

中山醫學院牙科材料研究所  
碩士論文

利用溶凝膠浸漬覆膜法以矽土凝膠  
塗層純鈦金屬之研究

**The study of silica coating formed on pure  
titanium by sol-gel dipping procedure**



指導教授：張豐城 博士  
研究生：黃忠恕

中華民國八十九年十二月

December 2000

## 致謝

感謝陪我成長分享經驗每個朋友，更感謝在學習路上指導我的師長，也謝謝支持我、關心我的父母和姊、妹。

論文的完成相當不容易，也才知道研究的辛苦、不為人知的一面。實驗的構思、實驗設計到結果討論，感謝恩師張豐城博士的指導，當我在困境時總適時地給我意見，幫助我很多，在這段日子不斷提攜我，充實我基礎研究的知識，而張老師也教導我很多做人做事的哲理，訓練我獨立思考、獨立判斷，讓我受益很多。

感謝前所長呂毓修博士鼓勵我對科學的追求，所長徐啟智博士指導對學問、真理的探索，和所上黃何雄博士、黃敏盛博士以及燕敏博士的指教。

同時也感謝在臨床治療上，指導我的所有附設醫院口腔醫學部醫師，沒有你們的栽培，就沒有現在的我，我會再繼續努力。

尤其要特別感謝兩位林老師，林錫禎老師、林富滄老師兩位的幫助和鼓勵，在研究的路上共同努力，也感謝好友楊政憲醫師，同學游惠婷醫師和陳育志醫師，有這些好同學，大家互相鼓勵互相切磋，在研究的路向前更邁進一步。

感謝支持我、關心我的父母和姊姊、妹妹，在家人的鼓勵下讓我更上層樓，實現對學術的追求和夢想。知識的累積不容易，研究的路也很漫長，一步一腳印，以這麼一點努力與大家分享。

黃忠恕

謹誌於 中山醫學院牙科材料研究所

# 目錄

致謝 .....	0
目錄 .....	1
圖目錄.....	3
表目錄 .....	4
照片目錄 .....	5
中文摘要 .....	10
Abstract .....	12
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>14</b>
一、前言.....	14
二、研究目的.....	21
<b>第二章 理論與文獻回顧.....</b>	<b>22</b>
一、【1】鈦金屬的基本性質.....	22
【2】鈦金屬/合金在牙科的運用.....	24
二、磷灰石的基本性質.....	25
三、【1】氫氧磷灰石在口腔植體的運用.....	26
【2】氫氧磷灰石塗層的製作.....	29
四、【1】溶凝膠法塗層.....	32
【2】矽土凝膠的性質特點.....	35
【3】矽土凝膠的運用.....	36
【4】陶瓷材與鈦金屬的黏結.....	37
<b>第三章 材料及方法.....</b>	<b>40</b>
【1】材料製備.....	40

【2】方法與步驟 .....	42
第四章結果 .....	45
第五章討論 .....	53
第六章結論 .....	62
第七章參考文獻.....	63
附錄一 鈦金屬規格 .....	68

# 圖目錄

圖一：浸漬覆膜法步驟 .....	34
圖二：鈦-氧平衡相圖.....	38
圖三：二氧化鈦薄膜的吸收光譜.....	57
圖四：塗層與基材的化學鍵結.....	59
圖五：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之 X 光繞射(XRD)圖.....	69
圖六：鈦金屬試片未經燒結之 X 光繞射(XRD)圖.....	71
圖七：誤擊蠟之 X 光繞射(XRD)圖.....	72

## 表目錄

表一 植體金屬與骨骼的楊氏係數.....	18
表二 生醫陶瓷材料與組織得結合形式與分類.....	19
表三 牙釉質、牙本質、骨骼與合成灰石之比較.....	20
表四：四種等級鈦金屬微量成分及其機械性質.....	23
表五：氫氧磷灰石的物理化學性質.....	26
表六：磷酸三鈣的組成.....	26
表七：在金屬上塗層氫氧磷灰石的技術方法.....	30
表：實驗流程 .....	4 2

# 照片目錄

照片 1：磷酸鹽系包埋材矽土懸浮凝膠液(STARVEST 美國 EMDIN INTERNATUONAL CORPORATION 公司製).....	73
照片 2：金屬試片研磨機(BUEHLER METASERV GRINDER POLISHER).....	74
照片 3：燒結加熱爐(美國 NEY 公司 VULCAN A-100).....	74
照片 4：金屬金相顯微鏡(OLYMPUS BH2-UMA).....	75
照片 5：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	76
照片 6：B 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	76
照片 7：C 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	77
照片 8：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	77
照片 9：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	78
照片 10：水在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	78
照片 11：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	79
照片 12：B 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之 金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	79

照片 13 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.80
照片 14 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.80
照片 15 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.81
照片 16 : 水在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.81
照片 17 : A 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之.	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.82
照片 18 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.82
照片 19 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.83
照片 20 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.83
照片 21 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.84
照片 22 : 水在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.84
照片 23 : A 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.85
照片 24 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	.85
照片 25 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	

金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	86
照片 26：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	86
照片 27：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	87
照片 28：水在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	87
照片 29：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	88
照片 30：B 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	88
照片 31：C 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	89
照片 32：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	89
照片 33：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	90
照片 34：水在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	90
照片 35：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	91
照片 36：B 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	91
照片 37：C 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	92

照片 38 : D 液在鈦金屬試片之塗層, 經 600 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	92
照片 39 : E 液在鈦金屬試片之塗層, 經 600 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	93
照片 40 : 水在鈦金屬試片之塗層, 經 600 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	93
照片 41 : A 液在鈦金屬試片之塗層, 經 700 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	94
照片 42 : B 液在鈦金屬試片之塗層, 經 700 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	94
照片 43 : C 液在鈦金屬試片之塗層, 經 700 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	95
照片 44 : D 液在鈦金屬試片之塗層, 經 700 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	95
照片 45 : E 液在鈦金屬試片之塗層, 經 700 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	96
照片 46 : 水在鈦金屬試片之塗層, 經 700 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	96
照片 47 : A 液在鈦金屬試片之塗層, 經 800 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	97
照片 48 : B 液在鈦金屬試片之塗層, 經 800 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	97
照片 49 : C 液在鈦金屬試片之塗層, 經 800 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM), 倍率 100.....	98
照片 50 : D 液在鈦金屬試片之塗層, 經 800 燒結之	

金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	98
照片 51：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	99
照片 52：水在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之	
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100.....	99
照片 53：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	100
照片 54：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	100
照片 55：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	101
照片 56：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	101
照片 57：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	102
照片 58：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	102
照片 59：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	103
照片 60：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之	
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000.....	103

## 中文摘要

溶凝膠法 Sol-Gel Coating 是製作塗層的薄膜，利用熱處理的作用將溶凝膠薄膜轉變成緻密的氧化膜，我們嘗試以矽土凝膠作為溶凝膠法的燒結媒介材料，想利用此一特性適度的氧化，適當地熱擴散處理，善用此一氧化層成分，來提高黏著鍵結強度，改善溶凝膠法所製作氫氧磷灰石覆蓋植體氫氧磷灰石和鈦金屬界面的關係。本篇研究的目的是利用溶凝膠浸漬覆膜法 Sol-Gel coating by dipping process 來製作塗層薄膜，作為溶凝膠法的燒結媒介材料，改變矽土凝膠 Silica Gel 的濃度和加熱溫度來塗層鈦金屬表面，利用金相顯微鏡觀察表面結構變化，以 X 光繞射 XRD 來了解熱處理後表面成分，以及用掃描式電子顯微鏡 S.E.M. 來觀察鈦金屬表面氧化層構造變化情況。用水含量為 0；25%；33%；50%；67%；1 六種矽土懸浮液凝膠溶液塗層鈦金屬，分別在 100、200、300、400、500、600、700 和 800 溫度下燒結。實驗結果以金相顯微鏡觀察，以探針刻劃表面，發現當水含量為 33% 和 50% 的有最均勻的狀態，顆粒分布最平均，在掃描式電子顯微鏡觀察，燒結超過 400 時表面呈現較緻密的結構。以探針刻劃，發現其黏附有一定的效果，600、700 的條件下，其氧化層相當緻密，800 則太厚，相較之下則以 700

的氧化層較佳。經 X 光繞射分析表面為鈦、二氧化鈦及無定型二氧化矽等。有效的塗層可以改善不同材質介面的結合，適當的氧化層結構可以作為結合的媒介。

**關鍵詞：**溶凝膠法、鈦金屬、矽土凝膠、塗層

## Abstract

There were many methods for hydroxyapatite coating on pure titanium. One method is coating by sol-gel dipping procedure. It can be formed by immersion, start-up, deposition, drainage and evaporation to prepare coating materials and by heat treatment to enhance the adhesive strength. The aim of this study of this was to investigate the structure on the surface of titanium by sol-gel technique coating thin silica and TiO<sub>2</sub> films.

Titanium was coated with 5 different concentrations. The water rate of silica gel were 0 % , 25 % , 33 % , 50 % ,67 % ,1. They were treatment by sol-gel method. The silica gel coated specimens were annealed at 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 800 respectively. The photographs of optical microscope showed that the titanium could be coated uniformly with water rate of 33 % and 50 % of silica gel. The SEM micrographs showed that titanium could bind with silica at the temperature over 400 . When the temperature over 600 , the TiO<sub>2</sub> coating films was so dense and the hardness were acceptable. After XRD test, there were Ti, TiO<sub>2</sub>,

SiO<sub>2</sub> and amorphous SiO<sub>2</sub> films etc. on the surface. The titanium substrates annealed at 600 and 700 , and the water rate of 33 % and 50 % of silica gel by sol-gel method could get a property SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films for hydroxyapatite coating on pure titanium.

