

УДК 544.653.23

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ

Е.А. ГВОЗДОВСКАЯ<sup>1</sup>, И.В. ТИМОШЕВИЧ<sup>1</sup>, К.А. КОРЗУН<sup>1</sup>, С.К. ЛАЗАРУК<sup>1</sup>,  
О.В. КУПРЕЕВА<sup>1</sup>, Д.В. ИСАЕВ<sup>2</sup>, Ф.А. ГОРБАЧЕВ<sup>2</sup>, А.С. ЛАСТОВКА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный медицинский университет  
Дзержинского, 83, Минск, 220116, Беларусь

Поступила в редакцию 4 апреля 2016

Исследован процесс формирования оксида титана методом электрохимического анодирования. Сформированы пленки плотного оксида титана различных цветов, установлена линейная зависимость толщины пленки оксида от напряжения формовки и параболическая зависимость коэффициента формовки от напряжения формовки. Это определяет оптические свойства образующихся оксидных пленок и возможность управления их коэффициентом отражения во всем видимом оптическом диапазоне. Опробовано использование исследуемых пленок для визуализации и маскирования объектов, используемых в челюстно-лицевой хирургии.

*Ключевые слова:* анодный оксид титана, электрохимическое анодирование, титановые имплантаты.

### Введение

Анодный оксид титана широко используется в электронике. Исторически, первые применения пленок оксидов барьерного типа, в частности, оксида титана, связаны с изготовлением конденсаторных диэлектриков [1]. В последние годы интерес к этому материалу увеличился за счет его использования в мемристорах [2], фотоэлектрических преобразователях энергии [3], для фотокатализа [4]. Кроме того такие пленки все шире используются в медицине в качестве покрытий титановых имплантатов [5–7]. При этом актуальными становятся их оптические свойства и возможность управления ими. Это необходимо для того, чтобы либо скрыть присутствие имплантата под незакрытыми одеждой участками тела человека, либо наоборот сделать его более заметным, если он используется для временной фиксации нарушенных костных тканей и впоследствии должен быть легко обнаружен и удален.

Целью данной работы является установление закономерностей влияния режима анодного окисления титана на оптические свойства образующихся оксидных пленок для визуализации или маскирования титановых объектов, используемых в челюстно-лицевой хирургии.

### Методика эксперимента

Эксперименты по влиянию режима анодного окисления титана на оптические свойства образующихся оксидных пленок проводили на образцах из титановой фольги толщиной 50 мкм чистотой 99,9 % площадью 0,8 см<sup>2</sup>. В качестве электролита использовали 1 % раствор лимонной кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>). Температуру электролита поддерживали постоянной в диапазоне 18–25 °С. Анодирование проводили в комбинированном режиме: первая стадия – гальваностатический режим при плотностях тока  $J_f = 2,5\text{--}15$  мА/см<sup>2</sup> с разверткой анодного напряжения со скоростью 1 В/с до определенного значения в диапазоне от 9 до 199 В, и далее

использовали потенциостатический режим, обеспечивая снижение плотности анодного тока до 10 % от исходного значения.

Толщину полученных пленок находили методом цветовых оттенков Ньютона [8]. Этот метод основан на определении интерференционных цветов в отраженном свете, которые обусловлены двойным отражением. При этом за счет разности хода лучей возникает интерференция, поэтому тонкие прозрачные пленки кажутся в отраженном свете окрашенными. Цветность полученных пленок оксида титана зависит только от их толщины и показателя преломления. Разность хода лучей при наблюдении под прямым углом к поверхности образца определяется следующей формулой:

$$\Delta = 2nd, \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления пленки,  $d$  – толщина пленки.

Поскольку известно, что разность хода лучей определяет цвет, пользуясь таблицей цветов для оксида кремния и зная коэффициенты преломления оксидов кремния и титана ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,55; n_{\text{TiO}_2} = 2,55$ ) рассчитывали толщину пленок оксида титана по следующей формуле:

$$d_{\text{TiO}_2} = \frac{n_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{TiO}_2}}. \quad (2)$$

Коэффициент формовки, характеризующий процесс роста анодных пленок оксида титана, рассчитывали по следующей формуле:

$$K_f = \frac{d_{\text{TiO}_2}}{U_a}, \quad (3)$$

где  $U_a$  – напряжение формовки анодного процесса.

Спектры отражения окисленных анодно образцов регистрировали на однолучевом спектрофотометре МС-122 в диапазоне длин волн 380–800  $\text{см}^{-1}$  с шагом 2  $\text{нм}^{-1}$ . В качестве эталона отражения использовали контрольное зеркало ИСПТ 3.910.001.

