

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Харьковская медицинская академия последипломного образования (г. Харьков)

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
(г. Харьков)

Данная работа является фрагментом НИР «Клінічний перебіг основних стоматологічних захворювань з урахуванням соматичної патології в умовах екологічно-небезпечних факторів довкілля, розробка схем профілактики лікування та реабілітації хворих з використанням вітчизняних матеріалів», № гос. регистрации 0110U002440.

Вступление. В настоящее время для изготовления стоматологических имплантатов наиболее часто используют титан. Такой выбор определяется всей совокупностью свойств данного металла: биосовместимость, коррозионная стойкость, высокая прочность и т. д. Как правило, используют титан марок BT-1-0 и BT-1-00 (99,48 % и 99,53 % чистоты соответственно) [1, 2, 5]. Но в некоторых случаях в титан вводят примеси, улучшающие технологические свойства металла. Химическая пассивность титана определяется наличием на его поверхности оксидной пленки TiO_2 , образующейся при взаимодействии металла с кислородом воздуха. TiO_2 существенно тормозит химическое взаимодействие между тканями организма и титаном, и большинство исследователей сходятся во мнении, что титан и его оксиды малотоксичны [7]. Сплошность поверхностного оксида и его коррозионная стойкость зависят от наличия примесей в базовом металле, его морфологии и чистоты поверхности до окисления.

Для изготовления стоматологической протезной конструкции, устанавливаемой на имплантат, обычно используется кобальтохромовый сплав (62 % Co, 30 % Cr, 5 % Mo, 0,4 % C) [5]. Такой сплав используются более 60 лет благодаря достаточно приемлемым механическим свойствам и биологической совместимости.

Несмотря на химическую инертность как кобальтохромового сплава, так и Ti, во рту пациента возникают коррозионные процессы, имеющие электрохимическую природу. Темп их протекания определяется разницей начальных значений электродных потенциалов металлов.

В ряде случаев использовать компактный металл для изготовления имплантатов затруднительно или нецелесообразно. Тогда имплантируемую конструкцию изготавливают из другого металла, например, кобальтохромового сплава, а титан наносят в виде тонкопленочного покрытия. Кроме того,

предлагается использовать титан после существенного измельчения зерен металла до нанометровых размеров. Как в пленочном, так и в нанодисперсном состоянии титан будет иметь другую электрохимическую активность по сравнению с металлом в компактном состоянии. Информации по поведению гальванопары титановый имплантат-протез, в случае нетрадиционного применения титана как в пленочном, так и в нанодисперсном состоянии, в настоящее время недостаточно.

Цель работы – исследование электрохимической активности гальванопары имплантат-протез при использовании титана для изготовления имплантата в виде пленочных покрытий и в нанодисперсном состоянии.

Объект и методы исследования. В качестве объекта исследований выступали пластины, моделирующие стоматологические имплантаты, из титана, кобальтохромового сплава с титановым покрытием, титана в нанодисперсном состоянии.

Материалы для имплантатов исследовались как в исходном состоянии с толщиной естественных оксидов ~ 1 нм, так и после анодного окисления, когда толщина поверхностного оксида увеличивалась до 200 нм. Анодное окисление проводилось в 0,01 % – водном растворе ортофосфорной кислоты. В качестве противозлектрода использовалась танталовая пластина [3, 6].

Измерения электродных потенциалов металлов в исходном состоянии и после окисления проводились в электрохимической ячейке, заполненной физиологическим раствором (0,9 % – водный раствор NaCl), в паре со стандартным хлорсеребряным электродом [4].

Результаты исследований и их обсуждение. Вначале было проведено контрольное исследование поведения титанового имплантата в условиях электрохимической коррозии. Результаты представлены на **рисунке 1**.

Электродный потенциал титана в исходном состоянии с естественным оксидом на поверхности составлял $E = 0,05$ В. После принудительного анодного окисления значение потенциала выросло до величины $E = 0,1$ В, что свидетельствовало о переходе титана в более пассивное состояние.