# 第一章 緒論

## 一、 前言

對於牙科種植體而言，鈦金屬的臨床應用源於 1965 年，Dr. Branmark 在研究受傷組織的癒合方式中，無意間發現鈦金屬常常會與骨質黏合在一起，也因為這種現象，使得牙科種植體的骨整合觀念開始發展，至今也有相當的一段時間，不僅僅運用在種植體上，也常是骨頭的替代物或結合物。由於鈦金屬有很強的機械強度和優越的機械性質：【1】低密度 質輕：減少植入材料重量，減少負擔。【2】高強度：強度夠，能夠承受一定的外力。【3】低彈性係數：約為 316L 不銹鋼、Cr-Cr-Mo 合金的一半<sup>[1]</sup> 表一，可以減少植入材料與受體交互作用所產生的應力。【4】優越的抗腐蝕性和抗疲勞性<sup>[2,3,4]</sup>。鈦金屬具有化學和生物的穩定性，也由於鈦表面會形成緻密的氧化層，能提高金屬的穩定性，成就它良好的生物相容性、抗腐蝕力和骨整合，因此鈦金屬逐漸取代其他的金屬生物材料<sup>[5]</sup>。

但不能忽視的，在人體中鈦合金仍有少量離子釋出，以及一些學者對骨整合的質疑，認為鈦氧化層與骨骼不能緊密結合，而將生醫陶瓷材料覆蓋於金屬表面，可以改善金屬材料離子釋出的問題，以及增

加植體與骨骼組織的結合，而一般的陶瓷生醫材料與骨骼組織間的形式，如表二<sup>[1]</sup>。對於人體的硬組織如骨骼組織來說，其主要的成分為鈣 Ca、磷 P 等元素，而氫氧磷灰石  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，hydroxyapatite，簡稱 HA 則與我們的骨骼組織極為相近，如表三<sup>[6]</sup>。因此，在硬組織的取代物中，氫氧磷灰石 Hydroxyapatite 是一種很重要的生醫材料，因為它可以與骨組織形成很強的結合<sup>[7]</sup>，促進新生骨細胞形成和增加與自然骨結合能力的優點，是很好的骨誘導架構 barrier 材料，也是很好的生物活性 bioactive 材料，然而氫氧磷灰石的機械強度並不足夠用來承擔作為種植體的負荷<sup>[8]</sup>，而鈦金屬具有硬度高、質輕、抗腐蝕性和高機械強度，因此，如果在種植體上塗上一層氫氧磷灰石，它的優點就可以明顯的被使用上，同時提供良好的機械性質和優異的骨整合，將植體更完美的固定於骨骼內，目前也常被運用在人工植體上，也就是氫氧磷灰石覆蓋植體 Hydroxyapatite coating implant 這一類型。

就植體表面而言，可分成下列幾種主要類型，如純鈦植體 Pure titanium implant、鈦電漿噴覆植體 Titanium plasma spray implant 或稱 T.P.S implant、氫氧磷灰石覆蓋植體 Hydroxyapatite coating implant、圓珠狀燒結覆蓋植體 Ball-beads sintered implant 或稱 Porous implant 等四種主要的種類型，其他還有氧

化鋁噴砂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  blasting、酸蝕 acid etching、雷射表面處理 Laser cladding or ditching 等各種表面處理<sup>[9,10]</sup>。氫氧磷灰石覆蓋植體為目前在臨床使用上較普遍的植體之一，其材料的運用也是我們較感興趣的地方。

近來氫氧磷酸灰石覆植體最普遍採用的塗層技術是乳漿噴射法 Plasma spraying，但是它的設備成本很高，燒結的溫度高達萬度以上，過去也被廣泛討論研究<sup>[11-15]</sup>，但也有研究指出，塗層晶相改變反而會造成氫氧磷灰石較容易被溶解<sup>[16]</sup>，因此最近也發展出其他的技術，如電泳覆膜法 Electrophoresis<sup>[17,75]</sup>、離子濺射 Ion sputtering<sup>[18,19]</sup>、電化學沉積法 Electrodeposition<sup>[20-26]</sup>及溶凝膠法 Sol-Gel Coating<sup>[27-29,76]</sup>。

其中的溶凝膠法 Sol-Gel Coating 是製作塗層的薄膜，利用熱處理的作用將溶凝膠薄膜轉變成緻密的氧化膜，作為加強金屬與氫氧磷灰石塗層的界面黏著強度。而一般溶凝膠法則因為設備較為簡便，而且其塗層含有較緻密的微細結構，化學的控制性良好，有機會形成其他型態和結晶成分的陶瓷塗層，另外利用溶凝膠法則可以運用在較複雜的基材，而且在較低溫的條件下塗層，較沒有基材與塗層之間熱應力的問題，是目前頗受重視的方法之一。

然而鈦金屬表面極易形成一薄的氧化層，這一氧化層對陶瓷材的

氧化黏著很重要，溶凝膠法當中，利用熱處理的作用將溶凝膠薄膜轉變成緻密的氧化層，如果燒結後造成過厚而不具保護性和黏結性的氧化層，往往會造成塗層與基材的結合失敗。而氧化層的厚度一般認為與燒結溫度、時間和燒結媒介材料有絕對的關係。

鈦金屬鑄造時有其困難性，包括(1)熔點高(2)比重輕(3)與氧、氮和碳具有高親和性，尤其是使用磷酸鹽系包埋材時反應更加劇烈【30,31】，矽土凝膠 Silica Gel 可以在加熱處理後轉換成矽土 例如：白矽土，當溫度升高時，很容易與鈦金屬產生反應，產生另一形式的氧化層。因此我們嘗試以矽土凝膠作為溶凝膠法的燒結媒介材料，想利用此一特性適度的氧化，適當地熱擴散處理，善用此一氧化層成分，來提高黏著鍵結強度，改善溶凝膠法所製作氫氧磷灰石覆蓋植體氫氧磷灰石和鈦金屬界面的關係，提供更高純度 pure medical-grade、更緻密結晶度 crystallinity 的氫氧磷灰石來覆蓋，來穩定地維持植體、氫氧磷灰石和骨骼間的結合強度。

表一 植體金屬與骨骼的楊氏係數

表二 生醫陶瓷材料與組織得結合形式與分類

表三 牙釉質、牙本質、骨骼與合成灰石之比較

## 二、研究目的

利用溶凝膠浸漬覆膜法 Sol-Gel coating by dipping process 來製作塗層薄膜，作為溶凝膠法的燒結媒介材料，改變矽土凝膠 Silica Gel 的濃度和加熱溫度來塗層鈦金屬表面，利用金相顯微鏡和 X 光繞射 XRD 來觀察薄膜熱處理後表面晶相變化，以及用掃描式電子顯微鏡 S.E.M. 來觀察鈦金屬表面氧化層構造變化情況，以期得到一良好條件，作為之後溶凝膠法製作氫氧磷灰石覆蓋植體的較佳基材。

## 第二章 理論與文獻回顧

### 一、 鈦金屬的基本性質

鈦金屬具備了許多獨特而且絕佳的性質，也開始廣泛地運用在牙科，而鈦金屬合金當初被使用在牙科時，即是因為它除了具備貴金屬的優越生物相容性和抗腐蝕性，以及與貴金屬相較下較低的價格外，低密度(質輕)、高強度和優越的抗疲勞性，使得鈦金屬被應用在牙科之初，就被視為極具發展潛力的金屬。

鈦金屬是一種同素異構物 allotropic material，因為溫度的不同而有不同的結晶構造，一般而言，882 為主要的相轉變溫度，在 882 以下，是屬於六方最密堆積 hexagonal close-packed : HCP 的  $\alpha$ -type, 882 以上則轉變成體心立方堆積 body-centred cubic : BCC 的  $\beta$ -type，而一直維持到熔點 1672 。一般而言可以利用各種加工方式，來達到所需要條件的結晶型態金屬， $\alpha$ -type 比  $\beta$ -type 鈦金屬有較佳的機械強度，但較不易塑形，相對較為硬而脆。

目前牙科所使用的鈦/金屬，主要是根據美國測試及材料學會按照其氧、氮、氫、鐵及碳等微量成分規範的四個等級（表四），也可以了解到只要含有少許添加物，就能改變其機械性質<sup>[32]</sup>。

表四 四種等級鈦金屬微量成分及其機械性質

Type	Impurity limits (WT%)(Max)					Tensile strength (Mpa) (Min)	Yield strength (0.2%)(Min)	Elongation (%) (Min)
	N	Fe	O	C	H			
ASTM grade	0.03	0.20	0.18	0.10	0.015	240	170	24
ASTM grade	0.03	0.30	0.25	0.10	0.015	340	280	20
ASTM grade	0.05	0.30	0.35	0.10	0.015	450	380	18
ASTM grade	0.05	0.50	0.40	0.10	0.015	550	480	15

鈦金屬表面氧化物有各種不同的形式，鈦有多種金屬價類型，如  $TiO$ 、 $TiO_2$  與  $Ti_2O_3$  等，普遍存在的氧化物為  $TiO_2$ ，當新的金屬暴露於大氣中，於十億分之一秒就開始有氧化層出現，在千分之一秒就有 1nm 的氧化層厚度<sup>[33]</sup>，然而當到了一秒就約 2-5nm 的厚度<sup>[34]</sup>，之後則因為這一層緻密的氧化層而阻擋了繼續活躍快速的氧化，也因為這一鈍性氧化層而有良好的生物相容性和抗腐蝕力，但是在燒結過程中，由於較劇烈的氧化生成，因此這一氧化層就是黏結強度的重要關鍵。

