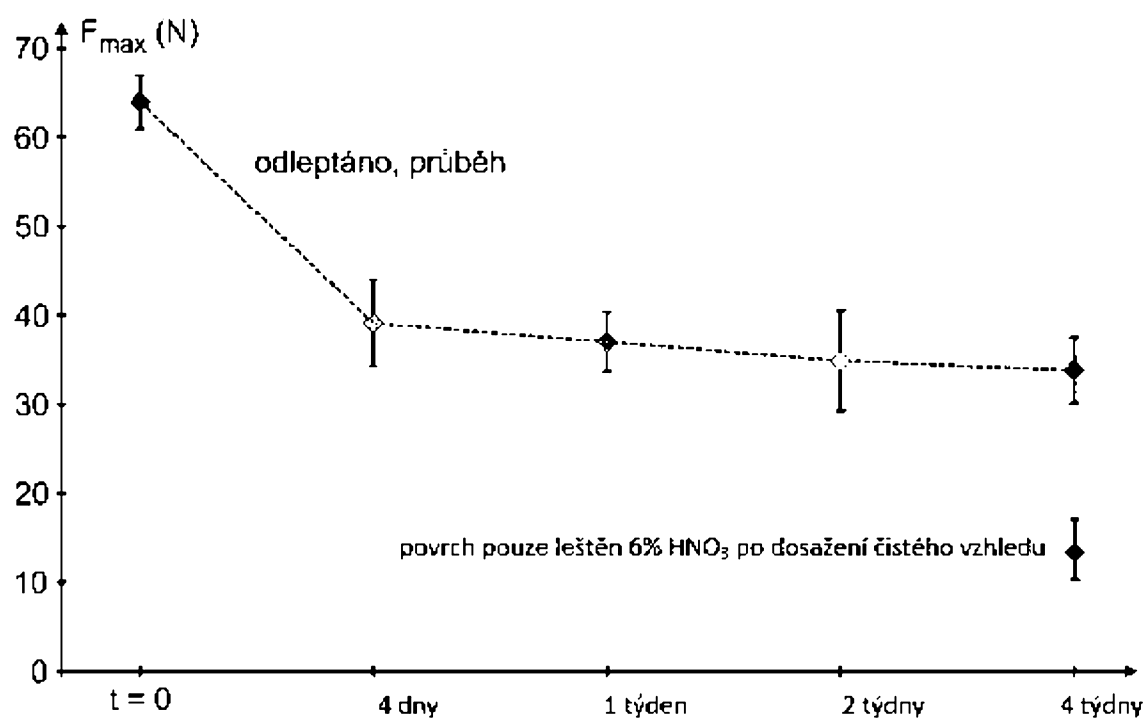
Obr. 5



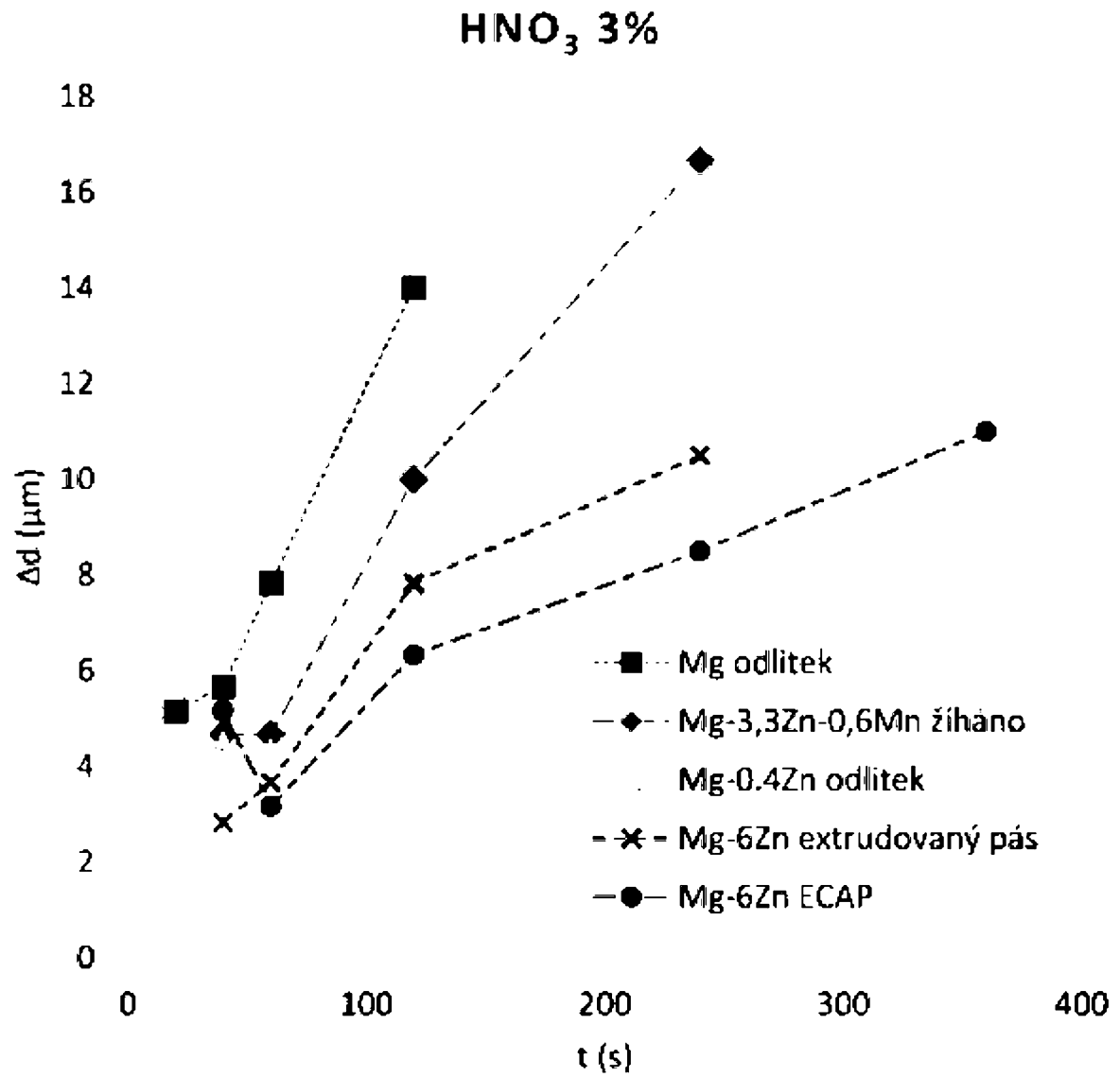
Obr. 6