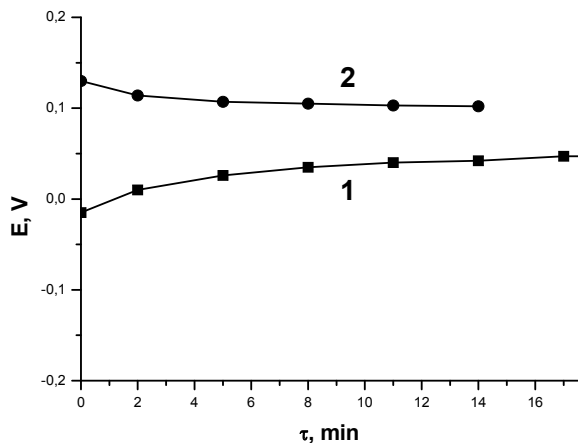


Рис. 1. Электродные потенциалы титанового имплантата в исходном состоянии (1) и после анодного окисления его поверхности (2).

Для изготовления имплантата можно также использовать титан в нанодисперсном состоянии. Такое состояние может быть получено, например, путем равноканального упрочнения, когда металл под давлением протягивается через фильеру, имеющую изгиб под определенным углом. При этом происходит существенное дробление зерен металла вплоть до нанометровых размеров.

После механической обработки путем равноканального упрочнения и измельчения металлических зерен материал может существенно поменять свои свойства, в частности, значительно повысить свою прочность. В нашем эксперименте конечный размер зерен титана после деформации составлял примерно $3 \cdot 10^{-8}$ м, в то время как в обычном состоянии без дополнительных обработок размер зерен титана составлял $\sim 10^{-4}$ м.

Результаты электрохимических испытаний имплантата, изготовленного из нанодисперсного титана, до и после окисления его поверхности, представлены на рисунке 2.

После измельчения зерна электродный потенциал титана упал до значения $E = -0,22$ В. Следовательно, механическая обработка металла повысила его электрохимическую активность. Это повышение можно объяснить ростом внутренних напряжений в титане, существенным увеличением протяженности межзеренных границ и т. п. В паре с другим металлом (например, протезом) такой титан будет более явно проявлять свойства анода и активнее разрушаться в электрохимическом коррозионном процессе. Причем естественная оксидная пленка такие изменения полностью нивелировать не в состоянии. Если же провести принудительное окисление титанового имплантата с нанодисперсной структурой, когда на поверхности металла будет формироваться аморфная оксидная пленка, то электродный потенциал титана возрастет до значения $E = 0,1$ В, как и в случае обычного, недеформированного титана. Следовательно, анодная обработка поверхности титанового имплантата не только снижает активность

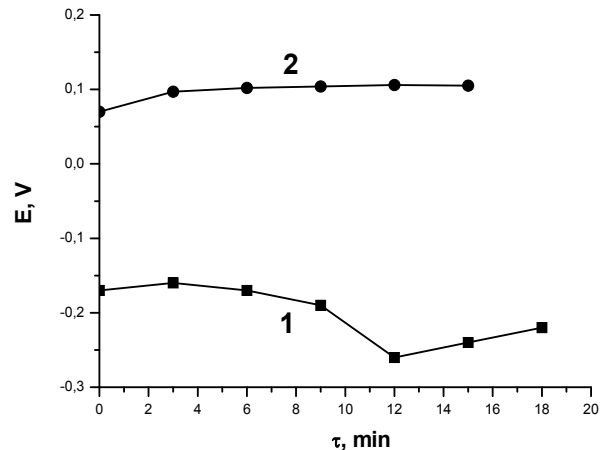


Рис. 2. Электродные потенциалы имплантата из нанодисперсного титана до (1) и после анодного окисления (2) его поверхности.

последнего, но и способна устранить возможный рост активности имплантата, связанный с его механической обработкой (деформация при изгибе, полировка и т. п.).

Кроме того, рассматривалась ситуация, когда изготовление имплантата полностью из титана затруднено. Например, при изготовлении субпериостальной конструкции, с целью ее точной припасовки к костному ложу, имплантат отливается из металла. Такая технология для титана несколько затруднительна, поскольку требует вакуумизации всех операций с титаном, связанных с нагревом. Нарушение технологических операций может привести к существенному охрупчиванию металла из-за активного поглощения газовых примесей и невозможности его применения для изготовления имплантата. Выходом из данной ситуации является нанесение титана в виде тонкой пленки на поверхность материала, из которого уже сформирована имплантируемая конструкция. В работе в качестве материала основы мы использовали пластины из кобальтохромового сплава. Результаты измерений