## 鈦金屬/合金在牙科的運用

目前鈦金屬/合金在牙科的臨床運用可分為：<sup>【35-39】</sup>

- (1)人工植體
- (2)固定假牙的牙冠、牙橋、嵌體、根冠柱
- (3)局部活動假牙和全口活動假牙的金屬架
- (4)矯正線
- (5)金屬燒覆陶瓷冠的金屬基材<sup>【40,41】</sup>

運用為人工植體材料是當今口腔醫學較普遍的一種。

鈦金屬/合金之所以成為種植體材料的最佳選擇，主要是因為它的良好生物相容性，其他的性質考量還有：

- 1 低彈性係數。和不銹鋼或鈷鉻合金等材質相比，鈦金屬較接近骨頭的彈性和柔軟度。在成品加工時，這雖然是一個缺點，然而當取代原有的牙齒與骨頭整合為一體後，在承受咬合壓力時，希望能較為一致的機械性質，以避免兩者結合的脫離，或是因為咬合力量承受及應力分布不均，而造成種植體斷裂，導致植牙失敗。
- 2 高強度密度 強度/重量比率。也因此可以製作成很強壯的

中空管狀植體，不僅無須去除太多骨頭，更可增加骨頭組織和植體間的接觸面積。

- 3 鈦金屬/鈦合金表面可以做噴漿覆蓋(plasma-sprayed coating)處理或以熱燒結(sintered)成顆粒狀，製作成多孔性表面，只要控制孔徑直徑約大於  $150\ \mu\text{m}$ ，將有利於骨細胞和組織的附著生長。<sup>【42】</sup>

## 二、 氫氧磷灰石的基本性質

氫氧磷灰石的晶體結構其物理化學性質可以歸納如表五。<sup>【43】</sup>

氫氧磷灰石的晶體結構，是屬於典型的磷灰石六方晶系 hexagonal system，主要的架構是由  $\text{PO}_4^{3-}$  組成，在六方晶系 c 軸導槽 channel 有  $\text{Ca}^{2+}$  與  $\text{OH}^-$ ，而其中磷灰石的晶格 crystal lattice 可能被其他的元素所取代，如表六<sup>【6】</sup>。

表五 氫氧磷灰石的物理化學性質

表六 磷酸三鈣的組成

### 三、氫氧磷灰石在口腔植體的運用

就植體表面而言，可分成下列幾種主要類型，如純鈦植體 Pure titanium implant、鈦電漿噴覆植體 Titanium plasma spray implant 或稱 T.P.S. implant、氫氧磷灰石覆蓋植體

Hydroxyapatite coating implant、圓珠狀燒結覆蓋植體

Ball-beads sintered implant 或稱 Porous implant 等四種主要的類型，其他還有氧化鋁噴砂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> blasting、酸蝕 acid etching、雷射表面處理 Laser cladding or ditching 等各種表面處理。其中一種很重要的人工植體類型就是氫氧磷灰石覆蓋植體

Hydroxyapatite coating implant，經證實氫氧磷灰石(HA, Hydroxyapatite)具有很好的生物相容性，是良好的生物活性材料(Bio-actived material)，與骨骼具有良好的鈣鍵相連結(Calcium bridge bonding)，對於骨骼生長和骨骼的結合有很大的促進作用，能夠與骨頭形成很大的結合<sup>[44]</sup>，尤其對於硬組織骨骼的修補和癒合有很大的幫助。燒結成的氫氧磷灰石有好的生物相容性，但卻是低的抗拉強度，它的斷裂韌性 K<sub>1c</sub> 接近 1.0kg/cm 與矽玻璃很類似，因此像腰骨關節、牙齒的牙根、腿骨的地方，在重的負荷重下是無法用燒

結成的氫氧磷灰石來當作生物性的材料。在另一方面金屬有很好的韌性，譬如說鈦的斷裂韌性約是 40kg/cm，這數值是燒結成的氫氧磷灰石的 40 倍。利用氫氧磷灰石塗層鈦金屬就可結合其優點。

氫氧磷灰石覆蓋植體運用在牙科或骨科上，即是很有前景的植體材料，因為它同時有很好的機械性質，對於骨頭的生成癒合也相當受肯定。尤其在拔牙後立即植牙與伴隨需要引導骨形成術(GBR, guide bone regeneration)的考量，也相當受操作醫師的採用。

氫氧磷灰石臨床上的分類主要有兩類，一是顆粒狀的粉末外型 HA，多用在骨質體(bone graft)和齒槽骨增生(ridge augmentation)，另一種為結晶狀覆蓋在植體表面的 HA。顆粒狀的 HA 又可分為緻密型、大孔型和微孔型，另外又可因為在植骨區吸收快慢的不同，而分為可吸收氫氧磷灰石(resorbable HA)和不可吸收氫氧磷灰石(non-resorbable HA)，比如緻密型的表面均勻，沒有小孔或微孔存在，破骨細胞僅能在表面作用，這種吸收慢的 HA 可稱作不可吸收 HA，而微孔型的 HA，孔洞較多，於植骨區吸收較快，稱為可吸收 HA。用在氫氧磷灰石覆蓋植體的 HA，需以更高純度(pure medical-grade)、更緻密的結晶度(crystallinity)來覆蓋在植體表面，才能穩定地維持種植體、HA 和骨頭間的結合強度。<sup>【10】</sup>

## 氫氧磷灰石塗層的製作

氫氧磷灰石在金屬表面上塗層，主要的有乳漿噴射法、蒸氣噴射法、離子鍵鍍法、電泳覆膜法、化學蒸氣沉積法、電化學沉積法、溶凝膠法及熱分解法等，在這些技術當中，目前在臨床用得最廣泛的仍是乳漿噴射法。 表七 <sup>【45】</sup>



合的速率會使氫氧磷灰石與金屬之間的結合性較佳。這方法製作過程相當快速，但由於氫氧磷灰石經高溫熔融，可能會產生不是氫氧磷灰石的其他磷酸鈣雜相，而這些雜項的存在，使得氫氧磷灰石塗層較容易因時間和環境而逐漸改變<sup>【73,74】</sup>。

這塗層含有玻璃、 $\beta$ -磷酸三鈣、磷酸四鈣，及氧化鈣，有較佳的結合強度。然而這塗層的生物相容性卻比較低，原因是起自於氧化鈣的毒性，因此這氧化鈣必須用蒸餾水清洗掉，以及玻璃相、 $\beta$ -磷酸三鈣必需藉由熱力處理再結晶成氫氧磷灰石。此外，在製作塗層的冷卻過程中，由於氫氧磷灰石和金屬間的熱膨脹係數不同，使得介面會有很大的應力殘存，會影響其結合強度。其他的缺點還包括塗層的密度不很均勻、結構的改變以及無法運用在較複雜基材的塗覆，而且其結合強度有較大的範圍。

最近也發展出其他的技術，如物理蒸氣沉積 physical vapor deposition、電化學沉積法 electrochemical deposition<sup>【20-26,46,47】</sup>等，而比較受重視的還有用溶凝膠法 Sol-Gel Coating<sup>【27-29,48,72】</sup>來製作塗層薄膜，利用熱處理的作用將凝膠薄膜轉換成緻密的氧化膜，作為加強金屬與氫氧磷灰石塗層的界面黏著強度。

電化學沉積基本原理是在溶液中的帶電粒子受到電場作用而吸附於連接電極的基板上，主要分為電泳沉積 eletrophoretic

deposition<sup>【46,47】</sup>及電結晶沉積 electrocrystallization

deposition<sup>【20-26】</sup>兩種。

#### 四、溶凝膠法塗層

溶凝膠薄膜製程，是藉由氧化物在金屬基材上額到一薄的陶瓷材塗層，而這種方法提供了許多優點，形成了一種新型態新結晶的陶瓷層，含有緻密的微細結構和特殊化學性質<sup>【48-51】</sup>。

Scriven 將批式浸漬覆膜法之過程分為進入 immersion、拉起 start-up、沉積 deposition、排除液體 drainage 及蒸發 evaporation 等五個階段，如圖一所示。當使用之溶劑為揮發性的物質時如醇類，溶劑之蒸發將會伴隨著拉起、沉積及排除液體等步驟同時發生。而如圖一(f)所示的連續式浸漬覆膜，是一種較為簡單的浸漬方式，除了浸入的步驟為獨立操作外，其餘的步驟皆為連續操作。

圖一(b)及(c)表示在拉起及沉積步驟中，基材上會有界面層之產生。而此界面層分為兩部分，內層隨著基材而上升，外層則下流回凝膠液槽中。薄膜的厚度由兩層的分界位置而定。此分界位置在沉積時

受到六個作用力的影響，此六個作用力分別為黏滯力、重力、表面張力、界面層之慣性力、表面張力梯度和分離 結合 壓力 the disjoining or conjoining pressure <sup>[52]</sup>。

當液體的黏度( )及基材上升的速度(U)較高足以降低附著面的曲率時，薄膜的厚度則受到黏滯力(  $\eta U/h$ )及重力( $\rho gh$ )二力影響，可以下面公式求得：

$$h=C( \eta U/\rho g)$$

其中 C 為常數。若凝膠液為牛頓流體時，C 等於 0.8 <sup>[53]</sup>。當液體的黏度( )及基材上升的速度(U)不大時<通常溶凝膠流程皆屬於此種狀況>，薄膜的厚度因黏滯力與液氣象表面張力( $\sigma$ )的比例而定。Landau 及 Levich 曾推導出下列的關係式來求得薄膜厚度：

$$h=0.94( \sigma U/\rho g) ( \eta U/\rho g)$$

在方程式(1)及(2)中，液體的黏度皆假設固定 及其液體為牛頓流體，並忽略蒸發所造成的影響。對於長形的聚合物 extended polymer 及凝聚物 aggregates 而言，黏度及 Guinier radius (R)

