

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239495**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425014**

(22) Data zgłoszenia: **26.03.2018**

(51) Int.Cl.
C08J 7/06 (2006.01)
C23C 16/22 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania powłoki węglowej domieszkowanej tytanem i tlenem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.10.2019 BUP 21/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
06.12.2021 WUP 36/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
UNIwersytet Łódzki, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
DAMIAN BATORY, Łódź, PL
ANNA JĘDRZEJCZAK, Ksawerów, PL
MARIUSZ DUDEK, Bujny, PL
PIOTR NIEDZIELSKI, Dobra-Nowiny, PL
MICHAŁ CICHOMSKI, Zduńska Wola, PL
IRENEUSZ PIWOŃSKI, Łódź, PL
ANETA KISIELEWSKA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 239495 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłoki węglowej domieszkowanej tytanem i tlenem na powierzchniach metalicznych, zwłaszcza na powierzchni implantów znajdujących zastosowanie w medycynie implantacyjnej oraz weterynarii.

Znany jest z opisu patentowego PAT.216437 sposób wytwarzania powłoki węglowej o strukturze diamentopodobnej otrzymywanej w procesie rozpylania jonowego lub ablacji laserowej grafitowej katody w warunkach wysokiej próżni 10^{-6} mbar, która następnie domieszkowana jest co najmniej dwoma metalami, korzystnie srebrem i/lub złotem i/lub tytanem, wprowadzanymi za pośrednictwem wiązki jonów lub atomów tworząc obszary domieszkowane.

W zgłoszeniu patentowym P.388281 opisano sposób nanoszenia na powierzchnie implantów pozostających w bezpośrednim kontakcie z tkanką pacjenta, nanowarstwy węglowej, korzystnie diamentopodobnej (DLC) w warunkach wysokiej próżni, korzystnie 10^{-4} Pa, a następnie domieszkowanie lokalne tej warstwy poprzez bombardowanie powierzchni mieszaniną cząstek co najmniej dwóch metali, korzystnie srebra (Ag) i tytanu (Ti), uzyskanych w wyniku rozpylania tarczy wykonanej z mieszaniny Ag i Ti, przy czym energia cząstek bombardujących musi być poniżej bariery potencjału węgla, tj. około 50 eV, a stosunek koncentracji metalu szlachetnego N_{M1} do koncentracji N_{M2} innego metalu z szeregu elektrochemicznego na powierzchni implantu powinien spełniać warunek określony wzorem A

$$0.5 \leq \frac{N_{M1}}{N_{M2}} \leq 1.0$$

wzór A

gdzie N_{M1} i N_{M2} oznaczają koncentracje najkorzystniej Ag i Ti.

W opisie zgłoszenia nr P. 398452 przedstawiono metodę wytwarzania warstwy węglowej zawierającej krzem na metalicznych implantach medycznych, w której powłokę otrzymuje się metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w polu elektrycznym częstotliwości radiowej, z mieszaniny metanu oraz wprowadzanych podciśnieniowo par lotnych związków krzemooorganicznych, korzystnie tetrametylosilanu (TMS) lub heksametylodisiloksanu (HMDSO).

Znany jest też ze zgłoszenia patentowego nr P. 401955 sposób wytwarzania na powierzchniach metalicznych, zwłaszcza na powierzchni implantów medycznych, nanokompozytowej warstwy węglowej domieszkowanej srebrem, w którym to sposobie przy obniżonym ciśnieniu, korzystnie 13–20 Pa z atmosfery węglonośnej, korzystnie metanu, metodą plazmową wytwarza się powłokę węglową, która jednocześnie domieszkowana jest srebrem pozyskiwanym w wyniku rozpylania magnetronowego katody zawierającej srebro w atmosferze argonu i metanu.

