

На правах рукописи

**Сихварт Олеся Викторовна**

**АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ТИТАНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ  
БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ВНУТРИКОСТНЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ  
ИМПЛАНТАТОВ**

Специальность: 02.00.05 – Электрохимия

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**



Саратов 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный  
технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор Серянов Юрий Владимирович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Шпак Игорь Евгеньевич

доктор химических наук,  
профессор Фоменко Любовь Афанасьевна

Ведущая организация: Южно-Российский технический университет  
(г. Новочеркасск)

Защита состоится «17» февраля 2006 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном  
техническом университете по адресу: 410054, г. Саратов, ул.  
Политехническая, 77, ауд. 113/19.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке  
Саратовского государственного технического университета (410054, г.  
Саратов, ул. Политехническая, 77)

Автореферат разослан «17» января 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ефанова В.В.

2006А  
1885

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время большое внимание уделяется созданию, развитию и использованию медицинских имплантатов, а также современных имплантационных материалов. Понятие «имплантация» включает вживление в биологические ткани пациента материалов небиологического характера, но безвредных для организма – различного рода специальных изделий из металлов, полимеров, керамики, различных видов биостекол, композиционных материалов.

Одной из важных областей применения внутрикостной имплантации является замещение дефектов зубных рядов на основе протезирования с помощью дентальных имплантатов, т.е., «вечных» зубных корней, вживляемых в альвеолярные отростки челюстных костей пациентов. На выступающих частях дентальных имплантатов - супраструктурах и производится протезирование. Аналогичное применение имеют внутрикостные имплантаты в челюстно-лицевой, ортопедической и косметической хирургии.

Титановые дентальные имплантаты, обладающие высоким уровнем механических модулей и коррозионной устойчивостью в физиологических средах, тем не менее, имеют определенные недостатки. При их остеоинтеграции в альвеолярные отростки на границах кость-имплантат происходит адсорбция тромбоцитов, которая сопровождается тромбообразованием, заканчивающимся формированием фибриновой капсулы, являющейся системной реакцией организма на чужеродное тело. Кость прорастает через фибриновую оболочку имплантата слишком медленно, что обусловлено нарушением трофики остеоинтеграции и хреватю воспалительными инфекциями, приводящими к деструкции периимплантной костной ткани и отторжению имплантатов со статической частотой порядка 9-10%.

Поэтому, несмотря на достаточно давнюю историю применения титана в дентальной имплантологии, чистый титан в дентальной имплантологии вряд ли целесообразен для использования в целях имплантационного протезирования зубов.

Решение этой проблемы возможно при использовании покрытий из биоактивных материалов, адсорбция тромбоцитов на которых мала из-за конкуренции с другими клетками крови - остеобластами и остеокластами, прочно прикрепляющимися к поверхности покрытия с помощью «заякоряющегося» белкового комплекса 140K с последующим выделением клеящего белка – остеопонтина.

Согласно новейшим исследованиям, оксидное покрытие переходных металлов можно электризовать коронным разрядом или в электронных пучках, придавая им свойства монооксидных и нитридных с

БИБЛИОТЕКА  
С.Петербург  
09 мая 1986

нескомпенсированным отрицательным зарядом. Поскольку такие клетки крови, как тромбоциты, также имеют небольшой отрицательный заряд, то они электростатически отталкиваются от поверхности электретоного оксидного покрытия, что предотвращает тромбообразование на контакте крови с имплантатом и улучшает питание растущей ювенильной костной ткани, т.е. идет ускоренная остеоинтеграция.

Титановые имплантаты с электретоными покрытиями из  $Ta_2O_5$ , прошли лабораторные эксперименты на кроликах и клинические испытания в клинике челюстно-лицевой хирургии СПбГМУ им. акад. И.П. Павлова под руководством проф. М.М. Соловьева. Эксперименты и испытания показали отсутствие воспалительных осложнений при имплантации в подвздошные кости кроликов и нижние челюсти пациентов, при значительных сокращениях сроков остеоинтеграции, восстановления функций и окончательной реабилитации.

Подобный подход, по-видимому, может быть реализован и для покрытий на основе собственного анодного оксида титана  $TiO_2$ , который также применяется в качестве покрытия дентальных имплантатов. Монополярная электризация такого покрытия с нескомпенсированным отрицательным зарядом должна, в соответствии с вышеизложенным, перевести диоксид титана из класса биоинертных в класс биоактивных материалов с практически нулевым риском отторжения при значительном снижении уровня технологических загрязнений и себестоимости изготавливаемых имплантатов.

**Цель и задачи работы.** Детальное исследование процессов анодного обезжиривания и оксидирования опескоструенного титана с разработкой на этой основе совмещенного технологического процесса и специального оборудования для изготовления дентальных имплантатов с биоактивным анодным оксидным покрытием.

**Научная новизна.** В работе проведено основательное теоретическое и экспериментальное исследование процессов анодного обезжиривания и оксидирования титана, термоэлектризации получаемого анодного оксидного слоя.