受到濃度的強烈影響。當蒸發時，濃度增加導致黏度增加而非牛頓流體，將造成方程式(1)及(2)的預測偏差。

#### 圖一 浸漬覆膜法步驟

用溶凝膠法來製備薄膜較傳統方法有以下優點<sup>[54]</sup>：

- 1 其為低溫流程。
- 2 其所需使用的儀器設備較少，成本較低。
- 3 容易控制改變溶膠液之組成比例製備出所需性質的多成分薄膜。
- 4 較容易精確地控制薄膜之微結構，如孔徑率、孔徑比、表面積等。
- 5 可以製備出較薄且較均勻的薄膜。
- 6 容易於大表面積基材上覆膜。

## 矽土凝膠的性質特點

嘗試以矽土覆膜，主要是因為矽土覆膜有以下特點：

- 1 可以改善化學機械鍵結：貴金屬或鈦金屬假如要以樹脂黏合劑黏結，表面需要特別處理，噴砂後鍍錫或者以矽土覆膜來改善表面性質。

- 2 減少金屬離子釋放：矽土覆膜屬於陶瓷材，比較不會有金屬間的電化學作用。
- 3 顏色透明：屬於玻璃陶瓷成分，不會影響原來基材顏色。

矽土覆膜的製備可以利用熱燒結的方式加以製作，製作方便性較佳，與基材的結合也有相當的鍵結，及一些研究所指出的 silicoating 的方式，也是目前我們想要極力突破的材料。<sup>【32,55,56】</sup>

## 矽土凝膠的運用

鈦金屬在鑄造時，如果使用傳統包埋材，很容易因金屬高溫熔融而反應，在鑄造的過程中，會使氧很容易擴散進入，而導致一  $\alpha$ -type 的表層，而使得這一表層其硬度增加<sup>【57】</sup>，矽土凝膠塗層鈦金屬的燒結其運用與高溫鑄造情況不同，是希望得到一適合的氧化層來幫助黏結。二氧化矽在燒結的過程中，會被其下的金屬氧化物所飽和，達到熱力學的平衡狀態，而這一金屬氧化層並不會完全被分解，可以提供穩定的黏結。有學者利用 Ti-O-Si 系統在溫度 750 的三元相圖以及

熱力學理論推算出最有可能的擴散途徑如下：



經實驗結果證實也符合上面的推論，含氧矽化物層  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{O})$  與陶瓷材的黏結很有關係<sup>[58]</sup>。

## 陶瓷材與鈦金屬的黏結

影響陶瓷材與鈦金屬黏結的因素包括：(1)隨著溫度上升而生成的表面氧化層。(2)最剛開始形成的氧化物對基材鈦金屬的黏結。(3)氧化層在陶瓷材燒結後與陶瓷材的黏結。(4)由於陶瓷材、氧化層和鈦金屬其界面熱膨脹係數的不協調使得在冷卻中所產生的應力。

根據鈦-氧相圖<sup>[59]</sup>，可以了解到包括所有鈦的含氧固溶體  $\text{Ti[O]}$  solid solution 和許多鈦氧化形成的晶相，如  $\text{TiO}_{1+x}$ ，x 可在 0 到 1 之間。鈦金屬在高溫氧化下，很容易因為氧的擴散進入內部結晶格子，新形成各種型態的氧化物，而最主要的型態為  $\text{TiO}_2$ ，其他氧化形式比例不高<sup>[60]</sup>，而這些氧化物對陶瓷材與鈦金屬的黏結相當重要

<sup>[61,62]</sup>。

## 圖二 鈦-氧平衡相圖

以二氧化鈦為主的氧化層如果太厚，會影響將來與陶瓷材的黏結性，根據文獻報告，燒結溫度在 800 或以下，會造成較適當的氧化層厚度，可幫助陶瓷材與鈦金屬的黏結，但是當溫度超過 800 時，

會形成過厚的氧化層，容易造成陶瓷材與鈦金屬黏結失敗<sup>【63】</sup>。

一般認為氧化層的黏著性與金屬-陶瓷材的黏結很有關，而氧化層之所以會和金屬基材發生黏結，是由於氧化層和金屬界面發生原子間的鍵結，是具有所謂的化學相容性，有足夠的黏結強度來承受殘餘的熱應力和外來機械力。

一般鈦金屬在低於 800 的溫度下進行氧化反應，會形成一緻密且有黏結性的氧化層，當 800 時，氧化層的厚度約 32nm，在 1000

時厚度則增加到 1  $\mu\text{m}$ ，當高溫或氧化時間較長時所造成的氧化層剝落，可能因為應力的釋放所造成<sup>【58,64,65】</sup>。所以適當的氧化層乃是黏結的關鍵所在。

## 第三章 材料與方法

### 【1】材料製備

本實驗所使用的金屬材料是 SPEVET 公司出品的純鈦金屬棒 直徑為 12mm ，為 JIS Grade2 ， ASTM Grad 2 ， AMS 4902 等級的鈦金屬，鈦金屬為含量超過 99.7% 的鈦金屬合金 Ti:99.7, Fe:0.10, C:0.03, N:0.15, O:0.15, H:0.005 ，抗拉強度 tensile strength 大於 35 kg/m m<sup>2</sup> ，降伏強度 0.2 % 支距 yield strength 0.2 % offset 大於 25 kg/m m<sup>2</sup> ，伸長百分比 elongation 大於 27 % ，見附錄一。

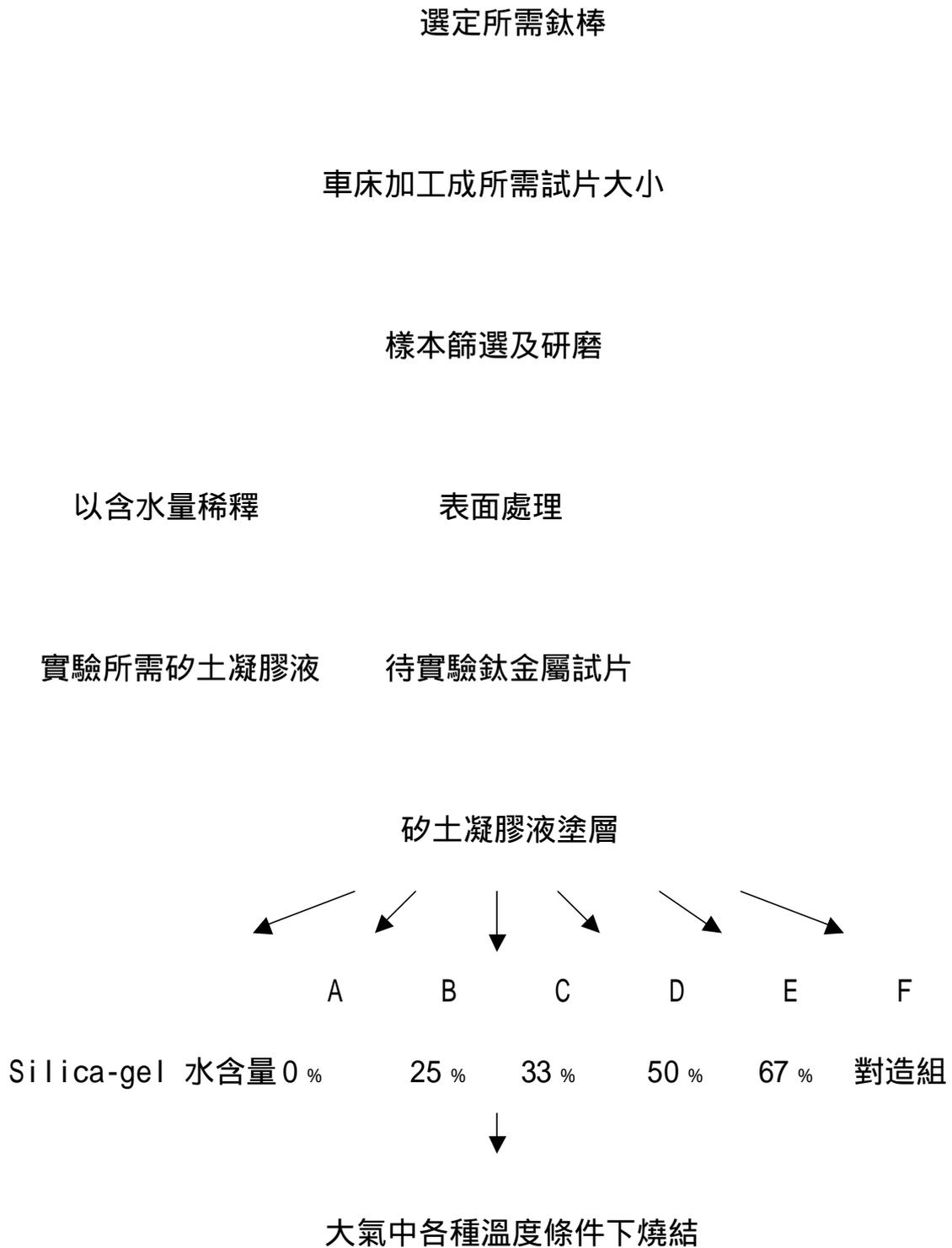
利用車床的技術以 2mm 為厚度，鋸成直徑 12mm ，厚 2mm 的試片，全部的試片以 200 號、400 號和 600 號砂紙逐步研磨到 600 號，使表面呈現一光滑平面，為了模擬一般鈦金屬植體大多是車床加工，所以試片採用的是未鑄造的鈦棒，再加以加工所成。

