

以熱氧化及電化學沉積法於Ti-40Zr表面製作生物活性複合鍍層之研究

林志鴻、何文福

E-mail: 9708016@mail.dyu.edu.tw

摘要

中文摘要 鈦金屬由於具有高強度、優良的抗腐蝕性及生物相容性等優點，近年來在牙科和植入材方面已被廣泛的應用。但由於鈦金屬在高溫極易氧化，而形成過厚易脫落的氧化層，使得鈦金屬在燒附陶瓷上仍面臨許多問題。本研究選擇實驗室新開發之Ti-40Zr合金為基材，在Ti-40Zr表面以不同溫度的熱氧化，製作出含氧化鋯的氧化薄膜，來做為HA與金屬基材間的結合層，以求可增加HA塗層的附著力。再以電化學的方法在Ca(NO₃)₂·4H₂O及(NH₄)₃PO₄·3H₂O混合溶液中製作HA鍍膜，再進行鍍層之性質分析，包括表面形態分析、成分、相組成、耐蝕性、結合強度及生物適應性等。結果經由熱氧化表面處理之Ti-40Zr試片，經由固定的電位和時間可在基材表面形成均勻的氫氧基磷灰石鍍膜，經由XRD分析可發現經600 °C熱處理可增加氫氧基磷灰石的結晶性，經由拉伸試驗可發現600 °C熱氧化之試片，具有最強的結合強度，經由腐蝕測試可發現600 °C熱氧化之試片，具有最佳的耐蝕性。而氫氧基磷灰石有助於提升Ti-40Zr植體與細胞的附著以及蛋白質連結的機率。所以表面氧化層能有助於提高Ti-40Zr植體的耐腐蝕性，使Ti-40Zr植體置於人體減少金屬離子釋出問題，並延長Ti-40Zr植體壽命。 關鍵詞：電化學方法，熱氧化法，氫氧基磷灰石，氧化鋯

關鍵詞：電化學方法；熱氧化法；氫氧基磷灰石；氧化鋯

目錄

目錄封面內頁簽名頁授權書.....	iii	中文摘要.....	iv	英文摘要.....	v
誌謝.....	v	目錄.....	viii	圖目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1	1.1 前言.....	1	1.1.1 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	4	2.1 生醫材料.....	4	2.1.1 生醫材料的分類.....	4
2.1.2 生醫材料的發展.....	6	2.2 鈣磷酸鹽.....	8	2.2.1 氫氧基磷灰石.....	8
2.2.2 三鈣磷酸鹽.....	9	2.3 鈦與鈦合金.....	10	2.3.1 二氧化鈦.....	12
2.3.2 鈦鋯合金.....	13	2.4 氧化鋯.....	14	第三章 實驗材料與方法.....	18
3.1 實驗材料製備.....	18	3.1.1 試片的製備.....	19	3.1.2 熱氧化法.....	19
3.1.3 溶液的備製.....	19	3.1.4 鍍膜的備製.....	20	3.2 材料特性分析.....	21
3.2.1 表面觀察.....	21	3.2.2 熱重測試.....	21	3.2.3 元素分析.....	21
3.2.4 X光繞射分析.....	22	3.2.5 鍵結強度測試.....	22	3.2.6 耐蝕性測試.....	22
3.2.6.1 動態極化測試.....	23	3.2.6.2 開路電位測試.....	23	3.3 生物適應性評估.....	23
3.3.1 不同熱氧化試片與細胞共培養.....	24	3.3.2 MTT測試.....	24	第四章 結果與討論.....	28
4.1 陰極極化分.....	28	4.2 不同沈積時間的影響.....	36	4.2.1 未經熱氧化試片鍍膜.....	37
4.2.2 經200 °C熱氧化試片鍍膜.....	37	4.2.3 經300 °C熱氧化試片鍍膜.....	38	4.2.4 經400 °C熱氧化試片鍍膜.....	38
4.2.5 經500 °C熱氧化試片鍍膜.....	39	4.2.6 經600 °C熱氧化試片鍍膜.....	39	4.2.7 最佳參數.....	40
4.3 熱重分析(TGA).....	53	4.4 橫截面觀察.....	54	4.5 XRD分析.....	58
4.6 Ca/P分析.....	62	4.7 結合強度測試.....	64	4.8 耐蝕性分析.....	68
4.8.1 開路電位分析.....	68	4.8.2 批覆HA鍍膜後之開路電位分析.....	70	4.8.3 動態極化分析.....	72
4.8.4 批覆HA鍍膜後之動態極化分析.....	73	4.9 生物適應性評估.....	75	4.9.1 細胞貼附觀察.....	75
4.9.2 細胞增生評估分析.....	78	第五章 結論.....	80	參考文獻.....	82
圖目錄.....	17	圖2.1 二氧化鈦之晶體結構，(a) Anatase；(b) Rutile；(c) Brookite [26].....	17	圖3.1 實驗流程圖.....	18
圖4.1 H-0於Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O混合溶液中陰極極化曲線圖.....	30	圖4.2 H-2於Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O混合溶液中陰極極化曲線圖.....	31	圖4.3 H-3於Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O混合溶液中陰極極化曲線圖.....	32
圖4.4 H-4於Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O混合溶液中.....	32				

