

鈦基植體表面生成奈米多孔性二氧化鈦層之 機制研究

鄭信忠^{1,2} 陳長志^{2,3} 謝家倫⁴ 蔡明宏⁵ 歐耿良^{6,7} 李勝揚^{2,8} 施永勳⁸

¹ 台北醫學大學附設醫院牙科部

² 台北醫學大學口腔醫學院牙醫學系

³ 馬偕紀念醫院急診加護醫學科

⁴ 交通大學機械工程研究所

⁵ 恩主公醫院牙科部

⁶ 台北醫學大學口腔醫學院口腔科學研究所

⁷ 台北醫學大學口腔醫學院生醫材料暨工程研究所

⁸ 台北醫學大學萬芳醫院牙科部

鈦金屬植體經電化學陰極處理及後續陽極處理其表面形成奈米多孔性二氧化鈦，經 X 光光電子能譜儀(XPS)、X-ray 薄膜繞射分析儀(TF-XRD)、橫截面穿透式電子顯微鏡(XTEM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)進一步分析，了解奈米氧化鈦於電化學處理中對形成奈米多孔性二氧化鈦薄膜之影響。結果發現鈦金屬經電化學陰極處理後其表層會產生一層奈米氧化鈦薄膜，再經陽極處理後奈米氧化鈦會直接溶出，並且產生奈米多孔性二氧化鈦。於電化學處理產生奈米多孔性二氧化鈦的過程中，奈米氧化鈦扮演一個重要的角色。經陰極處理及陽極處理的鈦金屬表層不只有奈米氧化鈦層的產生，且同時產生奈米多孔性的氧化層。奈米多孔性二氧化鈦不僅具有良好的生物活性及生物相容性，其表面的奈米多孔結構更能促使植體與骨組織的連結，而達到骨整合的目的。

關鍵詞：陽極處理，陰極處理，奈米多孔性二氧化鈦。

鈦基合金如商業用純鈦或鈦鋁鈮合金廣泛的運用於外科或牙科植體，因為鈦合金擁有優越的機械性質，並且有良好的生物相容性¹⁻¹³。然而植體於人體的環境中包含許多胺基酸或蛋白質，而這些物質會促使植入之植體加速腐蝕⁴，金屬腐蝕使得金屬離子連續的釋放至周圍組織，因而可能造成局部組織的負面反應，進而導致植體與骨組織之骨整合不易，造成植入手術的失敗。

事實上儘管金屬離子的釋出會對人體造成傷害，但金屬優良的機械強度也使得金屬於植體上的

應用佔了一席之地。相對的，如何提高金屬的抗腐蝕能力，並增進其生物活性則是最重要的目標之一。

鈦金屬植體表層的改質對鈦金屬植體的改良是一個很重要的過程，如鈦金屬上形成鈦金屬的氧化層可以提升其生物相容性，而且鈦金屬氧化層可以吸引磷灰石的吸附，進而促進新生骨的生成。文獻中提出，較厚的奈米多孔性的氧化鈦薄膜能促使骨組織向多孔性結構內生長，並促使骨組織與植體間達到更好的穩固度⁵。鈦金屬氧化薄膜的製作方法有很多，分別有陽極氧化法⁶、熱氧化法⁷及溶膠凝膠

法⁸。然而一般技術上無法產生較厚與多孔性並且有良好的附著性的鈦金屬氧化鈦薄膜。本研究利用電化學陰極處理於鈦金屬表面形成一層奈米氫化鈦做為前處理，處理完之後再經過陽極處理後形成一奈米多孔性二氧化鈦，為了解商業用純鈦經電化學處理後所形成的奈米多孔性氧化層薄膜之特性，本實驗利用多種物化性分析研究此薄膜之特性。

方 法

鈦金屬之準備：

本實驗使用直徑14.5 mm且厚度1 mm的鈦金屬圓片分別進行以下前處理，其步驟如下：

- (1)將鈦試片用砂紙拋光依序240、600、800、1200、2400至4000號。
- (2)置於丙酮中利用超音波(ultrasonic bath)震盪5分鐘。
- (3)後用去離子水清洗並濕潤。
- (4)置於酒精中利用超音波(ultrasonic bath)震盪5分鐘。