При этом впервые:

□ с помощью гравиметрических и гальваностатических поляризационных измерений установлено, что процесс анодного обезжиривания поверхности титана ВТ1-00 в смешанном фосфат-силикат-хлоридном растворе натриевых солей омически контролируется образованием пассивирующего слоя диоксида титана, вытесняющего жировые пленки с поверхности металла;

□ с помощью гальваностатического метода, рентгенофазового анализа, профилометрии и оптической микроскопии показано, что установившиеся поляризации анодного оксидирования в сернокислых растворах отвечают формированию на поверхности титана оксидных пленок, состоящих

преимущественно из трех разновидностей  $\text{TiO}_2$  с примесями  $\text{TiO}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  с общей химической брутто-формулой  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x \ll 1$ ) при выходе по току  $50 \pm 5\%$ , обусловленном конкурирующей реакцией анодного растворения титана;

□ выяснено, что при плотности анодного тока не более  $1 \text{ А/дм}^2$  процесс оксидирования титана омиически контролируется миграцией анионов кислорода через анионную подрешетку оксидного слоя при напряженности электрического поля в нем порядка  $0,2 - 0,5 \text{ МВ/см}$ , а при большей плотности анодного тока добавка сульфата меди оказывает активирующее влияние на титановый анод из-за внедрения образующегося полупроводникового оксида меди в формирующуюся оксидно-титановую пленку;

□ проведено экспериментальное исследование кинетики монополярной отрицательной термоэлектризации покрытия из анодного нестехиометрического покрытия диоксида титана и установлено, что при временах до четырех часов и температуре  $200^\circ\text{C}$  наблюдается экспоненциальный рост сохранившегося заряда вплоть до величины  $2,5 \times 10^{-10} \text{ Кл}$ , достаточной для реализации электретоного противодействия тромбофибринообразованию на остеоинтегрируемой границе кость-имплантат;

□ с помощью фотолюминесцентной спектроскопии показано, что доля эффективных «электронных ловушек» не превышает  $2 \times 10^{-6}$  от общей концентрации положительно заряженных кислородных вакансий термоэлектризуемого  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x \ll 1$ ). Предложена предварительная обработка пленок  $\text{TiO}_{2-x}$  в насыщенном водном растворе гексаметилдисалазана с последующим отжигом в атмосфере кислорода, увеличивающая как электризуемость, так и сохранность заряда;

□ с помощью гальваностатических поляризационных измерений, рентгенофазового анализа и лазерного микроанализа выяснено, что в процессе совмещенного обезжиривания и анодирования титана ВТ1-00 образуется слой конечного продукта в виде  $\text{TiO}_{2-x}$ , который вместе с промежуточными электросорбционными интермедиатами, удаляет жировые загрязнения поверхности в сернокислый электролит, содержащий добавки силиката натрия и сульфанола. Предложена соответствующая математическая модель кинетики анодной поляризации, основанная на интегрировании миграционных уравнений Нернста-Планка с учетом соотношения Нернста-Эйнштейна для миграция ионов  $\text{O}_2^-$  и  $\text{Ti}^+$  в оксидной пленке.

**Практическая ценность работы** состоит в том, что:

□ проведена двухпараметрическая оптимизация процесса анодного обезжиривания титана с выяснением наилучших результатов, которые обеспечивает анодная поляризация  $30 \text{ В}$  в течение времени  $3 \text{ мин.}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ ;

□ на основании потенциометрических измерений потенциалов коррозии анодно-оксидированного титана в модельном коррозионном растворе были оптимизированы параметры оксидирования и выяснено, что добавка сульфата меди позволяет в три раза увеличить скорость роста оксидной пленки, не влияя существенным образом на ее коррозионно-электрохимическое поведение;

□ определены общая компоновка специальной электрохимической установки и конструкция ванны группового анодирования титановых имплантатов с установлением ее характерных размеров и режимов работы на основе расчета вторичного распределения тока. Разработан соответствующий технологический маршрут и даны рекомендации по эксплуатации ванны.

#### **Степень обоснованности результатов и апробация работы**

Теоретические исследования выполнены с учетом современных представлений о механизмах и кинетике электрохимических процессов. Экспериментальные исследования производились с помощью точных и надежных методов: гальваностатики и потенциометрии, профилометрии, адгезиометрии и измерений микротвердости, рентгенофазового анализа, лазерного микроанализа.

Результаты работы были доложены на конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» – Саратов, 2005.

**Публикация.** По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 в центральной печати.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- механизм и кинетика анодного обезжиривания титана;
- механизм и кинетика анодного оксидирования титана;
- механизм и кинетика совмещенного процесса анодного обезжиривания и оксидирования титана с определением возможности монополярной электризации образующегося оксида;
- оптимизация технологических процессов, разработка специального оборудования, технологического маршрута и рекомендации по эксплуатации ванны группового анодирования заготовок титановых дентальных имплантатов;
- выводы.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 150 страницах, содержит введение, 6 глав, выводы, список использованной литературы из 145 источников, 63 рисунка и 18 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая ценность работы, а также научные положения и результаты, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных по различным способам обезжиривания и анодного оксидирования металлов. Представлены моющие растворы для очистки металлической поверхности от промышленных загрязнений, а также составы электролитов и режимы оксидирования металлов.

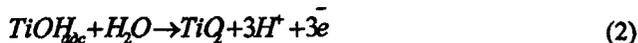
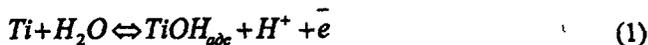
**Во второй главе** рассматривается методика экспериментальных исследований. В экспериментах по анодному обезжириванию использовались образцы в виде «флажков» титана марки ВТ1-00 с рабочей поверхностью  $2 \text{ см}^2$  и толщиной 1 мм. Рабочий электролит (г/л):  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -4,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -4,  $\text{NaCl}$ -10. Условия – гальваностатические при температурах  $20$ - $70^\circ\text{C}$ . В качестве модельного жирового загрязнения использовались пленки пальмитиновой кислоты («х.4.»), получаемые методом окунания в ее насыщенный раствор  $\text{CCl}_4$ . Исследования производились с помощью гравиметрических измерений убыли массы образца в зависимости от времени, температуры и анодной поляризации, развиваемой при плотностях тока  $0,5$ - $2,4 \text{ А/дм}^2$ .