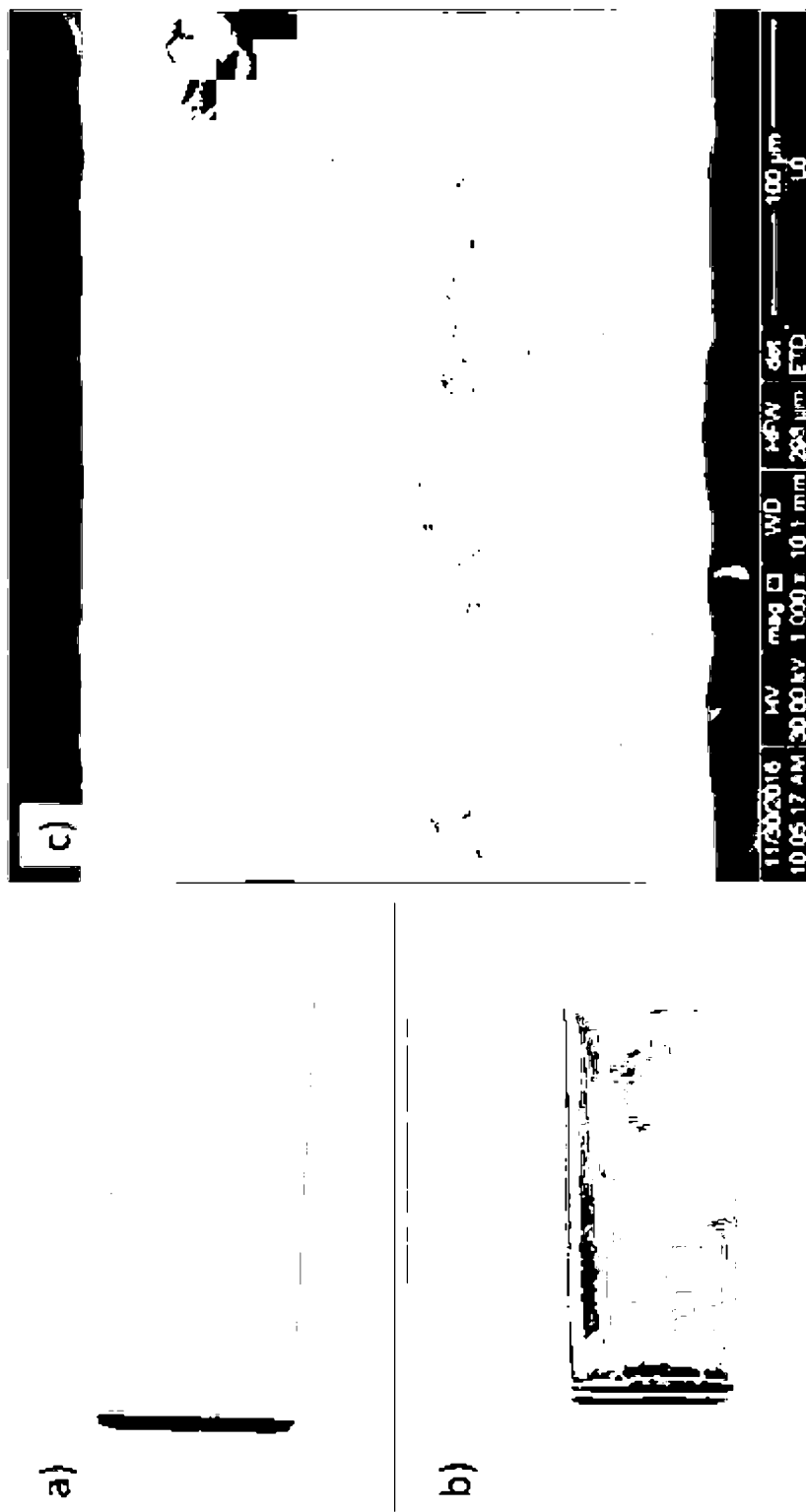
Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10