陰極處理：

- (1)酸電解：將鈦試片置於陰極，白金片置於陽極，1體積莫耳濃度的硫酸當電解液，在室溫下分別以0.1 ASD、1 ASD、5 ASD (ampere/dm²)的電流密度，處理時間為10分鐘(極間距離3公分)。
- (2)用蒸餾水清洗並濕潤。

陽極處理：

- (1)陽極氧化：將鈦試片置於陽極，白金為陰極，以5體積莫耳濃度氫氧化鈉為電解液，通以0.1電流密度至20電流密度的直流電10分鐘。
- (2)用去離子水清洗並濕潤。
- (3)置於去離子水中利用超音波(ultrasonic bath)震盪5分鐘。
- (4)置於丙酮中利用超音波震盪5分鐘。
- (5)置於去離子水中利用超音波震盪5分鐘。
- (6)置於酒精中利用超音波震盪5分鐘。

顯微結構及特性量測：

製成之鈦基金屬植體的物理性質、化學性質的

觀察分別以場發射電子顯微鏡(FE-SEM)觀察鈦基金屬植體表面經電化學表面改質後所產生的網狀奈米多孔性二氧化鈦之表面顯微形態，以薄膜X光繞射儀(TF-XRD)進行對鈦金屬牙科植體氧化膜之結構分析，以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察鈦金屬植體顯微結構的關係，以X光光電子能譜儀(XPS)對鈦金屬植體進行表面元素Ti-O鍵結能分析及經處理後氧化層之縱深分析，藉此判斷氧化層的膜厚。

結果與討論

圖1為鈦金屬經過陰極處理前後之穿透式電子顯微鏡照片與選區繞射圖(Selected-area diffraction patterns, SADPs)，圖1(a)為鈦金屬未經任何處理之明視野(Bright-Field, BF)圖片，圖片顯示出鈦金屬之晶粒與鈦金屬受到應力所產生的麻田散相(Martensite)，且照片中未發現奈米結構於鈦基材上的產生。圖1(a)上的繞射圖為鈦基材與其麻田散相之晶格繞射圖，其晶格方向為[001]的結構，此外，繞射圖不但包含鈦金屬的繞射點還有應力所造成麻田散相之繞射點。圖1(b)為鈦金屬經陰極處理之明視野圖片，利用[001]的晶軸方向觀察可得知鈦基材之晶格結構為六方緊密堆積晶體結構(Hexagonal Close-Packed (hcp) Crystal Structure)，圖1(b)亦顯示其晶格繞射圖，其圈選區域包含TH(如圖所示)與其周圍所環繞之鈦基材Ti(如圖所示)，圖上之繞射點為鈦基材所產生，而圖上之白色環狀為TH區域所產生之微小繞射點集合而成。從此圖可以得知鈦金屬基材是一規則結構，而TH區域為一奈米結構。繞射圖經由快速傅立葉轉換(Fast Fourier Transformation, FFT)分析可以得知TH區域為TiH₂的相，其結構為四方晶結構。因此鈦金屬經過陰極處理後可以發現Ti與TiH₂共存之微結構，而微小的氫化鈦的產生是經由氫吸附所產生。此外，於鈦金屬與經陰極處理後不同電流密度陽極處理由穿透式電子顯微鏡與區域選擇繞射圖的研究，可以清楚的指出鈦金屬之繞射點，顯示出鈦金屬為一結晶質的結構。

經由薄膜式X光繞射分析(TF-XRD)利用繞射波峰之半高寬(Full Width at Half Maximum, FWHM)判別其晶粒大小，利用Scherrer方程式計算晶粒大小D值。Scherrer方程式如下：

