



УДК 546.821:620.193

© 2010

В. А. Лавренко, член-корреспондент НАН України **К. А. Гогаев**,
В. Н. Талаш, **В. В. Лось**, **Ю. Б. Руденко**, **К. Ю. Бошицкий**

Влияние предварительной деформации зубных титановых имплантатов на их коррозионные свойства в среде полости рта

За допомогою методів потенціодинамічних анодних поляризаційних кривих та хімічного аналізу іонів титану різної валентності у розчині на різних етапах електролізу визначений вплив деформації (ступеню стиску при волочінні титанового дроту через фільтри з кінцевим зменшенням діаметра від 3 до 40%) на швидкість взаємодії з електролітом (3%-ний розчин NaCl) та на формування захисних оксидних плівок Ti_2O_3 і TiO_2 . Показано, що найбільший опір корозії мають титанові дроти зі ступенем деформації 3–10%, який відповідає значному зміцненню імплантату.

В работе моделируется влияние деформации различной степени, реализуемой в результате волочения титановой проволоки $\varnothing 3$ мм через фильтры различного диаметра, на скорость ее коррозии в среде полости рта. Деформацию образцов Ti-проволоки различной степени осуществляли с целью повышения прочностных характеристик титанового имплантата. Соответствующие кинетические исследования проведены в трехэлектродной электрохимической ячейке с титановой проволокой чистоты 99,9% в качестве анода и Pt-катодом. В качестве электрода сравнения использован Ag/AgCl/KCl (хлорсеребряный) электрод. Все потенциалы в работе даны по отношению к этому стандартному электроду.

Поляризационные кривые окисления (коррозии) образцов снимали в 3% растворе NaCl при 20 °C с использованием потенциостата ПИ–50–1 при скорости изменения потенциала анода 0,5 мВ/с. Полученные потенциодинамические поляризационные кривые приведены на рис. 1, а, б для зачищенных от поверхностной пленки образцов и для незачищенных, содержащих на поверхности тонкие хемосорбционные пленки кислорода (как известно, титан является отличным сорбентом — поглотителем O_2).

Для недеформированного образца его диаметр составлял 3 мм, после протяжки через фильтры — от 2,9 до 1,8 мм (через каждые 0,1 мм). Всего было исследовано 26 образцов; соответствующие поляризационные кривые окисления сняты в области потенциалов анода от стационарного до +2,10 В.

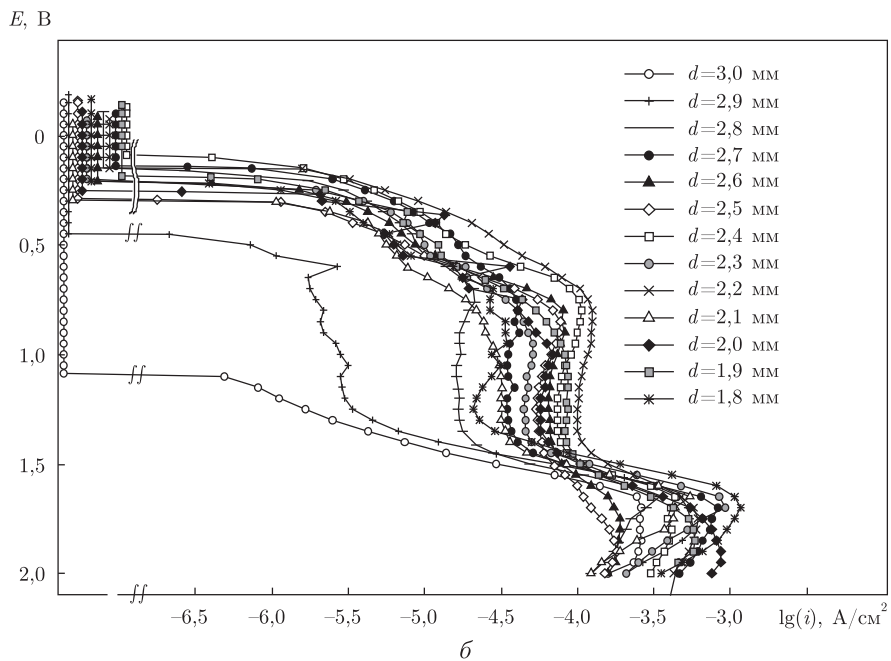
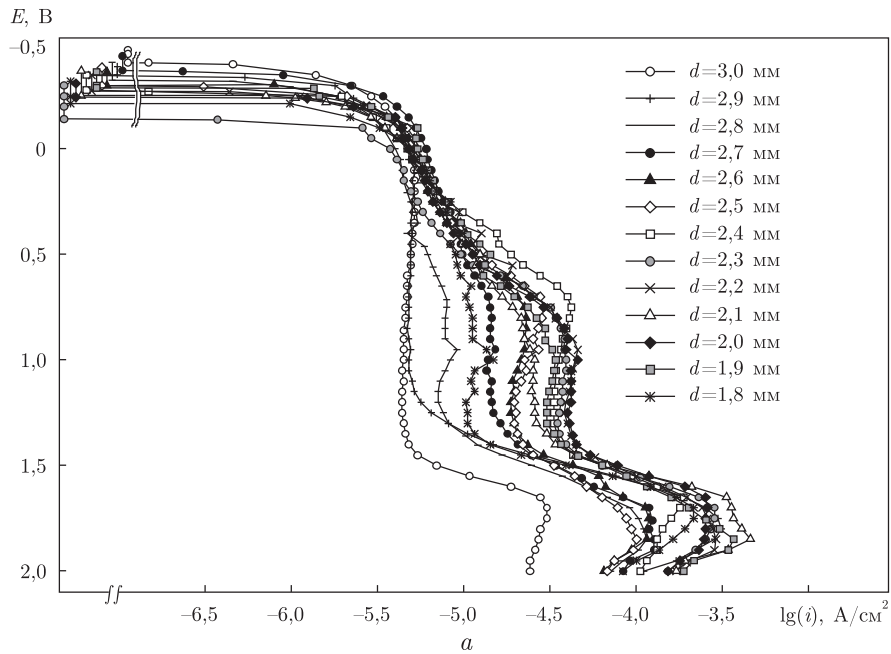