Во второй серии экспериментов исследовалось анодное оксидирование титана ВТ1-00 в электролите №1(г/л):  $200 - \text{H}_2\text{SO}_4$  и электролите №2(г/л):  $200 - \text{H}_2\text{SO}_4 + 50 - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с помощью гальваностатического метода при температурах  $25$ - $55^\circ\text{C}$  и плотностях тока  $0,5$ - $2,4 \text{ А/дм}^2$ .

В третьей серии экспериментов исследовался совмещенный процесс анодного обезжиривания и оксидирования титана ВТ1-00 в электролите (г/л):  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 200$ , сульфанол – 5,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 15$  в гальваностатических условиях при температурах  $20$ - $70^\circ\text{C}$  и плотностях тока  $0,5$ - $2,4 \text{ А/дм}^2$ . Анодная поляризация, задаваемая от источника Б5-49, измерялась мультиметром В5-12. Профилометрию производили на профилометре-профилографе «Калибр 117071», рентгеновскую дифрактометрию – на ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при  $2$  град/мин, микрофотографии поверхности – на микроскопе МИМ-8 с помощью фотоаппарата «Зенит-С», постоянство температуры в электрохимических экспериментах поддерживалось термостатом MLW с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , лазерный микроанализ реализовывался на установке «Спектр 2000».

Термоэлектризация оксидно-титановых покрытий проводилась при температуре  $200^\circ\text{C}$  и напряженности электрического поля  $83 \text{ кВ/см}$  в течение  $1$ - $5$  часов с последующим охлаждением при включенном источнике постоянного напряжения  $500 \text{ В}$ . Величина остаточного заряда измерялась на кафедре физики СГАУ (зав. каф. проф. В.П. Пронин).

**В третьей главе** констатируется, что механизм анодного обезжиривания можно представить в кратком виде как результат вытеснения жирового загрязнения пленкой пальмитиновой кислоты за счет образования промежуточного адсорбированного интермедиата  $\text{TiOH}_{\text{адс}}$  и конечного продукта анодного окисления –  $\text{TiO}_2$ .



Начальная скорость обезжиривания  $j_a^0$  по гравиметрическим данным может быть выражена следующим образом:

$$j_a^0 = - \frac{\partial \ln G / G_0}{\partial \tau} \quad (3)$$

где  $G_0$  - исходная и  $G(\tau)$  - текущая во времени  $\tau$  степень зажиривания поверхности титана,  $\text{г}/\text{см}^2$ .

Кинетика анодного обезжиривания выражается соотношением:

$$j(\tau) = j_a^0 e^{-j_a^0 \tau} \quad (4)$$

которое подтверждается данными рис.1. Влияние анодной поляризации отвечает эффективному коэффициенту переноса реакций (1) и (2)  $\alpha^* = 1,8 \cdot 10^{-3}$  и энергией активации 54 кДж/моль, что соответствует омическому контролю ионным переносом в слое диоксида титана.

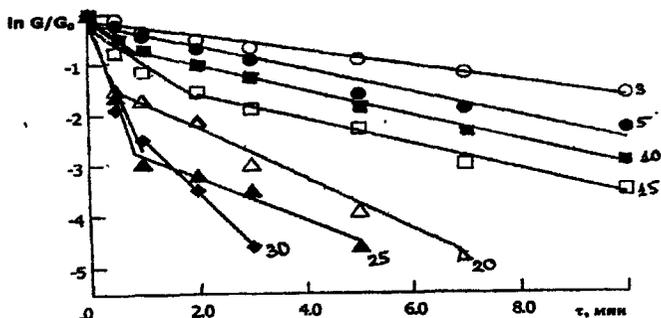


Рис. 1. Полулогарифмическая анаморфоза для кинетики анодного обезжиривания титана от пленок пальмитаиновой кислоты. Цифрами на кривых обозначена анодная поляризация ΔЕ, В

Двухпараметрическая оптимизация процесса показала, что анодное обезжиривание при 20<sup>0</sup>С и поляризации 30 В заканчивается уже за время 3 мин при относительной гравиметрической погрешности 1%.

Глава четвертая посвящена обработке результатов экспериментов по анодированию титановых заготовок дентальных имплантатов. Анодирование титана реализуют, как правило, в гальваностатических условиях в сернокислых электролитах, причем характерной чертой оксидирования заготовок дентальных имплантатов является то, что их поверхность должна обладать исходной шероховатостью, которую

достигают с помощью предварительной пескоструйной обработки корундовым абразивом.

На рис.2 представлены температурно-кинетические зависимости потенциалов анодирования пескоструйно-обработанного титана в электролите №1 200 г/л  $H_2SO_4$  (рис.2, а) и электролите №2 200 г/л  $H_2SO_4$  + 50 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (рис.2, б) при сравнительно небольшой плотности тока  $i = 5 A/dm^2$ . По данным этих рисунков видно, что по мере роста оксидного покрытия в толщину при временах анодирования  $\tau = 2-5$  мин происходит сдвиг потенциала анодирования в положительную область до величин  $E = 18-26V$  (рис.2, а) или  $E = 17-24V$  (рис.2, б), после чего потенциалы анодирования при всех исследованных температурах стабилизируются.

Вольт-амперные характеристики анодированного в электролитах №1 и №2 титана в интервале плотностей анодного тока  $i = 0-1 A/dm^2$  линейны и мало отличаются друг от друга, что соответствует и близким значениям удельных электропроводностей получаемых оксидных покрытий, равных  $\sigma_1 = 3,7 \cdot 10^{-8} Cм/см$  и  $\sigma_2 = 4,0 \cdot 10^{-8} Cм/см$ , соответственно.