Медицинские титановые имплантаты подверглись анодной обработке в режимах, обеспечивающих цвет пленки контрастный (для визуализации) или близкий (для маскирования) к телесному.

### Результаты и их обсуждение

В процессе исследований были сформированы анодные оксидные пленки при напряжениях формовки от 9 до 199 В. Конкретные режимы формовки и параметры сформированных в них пленок представлены в таблице.

В исследованных режимах можно выращивать барьерные оксидные пленки оксида титана толщиной от 30 до 300 нм. При этом их цвет перекрывает весь цветовой диапазон видимого спектра от фиолетового до красного.

Фотографии образцов с пленками красного, зеленого и синего цветов представлены на рис. 1. Данные цвета являются наиболее значимыми, т.к. комбинируя их можно получить любой цвет видимого диапазона. В области медицины цветные пленки находят применение при окрашивании титановых медицинских имплантатов, используемых в челюстно-лицевой хирургии. Особый интерес в данной области представляют оксидные пленки титана наиболее темных цветов, например, синего, использующиеся для окрашивания имплантатов с целью их визуализации, и пленки светлых оттенков (близкие к цвету наружного кожного покрова и слизистых оболочек), например, телесного (светло-оранжевого) и белого (светло-голубого), использующиеся при маскировании подкожных объектов. Образцы телесного и белого цветов также представлены на рис. 1.

### Режимы анодного окисления титана и параметры сформированных пленок

№	$U_a$ , В	$I_{ип}$ , мА	Цвет образца	Толщина слоя, нм	Коэффициент формовки, нм/В
1	9	2	бежевый	28	3,2
2	19	2	коричневый	40	2,1
3	29	2	сине-фиолетовый	57	2,0
4	39	2	голубой	68	1,8
5	49	2	светло-голубой	85	1,7
6	59	2	металлический	97	1,6
7	69	2	светло-золотистый	111	1,6
8	79	2	золотистый	128	1,6
9	89	2	оранжевый	139	1,6
10	99	2	розово-фиолетовый	154	1,6
11	109	2	фиолетово-синий	171	1,6
12	119	12	голубо-зеленый	182	1,5
13	129	12	зеленый	199	1,5
14	139	12	зелено-желтый	210	1,5
15	149	12	светло-оранжевый	233	1,6
16	159	12	темно-розовый	239	1,5
17	169	12	фиолетово-красный	250	1,5
18	179	12	голубо-фиолетовый	273	1,5
19	189	12	зелено-голубой	284	1,5
20	199	12	зелено-фиолетовый	296	1,5

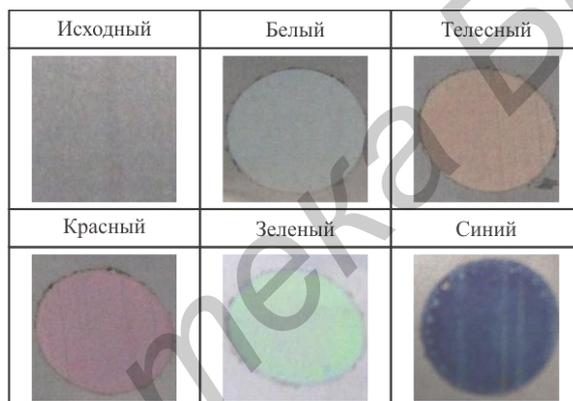


Рис. 1. Образцы фольги с анодным оксидом титана на поверхности (цветные фотографии – в электронной версии на сайте журнала)

На рис. 2 представлены зависимости толщины оксида титана и коэффициента формовки от конечного анодного напряжения.

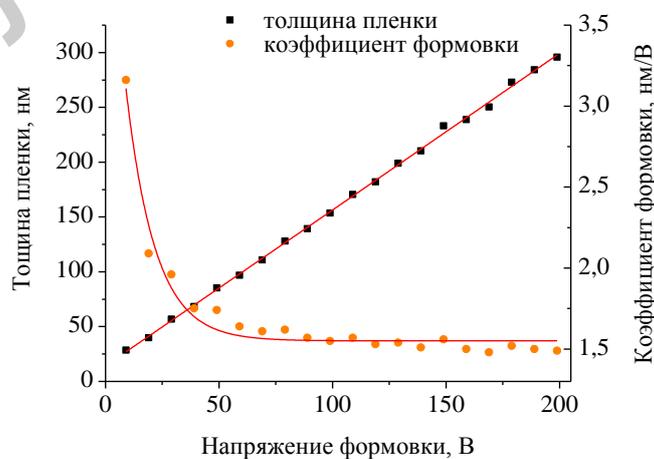


Рис. 2. Толщина пленки анодного оксида титана и коэффициента формовки в зависимости от напряжения анодирования

Получение высоких значений коэффициента формовки при малых анодных напряжениях можно объяснить влиянием естественного оксида на поверхности исследуемых материалов, толщина которого может достигать 10 нм. Очевидно, что при высоких анодных напряжениях влияние естественного окисления металлической поверхности на толщину формируемого оксида практически отсутствует.

