

氟濃度及應變量對鈦金屬耐蝕性質之影響

黃何雄

Effect of Fluoride Concentration and Strain on the Corrosion Resistance of Titanium

Her-Hsiung Huang

摘要

本研究利用電化學交流阻抗頻譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 量測技術探討氟濃度及抗張應變量對鈦腐蝕行為的影響。選用的材料為ASTM F67 grade 2的商業級純鈦。利用抗張試驗機來控制鈦試片所受到的各種抗張應變量 (分別為0、1、2、4、5及10%)，並選用含不同NaF濃度 (0.001~1%) 的1%NaCl混合水溶液為試驗環境 (pH=6)。利用EIS測得材料的極化電阻 (polarization resistance, R_p)， R_p 值越大表示材料抗腐蝕能力愈佳。利用X光光電子能譜、歐傑電子能譜及能量散佈光譜進行材料表面的化學分析，並以掃描式電子顯微鏡觀察材料表面腐蝕形態。實驗結果顯示， R_p 值受到應變量及NaF濃度明顯的影響 ($p < 0.001$)，且隨著抗張應變量及NaF濃度的增加而漸減。不論抗張應變量的大小，當NaF濃度低於0.01%時，鈦表面的氧化膜 (主要為 TiO_2) 仍具有良好的保護性；當NaF濃度超過0.1%時，鈦表面氧化膜已遭氟離子破壞而生成Ti-F的化合物 (Na_2TiF_6)。從避免鈦補綴物在口腔中遭氟離子侵蝕的角度而言，本研究結果在臨床上可提供牙科用預防藥劑 (prophylaxis agents) 中含氟量多寡的選用參考，並幫助瞭解應變量對鈦腐蝕性質的影響。

關鍵詞：氟、抗張應變、腐蝕、極化電阻、鈦。

Abstract

Titanium, which has marked corrosion resistance, can corrode in some fluoride-containing environments. In this study, the corrosion behavior of titanium in 1% NaCl + 0~1% NaF solution (pH=6) under different tensile strains was investigated with the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement technique. The polarization resistance (R_p), which is inversely proportional to the corrosion rate, of titanium in the test solution was obtained from the EIS data. Different tensile strains, namely 1, 2, 4, 5 and 10%, were applied to the test specimens with a

* 中山醫學大學牙科材料研究所
Institute of Dental Materials, Chung Shan Medical University

tensile testing machine during the corrosion tests. Surface chemical analyses were performed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), and energy dispersive spectroscopy (EDS). Corrosion morphology was characterized with scanning electron microscope (SEM). The results show that the NaF concentration and tensile strain exerted a statistically significant influence on the Rp ($p < 0.001$). The Rp decreased with increasing NaF concentration and increasing tensile strain. When the NaF concentration was lower than 0.01 %, the high Rp value was mainly ascribed to the formation of protective titanium dioxide (TiO_2) on the metal surface. However, when the NaF concentration was higher than 0.1 %, the protectiveness of TiO_2 was overcome by fluoride ions, leading to significant corrosion of the titanium. In view of the protection against fluoride ion attack in oral environments, the study recommends the use of optimal fluoride-containing prophylaxis agents. The effect of tensile strain on the corrosion resistance of titanium is also discussed.

Key words: fluoride, tensile strain, corrosion, polarization resistance, titanium.

一、前言

鈦金屬具有良好的生物相容性、機械性質、以及耐蝕性質，故廣泛被應用為外科移植材料。鈦金屬具有很好的耐蝕性質，主要是因為表面形成穩定且緻密的氧化物（通常為 TiO_2 ）。當鈦金屬被使用為植牙或牙齒修補材料時，口腔中所存在的氟化物可能會污染（contaminate）或腐蝕（corrode）鈦金屬的表面，此氟化物的來源可能是含氟牙膏或預防藥劑（prophylaxis agents）等。

商業上含氟的藥劑或牙膏內所含的氟離子濃度約在數百至數千 ppm，甚至超過 10^4 ppm。當含氟的牙膏或藥劑滲進口腔內一些狹小的隙縫中，這些地方通常並不容易清潔，所以局部區域的氟濃度將會增高，這些高濃度的氟離子對鈦表面所形成的保護氧化層是具有破壞性的，可能對鈦金屬造成腐蝕作用。Boere⁽¹⁾ 及 Toumelin-Chemla 等人⁽²⁾ 指出，鈦在酸性環境中會遭受氟化物的腐蝕。齒科臨床報告顯示，鈦在含氟的預防藥劑中也可能會發生腐蝕^(3,4)。Nakagawa 等人⁽⁵⁾ 也利用動電位極化曲線（potentiodynamic polarization curve）量測技術預測鈦在酸性含氟水溶液中會發生腐蝕的條件。最近的報告也指出，鈦基的矯正線在含氟環境中也可能會