矽土凝膠主要為將矽土和水配成膠態的矽土懸浮液 Colloidal Silica Suspension ，為一般常用的磷酸鹽系包埋液 STARVEST 美國 EMDIN INTERNATIONAL CORPORATION 公司製 ，以蒸餾水做適當的稀釋，稀釋成不含水的 A 液、含水量 25 % 的 B 液、含水量 33 % 的 C 液、含水量 50 % 的 D 液、含水量 67 % 的 E 液以及只是蒸餾水的 F 液

當作是對照組。各組調配而成的試液加以充分的混合，即為實驗所需的試液。

## 【2】方法與步驟

### 實驗流程圖



超音波震盪

金相顯微鏡觀察紀錄

探針刮痕測試

微結構分析 S.E.M XRD

## 金屬試片的製作：

將直徑 12mm，厚 2mm 的試片做初步的篩選檢，以 200 號、400 號和 600 號的碳化矽砂紙逐步研磨到 600 號，在表面做鏡面的研磨，之後在蒸餾水中超音波震盪 20 分鐘做表面的清潔，並先後以丙酮和乙醇為溶劑，在超音波震盪 20 分鐘下做油酯和雜質的去除，避免不必要的物質殘餘留在鈦金屬表面，得到乾淨表面的試片為實驗所用。

## 矽土凝膠的塗層與燒結：

將準備好的鈦金屬試片分成六組，分別浸漬在不同濃度比例 重量百分比 Wt % 的矽土懸浮液凝膠中 5 分鐘，與水稀釋的用水含量為 0；25 %；33 %；50 %；67 %；五種溶液和水為對造組總共六組，用清潔的鑷子分別將鈦金屬試片從這五種不同濃度的溶凝膠液中，以每分鐘 2mm 的速度拉伸離開凝膠液，大部分溶凝膠液流離開金屬試片，一部份附著在鈦金屬試片上，因為溶劑的蒸發與水解、聚縮合反應，在鈦金屬表面形成凝膠薄膜。在室溫下乾燥熟化 30 分鐘後放入電熱爐 美國 NEY 公司 VULCAN A-130 內加以燒結，加熱的過程如下：

室溫 100 ，30 分 200 ，30 分 300 ，30 分 400 ，30

分 500 , 30 分 600 , 30 分 700 , 30 分 800 , 30 分

在 100 、 200 、 300 、 400 、 500 、 600 、 700 、 800

分別加入取出所需要的試片，自然冷卻到室溫。

## 表面結構分析

利用金相顯微鏡 metal optical microscope, OLYMPUS BH2-UMA, Japan 觀察及紀錄，仔細檢驗每個試片燒結結果，初步地以臨床用新探針做刮痕測試，檢視矽土凝膠塗層與鈦金屬黏結的情形，以及利用掃描式電子顯微鏡 scanning electron microscope , SEM; Joel5400, Japan 之二次電子影像 secondary electron image, SEI 來觀察以溶凝膠浸漬覆膜法的矽土凝膠塗層和鈦金屬之顯微構造和結合情形，並進一步以 X 光繞射儀 XRD 分析表面成分。

## 第四章 結果

在金相顯微鏡觀察下，未燒結前的矽土凝膠，經熟化後其結晶相當特別，由於表面張力的原因，呈現由中心往外延伸的結晶外型，結晶相有一定的外散情況，顏色較屬於透明的外觀，然而各組間因為濃度效應，還是有差異存在。

燒結至 100 時，各組間大多沒有明顯差別，但是比沒有燒結前的鈦金屬鏡面則表現較有些霧面的情況，呈現白色透明樣，而 A 組則由於濃度的原因，已經有較明顯的結晶顆粒形成 照片 5 ，B 照片 6 、C 照片 7 、D 照片 8 組則有些細緻的結晶狀排列，E 組則因為濃度較稀，較沒有明顯的結晶產生 照片 9 ，對照組則沒有什麼變化 照片 10 。

燒結至 200 時，皆有白色產生，A、B 組表面結晶較為不均勻，有些地方可見較大顆粒，濃度明顯偏高，而結晶顆粒也較大而明顯 照片 11、12 ，C、D 和 E 則較為白色渾濁的半透明顏色，結晶較為均勻，可以明顯的發現較為細緻的顆粒附著，顆粒小而較為均勻 照片 13、14、15 ，尤其是 E 組，由於濃度較為稀薄，結晶顆粒相形之下更加均勻而細緻 照片 15 ，對照組則出現較非鏡面的表面 照片 16 。

燒結至 300 時，A 組有明顯的結晶外型變化產生，其顆粒相當

粗大，結晶顆粒很明顯，相當特別 照片 17 ，B、C、D 組有相當細緻的結晶出現，B 組的顆粒還略大，排列也略為不均勻，顆粒大小也不是很均勻，但與 A 組有明顯的差別 照片 18 ，C、D 組有相當不錯也相當細緻的結晶附著在鈦金屬表面，顆粒相當一致，而有規則的排列方向 照片 19、20 ，E 組的結晶顆粒相當細小，不是很均勻的附著在上面 照片 21 ，對照組則沒有太大的差別 照片 22 。

燒結至 400 時，基材鈦金屬呈現黃褐色，有一定程度的氧化現象產生，A 組的結晶顆粒相當大而明顯，而且呈現不規則狀 照片 23 ，B、C、D、E 組的結晶較為細緻而分布較平均 照片 24、25、26、27 ，對照組則沒有太大的差別 照片 28 。

燒結至 500 時，A 組則因為濃度過高，中央的鈦金屬表面氧化層與較外圍的表面有所差別，矽土結晶也有所差異，中央濃度過高，結晶反而灰化脫落，而外圍的結晶還是相當細緻，也較為均勻 照片 29 ；B 組和 A 組的情況大致類似，但是外圍的矽土結晶則還會發現一些較大的結晶顆粒 照片 30 ；C 組也有點類似，但是結晶顆粒相對而言較小較細緻，中央與外圍的差異較不明顯，外圍的地方也可以發現較大結晶，而不像其他濃度大的試片，外圍較不會發現有大顆粒結晶 照片 31 ；D、E 組的結晶顆粒相當均勻，雖然都有較大顆粒結晶夾雜其中，但不會太特別，尤其是 E 組，反而是相夾雜期間 照片

32、33 ；而 F 組在表面則呈現紫色的氧化現象 照片 34 。燒結到 500 時，鈦金屬基材則因為表面氧化呈現紫色，而有砂土凝交覆膜的鈦金屬試片，其表面顏色則沒有對照組來得鮮豔，有一段差距 照片 29-34 。

燒結至 600 時，有紫色的氧化膜產生，結晶顆粒不大明顯，顏色則有點複雜 照片 35-40 。

燒結至 700 時，則大部分呈現白色，還有一部份呈現紫色，但較不明顯，A、B、C 組均有相當程度均勻顆粒出現 照片 41、42、43 ，尤其是 B 組，排列甚是整齊，顆粒大小相當一致 照片 42 ，而 D、E 組顆粒也很均勻且更為細緻，與 A、B、C 組有所差別 照片 44、45 ，對照組鈦基材氧化膜顏色則褪掉為灰白色 照片 46 。

燒結至 800 時，則大部分呈現白色，A 組則明顯有粗大的結晶顆粒 照片 47 ，B、C 組則一樣呈現細緻的均勻顆粒 照片 48、49 ，D 組的顆粒則較不均勻 照片 50 ，E 組顆粒也不是很均勻，有一些大顆粒的聚集在一起，但情況還好 照片 51 ，對照組表面有一些較厚的氧化膜產生，顏色較為灰白 照片 52 。

初步檢視結果，大部分試片有一定的黏附，在金相顯微鏡觀察下有相當的結晶產生，只是結晶顆粒大小及分布情形均不相同。

經由超音波震盪 20 分鐘，觀察試片表面均有一定的黏附，脫落

部分微乎其微，具有一定的結合效果。

利用臨床用新探針作為初步檢視的工具，在 100 與 200 的燒結溫度條件下，矽土凝膠的塗層可以被刮除形成一刻痕，對照組的鈦金屬表面也可以被刮除形成一刻痕，露出較新金屬表面而再氧化形成一較薄的氧化膜，形成的塗層與氧化膜較脆弱，顯示在低溫燒結下並沒有形成一穩定的氧化層。

在 300 與 400 的燒結條件下，矽土凝膠塗層逐漸轉為較緻密的結構，利用探針刻劃已較不容易形成刻痕，然而和對照組的鈦金屬表面一樣，可以被探針刻化成一刻痕，露出較新金屬表面，顯示這氧化層還不是很緻密，在這種情況下，這層氧化層還不能提供作為結合的主要結構。

在 500 燒結下，矽土凝膠塗層在鈦金屬表面已形成緻密的一層氧化結構，與對照組相比較，已顯現較緻密而略有光澤的表面，而不是對照組的霧面狀，顏色也較為透明樣，利用探針不容易刻劃，但用力也會形成刻痕，露出較新金屬表面，但刻痕效果與對照組也不盡相同。

在 600 燒結下，矽土凝膠塗層在鈦金屬表面形成緻密的一層，有緻密塗層的光澤，相較於對照組，仍為霧面的表面，利用探針很難刻劃其表面，不容易露出較新金屬表面，其氧化層已轉為較緻密的結

構，其結合狀況也相對理想很多。

在 700 °C 燒結下，矽土凝膠塗層在鈦金屬表面形成緻密的一層，探針幾乎沒有辦法刻劃其表層，對照組也不容易刻劃，只會摩擦其表面，不能露出較新金屬表面，氧化膜相對較為堅固不容易破壞，矽土凝膠塗層也顯示相當堅固。