之陰極極化曲線圖.....33	圖4.5 H-5於Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中之陰極極化曲線圖.....34
圖4.6 H-6於Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中之陰極極化曲線圖.....35	圖4.7 為(H-0、H-2、H-3、H-4、H-5、H-6)於Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中之陰極極化曲線圖。.....36
圖4.8 H-0在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及NH ₄ H ₂ PO ₄ 混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，(a)沈積時間1000秒：(b)沈積時間3000秒：(c)沈積時間5000秒：觀察倍率×100。.....41	圖4.9 H-2在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及NH ₄ H ₂ PO ₄ 混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，(a)沈積時間1000秒：(b)沈積時間3000秒：(c)沈積時間5000秒：觀察倍率×100。.....42
圖4.10 H-3在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及NH ₄ H ₂ PO ₄ 混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，(a)沈積時間1000秒：(b)沈積時間3000秒：(c)沈積時間5000秒：觀察倍率×100。.....43	圖4.11 H-4在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及NH ₄ H ₂ PO ₄ 混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，(a)沈積時間1000秒：(b)沈積時間3000秒：(c)沈積時間5000秒：觀察倍率×100。.....44
圖4.12 H-5在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及NH ₄ H ₂ PO ₄ 混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，(a)沈積時間1000秒：(b)沈積時間3000秒：(c)沈積時間5000秒：觀察倍率×100。.....45	圖4.13 H-6在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及NH ₄ H ₂ PO ₄ 混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，(a)沈積時間1000秒：(b)沈積時間3000秒：(c)沈積時間5000秒：觀察倍率×100。.....46
圖4.14 H-0依最佳參數，在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，沈積時間3000秒：(a)觀察倍率為×1000；(b)觀察倍率為×2000。.....48	圖4.15 H-2依最佳參數，在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，沈積時間3000秒：(a)觀察倍率為×1000；(b)觀察倍率為×2000。.....49