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые окисления исходного (\odot 3 мм) и деформированных (\odot 1,8–2,8 мм) образцов: а — предварительно зачищенные образцы титановой проволоки в 3%-ном растворе NaCl; б — незачищенные

Как видно из рис. 1, а, на первом этапе окисления, почти до потенциала 1,4 В, для зачищенных от поверхностной пленки образцов наиболее коррозионно-стойким оказался недеформированный образец титана, а ргоігі все же содержащий на поверхности тончайший слой адсорбированного кислорода. Этот слой полностью снимается при электролизе в области потенциалов анода от $-0,23$ до $-0,12$ В.

В отличие от деформированных образцов проволок, область анодных потенциалов растворения недеформированной Ti-проволоки очень мала — от $-0,50$ до $0,00$ В.

Здесь имеет место реакция начального растворения поверхностного слоя образца с переходом в раствор титанил-ионов:



Указанное растворение быстро заканчивается и в области потенциалов от 0 до $+1,40$ В имеет место наличие предельного тока $i_a = \text{const}$, характеризующего процесс равномерного роста оксида титана более низкой степени окисления — с валентностью, равной 3 , т. е. термодинамически наиболее равновесного из Ti-оксидов — Ti_2O_3 :



тем более, что перед формированием такой защитной пленки (на изгибе поляризационных кривых до $i_a = \text{const}$) в течение очень небольшого времени фиксируется реакция



перехода титана в раствор в виде трехвалентных ионов.

Количество титана в растворе в состояниях Ti^{3+} - и TiO^{2+} -ионов в электролите для различных стадий растворения на различных поляризационных кривых определяли методом химического анализа. Общее количество титана в растворе определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом [1]. При $1 < \text{pH} < 3$ титан образует с пирокатехином (H_2Pct) и амидом адомантан-угольной кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CONH}_2(\text{Ad})$ комплексное соединение $\text{TiOH}(\text{HPct})_3\text{Ad}_2$, легко экстрагируемое хлороформом. Кривые поглощения света экстрактом хлороформа характеризуются одной абсорбционной полосой поглощения с максимумом при длине волны $\lambda = 410$ нм (молярный коэффициент поглощения $E = 10000$). Затем 10 см^3 раствора, после анодного растворения титан-содержащих соединений, помещали в измерительную реторту объемом 25 см^3 , после чего 8 см^3 1 М раствора пирокатехина разбавляли до $\text{pH} 2,0$ (присутствие кислоты контролировали pH -метрически) и экстрагировали 10 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора амида Ad в хлороформе. Оптическую плотность экстракта измеряли при $\lambda = 410$ нм в кварцевой ванночке при толщине слоя раствора в 1 см при помощи спектрофотометра СФ-4 А. Общее содержание титана в растворе определяли по калибровочным диаграммам. Чувствительность метода составляла $0,2 \text{ мкг Ti/см}^3$, относительная ошибка определения — до 5% . Присутствие в электролите Ti^{3+} — ионов при одновременном наличии четырехвалентных ионов TiO^{2+} определяли по реакции их взаимодействия с биацетил-ацетон-этилен-диамином [2]. При этом образовывалось розовое комплексное соединение трехвалентного титана. Как известно [3], четырехвалентный титан с этим реактивом не взаимодействует. Его концентрацию можно рассчитать исходя из уравнения