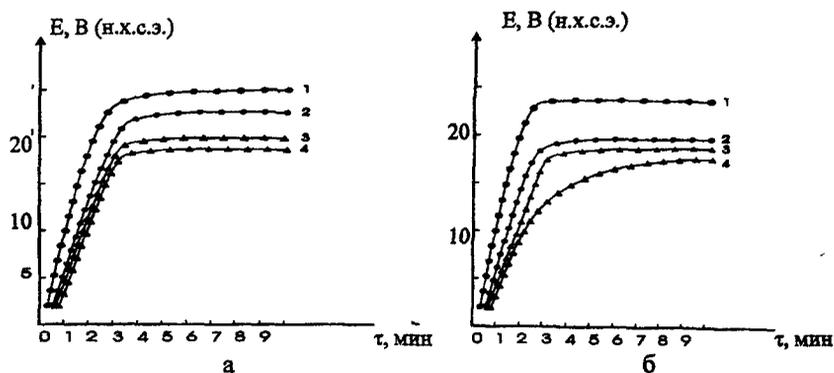
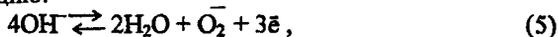


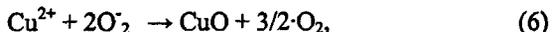
Рис. 2. Температурно-кинетические зависимости потенциалов анодирования титана при плотности тока  $0,5 A/dm^2$ : а - 200 г/л  $H_2SO_4$ ; б - 200 г/л  $H_2SO_4$  + 50 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ : 1 - 25°C; 2 - 35°C; 3 - 45°C; 4 - 55°C

При более высоких значениях тока  $i \geq 1 A/dm^2$  при анодировании пескоструйно-обработанного титана в электролите №2 происходит повышение удельной электропроводности оксидных пленок примерно в 2,5 раза и достигает величины  $\sigma_2 = 10^{-7} Cм/см$ . Тем самым, добавка катионов  $Cu^{2+}$  активирует анод и оказывает деполяризующее действие.

Наиболее вероятным механизмом такого эффекта следует считать электрохимическую реакцию:



с равновесным потенциалом  $E_p^0 = 0,48$  В по н.х.с.э., которая при  $E \geq 18,8$  В по н.х.с.э. начинает обеспечивать необратимую химическую реакцию образования оксида меди:



обладающего достаточно большой дырочной проводимостью, частично шунтирующей малую дырочную проводимость  $\text{TiO}_2$  при включении частиц примесного  $\text{CuO}$  в состав оксидной пленки.

Активация титанового анода при анодировании в электролите №2 приводит к существенному повышению линейной скорости роста оксидных слоев, что было доказано с помощью микрофотографического измерения толщины анодно-оксидных покрытий на пескоструйно-обработанных титановых образцах (рис.3).

Кроме этого, присутствие в оксидном покрытии определенного количества меди способствует антисептическому действию на окружающую имплантат биологическую ткань, что снижает в постоперационный период риск возникновения воспалительных процессов.

В целом, проведенные экспериментальные исследования позволили определить необходимые для формирования на имплантатах оксидных биосовместимых покрытий параметры и установить нужные технологические условия обработки (см. таблицу).

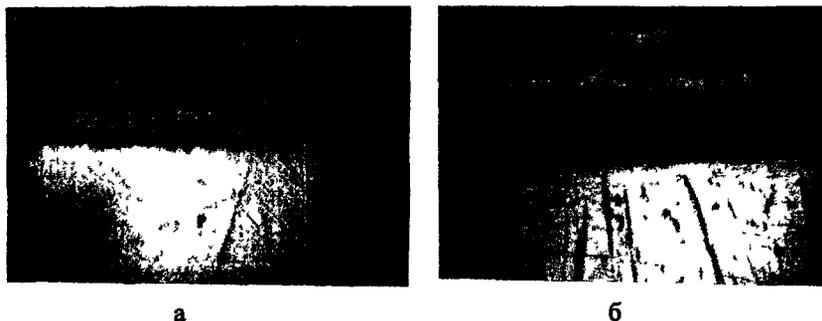


Рис. 3. Микрошлифы оксидированных титановых (ВТ1-00) образцов (x190):  
а - в электролите №1 ( $h=10$  мкм); б - в электролите №2 ( $h=30$  мкм)

Рекомендуемые параметры анодирования титановых (ВТ1-00) заготовок имплантатов в различных электролитах

Электролит	$\Delta E_c^*$ , В	$t^*$ , °C	$i^*$ , А/дм <sup>2</sup>	$\eta^*$ , %	$J^*$ , нм/с	$\tau^*$ , мин
№ 1	0,17	45	1,5	49	8,3	60
№ 2	0,18	45	5	45	17	20

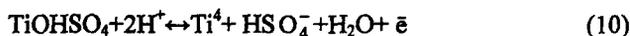
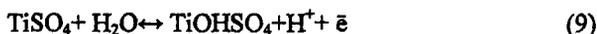
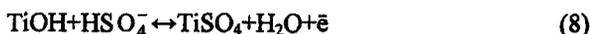
Из данных таблицы можно сделать два главных вывода:

- активация анода добавкой в электролит №1 50 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  позволяет в 3 раза увеличить линейную скорость формирования оксидного покрытия и в 3 раза сократить время окончания процесса анодного оксидирования имплантатов;

- медная купоросная добавка незначительно влияет на коррозионно-электрохимические свойства анодного оксидного покрытия на поверхности титана, уменьшая  $\Delta E_c$  всего лишь на 20 мВ.

Глава пятая посвящена исследованию совмещенного процесса анодного обезжиривания и оксидирования титановых заготовок, что сокращает длительность технологии изготовления имплантатов.