圖4.16 H-3依最佳參數，在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，沈積時間3000秒：(a)觀察倍率為×1000；(b)觀察倍率為×2000。.....50	圖4.17 H-4依最佳參數，在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，沈積時間3000秒：(a)觀察倍率為×1000；(b)觀察倍率為×2000。.....51
圖4.18 H-5依最佳參數，在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，沈積時間3000秒：(a)觀察倍率為×1000；(b)觀察倍率為×2000。.....52	圖4.19 H-6依最佳參數，在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中，製作片狀HA鍍膜試片之SEM表面觀察，沈積電位-1.3V，沈積時間3000秒：(a)觀察倍率為×1000；(b)觀察倍率為×2000。.....53
圖4.20 以刮落的HA粉末之TGA分析，以10 /min速率自室溫升溫至1000 。.....54	圖4.21 為CH-0之SEM橫截面觀察：觀察倍率為×1000。.....56
圖4.22 為CH-2之SEM橫截面觀察：觀察倍率為×1000。.....56	圖4.23 為CH-3之SEM橫截面觀察：觀察倍率為×1000。.....57
圖4.24 為CH-4之SEM橫截面觀察：觀察倍率為×1000。.....57	圖4.25 為CH-5之SEM橫截面觀察：觀察倍率為×1000。.....58
圖4.26 為CH-6之SEM橫截面觀察：觀察倍率為×1000。.....58	圖4.27 為經不同溫度熱氧化試片之XRD繞射圖。.....60
圖4.28 為經不同溫度熱氧化之試片在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中製作HA鍍膜經350 熱處理一小時後之XRD繞射圖。.....61	圖4.29 為經不同溫度熱氧化之試片在Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O及(NH ₄) ₃ PO ₄ 3H ₂ O混合溶液中製作HA鍍膜經600 熱處理一小時後之XRD繞射圖。.....62
圖4.30 熱處理前後試片之Ca/P圖。.....64	圖4.31 鍍層結合強度測試示意圖。.....67
圖4.32 Ti-40Zr表面經不同溫度熱氧化再以最佳參數批覆HA鍍膜經600 一小時熱處理試片之拉伸測試結果。.....68	圖4.33 Ti-40Zr表面經不同溫度熱氧化後在人工模擬體液中之OCP曲線圖。.....70
圖4.34 Ti-40Zr表面經不同溫度熱氧化再以最佳參數批覆HA鍍膜經600 一小時熱處理試片在人工模擬體液中之OCP曲線圖。.....72	圖4.35 為H-0、H-2、H-3、H-4、H-5、H-6等不同溫度熱氧化之試片，置於人工模擬體液中之動態極化曲線圖。.....73
圖4.36 Ti-40Zr表面經不同溫度熱氧化再以最佳參數批覆HA鍍膜經600 一小時熱處理試片在人工模擬體液中之動態極化曲線圖。.....75	圖4.37 MG-63 骨母細胞貼附於CH-0試片表面之SEM觀察：(a)觀察的倍率為×1000；(b)觀察的倍率為×2000。.....77
圖4.38 MG-63 骨母細胞貼附於CH-6試片表面之SEM觀察：(a)觀察的倍率為×1000；(b)觀察的倍率為×2000。.....78	圖4.38c.p. Ti與CH-0與CH-6試片與細胞共培養之MTT分析結果。.....79
表目錄 表2.1 鈦與其他材料的物理性質比較[22]。.....15	表2.2 二氧化鈦的三種結晶結構特性表[26]。.....16
表3.1 本實驗製程參數及試片代號。.....26	表3.2 人工模擬體液成分表.....27
表4.1 各試片定電位沈積之最佳參數表.....47	