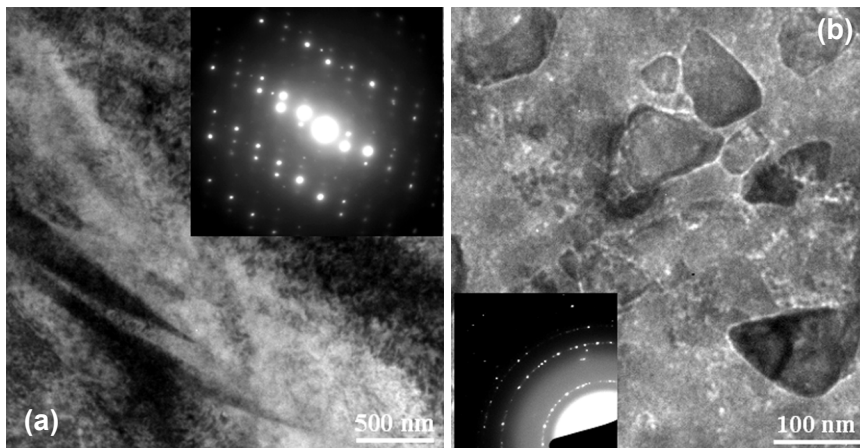


圖 1. 鈦金屬未經處理及經陰極處理之穿透式電子顯微鏡明視野圖片與晶格繞射圖: (a) 未經處理 (b) 經陰極處理。

Bright field TEM images and selected-area diffraction patterns of titanium (Ti) with and without cathodization: (a) without treatment and (b) with cathodization.

$$D = \frac{0.94\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$

λ 是X光的波長, θ 是繞射角

鈦金屬之晶格大小比經過0.1電流密度的陰極處理之鈦金屬晶格較小, 鈦金屬之晶格大小約50奈米。經過1電流密度陰極處理之鈦金屬其晶格繞射圖呈現環狀散佈, 因此可以得知其Ti-O的薄膜為多

晶結構。此外, 5電流密度的氫吸附處理的鈦金屬表面層氧化膜其晶格大小約5奈米, 意味著鈦金屬不只在陰極處理產生奈米相的TiH₂, 並藉由氫的吸附反應使得奈米結構的產生, 因為在鈦金屬於陽極處理時會將奈米氫化鈦直接溶出使得其表面產生奈米孔洞結構。

圖2顯示X光光電子能譜儀檢測不同電流密度

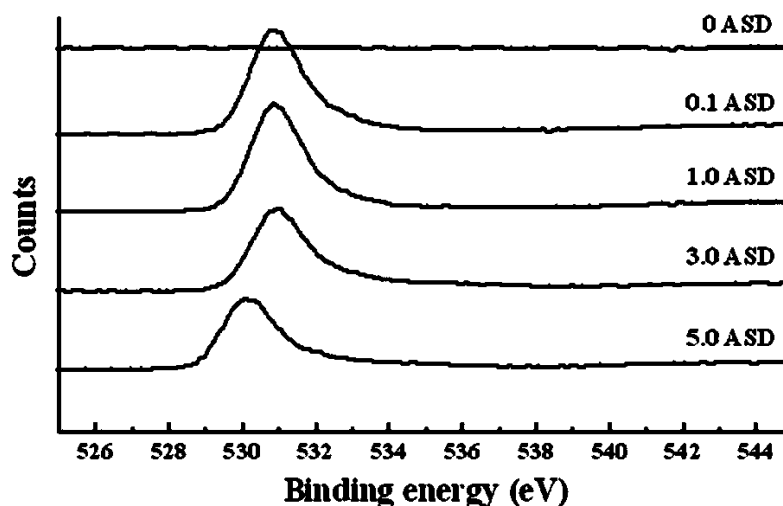


圖 2. 經不同電流密度之陰極後陽極處理鈦金屬O 1s光電子能譜圖。

O 1s XPS spectra of anodized-titanium with cathodic pretreatment following various current densities.