Z czasopisma Thin Solid Films 473 (2005) 252–258 znane są techniki wytwarzania powłok węglowych domieszkowanych tytanem z atmosfery roboczej zawierającej metan, argon i TDMAT (tetrakis(dimetylamino)titanium) przy wykorzystaniu metody plazmowej, które charakteryzują się nanokompozytową strukturą złożoną z nanokrystalicznych wydzieliń azotku tytanu (TiN) rozmieszczonych w amorficznej, uwodornionej osnowie węglowej DLC.

Powszechnie znane są również techniki otrzymywania powłok węglowych domieszkowanych tytanem, otrzymywanych metodami rozpylania magnetronowego i/lub katodowego odparowania łukowego metalicznej katody tytanowej oraz katody grafitowej, korzystnie jednej katody stanowiącej mieszaninę tytanu i węgla.

Z publikacji w czasopiśmie *Inżynieria Materiałowa*, 2013 jest znane wytwarzanie powłok domieszkowanych krzemem i tlenem metodą RF PACVD. Wytworzone powłoki nie wykazują właściwości antibakteryjnych oraz powierzchniowej aktywności pomagającej w zwalczaniu biofilmu bakteryjnego powodującego reakcje zapalne.

Z artykułu w czasopiśmie Tribology Letters 33:193–197, 2009 jest znana technologia wytwarzania powłok węglowych DLC na podłożu tytanowym, czyli klasycznej powłoki z prekursora węglowego, o zastosowaniu medycznym. Wytworzona powłoka na powierzchni nie zawiera domieszki tytanu. Tytan stanowi tylko podłoże, którego atomy nie biorą udziału w procesie nanoszenia. Cienka warstwa TiO_2 powstaje w sposób samoistny na powierzchni tytanu w wyniku reakcji utleniania i nie występuje w powłoce naniesionej na tę powierzchnię.

W opisie zgłoszenia patentowego EP 2330109 ujawniono sposób wytwarzania powłok do zastosowania w elektronice, z ciekłych prekursorów na bazie metali z czwartej grupy układu okresowego pierwiastków. Powłoki te nie nadają się do zastosowania w medycynie.

W dokumencie EP 2196557 ujawniono sposób wytwarzania powłok dla potrzeb elektroniki, głównie tlenkowych, o składzie chemicznym i właściwościach mechanicznych różniących się zasadniczo od składu chemicznego i właściwości mechanicznych stawianych powłokom dla potrzeb medycyny. W dokumencie tym do wytwarzania powłok wykorzystuje się metaloorganiczne prekursory chemiczne na bazie metali z czwartej grupy układu okresowego pierwiastków oraz grup alkilowych o różnej zawartości atomów węgla.

Z opisu zgłoszenia patentowego US 20150240944 są znane powłoki DLC o nanokompozytowej strukturze, przeznaczone dla przemysłu motoryzacyjnego, wytwarzane w wieloetapowym procesie, który ma zapewnić odpowiednie właściwości tribologiczne tych warstw z jednoczesnym obniżeniem w nich poziomu naprężeń. Powłoki te składają się z kilku międzywarstw i nie są domieszkowane tytanem i tlenem, a warstwa finalna jest określona jako „niedomieszkowana metalem”.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania powłoki węglowej domieszkowanej zarówno tytanem jak i tlenem, zwłaszcza na implantach medycznych i weterynaryjnych.