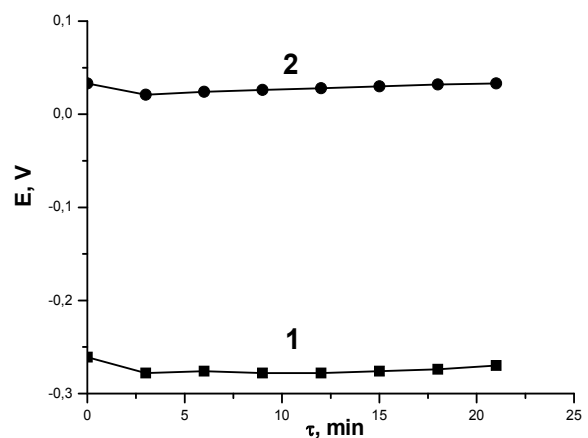


Рис. 3. Электродные потенциалы кобальтохромового сплава до (1) и после (2) нанесения титана.

электродного потенциала пластин до и после нанесения титанового покрытия представлены на **рисунке 3**.

Кобальтохромовый сплав демонстрирует существенно более низкий потенциал ($E = -0,27$ В), по сравнению с титаном. После нанесения титанового покрытия путем магнетронного распыления потенциал пластины увеличился до значения $E = 0,03$ В, что практически совпадает со значением электродного потенциала компактного титана (**рис. 1, кривая 1**).

Следует отметить, что базовый материал пластины практически не влиял на общую величину электродного потенциала системы. Была проведена попытка еще более повысить электродный потенциал пластины с покрытием путем анодного окисления нанесенной титановой пленки так же, как и в случае компактного титана. Однако эксперимент окончился неудачей из-за невозможности получения оксидной пленки требуемой толщины. Это могло быть связано с неоднородностью по толщине титанового покрытия, когда в тонких местах практически весь титан расходовался на образование оксида, и дальнейшее увеличение толщины оксидной пленки уже оказывалось невозможным.

Выводы. В работе проведен анализ электрохимической активности титана, широко используемого для изготовления стоматологических имплантатов, в зависимости от его исходного состояния. Установлены следующие закономерности:

1. Дополнительное принудительное окисление поверхности титановых имплантатов в процессе их анодной обработки приводит к их существенной пассивации.

2. Использование титана в наноструктурном состоянии для изготовления имплантатов повышает активность последних, но этот эффект может быть нивелирован в процессе анодного окисления.

3. Использование пленочных титановых покрытий на поверхности субпериостальных имплантатов, отлитых из кобальтохромового сплава, приводит к пассивации их поверхности и исключает аккумуляцию кобальта и хрома в живых тканях.

Перспективы дальнейших исследований. Будущие исследования будут связаны с проведением натуральных испытаний имплантатов, изготовленных из титана как в наноструктурном, так и пленочном состоянии.

Литература

4. Вортингтон Ф. Остеоинтеграция в стоматологии / Ф. Вортингтон, Б. Р. Ланг, В. Е. Лавелле. - М. : Квинтэссенция, 1994. - 126 с.
5. Параскевич В. Л. Дентальная имплантология. Основы теории и практики / В. Л. Параскевич. - М. : Медицинское информационное агентство, 2006. - 400 с.
6. Старикова С. Л. Влияние анодного окисления на пассивацию имплантата и протеза / С. Л. Старикова // Вісник проблем біології і медицини. – 2013. – Т. 2 (99). – Вип. 1. – С. 297-299.
7. Старикова С. Л. Исследование взаимодействия между титановым дентальным имплантатом и протезом / С. Л. Старикова // Український медичний альманах. – 2013. – Т. 16. – № 1 (додаток). – С. 93-96.
8. Сузов О. Н. Зубное протезирование на имплантатах / О. Н. Сузов. - М. : Медицина, 1993. - 204 с.
9. Starikov V. V. The application of niobium and tantalum oxides for implant surface passivation / V. V. Starikov, S. L. Starikova, A. G. Mamalis [et al.] // Journal of Biological Physics and Chemistry. - 2007. - Vol. 7. - P. 141-145.
10. Ungersboeck A. Tissue reaction to bone plates made of pure titanium: a prospective, quantitative clinical study / A. Ungersboeck, V. Geret, O. Pohler [et al.] // J. Materials Science. Materials in Medicine. - 1995. – Vol. 6, № 4. - P. 223-229.