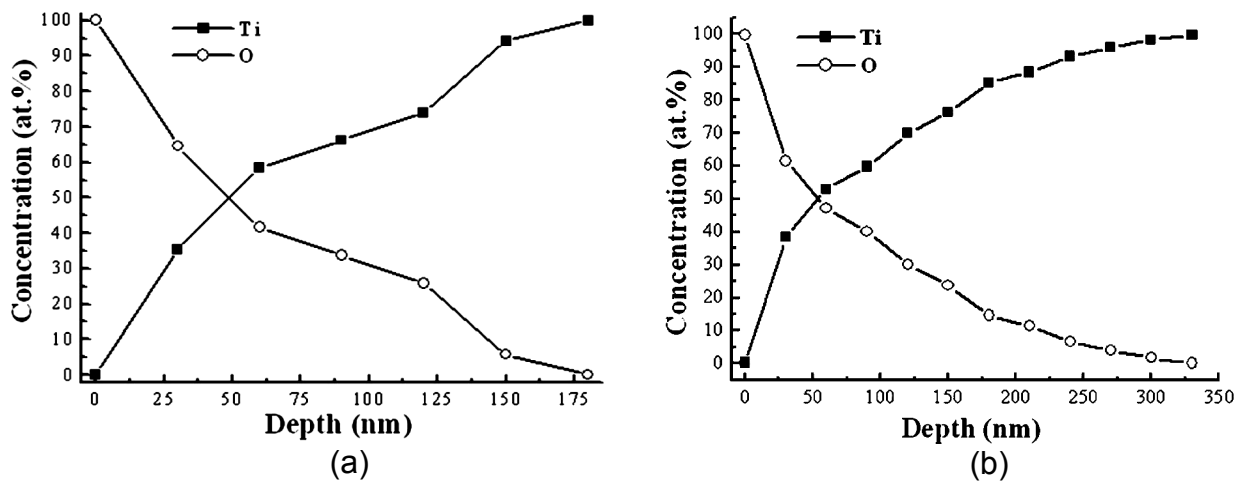


圖 3. 鈦金屬經電化學處理後氧與鈦之縱深分佈曲線圖: (a)經陽極處理 (b)經陰極處理後陽極處理。
AES depth profiles of titanium (Ti) (a) with anodization, and (b) with cathodic-anodization.

之陰極後陽極處理鈦金屬O 1s光電子能譜圖，不同電流密度之陰極處理於O 1s的束縛能有明顯的偏移，當陰極處理電流密度提昇時波峰逐漸趨近於O 1s 531電子伏特，而此波峰位於531電子伏特歸咎於氧原子或分子的出現。當電流密度提昇至5電流密度時，O 1s的波峰則遷移至530電子伏特，此結果顯示於鈦金屬氧化過程中，部分氧原子並非形成較強的共價鍵與離子鍵，因為部分的氧被插入晶粒邊界的空隙。經過陰極處理後不同電流密度的陽極處理可以增加鈦與氧的鍵結，顯示出鈦金屬表面呈現出氧化鈦。相同的結果亦呈現於Huang的研究當中，四價與三價的鈦於鈦金屬的表面，因此聯想到置於表面下方氧的空缺存在⁴。相對的，晶粒的變小與氧化鈦的形成，是因為先前的電化學處理所造成的，並且確定奈米多孔與奈米結構的氧化層是由此處理所形成的。

利用歐傑電子能譜儀 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 更進一步的分析鈦金屬經過電化學處理後之氧化層縱深分析，圖3(a)顯示鈦金屬經過陽極處理後氧與鈦之縱深分佈曲線圖，由圖顯示二氧化鈦(Titania)之縱深約為177奈米。然而，鈦金屬經過陰極處理後陽極處理，其氧化層深度可達到330~350奈米，如圖3(b)其氧化層深度較單純陽極處理或陰極處理的鈦金屬厚。根據文獻指出氧化層較厚之鈦金屬植體擁有較高之生物相容性^{12,13}，並使其

蛋白質的吸附量增加¹⁴，鈦金屬植體植入人體中隨著時間的增長其氧化層亦會逐漸生長，並且吸附許多鈣、磷等離子¹⁵。經由上述研究得知，鈦金屬經過陰極處理使得氫吸附後，再經陽極處理可以得較厚之氧化層，藉此增進其生物相容性，並得到較佳的骨整合。

圖4為利用掃描式電子顯微鏡分析鈦金屬表面之圖片，圖4(a)為鈦金屬未經過任何處理之表面，表面除了少許的拋光痕跡外沒有孔洞。圖4(b)為鈦金屬經過陽極處理後之表面形貌，圖上顯示有20~100微米之孔洞產生，鈦金屬長時間浸泡於高溫的氫氧化鈉亦可以產生此微米孔洞結構¹⁶⁻¹⁸。圖4(c)顯示鈦金屬經過5電流密度之陰極處理後陽極處理之表面形貌，圖上顯示類似海綿狀之奈米微結構，並有較厚之氧化層。植體擁有較厚且多孔的氧化層促使骨細胞於植體上的附著能力已經被廣泛的認同，因此鈦金屬經過此製程可以得到較佳的骨接觸度。