Sposób wytwarzania warstwy węglowej domieszkowanej tytanem i tlenem na powierzchniach metalicznych, zwłaszcza na powierzchni implantów medycznych oraz weterynaryjnych, z wykorzystaniem nanoszenia powłoki w procesie RF PACVD, polegający na umieszczeniu pokrywanego elementu na spolaryzowanej ujemnie elektrodzie roboczej reaktora plazmo-chemicznego i w pierwszej kolejności trawieniu powierzchni argonem, w obecności niskociśnieniowej plazmy wyładowania o częstotliwości radiowej, a następnie, po odcięciu dopływu argonu, wprowadzeniu do komory reaktora gazu węglonośnego oraz par prekursora, **według wynalazku** polega na tym, że stosuje się prekursor tlenu i tytanu w postaci związku z grupy obejmującej izopropoksytytan (TIP), butanolan tytanu (IV), propanolan tytanu (IV), etanolan tytanu (IV), bis(acetyloacetonian) diizopropanolan tytanu (IV). Nanoszenie powłoki węglowej zawierającej tlen i tytan w procesie RF PACVD prowadzi się przy ujemnym potencjale elektrody roboczej równym 200–1200 V, zaś gaz węglonośny w postaci metanu lub acetyleny oraz prekursor tlenu i tytanu wprowadza się jednocześnie w takiej ilości aby ciśnienie w reaktorze było równe 6–60 Pa, w czasie uzależnionym od wymaganej grubości powłoki, przy czym przed nanoszeniem powłoki węglowej zawierającej tlen i tytan na wytrawioną powierzchnię nanosi się międzywarstwę na bazie pierwiastków z 4, 5 i 6 grupy pobocznej oraz krzemu, korzystnie ich węglików lub azotków. Korzystnie, powłoka nanoszona jest na element wykonany ze stopu tytanu, szczególnie korzystnie Ti6Al7Nb. Korzystnie powłoka nanoszona jest na element wykonany ze stali austenitycznej, szczególnie korzystnie stali AISI 316L. Korzystnie po wykonaniu powłoki węglowej zawierającej tlen i tytan, pokrywany element poddaje się procesowi wygrzewania w temperaturze 300–600°C w celu uzyskania krystalicznej formy tlenku tytanu w osnowie powłoki DLC. Tak uzyskana powłoka charakteryzuje się wzmożonym efektem fotokatalitycznym oraz innymi właściwościami nieosiągalnymi dla powłok DLC oraz TiO₂ stosowanych osobno.

Naniesienie na wytrawioną powierzchnię międzywarstwy na bazie pierwiastków z 4, 5 i 6 grupy pobocznej oraz krzemu, korzystnie ich węglików lub azotków, poprawia adhezję wytworzonej powłoki. Powłoki uzyskane sposobem według wynalazku, dzięki obecności tytanu i tlenu, wykazują powierzchniową aktywność pomagającą w zwalczaniu biofilmu bakteryjnego powodującego reakcje zapalne, prowadzące do utrudnionego procesu gojenia ran pooperacyjnych, konieczności ponownej ingerencji chirurgicznej bądź w szczególnych przypadkach całkowitego odrzucenia implantu. Zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskanie na powierzchni diamentopodobnej powłoki DLC charakteryzującej się w swoim przekroju poprzecznym stałą lub zmienną koncentracją tytanu i tlenu. Stwarza to szerokie możliwości kształtowania struktury uzyskiwanych powłok, która może być konstytuowana przez amorficzną mieszaninę węgla, tlenu i tytanu, jak również amorficznych i/lub krystalicznych wydzieli tlenku tytanu rozmieszczonych w amorficznej osnowie węglowej. Kombinacja taka pozwala wykorzystać ogół bardzo dobrych właściwości użytkowych powłok węglowych, które mogą być wzbogacone o szereg innych, nieosiągalnych w przypadku niedomieszkowanej powłoki na bazie węgla. Należą do nich m.in. możliwość kształtowania swobodnej energii powierzchniowej, uzyskanie powłok charakteryzujących się wysoką biogodnością oraz odpornością korozyjną, co w przypadku medycyny implantacyjnej stanowi wysoce efektywną barierę dla dyfuzji jonów metali z podłoża do organizmu, skutecznie zabezpieczającą biorcę przed występowaniem ewentualnych alergii, których efektem może być całkowite odrzucenie implantu. Poprzez zmianę udziału gazu węglonośnego oraz źródła tlenu i tytanu w atmosferze roboczej

reaktora, a także poprzez zmianę parametrów procesu wytwarzania powłok takich jak: wartość ujemnego potencjału autopolaryzacji, zawierającą się w zakresie 200–1200 V, oraz wartość ciśnienia w komorze reaktora, zawierającą się w zakresie 6–60 Pa, istnieje możliwość kontroli składu chemicznego otrzymywanych warstw.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania oraz rysunek, na którym fig. 1 przedstawia widmo fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR) powłoki węglowej domieszkowanej tytanem i tlenem, wytworzonej w przykładzie I, fig. 2 przedstawia widmo FTIR powłoki węglowej domieszkowanej tytanem i tlenem, wytworzonej w przykładzie II, fig. 3 przedstawia przykład dyfraktogramu powłoki DLC domieszkowanej tytanem i tlenem, poddanej procesowi wygrzewania w temperaturze 400°C według przykładu IV.