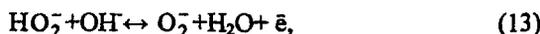
Механизм анодирования титана в сернокислом электролите можно представить в виде постадийной отдачи электронов, катализируемой электросорбцией молекул воды и первичных сульфатных анионов (индексы адсорбированного состояния опущены):



Наиболее быстрой реакцией в этой схеме является реакция (7) при  $E_p^0 = -1,75$  В, а наиболее медленной – реакция (10) при  $E_p^0 = -0,04$  В по н.в.э. Поэтому очевидно, что на границе раздела фаз в больших поверхностных концентрациях присутствует катион одновалентного титана, образуемый по реакции:



С другой стороны, в параллельном анодном процессе идет образование аниона  $\text{O}_2^-$  по реакциям:



первая из которых характеризуется величиной  $E_p^0 = 0,88$  В.

Основная реакция анодного оксидирования титана реализуется в виде химического окисления катиона  $\text{Ti}^+$  анионом  $\text{O}_2^-$ :



Промежуточные электросорбционные интермедиаты, образующиеся в реакциях (7)–(13), а также конечный продукт в виде  $\text{TiO}_2$ , формирующийся по реакции (14), легко вытесняют жировые пленки с анодной поверхности. По мере утолщения слоя  $\text{TiO}_2$  описанные выше процессы анодного

растворения и оксидирования переходят с поверхности титана в объем покрытия и начинают контролироваться твердофазной ионной миграцией катионов  $Ti^{+}$  и анионов  $O_2^{-}$ . Соответствующее теоретическое рассмотрение приводит при этом к следующей формуле для описания кинетики положительного сдвига потенциала анодирования титана:

$$\Delta E = i\lambda/\sigma = \frac{2k\rho F}{\eta\sigma M} \sqrt{2\pi D\tau} C_{O_2^{-}}^0 \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{2D\tau}}\right), \quad (15)$$

где  $i$  – плотность анодного тока;  $\lambda$  – эффективная глубина проникновения  $O_2^{-}$  в растущую пленку  $TiO_2$  с удельной электропроводностью  $\sigma$ ;  $k$  – константа скорости роста пленки;  $\eta$  – выход по току в расчете на образование диоксида титана;  $\rho$  и  $M$  – плотность и молекулярная масса оксида титана;  $D$  и  $C_{O_2^{-}}^0$  – коэффициент твердофазной диффузии и поверхностная концентрация анионов  $O_2^{-}$ ;  $\tau$  – время анодирования.

Исходя из известных асимптотических свойств функции ошибок на основании (15) можно заключить, что при малых временах анодирования  $\tau \leq \lambda^2/8D$  и толщинах оксидной пленки получается обычный параболический закон роста в виде:

$$\Delta E = \frac{2k\rho F}{\eta\sigma M} \sqrt{2\pi D\tau} C_{O_2^{-}}^0, \quad (16)$$

а при больших временах  $\tau \gg \lambda^2/8D$  и толщинах сдвиг потенциала перестает зависеть от времени:

$$\Delta E_{\infty} = \frac{4k\rho F\lambda}{\eta\sigma M} C_{O_2^{-}}^0. \quad (17)$$

По данным РФА получаемые в совмещенном процессе анодные оксидные покрытия отвечают общей формуле  $TiO_{2-x}$  при  $x \ll 1$ , что и позволяет применить к интерпретации полученных результатов построенную выше теорию.

Действительно, по данным рис.4 видно, что экспериментальные зависимости  $\Delta E$ - $\tau$  для анодирования титана в присутствии пленок пальмитиновой кислоты при  $\tau \leq 3$  мин хорошо аппроксимируются законом параболического роста (16), а при больших временах устанавливаются постоянные значения  $\Delta E_{\infty}$ , линейно нарастающие с плотностью тока и уменьшающиеся с температурой при удельной электропроводности  $\sigma = 1,2$  мкСм/см и ее энергии активации 21,4 кДж/моль.

Это достаточно хорошо согласуется с предположением об омическом контроле твердофазной диффузией анионов  $O_2^{-}$  в объем оксидной пленки.

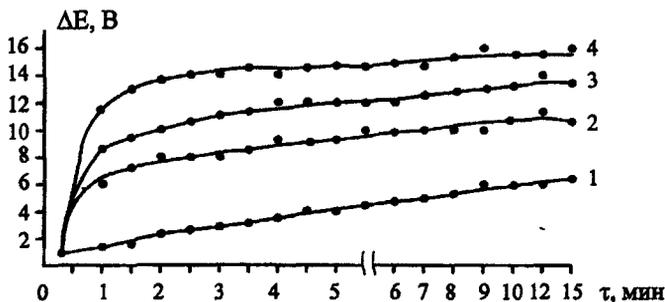


Рис.4. Кинетика поляризации для совмещенного процесса обезжиривания от пленок пальмитиновой кислоты и анодного оксидирования титана при  $60^{\circ}\text{C}$  и плотностях тока,  $\text{A}/\text{дм}^2$ : 1 – 0,6; 2 – 1,2; 3 – 1,8; 4 – 2,4

Аналогичные результаты (рис.5) были получены и для других пленок жировых загрязнений. При этом наиболее гидрофобные пленки стеариновой кислоты обладают наименьшей проницаемостью по молекулам воды, что приводит к наименьшим значениям  $\text{C}_{\text{O}_2}^0$  и  $\Delta\text{E}$  (кр.1), а наименее гидрофобные пленки ЦИАТИМа наиболее водопроницаемы и дают наибольшие значения  $\text{C}_{\text{O}_2}^0$  и  $\Delta\text{E}$  (кр.4). Тем самым, кинетика роста оксидной пленки на титане существенно зависит от химической природы жирового загрязнения.