$$C_{\text{Ti(IV)}} = C_{\text{Ti}} - C_{\text{Ti(III)}} \quad (4)$$

Образующаяся при окислении пленка Ti_2O_3 является вполне совершенной, и только при достаточно высоком потенциале, более $+1,40$ В (до $1,55$ В), снова начинается растворение образца, согласно реакции (3), и затем, от потенциала $1,55$ и до $1,90$ В, наконец, наступает пассивация поверхности образца с образованием конечного продукта коррозии TiO_2 , согласно уравнению



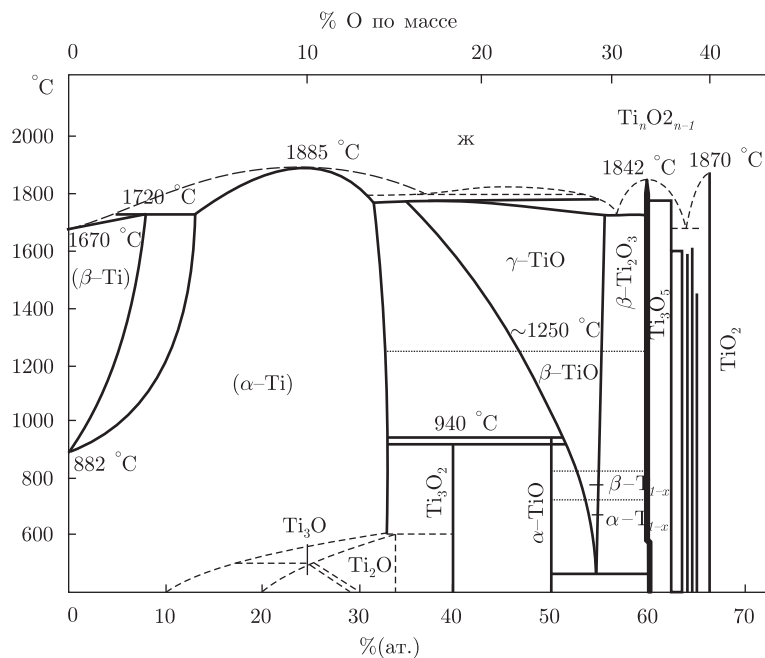


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ti–O

Наличие на поверхности образцов тонких пленок трехвалентного Ti_2O_3 и четырехвалентного титана (рутила TiO_2) обычно идентифицируется на поверхности окисляемых титановых образцов электроннографическим методом [4].

Однако здесь следует отметить образование второго оксидного слоя — довольно тонкой и менее совершенной, чем в случае деформированной проволоки, пленки рутила TiO_2 , т. е. второй оксидный слой на имплантате может оказаться недостаточно защитным.

Несмотря на то что, согласно диаграмме состояния Ti–O, при различных условиях окисления могут образовываться оксиды Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и TiO_2 (рис. 2), предпочтительным является образование оксидов с наиболее отрицательными величинами энергии образования. Из всех оксидов титана наиболее отрицательные энергии образования имеют Ti_2O_3 ($\Delta H_{обр}^0 = -1518$ кДж/моль) и тетрагональная фаза рутила TiO_2 ($\Delta H_{обр}^0 = -944$ кДж/моль).

Что касается влияния степени деформации титановой проволоки, то до потенциалов +1,40 В весьма коррозионно-стойкими являются образцы со сравнительно малой степенью деформации (их диаметр после протяжки составляет 2,8 и 2,7 мм), а также с наибольшей степенью деформации ($d = 1,8$ мм), хотя первый оксидный слой Ti_2O_3 на образцах $\varnothing 2,8$ мм и $\varnothing 1,8$ мм не является столь совершенным, как на образце $\varnothing 3$ мм. Первичные дефекты в слое Ti_2O_3 из-за неоднородности структуры в результате наклепа обуславливают область предельного тока на соответствующих поляризационных кривых, которая не четко перпендикулярна оси абсцисс (см. рис. 1, а). То же можно сказать и об области деформации для протянутых проволок в интервале диаметров 2,6–1,9 мм.

Что касается механизма процесса, то здесь — во всей области анодных потенциалов — сначала коррозия осуществляется согласно реакции (1), затем в течение сравнительно большого периода времени растворение титана происходит по реакции (2) и лишь затем, при довольно высоких скоростях взаимодействия, по реакции (5).