Przykład I

Element wykonany ze stopu tytanu Ti6Al4V umieszczony na elektrodzie roboczej reaktora poddano trwającemu 10 minut procesowi trawienia w plazmie argonowej wyładowania częstotliwości radiowej (13,56 MHz), z zastosowaniem potencjału autopolaryzacji wynoszącego – 800 V. Następnie do komory reaktora wprowadzono metan oraz izopropoksytytan – (TIP). Ciśnienie wynosiło 20 Pa, przy czym stosunek ciśnienia parcjalego TIP do całkowitego ciśnienia w komorze wynosił 0.05. Potencjał autopolaryzacji ustalono na – 400 V.

Po 2 minutach proces przerwano. Na powierzchni podłoża uzyskano zawierającą tlen oraz tytan powłokę węglową o grubości 142 nm i twardości 14,5 GPa. Koncentracja tytanu i tlenu wynosiła odpowiednio około 1,8% at. oraz 2,2% at. w całym przekroju otrzymanej powłoki. Na fig. 1 rysunku zamieszczono przykładowe widmo FTIR otrzymanej powłoki.

Przykład II

Element wykonany ze stali austenitycznej AISI 316L umieszczony na elektrodzie roboczej reaktora poddano procesowi trawienia, jak w przykładzie I. Następnie do komory reaktora wprowadzono metan oraz izopropoksytytan (TIP). Ciśnienie wynosiło 20 Pa, przy czym stosunek ciśnienia parcjalego TIP do całkowitego ciśnienia w komorze wynosił 0.21. Potencjał autopolaryzacji ustalono na – 400 V.

Po 2 minutach proces przerwano. Na powierzchni podłoża uzyskano zawierającą tlen oraz tytan powłokę węglową o grubości 99,3 nm i twardości 5,5 GPa. Koncentracja tytanu i tlenu wynosiła odpowiednio około 10,3% at. oraz 22,2% at. w całym przekroju otrzymanej powłoki. Na fig. 2 rysunku zamieszczono przykładowe widmo FTIR otrzymanej powłoki.

Przykład III

Element wykonany ze stopu tytanu Ti6Al4V umieszczony na elektrodzie roboczej reaktora poddano 10 minutowemu procesowi trawienia jak w przykładzie I. Następnie do komory reaktora wprowadzono metan oraz izopropoksytytan (TIP) w stosunku ciśnień parcjalnych i sumarycznym ciśnieniu roboczym tak jak w przykładzie I. Natomiast potencjał autopolaryzacji ustalono na – 800 V. Po 2 minutach proces przerwano. Na powierzchni podłoża uzyskano powłokę węglową o grubości 120 nm, zawierającą 1,1% at. tytanu oraz 0,8% at. tlenu w całym jej przekroju.

Przykład IV

Element wykonany ze stali AISI 316L pokrytej powłoką DLC domieszkowaną Ti oraz O, o grubości 200 nm i zawartości domieszek odpowiednio 5,9% at. oraz 11,1% at., poddany został procesowi obróbki termicznej w temperaturze 400°C, przez 1 godzinę, w atmosferze powietrza. Po 1 godzinie obróbki termicznej na powierzchni podłoża otrzymano powłokę węglową zawierającą tlenek tytanu w postaci anatazu, co potwierdziło badanie przeprowadzone za pomocą dyfraktometru rentgenowskiej (XRD). Przykład dyfraktogramu powłoki DLC domieszkowanej Ti oraz O po procesie obróbki termicznej (próbka analizowana była w odstępach 10 minutowych), zamieszczono na fig. 3 rysunku.