在 800 °C 燒結下，矽土凝膠塗層在鈦金屬表面形成緻密的一層，探針也幾乎沒有辦法刻劃其表層，對照組也不容易刻劃，只會摩擦其表面，在霧面的表層不能露出較新金屬表面，氧化膜有一定的厚度，緻密的氧化層形成一穩定的結構。

溶度的差異性並不是那麼明顯，含水量 33 % 和 50 % 矽土凝膠的塗層變化最穩定而且也一直保持均勻狀態，溶度太高則因為界面張力太高而不容易在表面塗層均勻，尤其在低溫燒結條件下，結晶顆粒差異性太高，是利用 sol-gel coating 溶凝膠法的塗佈方式較不容易控制。溶度太低的情況，塗層作用較不明顯，但也獲得相當程度的塗層效果，可能可以增加塗層次數來改善。

同樣燒結條件下，如在 100 °C 燒結，濃度太高塗層不均勻，濃度低的塗層不明顯，在低溫度條件氧化層產生不明顯，結晶情形仍以含水量 33 % 和 50 % 矽土凝膠的塗層較佳。

在 200 °C 燒結下，濃度效應各組差異性，以含水量 33 % 的結晶情

況較佳。

在 300 燒結下，濃度太高塗層不均勻結晶顆粒大，濃度低的顆粒太小，仍以含水量 33 % 和 50 % 矽土凝膠的塗層較佳，結晶顆粒均勻一致，大小也較適當。

在 400 燒結下，濃度太高結晶顆粒大而凌亂，濃度低一點效果好很多，結晶顆粒均勻，含水量 33 %、50 % 和 67 % 矽土凝膠的塗層都有不錯的效果。

在 500 燒結下，含水量 25 %、33 % 矽土凝膠的塗層有相似的結晶情形，含水量 50 % 矽土凝膠的塗層有最好的細緻結晶，含水量 67 % 的也有一定的效果。

在 600 燒結下，在高溫條件，有一定程度的氧化情形，其中以含水量 50 % 矽土凝膠的塗層得一均質的結晶現象，但與含水量 67 % 的情況有差距，含水量 33 % 得較看不出特別。

在 700 燒結下，由於氧化作用，濃度效應不明顯，大致都可得一氧化作用下不錯的結晶。

在 800 燒結下，同樣由於氧化作用，濃度效應不明顯，仍以含水量 50 % 矽土凝膠的塗層最特別，有較強烈的結晶結構。

利用掃描式電子顯微鏡觀察，以含水 50 % 的矽土凝膠塗層鈦金屬，在 100、200、300、400、500、600、700 和 800 的溫度條件下

燒結為例，在低溫的情況下，在鈦金屬表面有明顯的結晶顆粒，但並未明顯的產生一致密的氧化層，並不是一穩定的結構，以含水量 50 % 矽土凝膠的塗層經燒結的作用為例，在 100 燒結下，結晶呈現較大而且稀疏的結晶，有交互重疊的情形，但沒有明顯氧化交互作用 照片 53。200 燒結下，結晶顆粒較細緻，結晶面有一些小的未成形坑洞，由於沒有明顯氧化交互作用，只呈現表面結晶情形 照片 54。300 燒結下，表面結晶已經有明顯變化，為交錯緻密的結晶，有類似長條結晶 照片 55。

當燒結溫度超過 400 時，表面則有一較均勻緻密的結構出現，當溫度越高，表面結構似乎越來越緻密，400 燒結下，表面交錯緻密結晶更加明顯，但有未成形空洞出現 照片 56。500 燒結下，結晶情形明顯改變，有較劇烈的氧化作用出現，表面結晶轉變為細緻交錯結晶，逐漸溶入為一特別的氧化層，但有些較明顯 照片 57。600 燒結下，結晶又呈現另一種形式，氧化作用之下，在表面為一緻密的結構，表面有龜裂的細紋 照片 58。700 燒結下，相當程度的氧化作用之下，表面為一緻密均勻的結構，表面有龜裂的細紋，但比 600 燒結的更細緻 照片 59。

當溫度為 800 時，表層為一相當均質的氧化層，表面轉為較粗糙的氧化層，結晶表面已不明顯 照片 60。

經 X 光繞射儀 XRD 來分析，以含水量 50 % 矽土凝膠的塗層經 500 燒結的作用為例，鈦金屬表層主要為鈦、二氧化鈦、未定形二氧化矽等 圖五 ，表示塗層經燒結後，在氧化作用的影響下，矽土凝膠的塗層會與鈦金屬基材作用，產生另一些形式的新產物，但是真正的物質還不仍真確的確定。在 800 以下時，還未形成太厚的的氧化層，主要成分還是以鈦為主，但表面的鈦也有相轉變的可能，未定形二氧化矽也以某種程度影響到氧化層。

## 第五章 討論

本實驗從初步的燒結，以金相顯微鏡從表面觀察，以含水量 33 % 和 50 % 矽土溶凝膠液的變化最穩定而且也一直保持均勻狀態，有相當程度的稀釋，界面張力現象則較不明顯，內聚力較小，全為矽土凝膠則濃度較高，燒結後一開始結晶顆粒相當大，但經由較高溫燒結則有些會灰化，且會縮聚在中央，經稀釋後則有改善，會較平均分布，且結晶顆粒也較平均。

溫度較低時，鈦金屬基材表面也是會有結晶顆粒產生，但是差異性很大，濃度太濃時會因表面張力現象較易集中在中央，造成結晶顆粒的不均勻，而且會有大顆粒結晶出現，一般說來，B、C、D 組濃度較低，界面張力較小，溶凝膠液較容易均勻塗佈在基材表面，當在較高溫的條件下，表面會再增加氧化的情況，表層氧化熔融的情形會改善一些，會影響顆粒結晶的情況。

在低溫的條件下，溶凝膠液與鈦基材的氧化反應現象並不明顯，主要是水分的蒸發與本身熟化的現象，而當溫度逐漸提高時，反應則加劇，400-600 的加熱條件下，由於會有顏色變化產生，氧化層厚度的增加更容易被觀察到，在此同時，溶凝膠液的聚縮合反應使得塗層逐漸緻密化，而達到一定的結合效果。

在燒結溫度 700 的條件下，利用探針刻劃沒有辦法有刻痕，矽土凝膠塗層所反應的氧化層相當緻密，其硬度也相當足夠，顯現均勻的氧化層光澤，而 800 的燒結條件下，雖然也產生相當緻密的氧化層，但是氧化層的厚度則厚很多。

燒結溫度 600 與 700 的條件下，以含水 50 % 的矽土凝膠塗層鈦金屬為例，經掃描式電子顯微鏡觀察，發現氧化作用的氧化層產生相當緻密的結構，雖然有些許小裂紋，但表面相當均勻，尤其是 700 的，表面氧化層為一均質穩定的結構，有利於作為不同材質的媒介。

經 X 光繞射儀 XRD 來分析，以含水量 50 % 矽土凝膠的塗層經 500 燒結的作用為例，鈦金屬表層主要為鈦、二氧化鈦、未定形二氧化矽等，而這未定形二氧化矽還需進一步研究其對氧化層的影響，其存在肯定對改變氧化層有所貢獻。

鈦金屬與鈦合金具有同素異形性 (allotropic) 在常溫下其結晶為  $\alpha$ -type，屬於六方最密堆積 (close-packed hexagonal lattice)，但在常溫升高至華氏 1620 (882)  $\alpha$ -type 時會出現始於體心立方 (body-centered cubic lattice) 的結構，而金屬的同素異形性提供了熱處理的基礎，而一般體心立方格子與六方最密格子的物理性質比較下，後者的脆性比較大，物理性質也不同，因此鈦金屬或鈦合金其燒結溫度不可超過此變態溫度 (882)，另外，也有研究報告指

出，當溫度超過 800 會形成過厚的氧化層<sup>[63]</sup>，尤其當達 1000 時，氧化層厚度達到 1  $\mu\text{m}$ ，反而會因為鈦金屬與氧化層間體積變化造成的應力，使氧化層容易從鈦金屬表面剝落<sup>[64,66]</sup>。我們因此將實驗燒結溫度定在 800 以下。

一般相信，鈦金屬的氧化反應是藉著氧不斷地向內擴散，在金屬與金屬氧化物的交界面形成新的氧化物，當還有外加物質存在時，會一起反應形成新的氧化物，但是隨著金屬的不同，其鍵結強度也不同，也因為不同金屬會產生不同厚度的氧化層，而此氧化層對於兩種不同物質結合的強度相當重要<sup>[67]</sup>。

有研究指出，矽土凝膠製備的薄膜可運用來作為抗化學藥品的保護膜，利用溶凝膠法所製備的  $\text{SiO}_2$  薄膜以及  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  薄膜，可被用來保護金屬基材抗拒氧化反應和酸的腐蝕，所以研究矽土凝膠製備的塗層，以及與特殊材料鈦金屬的應用，值得我們進一步探討。

矽土凝膠製備的塗層與鈦金屬基材有一定的黏附效果，利用探針刻劃金屬表面，在低溫條件下，由於氧化層的不夠堅固，會如同對照組一樣，刻劃後造成表層的脫落，然而當溫度條件的提高，其氧化現象也逐漸增加深度與厚度，由於氧化現象氧向內擴散，新形成的氧化層更加緻密，甚至很難加以刻劃，顯示矽土凝膠製備的塗層產生一定的氧化層，其緻密程度和硬度明顯地增加。

當我們在燒結時，由於溫度的改變，會影響氧化物的厚度及氧化生成，在 400 時，氧化膜呈現黃褐色，在 500 時深紫色的氧化膜產生相當明顯，但是當溫度逐漸升高時，燒結至 600 時，則大部分深紫色褪去，呈現青藍色，在 700 時，大部分顏色褪為白色，此乃是不同燒結溫度所形成之氧化膜厚度不同，導致光線的折射不同，因此所顯現的顏色即不同<sup>[68]</sup>。

