

Bioactive Composite Coatings on Ti - 40Zr Alloy Using Thermal Oxidation and Electrodeposition Technique for Biomedical Ap

林志鴻、何文福

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

ABSTRACT

ABSTRACT Owing to the materials properties such as high strength, corrosion resistance, and biocompatibility, titanium has been widely used for prosthetic dentistry and implant applications in recent years. Since titanium is easily oxidized at high temperature and an excessive thick layer of titanium oxide could quickly form on the surface, there are still a lot of problems with firing porcelain on titanium. Ti-40Zr out a series of Ti-Zr alloys in previous study was investigated. Pre-heat treatment on the surface of Ti-40Zr alloy at various temperatures yielded an oxide film contained zirconia which played the interfacial bonding layer between HA and metal substrate for enhancing the adherence of HA coating. HA coating was electrochemically produced in a solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Characteristic analysis of the coating including morphologies, components, phases, corrosion resistance, bond strength and biocompatibility was carried out. The result showed that hydroxyapatite coating was uniformly formed on the substrate with fixed potential and duration to pre-heated Ti-40Zr specimens. An analysis of XRD exhibited that pre-heat treatment at 600 °C was able to increase the crystallinity of hydroxyapatite and had the highest bond strength according to a tensile test, moreover, a corrosion test indicated that preoxidation at 600 °C had the best corrosion resistance. Hydroxyapatite is helpful to promote cellular attachment and protein linkage, therefore, surface oxide layer is useful to improve the corrosion resistance, reduce the ion release in human body, and extend the life of Ti-40Zr implant. Keywords : hydroxyapatite, ZrO_2 , titanium, electrochemical method

Keywords : hydroxyapatite ; ZrO_2 ; titanium ; electrochemical method

Table of Contents

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.....	vi	目錄.....	viii	圖目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1	1.1 前言.....	1	1.2 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.....	54
4.6 Ca/P分析.....	58	4.7 結合強度測試.....	62	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.....	75				

析.....	78	第五章 結論.....	80	參考文獻.....	82	圖目
錄 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				之陰極極化曲線圖.....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						之陰極極化曲線圖.....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
之陰極極化曲線圖.....	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				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			

REFERENCES

- 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, Algnier 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