參考文獻

- 參考文獻 [1] Parr GR, Gardner LK, Toth RW. Titanium the mystery metal of implant dentistry. Prosth Dent 1985 ; 54(3):410-414.
- [2] Solar RJ, Pollack SR, Korostoff E. In vitro corrosion testing of titanium surgical implant alloys: an approach to understanding titanium release from implant. J Biomed Mater Res 1970;13:217-250.
- [3] 陳瑞龍，電化學沈積HA/TiO₂生醫陶瓷鍍膜於Ti-6Al-4V合金製程參數之研究，國立中興大學材料工程學系碩士論文，2004。

- [4] Hench LL. Bioceramics: From Concept to Clinic, *J Am Ceram Soc* 1991;74(7): 1487-1510.
- [5] Song HJ, Kim In, Yang HS. Surface characteristics and bioactivity of oxide film on titanium metal formed by thermal oxidation. *J Mater Sci: Mater Med* 2007;18:565-575.
- [6] Sundgren J E, Bodo P, Lundstram I. Auger electron spectroscopic studies of the interface between human tissue and implants of titanium and stainless steel. *J Colloid Interf Sci* 1986;110(2):470-473.
- [7] Aoki H. Medical Applications of Hydroxyapatite. *Ishiyaku-Euro America* 1994;13-74.
- [8] 陳威凱, 牙科用鈦-鋁合金之微結構及性質研究, 私立大葉大學機械工程學系碩士論文, 2007。
- [9] Wisbey A, Gregson P J, Peter L M. Effect of surface treatment on the dissolution of titanium based implant material. *Biomaterial* 1991;12(5):470-473.
- [10] Rea T. The biological response to titanium and titanium-aluminum-vanadium alloy articles. Long-term animal studies. *Biomaterials* 1986;7(1):37-40.
- [11] Groot KD. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. *Biomaterials* 1980;1(1):47-50.
- [12] Khor KA, Fu L, Lim VJP, Cheang P. The effects Of ZrO₂ on the phase compositions of plasma sprayed HA/YSZ composite coatings. *Mater Sci Eng A* 2000;276:160-166.
- [13] Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR. *Introduction to Ceramic*, 2nd ed. New York: 1976.p.368.
- [14] Peltier LE. The use of plaster of paris to fill defect in bone. *Clin Orthop* 1961;21:1-31.
- [15] Harker LA, Ratner BD, Disisheim P. Cardiovascular biomaterials and Biocompatibility, A guide to the study of blood-tissue-material interactions, Supplement to *Cardiovasc Pathol* 1993;2(3)(suppl):IS-2245.
- [16] Park JB, Laker RS. *Biomaterials: An Introduction to Ceramic*, 2nd ed, Plenum Press New York London: Plenum Press. 1992.
- [17] Feenstra L, de Groot K. Medical use of calcium phosphate ceramics. In: de Groot K, editor. *Bioceramics of calcium phosphate*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1982. p. 131-134.
- [18] Lin FH, Lin CC, Liu HC, Huang YY, Wang YY. Sintered porous-bioglass & hydroxyapatite as bone substitute. *Biomaterials* 1994;15(13):1087-1098.
- [19] Jarcho M, Salisbury RL, Thomas MB. Synthetic and fabrication of B-TCP ceramic for potential prosthesis application. *J mater sci* 1979;14:142-150.
- [20] Lin FH, Hon MH, Liu HC. Preparation and cell culture test of sintered B-TCP phosphate ceramic. *Chem Eng Resear Bullet* 1992;5(7):81-88.
- [21] 黃瓊嬋, 骨內錨定, 科學發展, 2005 ; 394。
- [22] 楊哲青, 生醫用鈦合金之滑動磨潤性質研究, 國立成功大學材料科學與工程學系碩士論文, 2003。
- [23] Murray JL. Phase diagrams of binary titanium alloys. *ASM Metal Park ohio* 1987.197-211.
- [24] Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J* 1993;245-531.
- [25] H Ping, XU Ke-wei, H Yong Study of porous titanium/hydroxyapatite multiple film based on Biological treatment 2002;30(3):316-320.
- [26] 詹青豪, 利用電漿處理對鈦植體二氧化鈦層之顯微結構與特性研究, 私立龍華科技大學工程技術研究所碩士論文, 2006。
- [27] Zhou H, Liu Z, Li Z, Du J. Microarc Oxidation Coating and High-Temperature Oxidation Resistant Property on Ti Alloy. *Xiyou Jinshu Cailiao yu Gongcheng* 2005;34(11):1835-1838.
- [28] Haugen H, Will J, Kohler A, Hopfner U, Aligner J, Wintermantel E. Ceramic TiO₂-foams: characterization of a potential scaffold. *J Eur Ceram Soc* 2004;24(4):661-668.
- [29] 王盈錦、林峰輝、胡孝光, 生物醫學材料, 2002:255-269。
- [30] Heuer AH. Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics. *J Am Ceram Soc* 1997 ;70(10): 689-698.
- [31] Yen SK. Mechanism of electrolytic ZrO₂ coating on commercial pure titanium. *Mater chem phys* 2000;63:256-262.
- [32] Alemany LJ, Banares MA, Pardo E, Martin-Himenez F, Blasco JM. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Mater. Charact.* 2000;44(3):271-275