顏色變化可由光線的干涉產生，通常當薄膜含有高折射率之氧化物會有此現象，當薄膜之厚度增加時其干涉現象越明顯，因此薄膜所顯現的顏色也隨著薄膜厚度而改變。Sakka 等人研究 TiO<sub>2</sub> 薄膜之吸收光譜如（圖三）所示<sup>[68]</sup>。

### 圖三 二氧化鈦薄膜的吸收光譜

這實驗是在大氣條件下燒結，如果改變燒結條件，如抽真空或是供以鈍氣（氬氣）等，氧化層的生成其狀況可能有所改變，也許更有利於矽土凝膠塗層鈦金屬所產生的氧化層，使得界面的結合強度更佳。

初步使用探針做刻劃檢試，其結合的氧化層相當緻密也有相當程度的黏著，接下來嘗試當我們用矽土凝膠塗層鈦金屬表面時，散佈高純度的氫氧磷灰石一起燒結，以相對低溫的條件下來提高氫氧磷灰石的結晶度( crystallinity ),以進一步研究改良氫氧磷灰石覆蓋植體

製備薄膜後的熱處理作用是將薄膜轉變成緻密氧化層，這過程所產生的變化包括有機生物的縮合反應、有機化合物或官能基之裂解以及殘餘-OH 基、-OR 基之移除。

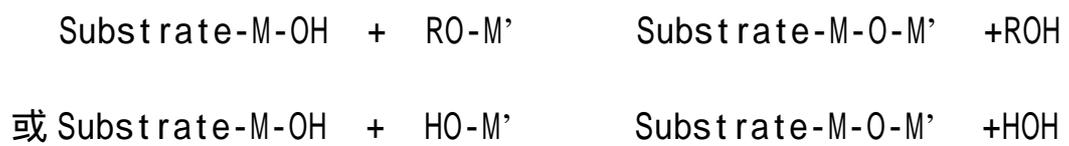
大多數以溶凝膠法覆膜之氧化層和玻璃有很好的附著性，因為基材上有大量的表面-OH 官能基 Hydroxyl ，能夠與溶膠液中產生反應。

而在熱處理過程中如何將溶凝膠薄膜鍵結在基材上是一個很重要的關鍵，其重要的鍵結結構是藉著基材表面的 M-OH 基與溶膠中的 M' -OH 基或 M' -OR 基反應，形成 M-O -M' 鍵結，並釋出 R-OH 或 H<sub>2</sub>O<sup>[69]</sup>。

(圖四)

#### 圖四 塗層與基材的化學鍵結

其反應式如下：



根據 Yi 等人的研究，覆膜在熱處理的過程中其變化大致上可分為三個階段：

第一階段：發生在常溫至 150 °C，重量由於物理吸附水及溶劑的揮發而大量減少，此時薄膜的縮收乃是由於毛細現象所引起的。

第二階段：發生在 150 °C 至 400 °C，此時薄膜中的有機殘餘物被熱分解與氧化，而薄膜中的小孔隙逐漸被去除。

第三階段：發生在 400 °C 至 600 °C，在此溫度範圍內因縮合反應形成 M-O-M 之結合，薄膜並開始緻密化也可能產生結晶<sup>[69]</sup>。

熱處理過程中的昇溫速度是一項很重要的因素，尤其是第一階段溶劑的揮發性必須慢慢除去，以防止過大的毛細應力產生龜裂，而第三階段昇溫速度反而要加快，以避免結晶顆粒之成長而影響到物理性質。

鈦金屬是一氧化反應相當快速的金屬，能夠很快將吸附的氧分子解離成氧原子，接著在表面形成一氧化層，當新鮮鈦表面接觸大氣，約 10 秒就開始產生，1 秒就達 1nm，而 1 秒就可達 2-5nm。這種以二氧化鈦  $TiO_2$  為主要形式的氧化層之所以很容易產生，是因為其反應熱相當高，為 912 千焦耳  $H = -912 \text{ KJ/mole}$ <sup>[70]</sup>，而且緊密附著在金屬表面，而這一緻密且鈍性的氧化層產生，能阻擋接下來氧原子的穿透，進一步的氧化現象就會停止，能防止深層鈦受到

氧化作用。然而加熱處理的過程會使氧化層有所改變，氧化層的厚度會隨溫度升高而增加，但也不是無限制增加，當到達飽和的平衡狀態時，其增加是緩慢且微量的，其形成的厚度可由 100 至 1000nm，而氧化層越厚，鈦金屬與陶瓷材的黏結就越弱<sup>[71]</sup>。

## 第六章 結論

- 1、矽土凝膠塗層鈦金屬，溫度超過 400 ，其塗層產生的氧化層，經由探針的刻劃，發現其黏附有一定的效果，700 、800 的條件其氧化層相當緻密，黏附效果較佳，但 800 的則太厚。
- 2、溶凝膠液需要一定的濃度，太濃則界面張力太大，其結晶較不規則且容易縮聚在中央，不容易使塗層反應的氧化層均勻；濃度太稀則效果不好。
- 3、有效的塗層可以改善不同材質界面的結合，適當的氧化層結構可以作為結合的媒介。
- 4、溶凝膠法覆膜適當的熱處理，聚縮合反應可提供一新的氧化層。

## 第七章 參考文獻

1. L.L.Hench and E.C.Ethridge, "Biomaterials-An interfacial approach", Academic Press, INC., pp.18-21, (1982)
2. Lyman T(ed).Metals Handbood.1948ed. pp. 20-21. Ckeneland: The American Society for Metals, 1948
3. Evans FG. Mechanical Properties of Bone. P.239. Springfield,IL:Charles C. Thomas, Publishers, 1973
4. Ida K, Togaya T, Suzuki S..Mechanical characteristics of pure titanium and Titanium alloys. Jpn J Dent Mater, 2:765-771 1983
5. Lautenschlager EP.,Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. Int Dent J,43(3):245-53,1993
6. B.D.Ratner, A.S.Hoffman,F.J. Schoen and J.E.Lemons, "Biomaterials science-An introduction to materials in medicine",Academic Press, pp.37-50,(1996)
7. K.DE Groot : Biomaterials 1:47; 1980
8. M.Shirkhazadeh, J Mater; Sci. Mater. Med.6:90;1995
9. Contemporary :Implant Dentistry 2ed edition,Carl E. Mish
- 10.林佐文,Titanium,Titanium alloy and implant surface 牙科植體論文 台北市牙科植體學會出版
- 11.B.C. Wang, E. Chang, C.Y. Yang, D. Tu and C.H.Tsai: Characteristics and osterconductivity of three different plasma-sprayed Hydroxyapatite coatings. Surface and Coatings Technology, 58,pp.107-117
- 12.D.M.Liu, H.M.Chou and J.D.Wu;: Plasma-sprayed hydroxyapatite coating : effect of different calcium phosphate ceramics. J of Mat Sci : Materials in Medicine,5,pp.603-610 1993
- 13.J.A.Jansen, J.P.C.M. van der Waerden and J.G.C.Wolke;: Histologic investigation of the biologic behavior of different hydroxyapatite plasma-sprayed coatings in rabbits. J of Bio Mat Res, 27,pp609-610 1993
- 14.H.Ji and P.M.Marquis;: Effect of heat treatment on the microstructure of plasma-sprayed hydrexypatite coating. Biomaterials,14(1),pp270-274 1993
- 15.S.L.Evans and P.J.Gregson;: The effect of a plasma-sprayed

- hydroxyapatite coating on the fatigue properties of Ti-6Al-4V. *Materials Letters*,16,pp.529-535 1994
- 16.C.C.Berndt,G.N.Haddad,A.J.D.Farmer and K.A.Gross; *Mater. Forum*,14 1987
  - 17.P.Duchsynf, S.Rradin, M. Meughebafrt and J.C.Meughebafry; *Ibid*,11, pp.244 1990
  - 18.M.Yoshinari, Y.Ohtsuka and T.Derand;: Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials*,15(7),pp.529-535 1994
  - 19.Y. Ohtsuka, M.Matsuura, N.Chida, M.Yoshinari, T. Sumii and T.Derand;: Formation of hydroxyapatite coating on pure titanium substrates by ion beam dynamic mixing. *Surface and Coatings Technology*,65,pp.224-230 1994
  - 20.H.Monma;: Electrolytic depositions of calcium phosphates on substrate. *J of Mat Sci*,29,pp.949-953 1994
  - 21.I.Zhitomirsky and L. Gal-or;: Electrophoretic deposition of hydroxyapatite . *J of Mat Sci: Mat in Med*, 8,pp.213-219 1997
  - 22.M.Gottlander, C.B.Jogansson, A.Wennerberg, T.Albrektsson, S.Radin and P.Ducheyne;: Bone tissue reactions to an electrophoretically applied calcium phosphate coating. *Biomaterials*,18,pp.551-557 1997
  - 23.M.Shirkhazadeh;: Bioactive calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition. *J of Mat Sci Letters*,10,pp.1415-17 1991
  - 24.M. Shirkhanxadeh;: Electrochemical preparation of bioactive calcium phosphate coatings on porous substrates by the periodic pulse technique. *J of Mat Sci Letters*,12,pp16-19 1993
  - 25.M.Shirkhazadeh, M.Azadegan, V.Stack and S.Schreyer;: Fabrication of pure hydroxyapatite and fluoridated-hydroxyapatite coatings by electrocrystallisation. *Mat Letters*,18,pp.211-214 1994
  - 26.S. Ban and S.Maruno;: Deposition of calcium phosphate on titanium by electrochemical process in simulated body fluid. *Jpn. J. Appl. Phys.*,32,pp.L1555-80 1993
  - 27.S.W.Russ, K.A.Luptak, C.T.Alford and V.B.Pizziconi; *J. Am. Ceram. Soc.*,79,pp.837 1996
  - 28.J. Breme, Y,Zhou and L.Groh;: Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroapatite. *Biomaterials*, 16,pp.239-244 1995
  - 29.P.Li and K.de Groot: Calcium phosphate formation within sol-gel prepared titania in vitro and in vivo. *J of Bio Mat Res* ,27,pp.1495-1500