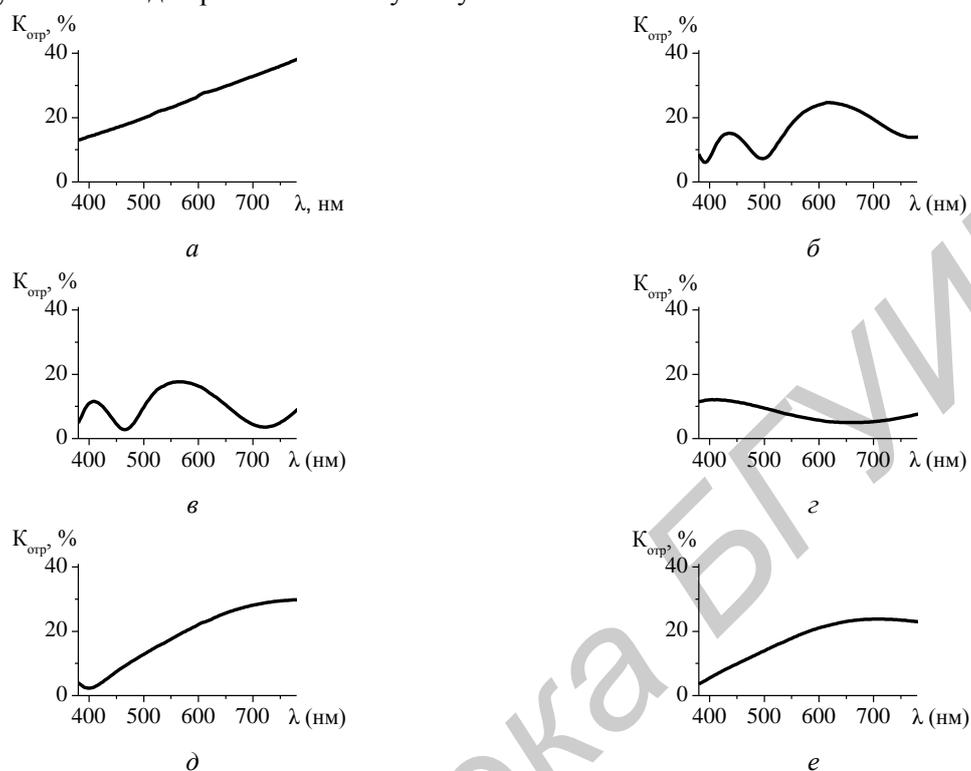


Рис. 3. Спектры отражения анодных пленок оксида титана в видимом диапазоне: *a* – исходная титановая фольга; *б* – красный; *в* – зеленый; *г* – синий; *д* – телесный; *е* – белый

Уменьшение коэффициента формовки с ростом анодного напряжения происходит по параболической зависимости, и коэффициент формовки приближается к 1,5 нм/В. Увеличение толщины анодных пленок с ростом напряжения формовки происходит по линейной зависимости. В экспериментах максимальное анодное напряжение составило 200 В, в силу того, что при более высоких значениях наблюдались локальные электрические пробой, что приводило к неоднородности получаемых пленок.

На рис. 3 приведены спектры отражения образцов, имеющих наиболее актуальный для практического использования цвет. Из них видно, что цвет пленки определяется длиной волны, соответствующей наиболее интенсивному интерференционному пику. Установленные аторами закономерности опробованы для окрашивания титановых имплантатов, используемых в челюстно-лицевой хирургии. Поскольку биологические ткани обладают различной оптической проницаемостью в зависимости от их структуры и толщины [9], окрашенная поверхность титана может визуализироваться при экспонировании светом видимого диапазона, что имеет положительные и отрицательные стороны при различных методиках имплантации титановых конструкций. Металлоконструкции (накостные пластины и шурупы) при проведении оперативных вмешательств при травматических повреждениях челюстно-лицевой области нужно удалять после выполнения своих функций по показаниям через 10–12 месяцев. При этом визуализация через ткань титанового объекта, окрашенного в темные цвета, позволяет определить их точную локализацию, уменьшить время оперативного вмешательства и минимизировать операционную травму. Такие объекты просвечиваются через слизистые оболочки полости рта и носа, также хорошо определяются в процессе хирургического вмешательства в слоях тканей операционной раны, что позволяет провести хирургическую операцию с наименьшими нарушениями целостности мягких тканей.