Przykład V

Element wykonany ze stopu tytanu Ti6Al4V umieszczony na elektrodzie roboczej reaktora poddano trwającemu 10 minut procesowi trawienia w plazmie argonowej wyładowania częstotliwości radiowej (13,56 MHz), z zastosowaniem potencjału autopolaryzacji wynoszącego – 800 V. Następnie, nie zmieniając prędkości przepływu argonu, metodą rozpylania magnetronowego wytworzono międzywarstwę tytanową przy zastosowaniu potencjału autopolaryzacji – 300 V; mocy wydzielonej na targacie tytanowym równej 2 kW, oraz ciśnieniu równemu 0,5 Pa. Czas nanoszenia międzywarstwy wynosił 12 minut. Grubość tak wytworzonej międzywarstwy wynosiła około 130 nm. W dalszej kolejności, po zakończeniu procesu rozpylania magnetronowego, przystąpiono do wytworzenia powłoki DLC domieszkowanej tytanem oraz tlenem. Parametry procesu ustalono tak jak w przykładzie I. Po 15 minutach proces przerwano. Na powierzchni podłoża uzyskano zawierającą tlen oraz tytan powłokę węglową

o grubości 1200 nm i twardości 14,5 GPa. Koncentracja tytanu i tlenu wynosiła odpowiednio około 1,8% at. oraz 2,2% at. w całym przekroju powłoki.

Przykład VI

Element wykonany ze stopu tytanu Ti6Al4V umieszczony na elektrodzie roboczej reaktora poddano trwającemu 10 minut procesowi trawienia argonem w plazmie wyładowania częstotliwości radiowej (13,56 MHz), z zastosowaniem potencjału autopolaryzacji wynoszącego – 800 V. Następnie, nie zmieniając prędkości przepływu argonu, metodą rozpylania magnetronowego wytworzono międzywarstwę o charakterze gradientowym Ti-Ti_xC_y w następujący sposób. Przy zastosowaniu potencjału autopolaryzacji – 300 V, mocy wydzielonej na targacie równej 2,2 kW, oraz ciśnieniu równemu 0,5 Pa rozpoczęto proces rozpylania targetu tytanowego. Po 8 minutach procesu, w odstępach 30 s wprowadzano metan począwszy od prędkości przepływu 2 ml/minutę, skończywszy na 6 ml/minutę. Jednocześnie, w ciągu dwóch ostatnich minut zmniejszano moc wydzieloną na targacie do wartości 1,9 kW. Łączny czas nanoszenia międzywarstwy Ti-Ti_xC_y wynosił 12 minut. Grubość tak wytworzonej międzywarstwy wynosiła 150 nm. W dalszej kolejności, po zakończeniu procesu rozpylania magnetronowego, przystąpiono do wytwarzania powłoki DLC domieszkowanej tytanem oraz tlenem. Parametry procesu ustalono jak w przykładzie II. Po 15 minutach proces przerwano. Na powierzchni podłoża uzyskano zawierającą tlen oraz tytan powłokę węglową o grubości 900 nm i twardości ok. 5 GPa. Koncentracja tytanu i tlenu wynosiła odpowiednio około 10,5% at. oraz 22,1% at. w całym przekroju powłoki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstwy węglowej domieszkowanej tytanem i tlenem na powierzchniach metalicznych, zwłaszcza na powierzchni implantów medycznych oraz weterynaryjnych, z wykorzystaniem nanoszenia powłoki w procesie RF PACVD, polegający na umieszczeniu pokrywającego elementu na spolaryzowanej ujemnie elektrodzie roboczej reaktora plazmo-chemicznego i w pierwszej kolejności trawieniu powierzchni argonem, w obecności niskociśnieniowej plazmy wyładowania o częstotliwości radiowej, a następnie, po odcięciu dopływu argonu, wprowadzeniu do komory reaktora gazu węglonośnego oraz par prekursora **znamienny tym**, że stosuje się prekursor tlenu i tytanu w postaci związku z grupy obejmującej izopropoksytytan (TIP), butanolan tytanu (IV), propanolan tytanu (IV), etanolan tytanu (IV), bis(acetyloacetonian) diizopropanolan tytanu (IV), nanoszenie powłoki węglowej zawierającej tlen i tytan w procesie RF PACVD prowadzi się przy ujemnym potencjale elektrody roboczej równym 200–1200 V, zaś gaz węglonośny w postaci metanu lub acetyleny oraz prekursor tlenu i tytanu wprowadza się jednocześnie w takiej ilości aby ciśnienie w reaktorze było równe 6–60 Pa, w czasie uzależnionym od wymaganej grubości powłoki, przy czym przed nanoszeniem powłoki węglowej zawierającej tlen i tytan na wytrawioną powierzchnię nanosi się międzywarstwę na bazie pierwiastków z 4, 5 i 6 grupy pobocznej oraz krzemu, korzystnie ich węglików lub azotków.
2. Sposób według dowolnego z zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wykonaniu powłoki węglowej zawierającej tlen i tytan, pokrywany element poddaje się procesowi wygrzewania, w temperaturze 300–600°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powłoka nanoszona jest na element wykonany ze stopu tytanu korzystnie Ti6Al7Nb.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powłoka nanoszona jest na element wykonany ze stali austenitycznej korzystnie stali AISI 316L.