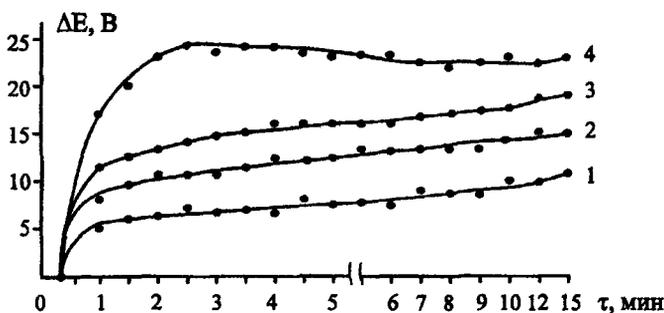


Рис. 5. Кинетика поляризации для совмещенного процесса обезжиривания и анодирования титана при  $60^{\circ}\text{C}$  и  $2,4 \text{ A}/\text{дм}^2$ : 1 – пленка стеариновой кислоты, 2 – пленка вазелина, 3 – пленка пальмитиновой кислоты, 4 – пленка ЦИАТИМа

Толщины получаемых пленок  $\text{TiO}_{2-x}$  составляют 20-30 мкм при  $i=2,4 \text{ A}/\text{дм}^2$ ,  $t=60^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=10-15 \text{ мин}$ ,  $\eta=50\%$ . Лазерный микроспектральный

анализ показал, что интенсивность линии углерода  $\lambda_{\text{max}}=247,85$  нм анодированного титана примерно равна интенсивности такой же характерной линии для поверхности эталонного титанового образца, т.е. отвечает естественной примеси карбида титана, что свидетельствует о полноте анодного обезжиривания.

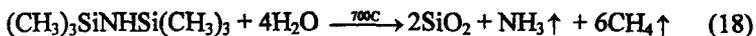
Таким образом, нами показана принципиальная возможность реализации совмещенного обезжиривания и анодирования титановых заготовок с целью получения биосовместимых оксидных покрытий дентальных имплантатов.

В технологии анодирования имплантатов весьма важным считается вопрос о биологической активности анодно-оксидных покрытий, т.к. получаемые пленки носят диэлектрический характер. Радикальным решением этой проблемы является электризация оксидных покрытий, в результате которой их поверхность приобретает состояние отрицательного монополярного электрета.

Проведенные нами предварительные эксперименты по термоэлектризации получаемых покрытий  $\text{TiO}_{2-x}$  показали, что процесс протекает в течение 1-5 часов при стохастически изменяющихся силе тока 75-91 мкА и сопротивлении покрытия 5,5-6,7 МОм со средней энергией тепловыделения в оксидном покрытии  $7 \text{ Дж/см}^3$ .

Величина остаточного заряда  $q_h \approx 5 \cdot 10^{-12} - 2,7 \cdot 10^{-10}$  Кл растет со временем термоэлектризации  $\tau=1-4$  часа по экспоненциальному закону постоянной времени  $\tau_0=0,73$  часа, отвечающей электрической псевдоемкости 73-79 мФ/см<sup>2</sup>, соответствующей ионному транспорту через оксидный слой.

Для повышения заряжаемости и сохранности заряда в анодном оксидном покрытии на титане после его термоэлектризации предложена предварительная обработка пористых пленок  $\text{TiO}_{2-x}$  в насыщенном водном растворе гексаметилдисалазана в сочетании с последующим рекристаллизационным отжигом в атмосфере кислорода, сущность которой выражается образованием тонкого защитного слоя диоксида кремния:



Остаточный заряд, по данным фотоэлектронной спектроскопии, сосредоточен в тонком приповерхностном слое  $\text{TiO}_{2-x}$  покрытия.

В главе шестой представлены разработанный технологический маршрут и специальное оборудование (рис.6) для изготовления титановых дентальных имплантатов с биоактивным электретным покрытием. Ключевым элементом установки является ванна (рис.7) для совмещенного процесса анодного обезжиривания и оксидирования титановых имплантатов, поскольку все остальные комплектующие являются серийно выпускаемыми приборами.

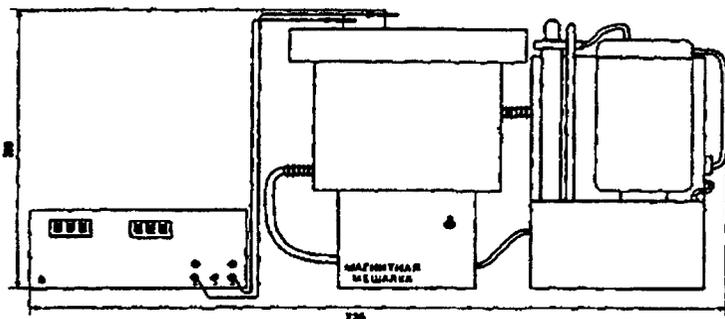


Рис. 6. Общий вид установки для анодного обезжиривания и оксидирования (высота – 300 мм , длина – 735 мм ): 1-источник питания Б5-49, 2-магнитная мешалка; 3-термостат MLW; 4-ванна оксидирования