На рис. 4 представлена фотография мягких тканей пациента после хирургической установки титановой конструкции, которая с целью визуализации была окрашена в темно-

синий цвет, что позволяет легко определить ее расположение. Титановые имплантаты для реконструкции костей лицевого скелета и контурной пластики предполагают постоянное нахождение в организме.

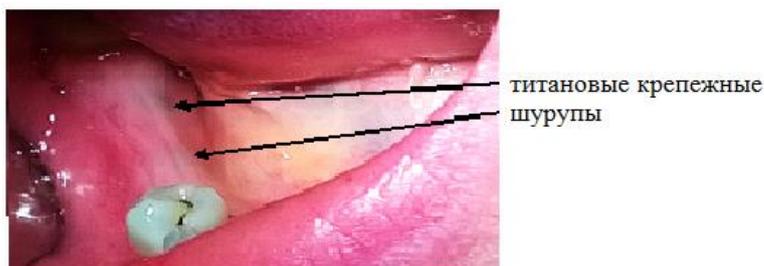


Рис. 4. Фотография мягких тканей пациента после хирургической установки титановой конструкции, крепежные шурупы которой окрашены в темно синий цвет (цветная фотография – в электронной версии)

На рис. 5 представлена фотография сетчатого титанового имплантата, применяемого для реконструкции передней стенки лобной пазухи, надбровных дуг и спинки носа. В данном случае необходимо обеспечить маскирование имплантированных крепежных пластин. Соответственно возникает необходимость использования имплантатов с поверхностью, окрашенной в цвета, приближенные к цвету биологических тканей, и обладающей антиотражающими свойствами. Такие имплантаты целесообразно использовать в областях с минимальной толщиной мягких тканей: область орбиты, спинка носа, полость рта. В зависимости от локализации и с целью маскирования имплантируемых крепежных пластин, преимущество отдается имплантатам желтого, розового, светло-оранжевого, бежевого (телесного) цветов.



Рис. 5. Поверхность сетчатого титанового имплантата, окрашенного в белый цвет с целью его маскирования (цветная фотография в электронной версии)

Приведенные результаты подтверждают пригодность использования пленок анодного оксида титана в полной мере в целях обеспечения требуемых цветовых свойств для титановых имплантатов, что делает перспективным их применение в челюстно-лицевой хирургии.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что на поверхности титана при помощи электрохимического анодирования могут быть сформированы оксидные пленки с цветовыми оттенками, перекрывающими весь видимый диапазон от красного до фиолетового. Толщина исследуемых оксидов изменяется от 30 до 284 нм линейно относительно анодного напряжения. Коэффициент формовки с ростом анодного напряжения изменяется по параболической зависимости от 3,3 до 1,5 нм/В. Они перспективны для придания необходимого цвета титановым имплантатам, используемым в челюстно-лицевой хирургии.

*Авторы выражают благодарность профессору В.Е. Борисенко за критические замечания и полезное обсуждение полученных результатов.*

## OPTICAL PROPERTIES OF ANODIC TITANIA AND IT'S APPLICATION IN MAXILLOFACIAL SURGERY

E.A. GVOZDOVSKAYA, I.V. TIMOSHEVICH, K.A. KORZUN, S.K. LAZAROUK,  
O.V. KUPREEVA, D.V. ISAEV, F.A. GORBACHEU, A.S. LASTOVKA

### Abstract

Studying of anodic titania formation has shown that anodization forming factor at low anodic voltages is 3,3 nm/V, while at high anodic voltages it's value decreases till 1,5 nm/V. The investigation of optical properties of anodic titania has showed the possibilities to tune the titania refractory index in the whole visible ranges. The application of anodic titania in maxillofacial surgery has been demonstrated for visualization of titanium objects.

*Keywords:* titanium dioxide, electrochemical anodization, titanium implants.

### Список литературы

1. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. М., 1967.
2. Strukov D. B. // Nature. 2008. № 453. P. 80–83.
3. Grätzel M. // Nature. 1998. № 395. P. 583–585.
4. Liang K., Tay Beng Kang, Kupreeva O.V. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. Vol. № 2(3). P. 991–995.
5. Guizzardi S., Galli C., Martini D. et al. // J. Periodontol. 2004. Vol. 75. P. 73–82.
6. Keller J.C., Schneider G.B., Stanford C.M. et al. // Implant Dent . 2003. Vol. 12. P. 175–181.
7. Лазарук С.К., Купреева О.В., Исаев Д.В. и др. // Докл. БГУИР. 2016. № 1 (95). С. 100–103.
8. Sze S. M. Physics of semiconductor devices New-York. Wiley-Interscience Publication, 1981.
9. Симоненко Г.В., Тучин В.В. Оптические свойства биологических тканей. Саратов, 2007.