圖5顯示鈦金屬經過1電流密度之陰極處理後15電流密度陽極處理之穿透式電子顯微鏡橫截面圖與區域選擇繞射圖，圖中顯示經過此製程後鈦金屬表面為多層結構，最外層為鈦金屬氧化層，而在氧化層與鈦金屬基材中間白色層為氫化鈦。鈦金屬經過陰極處理之後表面為奈米氫化鈦之結構，奈米結構氫化鈦於陽極處理過程中扮演一犧牲層角色，於陽

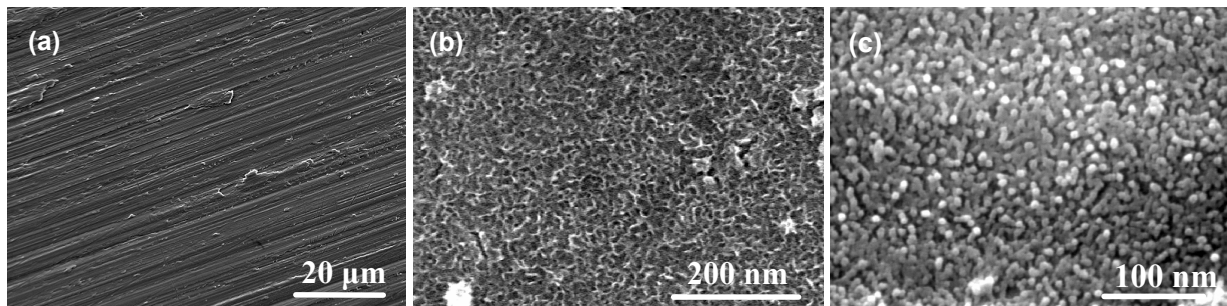


圖 4. 鈦金屬未經電化學處理及電化學處理之表面型態: (a)未經處理 (b)經陽極處理 (c)經陰極處理後陽極處理。

Surface morphologies of titanium (Ti) (a) without treatment, (b) with anodization, and (c) with cathodic-anodization.

極處理過程中將奈米氫化鈦層溶出轉換成奈米多孔性氧化層結構。在區域選擇繞射圖中可以看到其繞射點與繞射環，顯示出奈米氫化鈦層不只是四方晶結構並且是多晶結構。TiO₂/TiH₂/Ti多層結構中呈現出奈米氫化鈦層為犧牲層之特性。

於此氫吸附反應研究中，可以清楚的知道在一般的環境中氫可以吸附於鈦金屬表面，但在一般環境中氫吸附於鈦金屬的表面，吸附的量亦相當的少，鈦金屬可以經由一般的機械加工或浸泡於氫氟酸與硝酸的溶液中透過化學腐蝕使得氫吸附於鈦金

屬表面，但這樣的情況下氫吸附的量仍不足以使得鈦金屬生成大量奈米多孔性氧化層，因此鈦金屬自然生成的氧化層很薄。具有阻障能力的鈦金屬氧化層，可以經由表面處理的方式增加鈦金屬表面氧化層的厚度，用來阻擋金屬離子的釋出而進入人體當中。於文獻中指出，有效的增加鈦金屬氧化層的厚度可以使白蛋白(albumin)與纖維蛋白(fibrinogen)吸附於鈦金屬植體表面增加六倍¹⁹。鈦金屬經過單純的陽極處理其氧化層厚度最多為140奈米，且呈現為微米級多孔結構，在鈦金屬的氧化過程中，氧化層生成的厚度似乎與電解液的溫度有關，電解液的溫度上升使得氧化層的厚度降低，因為在陽極處理的過程中為氧化還原的反應，且此反應為一放熱反應，因此於陽極處理的過程中電解液的溫度上升使得氧化層的變薄，最後達到一平衡。如同文獻中指出，陽極處理的氧化層通常低於200 奈米²⁰。多孔性氧化層結構的生成於氫對鈦金屬的滲透能力與氧化還原的反應中，而氫的吸附能力與吸附量將引導鈦金屬轉化成鈦氫化合物，一旦鈦金屬表面形成奈米級氫化鈦，於陽極處理的過程中將奈米氫化鈦溶出而形成奈米多孔性結構。在陰極處理後陽極處理的電化學表面加工過程中鈦金屬吸附氫與奈米氫化鈦的形成對於多孔性二氧化鈦結構的生成是必要的關鍵因子。