1993

30. Ida K, Togya T, Tsutsumi S, Takeuchi M. : Effect of magnesia investments in the dental casting of pure titanium or titanium alloys. *Dent Mat J*,1,pp.8-21 1982
31. Takgaski J., Kimura H., Laurensclager EP., Chern JH., Moser JG.: Casting pure titanium into commercial phosphate bonded SiO<sub>2</sub> investment molds. *J Dent Res*,69,pp.1800-5 1990
32. Donachie MH. *Titanium: A Technical Guide*. Metal Park, OH: ASM International,43-51 1984
33. Hruska AR, Borelli P.: Quality criteria for pure titanium casting, laboratory soldering, intraoral welding, and a device to aid in making uncontaminated castings. *J Prosthet Dent*, 66:561-565 1990
34. Lautenschlager EP, Monaghan P.: Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J*; 43:245-253 1993
35. Andersson M, Bergman B, Bessing C, Ericson E, Lundquist P and Nilson H: Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. *Acta Odont Scand* 47:279-286 1989
36. Bergman B, Bessing C, Ericson G, Lundquist P, Nilson H and Anderson M: A 2-year follow-up study of titanium crowns. *Acta Odont Scand* 48:113 1990
37. Jemt T and Linden B: Fixed implant-supported prostheses with welded titanium frameworks. *Int J Periodont Restor Dent* 12:176-183 1992
38. Yamauchi M, Sskai M, Kawano J: Clinical application of pure titanium for cast plate dentures. *Dent mater J* 7:39-47 1988
39. Blakman R, Barghi N and Tran C: Dimensional changes in casting titanium removable partial denture frameworks. *J Prosthet Dent* 65:309-315 1991
40. Hruska AR. Intraoral welding of pure titanium. *Quintessence Int*; 18:683-8 1987
41. Russill R, Wang, Kon K, Fung. Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restoration. *J Prosthet Dent*; 77,423-434 1997
42. 李勝揚. 鈦金屬與鈦合金在牙醫學上之運用 牙科臨床寶鑑 10-26-29 台北市牙醫師公會出版
43. 莊弘毅, “ 氫氧基磷灰石之合成及其與氧化鋁複合材料之研究 ” 國立成功大學礦冶及材料科學研究所碩士論文,pp.1-14 1992
44. M. Weilaender, J. Bcumer, E.B. Kenney, P.K.Moy, Raman Microprobe investigation of the calcium phosphate phases of three commercially available plasma-flame-sprayed hydroxyapatite-coated dental implants.

- J. of Materials science: Materials in Medicine ,397-401 1992
45. Hideki, Aoki. Science and Medical Applications of Hydroxyapatite; p123
  46. T. V. Vijayaraghavan and A. Bensalen;: Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium alloys., J of Mat Sci Letters;13:1782-1785 1994
  47. Kuzweg H, Heimaann RB, Troczynske T, Wayman ML. Development of plasma-sprayed bioceramic coatings with bondcoats based on titanium and zirconia. Biomaterials 1998, 19(16): 1507-11
  48. Didlivi, H. Thin films from the sol-gel process. Klein.L. Sol-gel Technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes. Park ridge. NJ: Noyes Publication: 50-79 1988
  49. Fabes, B.D.; Zeiinski, B.J.J.; Uhlmann. D.R. Sol-gel derived ceramic coatings. Wachtman, J.B; Haber. R.A. eds: Ceramic Fims and Coatings. Park Ridhe, NJ: Noyes Publications: 224-283 1988
  50. K. Jein, L.C.: Sol-gel coatings. Vossen.J.L; Kern. W. eds. Thin Film Processes II. Boston: Academic Press: 501-522 1991
  51. Yi, G.; Sayer, M. Sol-gel processing of complex oxide films. Am. Ceram. Soc. Bull. 70:1173-79 1991
  52. L.E. Acriven, in "Better Ceramics Through Chemistry (III)", eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, MRS(121): 717 1988
  53. R.P. Spiers, C.V. Subbaraman and Wilkinson, Chem. Eng, Sci, 29:384 1974
  54. Bing-Yow Wu and A.S.T. Chiang: Sol-gel coating and its applications. Chinese J of Materials Science, 28(3) 169-181 1996
  55. Kolodney H Jr, Puckett AD; Breazwale MS; Patterson KL; Lentz DL: The silicoater twchnique for resin-bonded prostheses: clinical and laboratory procedures. Quintessence Int, 9(1):85-99 1989 Feb
  56. Eutzfeldt A; Asmussen E: Silicoating: evaluation of a new method of bonding composite resin to metal. Scand J Dent Res, 78(2):171-6 1988 Apr
  57. Kingery WD. Bowin HK. Uhlmann DR. Introduction to ceramics. 1991
  58. Kononen M. Kivilahti J.: Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. J Biomed Mater Res; 10:1027-35 1994
  59. Joanne L.M. Phase diagrams of binary titanium alloys. ASM international 2<sup>nd</sup> ed, pp.212 1990
  60. Welsch Ge, Kahvecial.: In site TEM investigation of oxidation of titanium aluminide alloys.; Proceedings of the first international conference on microscopy of oxidation:193-205 1991
  61. Wang RR. Welsch GE. Monteiro O.: Silicon nitride coating on titanium to

- enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res*; 46:262-270 1999
62. Wang RR, Fung K.: Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restoration. *J Prosthet Dent*; 77:423-434 1997
63. Jenkins AE.: The oxidation of titanium at high temperatures in an atmosphere of pure oxygen. *J Inst Metall*; 82:213-21 1954
64. Adachi M., Mackert JR., Parry EE. Et al. Oxide Adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res*, 69(6): 1230-5, 1990
65. Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J.: Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J*, Jun; 9:91-9 1990
66. Bertrand G., Jarraya K., Chaix JM. Morphology of oxide scale formed on titanium. *Oxidation of Metals*, 21:1-19, 1983
67. Mackert JR, Parry EE, Hashinger DT, Fairhurst CW.: Measurement of oxide adherence to PFM alloys. *J Dent Res*; 63:1335-40 1984
68. S. Sakka, Sol-Gel Science and Technology., M.A. Aegerter, M. Jafellicci, Jr. D. Zanotto, World Scientific, Singapore: 346, 1984
69. G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer: *J. Appl. Phys.*: 64(5); 2717 1991
70. West JM. Basic corrosion and Oxidation. 2<sup>nd</sup> ed. pp. 27. London: John Wiley & Sons Ltd. 1986
71. Hautaniemi JA, Hero H, Juhanoja JT.: On the bonding of porcelain on titanium. *J Mat Sci Mat Med*; 3:180-91 1992
72. Wie H, Hero H, Solheim T. Hot isostatic pressing-processed hydroxyapatite-coated titanium implants: light microscopic and scanning electron microscopy investigations. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1998; 13(6): 837-44
73. Ogiso M, Yamashita Y, Matsumoto T. Differences in microstructural characteristics of dense HA and HA-coating. *J. Biomed Mater Res* 1998; 41(2): 296-303
74. W. Tong, J. Chen and X. Zhang, *Biomaterials*, 16; 829 1995
75. P. Duchsynf, S. Radin, M. Meughebafrt and J.C. Meughebafrt, *Ibid.* 11; 224 1990
76. S.W. Russ, K.A. Luptak, C.T.A. Suchicital, T.L. Alford and V.B. Pizziconi, *J. Am. Ceram. Soc.* 79; 837 1996



圖五 D 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之 X 光繞射圖(XRD)



圖六：鈦金屬試片未經燒結之 X 光繞射 (XRD) 圖

圖七：誤擊蠟之 X 光繞射 (XRD) 圖

照片 1：磷酸鹽系包埋材矽土懸浮凝膠液  
(STARVEST 美國 EMDIN INTERNATUONAL CORPORATION 公司製)

照片 2 : 金屬試片研磨機(BUEHLER METASERV GRINDER POLISHER)

照片 3：燒結加熱爐(美國 NEY 公司 VULCAN A-100)

照片 4：金屬金相顯微鏡(OLYMPUS BH2-UMA)

照片 5 : A 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 6 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之

金屬顯微鏡圖(OM) , 倍率 100

照片 7 : C 液在鈦金屬試片之塗層 , 經 100 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM) , 倍率 100

照片 8 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 9 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 10：水在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 11：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 12 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 13 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 14：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 15：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 16：水在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 17：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 18：B 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 19：C 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 20：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 21：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 22：水在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 23：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 24 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 25 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 26 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 27 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 28：水在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 29：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 30 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 31 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 32 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 33 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 34：水在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 35：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 36 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 37 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 38 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 39 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 40：水在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 41：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 42 : B 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 43 : C 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 44 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 45 : E 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 46：水在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 47：A 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 48：B 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 49：C 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 50：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 51：E 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 52：水在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
金屬顯微鏡圖(OM)，倍率 100

照片 53：D 液在鈦金屬試片之塗層，經 100 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 54 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 200 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 55 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 300 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 56 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 400 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 57 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 500 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 58 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 600 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 59 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 700 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000

照片 60 : D 液在鈦金屬試片之塗層，經 800 燒結之  
掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，倍率 2000