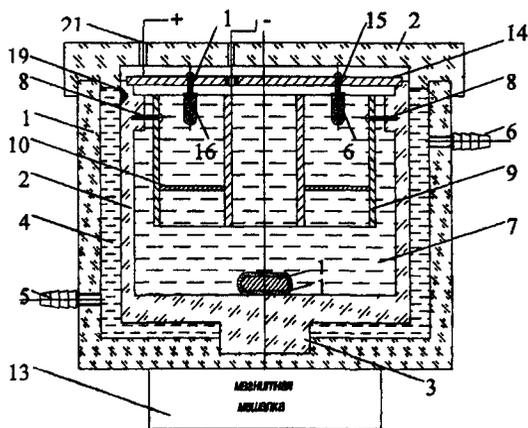


Рис. 7. Ванна для анодного оксидирования заготовок титановых имплантатов: 1- внешний цилиндрический корпус из оргстекла; 2- внутренний цилиндрический корпус из оргстекла; 3- фиксирующий выступ; 4- водяная рубашка; 5- входной и 6- выходной штуцеры для термостатической воды; 7- рабочий электролит; 8- титановые крепежные болты; 9 - полый титановый катод; 10 - титановый проводник, соединяющий кольцевые катоды; 11 – магнит; 12 – стеклянная трубка; 13 – магнитная мешалка; 14 – титановая крышка-анод; 15 – крепежные титановые винты; 16 - заготовки титановых дентальных имплантатов; 17 – отверстия для вывода электрического катодного контакта; 18 – отверстие для корректировки электролита; 19 – метка уровня электролита; 20 –крышка ванны из оргстекла; 21-отверстия для вывода анодного контакта

Поскольку радиусы цилиндрических имплантатов намного меньше, чем радиусы внешнего и внутреннего катодных колец, то наиболее принципиальным является расчет распределения тока на пластинчатых имплантатах.

Пусть  $a$  и  $b$  – внутренний и внешний радиусы кольцевого катодного зазора, причем линейный размер пластинчатого имплантата  $\ell$  намного меньше  $a$  и  $b$  при ширине кольцевого зазора  $h$ .

Потенциал определяется дифференциальным уравнением Лапласа:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} = 0 \quad (19)$$

при граничных условиях I рода:

$$\frac{\partial E(x = \ell/2)}{\partial x} = \frac{\partial E(x = -\ell/2)}{\partial x} = 0 \quad (20)$$

и граничном условии II рода

$$i = \frac{\partial E(y = 0)}{\partial y} = \frac{E\sigma}{\lambda}. \quad (21)$$

Если  $L$  – толщина оксидной пленки, то можно ввести безразмерный параметр  $G=L/\lambda$  и результаты численного решения уравнения Лапласа (19) методом конечных разностей выглядят, как показано на рис.8.

Для  $\lambda \ll L$  и  $G \rightarrow \infty$  на края анодной пластины имеем краевой эффект  $i/i_{cp} \rightarrow \infty$  при  $x/\ell = -0,5$  и  $x/\ell = 0,5$  с первичным распределением тока, а для  $\lambda = L$  и  $G=1$  вторичное распределение тока отличается от равномерного не более, чем на 10% при  $i/i_{cp} \approx 1$ .

Итак, для реализации равномерного распределения тока при анодировании титановых пластинчатых имплантатов необходимо обеспечить эффективную глубину проникновения анионов кислорода на всю толщину покрытия, чего можно достигнуть, применяя большие плотности тока и напряжения формирования покрытия при повышенных температурах электролита.

Как следует из вышеизложенного, внутренний и внешний радиусы кольцевого катодного зазора должны существенно превышать характерную длину пластинчатого имплантата  $\ell=1-2$  см, т.е. они должны варьироваться в пределах  $a = 10$  см,  $b = 20$  см, а ширина кольцевого зазора  $h = b-a$  должна соответствовать возможности реализации эффективного перемешивания рабочего электролита. Высота  $H$  катодного кольцевого зазора должна превышать характерную высоту пластинчатого имплантата  $H \leq 1,5-2$  см.

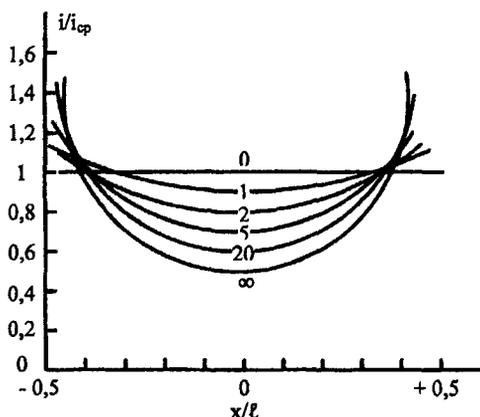


Рис. 8. Вторичное распределение тока при омическом контроле анодирования сопротивлением оксидной пленки (цифры на кривых – значения безразмерного поляризационного параметра  $G$ )

Таким образом, анализ проблемы равномерности анодирования титановых пластинчатых имплантатов показал целесообразность выбора следующих параметров гальванической ванны:

Внешний диаметр кольцевого катодного зазора, мм	300
Внутренний диаметр кольцевого катодного зазора, мм	250
Высота кольцевого катодного зазора, мм	50
Ширина кольцевого катодного зазора, мм	50
Скорость вращения мешалки, об/мин	20
Плотность анодного тока, $A/dm^2$	5-10
Температура ванны, $^{\circ}C$	60-80

Технологический маршрут изготовления титановых дентальных имплантатов с биоактивными электретными оксидными покрытиями:

1. Токарная обработка цилиндрических и электроэрозионная обработка пластинчатых имплантатов.
2. Пескоструйная обработка  $Al_2O_3$ ,  $\Delta=250-500$  мкм,  $P=0,65$  МПа,  $t=8$  мин.
3. Совмещенный процесс анодного обезжиривания и оксидирования в растворе (г/л):  $H_2SO_4-200$ , сульфано-5,  $Na_2SiO_3-15$ ,  $t=60^{\circ}C$ .
4. Промывка в дистиллированной воде.
5. Термохимическая обработка.
6. Термоэлектризация оксидного покрытия при  $U=500V$ ,  $t=200^{\circ}C$  и  $\tau=4$  часа.
7. Контроль качества.
8. Стерилизация и упаковка имплантатов.