Однако при сравнительно небольших степенях деформации, соответствующих диаметрам титановой проволоки $\sim 2,7\text{--}2,8$ мм, а также при высоких степенях деформации ($\phi \sim 1,8\text{--}1,9$ мм) конечная стадия коррозионного взаимодействия (см. рис. 1, а) приведет к более совершенной структуре поверхности имплантата именно за счет верхнего защитного слоя на нем, т. е. слоя рутила TiO_2 .

Однако для титановой проволоки $\phi 2,7$ мм первый, ближайший к основе слой Ti_2O_3 также оказался довольно равномерным, с наименьшим количеством дефектов структуры. Таким образом, образец $\phi 2,7$ мм с двумя практически совершенными слоями оксидной пленки (Ti_2O_3 и TiO_2) оказался наиболее коррозионностойким.

Если же перед началом коррозионных опытов образцы проволоки механически не зачищались, т. е. их поверхность а ргіогі не очищается от хемосорбированного кислорода, то для деформированной проволоки первой стадией коррозионного процесса является область потенциалов $-0,25 \dots +0,35$ В, а для недеформированной — вплоть до $+1,10$ В, где наблюдается стадия десорбции хемосорбированного кислорода (см. рис. 1, б). По сравнению с зачищенными проволоками, в данном случае область десорбции для всех образцов оказалась более протяженной.

Механизмы коррозионного процесса титановой проволоки в 3%-ном растворе NaCl в данном случае можно объединить в три группы. В первой группе находится недеформированная проволока, процесс ее коррозии протекает в две стадии. Сначала образец корродирует в соответствии с электрохимической реакцией (1) образования в электролите титанил-ионов в области потенциалов $+1,10 \dots +1,50$ В, а затем пассивируется при потенциале $+1,50 \dots +2,00$ В с образованием рутиловой пленки TiO_2 , еще менее плотной, чем в случае коррозии зачищенного образца. Ко второй группе можно отнести только деформированный образец $\phi 2,9$ мм (см. рис. 1, б); здесь коррозия протекает по схеме реакций (1) \rightarrow (2) \rightarrow (1) \rightarrow (5). В данном случае пленка Ti_2O_3 хотя и образуется, но она недостаточно стабильна (наиболее дефектные места этой пленки частично растворяются, согласно реакции (3)). Образец $\phi 2,8$ мм находится в третьей группе, как и все остальные деформированные незачищенные образцы. Здесь процесс коррозии протекает по схеме реакций (1) \rightarrow (3) \rightarrow (2) \rightarrow (1) \rightarrow (5), но из всех образцов этой группы проволоки $\phi 2,7$ и $\phi 2,8$ мм характеризуются наименьшей коррозией, однако для всех образцов данной группы, в конечном итоге, коррозия больше, чем для зачищенных образцов.

Таким образом, для уменьшения коррозии и повышения срока службы титанового имплантата в среде полости рта необходима соответствующая подготовка поверхности (зачистка) образцов, а также их предварительное волочение через фильеры до величин деформации, приводящих к уменьшению диаметра титановой проволоки от 3 мм до $2,7\text{--}2,8$ мм.

1. *Набиванец Б. И., Князева Е. Н., Клименко Е. П., Довгань Н. Л.* Метод определения концентрации титана в растворе // Журн. аналит. химии. — 1982. — **37**, № 2. — С. 247–250.
2. *Гамбаров Д. Г., Бабаев А. К.* Органические реактивы в аналитической химии. Т. 1. — Киев: Наук. думка, 1976. — 156 с.
3. *Лавренко В. А., Лысенко Е. В., Князева Е. Н. и др.* Особенности анодного поведения карбида титана в серной кислоте // Докл. АН СССР. — 1982. — **267**, № 6. — С. 1395–1398.
4. *Пинскер З. Г.* Дифракция электронов. — Москва: Изд-во АН СССР, 1949. — 404 с.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
Национальный медицинский университет
им. А. А. Богомольца, Киев*

Поступило в редакцию 01.07.2009

V. A. Lavrenko, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **K. A. Gogaev**,
V. N. Talash, **V. V. Los'**, **Yu. B. Rudenko**, **K. Yu. Boshitsky**

Effect of a preliminary deformation of tooth titanium implants on their corrosion properties in the mouth cavity medium

The influence of a deformation (crimping grade) at the broaching of a titanium wire through the drawing nozzles for a final decrease of the wire diameter in the range of 3...40% on the rate of interaction with electrolyte (3% NaCl solution) and formation of Ti_2O_3 and TiO_2 protective oxide films has been investigated using the anodic polarization curves method as well as the chemical analysis of titanium ions of different valences in the solution for different stages of electrolysis. It has been shown that titanium wires with the deformation grade of 3...10% promoting the essential strengthening of the implant are characterized by the highest corrosion resistance.