Rysunki

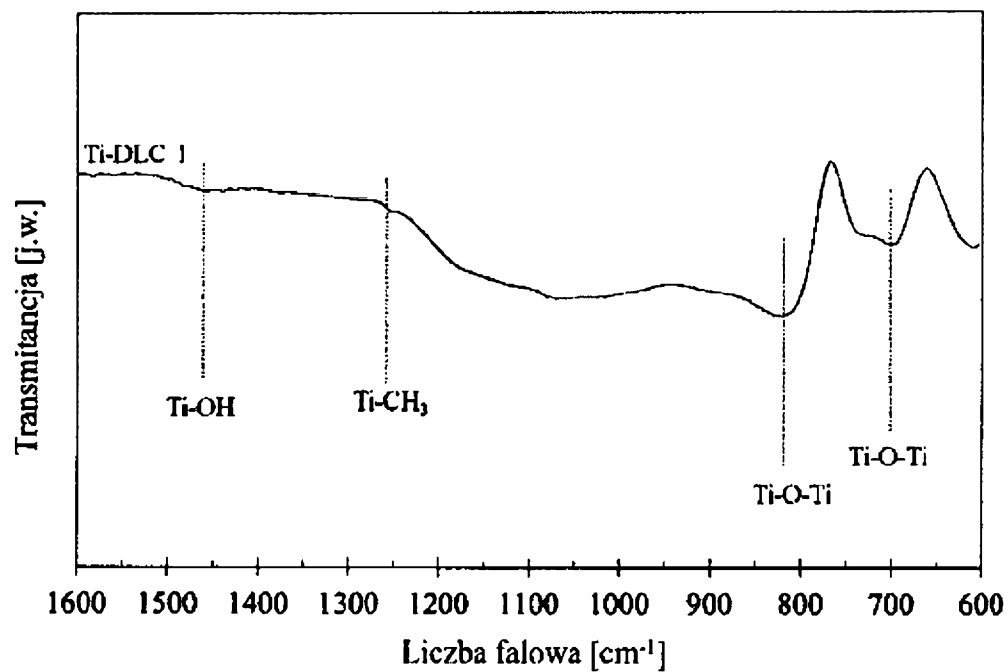


Fig. 1