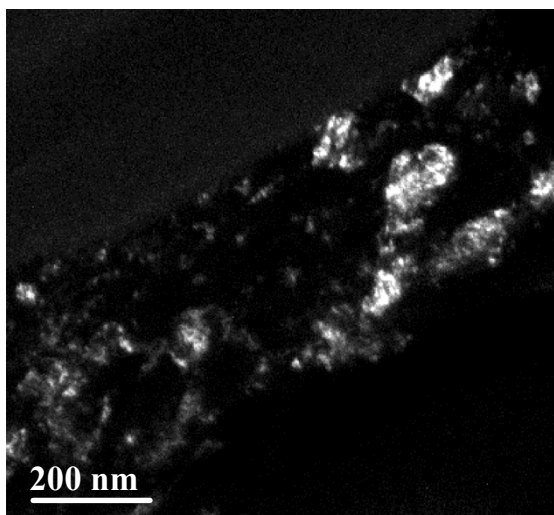


圖 5. 鈦金屬經過1ASD電流密度之陰極處理後15ASD電流密度陽極處理之穿透式電子顯微鏡橫截面圖與區域選擇繞射圖。

Cross-sectional TEM and SADP images of titanium (Ti) after 15 ASD-anodization with 1 ASD-cathodic pretreatment.

結 論

經由實驗分析得知，鈦金屬表面經過陰極處理後會有奈米的氫化鈦產生，奈米氫化鈦是一犧牲層，藉由陽極處理後將奈米氫化鈦層溶出，產生奈

米多孔性的氧化層結構。鈦金屬經由陰極與陽極二重處理的製程，與經過機械加工或單純陽極處理的鈦金屬相比可產生較厚且奈米多孔的氧化層。在形成奈米多孔性二氧化鈦的過程中，奈米氫化鈦層扮演了一個很重要的角色，因為在陰極處理的過程中可以於鈦金屬表層產生氫吸附的效果。此外，於陽極處理的過程中可以使奈米氫化鈦溶出產生奈米多孔性的氧化層，因此可以得知鈦金屬表層所存在的奈米氫化鈦為電化學方式製備奈米多孔性氧化層的關鍵因子。

謝 誌

感謝維綱生物科技股份有限公司(BioTech One Inc., Taipei, Taiwan)提供鈦金屬片和除污清洗處理技術協助。感謝臺北市立萬芳醫院暨臺北醫學大學學術合作專題研究計畫，計畫編號93TMU-WFH-27於本研究上的支持。