УДК 616.314-089.843-092.9

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТИТАНУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ СТОМАТОЛОГІЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ Старікова С. Л., Старіков В. В.

Резюме. В роботі проводиться порівняльний аналіз корозійної стійкості титану, що використовується для виготовлення стоматологічних імплантатів, як у компактному, так і в наноструктурному стані по значенню їх електродних потенціалів до і після анодного окислення поверхні титану. Оцінюються переваги і недоліки використання титану у вигляді тонких плівок на поверхні інших металів.

Ключові слова: імплантат, титан, пасивація, електродний потенціал, анодне окислення.

УДК 616.314-089.843-092.9

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Старикова С. Л., Стариков В. В.

Резюме. В работе проводится сравнительный анализ коррозионной стойкости титана, используемого для изготовления стоматологических имплантатов, как в компактном, так и в наноструктурном состоянии по значению их электродных потенциалов до и после анодного окисления поверхности титана. Оцениваются преимущества и недостатки применения титана в виде тонких пленок на поверхности других металлов.

Ключевые слова: имплантат, титан, пассивация, электродный потенциал, анодное окисление.

UDC 616. 314-089. 843-092. 9

Peculiarity of Titanium Use for Dental Implants Manufacturing

Starikova S. L., Starikov V. V.

Abstract. In the present time the titanium is used most often for dental implants manufacturing. Such selection is determined by properties combination of the given metal. The high corrosion stability of titanium is provided by oxide that is formed on metal surface. Such oxide film has high continuousness, adhesive and mechanical strength. The increase of protective properties of this film is possible by additional anodic oxidation ensuring forced increase of their thickness. Some researchers are offered to use in addition to ordinary titanium the titanium coating or titanium in nanostructure state. The titanium in both film state and nanostructure state will have other electrochemical activity in comparison to compact metal. There isn't enough information on this problem now.

The purpose of work was the research of electrochemical activity of implant-prosthesis galvanic pairs at use of both nanostructure titanium and titanium film coatings.

As object of researches we used the plates of titanium, titanium coating and titanium in nanostructure state which modeled dental implants. The nanostructure state of titanium was obtained by deformation of metal when the metal grains have decreased up from $\sim 10^{-4}$ m to the size $3 \cdot 10^{-8}$ m. After such processing the stuff essentially increases the strength.

The measurements of metals electrode potential in initial state and after anodic oxidation were conducted in an electrochemical cell filled with physiological fluid (0,9 % aqueous solution of NaCl) and an AgCl reference electrode was used. The metal implants were investigated in initial state with thickness of natural oxides ~ 1 nm and after anodic oxidation when the surface oxide thickness was increased to 200 nm.

The analysis of electrochemical activity of titanium was realized depending on its initial state. It was established that the additional forced oxidation of titanium implants surface during their anodic processing leads to their essential passivation.

After grain refinement the electrode potential of titanium was reduced to value $E = -0,22$ V (electrode potential of titanium in initial state $E = 0,05$ V) that testified about increase of electrochemical activity of metal. It is possible to explain this increase by growth of internal stresses in titanium, essential increase of expansion grain boundaries etc. But this effect can be leveled during an anodic oxidation of titanium.

Use of titanium film coatings on the surface of subperiosteal implants, made of cobalt-chromium alloy, results in passivation of their surface (electrode potential of cobalt-chromium alloy was changed from $E = -0,27$ V to $E = 0,03$ V after deposition of titanium film) and eliminates accumulation of cobalt and chromium in bone tissue because of diffusion barrier formation. We tried to increase electrolytic potential of cobalt-chromium plate with titanium coating by anodic oxidation of titanium film, as well as in case of compact titanium. However, experiment has ended in failure because of impossibility of oxide layer preparation of necessary thickness. It could be connected with heterogeneousness of titanium coating thickness, when in thin places practically all titanium was spent for oxide formation and the further increase of oxide thickness already appeared impossible.

The future researches will be connected to realization of full-scale tests of implants made of titanium both in film and nanostructure state.

Key words: implant, corrosion, passivation, electrode potential, anodic oxidation.

Рецензент – проф. Новіков В. М.

Стаття надійшла 29. 01. 2014 р.