## Выводы

1. С помощью гравиметрических и гальваностатических поляризационных измерений установлено, что процесс анодного обезжиривания опескоструенной поверхности титана ВТ1-00 в смешанном фосфатсиликатхлоридном растворе натриевых солей омиически контролируется образованием пассивирующего слоя диоксида титана, вытесняющего жировые пленки с поверхности металла.

2. Проведена двухпараметрическая оптимизация процесса анодного обезжиривания титана и выяснено, что наилучшие результаты дает анодная поляризация 30 В в течение времени 3 мин при температуре 20°C.

3. С помощью гальваностатического метода, рентгенофазового анализа, профилометрии и оптической микроскопии исследовано анодное поведение опескоструенной поверхности титана в серноокислых электролитах оксидирования.

4. Показано, что установившиеся потенциалы анодного оксидирования отвечают формированию на поверхности опескоструенного титана оксидных пленок, состоящих преимущественно из трех разновидностей  $TiO_2$  с примесями  $TiO$  и  $Ti_2O_3$ . Эти потенциалы линейно уменьшаются с температурой электролита из-за повышения скорости химического растворения вышеупомянутых оксидов титана.

5. Экспериментально установлено, что выход по току в расчете на анодное образование диоксида титана составляет  $50 \pm 5\%$ , что вызвано конкурирующим анодным травлением.

6. Выяснено, что при плотности анодного тока, не превышающей  $1 \text{ A/дм}^2$  процесс оксидирования титана омиически контролируется миграцией анионов кислорода через анионную подрешетку оксидного слоя при напряженности электрического поля в нем порядка  $0,2-0,8 \text{ МВ/см}$ , а при большей плотности анодного тока добавка сульфата меди оказывает активирующее влияние на титановый анод, что вероятнее всего связано с внедрением образующегося оксида меди в формирующуюся оксидно-титановую пленку.

7. На основании потенциометрических измерений потенциалов коррозии анодно-оксидированного титана в модельном коррозионном растворе были оптимизированы параметры оксидирования и выяснено, что добавка сульфата меди позволяет в три раза увеличить скорость роста оксидной пленки, не влияя существенным образом на ее коррозионно-электрохимическое поведение.

8. С помощью гальваностатических поляризационных измерений, рентгенофазового анализа и лазерного микроанализа выяснено, что в процессе совмещенного обезжиривания и анодирования титана ВТ1-00 образуется слой конечного продукта в виде  $TiO_{2-x}$ , который вместе с промежуточными электросорбционными интермедиями удаляет жировые загрязнения поверхности в серноокислый электролит, содержащий

добавки силиката натрия и сульфанола. Предложена соответствующая математическая модель кинетики анодной поляризации, основанная на интегрировании миграционных уравнений Нернста-Планка с учетом соотношения Нернста-Эйнштейна.

9. Проведено экспериментальное исследование кинетики монополярной отрицательной термоэлектризации покрытий из анодного нестехиометрического диоксида титана и установлено, что при временах до 4 часов при температуре 200<sup>0</sup>С наблюдается экспоненциальный рост сохранившегося заряда вплоть до величины  $2,5 \cdot 10^{-10}$  Кл, достаточной для реализации электростатного противодействия тромбо- и фибринообразованию на остеоинтегрируемой границе кость-имплантат.

10. С помощью фотолуминесцентной спектроскопии показано, что доля эффективных электронных «ловушек» не превышает  $2 \cdot 10^{-6}$  от общей концентрации положительно заряженных кислородных вакансий термоэлектризуемого  $TiO_{2-x}$  ( $x \ll 1$ ). Предложена предварительная обработка пленок  $TiO_{2-x}$  в насыщенном водном растворе гексаметилендисалазана с последующим отжигом в атмосфере кислорода, увеличивающая как электризуемость, так и сохранность заряда.

11. Определены общая компоновка специальной электрохимической установки и конструкция ванны группового анодирования титановых имплантатов с установлением ее характерных размеров и режимов работы на основе расчета вторичного распределения тока. Разработан соответствующий технологический маршрут и даны рекомендации по эксплуатации установки.

**Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:**

1. Сихварт О.В. Исследование совмещенного процесса анодного обезжиривания и оксидирования титановых дентальных имплантатов / О.В. Сихварт, Ю.В. Серянов, И.В. Родионов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. Саратов: СГТУ, 2005. С.224-227.

2. Сихварт О.В. Гальваническая ванна для анодного оксидирования титановых дентальных имплантатов / О.В. Сихварт, Ю.В. Серянов, И.В. Родионов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. Саратов: СГТУ, 2005. С.228-232.

3. Сихварт О.В. Влияние добавки сульфата меди на формирование оксидных биосовместимых покрытий титановых дентальных имплантатов при их анодировании в сернокислом электролите / О.В. Сихварт, Ю.В. Серянов, И.В. Родионов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. Саратов: СГТУ, 2005. С.233-236.

4. Сихварт О.В. Очистка и оксидирование титановых стоматологических имплантатов на аноде / О.В. Сихварт, Ю.В. Серянов, И.В. Родионов // Человек и Вселенная. 2005. Вып. №9 (52). С.117-121.

5.Сихварт О.В. Анодное оксидирование титановых стоматологических имплантатов. Конструкция ванны для анодирования / О.В. Сихварт // Человек и Вселенная. 2005. Вып. №10 (53). С. 178-183.

6.Сихварт О.В. Повышение остеоинтеграции дентальных имплантатов за счет термоэлектризации анодного оксидного покрытия / О.В. Сихварт // Человек и Вселенная. 2005. Вып. №10 (53). С. 184-185.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 10.01.05

Бум. тип.

Тираж 100 экз.

Усл. печ. л. 1,0

Заказ 11

Формат 60×84 1/16

Уч.-изд.л. 1,0

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77