參考文獻

- Brånemark PI, Breine U, Adell R, Hansson BO. Intraosseous anchorage of dental prostheses. I. Experimental studies. *Scand J Plast Reconstr Surg*, 3: 81, 1969.
- Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nishiguchi S, Nakamura T. Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate. *J Biomed Mater Res*, 52: 553, 2000.
- Feng B, Chen JY, Qi SK, He L, Zhao JZ, Zhang XD. Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity. *J Mater Sci Mater Med*, 13: 457, 2002.
- Huang N, Yang P, Cheng X. Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition. *Biomaterials*, 19: 771, 1998.
- Sonoda T, Kato M. Topographic fidelity of Ti-O film deposited onto Ti-6Al-4V alloy substrate to its surface by reactive DC sputtering. *Materials Research Bulletin*, 32: 1419, 1997.
- Xuebin Z, Minhui H, Chuanxian D. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite / Ti composite coatings. *Biomaterials*, 21: 841, 2000.
- Jianguo L. Behavior of titanium and titania-based ceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials*, 14: 229, 1993.
- Shirkhanzadeh M. Electrochemical preparation of protective oxide coatings on titanium surgical alloys. *J Mater Sci*, 3: 322, 1992.
- Sunny MCJ. Titanium-protein interaction: change with oxide layer thickness. *Biomater Appl*, 6: 89, 1991.
- Zhu X, Kim KH, Jeong Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. *Biomaterials*, 22: 2199, 2001.
- Dunn D, Raghavan S. Formation and characterization of anodized layers on CP Ti and Ti-6Al-4V biomaterials. *Surf Coat Tech*, 50: 223, 1992.
- Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura T. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. *J Biomed Mater Res*, 32: 409, 1996.
- Nishiguchi S, Nakamura T, Kobayashi M, Kobayashi M, Kim HM, Miyaji F, Kokubo T. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium. *Biomaterials*, 20: 491, 1999.
- Kokubo T. Apatite formation on surfaces of ceramics: metals and polymers in body environment. *Acta Mater*, 46: 2519, 1998.
- Yan WQ, Nakamura T, Kobayashi M, Kim HM, Miyaji F, Kokubo T. Bonding of chemically treated titanium implants to bone. *J Biomed Mater Res*, 37: 267, 1997.
- Steinemenn SG, Eulenberger J, Maeusli PA, Schroeder A. Adhesion of bone to titanium. In "Biomechanical Performance of Biomaterials", Christel P, Meunier A, Lee AJC eds, Elsevier, Amsterdam, 6: 409, 1986.
- Branemark R. A Biomechanical Study of Osseointegration. (Thesis). Goteborg University, Goteborg, Sweden, 1996.
- Gotfredsen K, Wennerberg A, Johansson C, Skovgaard LT. Anchorage of TiO₂-blasted, HA-coated, and machined implants: An experimental study with rabbits. *J of Biomed Mater Res*, 29: 1223, 1995.
- Sul YT, Johansson CB, Jeong Y, Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering & Physics*, 23: 329, 2001.
- Sunny MC, Sharma CP. Titanium-protein interaction: change with oxide layer thickness. *J Mater Appl*, 5(6): 89, 1991.

Mechanism of formation of a nanoporous titanium oxide layer on a titanium-based implant

HSIN-CHUNG CHENG^{1,2} CHANG-CHIH CHEN^{2,3} CHIA-LUN HSIEH⁴
MING-HUNG TSAI⁵ KENG-LIANG OU^{6,7} SHENG-YANG LEE^{2,8} YUNG-HSUN SHIH⁸

¹ Department of Dentistry, Taipei Medical Hospital, Taipei Medical University, Taipei, Taiwan, ROC.

² School of Dentistry, College of Oral Medicine, Taipei Medical University, Taipei, Taiwan, ROC.

³ Emergency Medicine Department, Mackay Memorial Hospital, Taipei, Taiwan, ROC.

⁴ Graduate Institute of Mechanical Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, ROC.

⁵ Department of Dentistry, En Chu Kong Hospital, Taipei, Taiwan, ROC.

⁶ Graduate Institute of Oral Sciences, College of Oral Medicine, Taipei Medical University, Taipei, Taiwan, ROC.

⁷ Graduate Institute of Biomedical Materials and Engineering, College of Oral Medicine, Taipei Medical University, Taipei, Taiwan, ROC.

⁸ Department of Dentistry, Wan-Fang Hospital, Taipei Medical University, Taipei, Taiwan, ROC.

The influence of nanophases (titanium hydride compounds) on the formation of nanostructural titanium oxide by electrochemical treatment was investigated by electron spectroscopy for chemical analysis, thin film X-ray diffractometer, transmission electron microscopy, and scanning electron microscopy. Nanostructured TiO₂ was formed after anodization following cathodic pretreatments, which formed a nano-TiH₂ layer. The nano-TiH₂ is directly dissolved due to anodization, which in turn, is changed to nanoporous TiO₂. The nano-TiH₂ plays an important role in forming the nanoporous TiO₂. The association of anodization with cathodic pretreatment not only produces the nano-TiH₂ layer, but also results in formation of the nanostructured TiO₂. It is believed that bioactive titanium implants with this nanostructure after oxidation treatment can enhance the integration of bone interface contacts.

Key words: cathode, anodic, nanoporous titanium oxidation.

Received: January 16, 2007

Accepted: March 20, 2007

Reprint requests to: Dr. Yung-Hsun Shih, Department of Dentistry, Wan-Fang Hospital, Taipei Medical University, No. 111, Singlong Road, Sec. 3, Wenshan District, Taipei, Taiwan 11696, ROC.