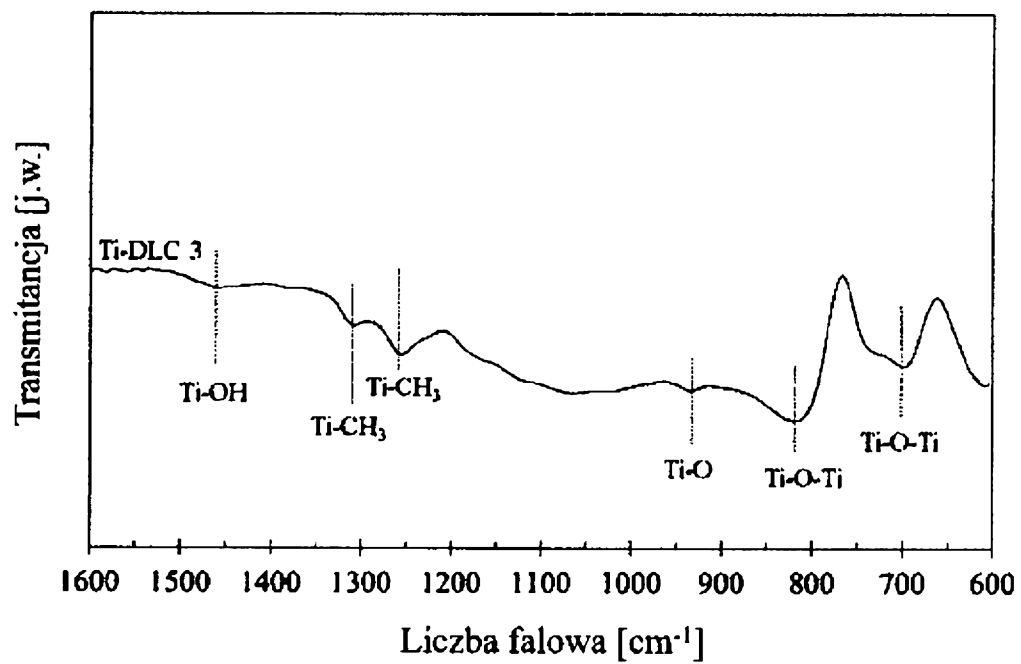


Fig. 2

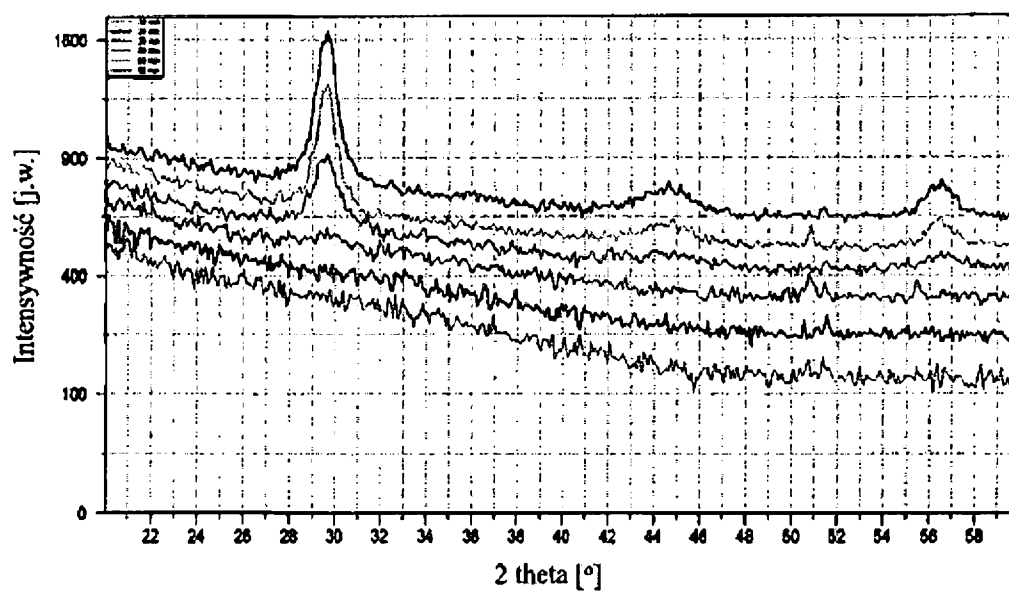


Fig. 3