發生腐蝕⁽⁶⁾；從玻璃離子結合劑（glass ionomer cement）中所釋放出低濃度的氟離子也會造成鈦表面變色（即發生腐蝕反應）⁽⁷⁾。

另一方面，在牙科臨床上，鈦鑲復物可能是處在應力作用下（內部殘留應力或外加應力）。然而，除了在少數特殊的環境中（例如含鹵化物的溶液），鈦通常是不易發生應力腐蝕破裂（stress corrosion cracking, SCC）⁽⁸⁾。但是，鈦產生氫脆（hydrogen embrittlement）的敏感度高（例如在酸性環境中），進而易造成 SCC 的發生。Könönen 等人⁽⁹⁾ 曾發現鈦在酸性含氟水溶液中（固定的塑性應變量下）可能會發生 SCC。因此，當鈦處在含氟的酸性環境中，若又受到應力的作用時，SCC 之發生與否便是值得重視的問題。

綜合上述的文獻可知，雖然有關鈦金屬在含氟的酸性環境中（大都是在不受應力狀態下）之腐蝕性質已有許多相關的研究被提出。然而，有關氟濃度對受力狀態下鈦金屬腐蝕行為的影響則尚不清楚。因金屬在水溶液中的腐蝕現象通常是以電化學反應進行，而電化學交流阻抗頻譜（electrochemical impedance spectroscopy, EIS）量測是一種不干擾材料表面電化學行為，而能夠得到“真實”表面性質的量測技術。由 EIS 的數據可求得材料的極化電阻

(polarization resistance, R_p)，而 R_p 是與腐蝕速率成反比⁽¹⁰⁾。本研究主要是利用 EIS 量測技術來探討氟濃度及抗張應變量對鈦分別在含不同 NaF 濃度的酸性 (pH=6) 1 % NaCl 溶液中腐蝕行為的影響。

二、材料與方法

(1) 實驗材料

本研究使用直徑 12.4 mm 的棒狀鈦 (ASTM F67 Grade 2 等級) 原材為試驗材料 (Goodfellow, Cambridge, UK)。腐蝕試驗及浸泡試驗前，試驗材料表面經 SiC 砂紙研磨至 1500 號後，以丙酮 (acetone) 洗淨，再經冷風吹乾。

(2) 腐蝕試驗

腐蝕試驗的溶液為試藥級 1 % NaCl (Shimalayu's Pure Chemicals, Osaka, Japan) 中添加不同濃度的 NaF (May & Baker Ltd., Dagenham, England) (分別為 1、0.1、0.01、0.001 及 0 %)，利用乳酸 (lactic acid) (Ajax Chemicals, Auburn, Australia) 調整溶液的 pH 值為 6，以 N_2 去除溶液中的氧氣，利用加熱帶 (heating tape) 保持試驗溶液在 37°C。利用 Gamry Instruments 公司 (Warminster, PA, USA) EIS 900 電化學系統進行材料的電化學交流阻抗頻譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 量測，試驗的條件如下：(1) 掃瞄頻率：100 kHz→0.0063 Hz，(2) 外加直流電壓：開路電位 (open circuit potential)，(3) 外加交流電壓：±10 mV，(4) 參考電極 (reference electrode)：飽和甘汞電極 (saturated calomel electrode)，(5) 輔助電極 (auxiliary electrode)：白金片。由 EIS 量測結果，可求得材料的極化電阻 (polarization resistance, R_p)， R_p 愈大表示耐蝕性愈佳。為了評估抗張應變量對材料腐蝕性質的影響，利用抗張試驗機控制材料應變量的大小。首先利用抗張試驗機量測鈦在含不同 NaF 濃度的 1 % NaCl 溶液中之應力

—應變圖，由應力—應變圖中選取不同的應變量 (彈性區：1、2 及 4%；塑性區：5%；頸縮區：10%)，並在所選取的各種應變量下進行 EIS 量測。有關鈦的應力—應變圖將於結果中說明。

腐蝕試驗之拉伸試棒尺寸為標距 (gage length) 25 mm、標距橫截面直徑 4 mm。每組試驗試棒數目為 3。

(3) 浸泡試驗

為了瞭解鈦在含氟環境中的表面腐蝕型態，將鈦試片 (尺寸為直徑 12.4 mm、厚度 3 mm) 浸泡於含不同 NaF 濃度 (0.001~1 %) 的 1 % NaCl 混合水溶液中 8 小時後，利用掃瞄式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) (Topcon-60, Japan) 觀察材料表面的腐蝕形態，並利用 X 光光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、歐傑電子能譜 (Auger electron spectroscopy, AES) (VG Scientific Ltd., UK) 及能量散佈光譜 (energy dispersive spectroscopy, EDS) (Kevex Instrument Inc., USA) 進行材料表面的化學分析。

(4) 統計方法

本研究所量得的實驗數據 (極化電阻) 利用 Two-Way ANOVA 進行統計分析 (以 NaF 濃度及應變量為因子 (factor))，事後多重比較 (multiple comparison) 是採用 Tukey's test ($\alpha=0.05$)。

三、結果

圖 1 為鈦在含不同 NaF 濃度的 1 % NaCl 溶液中之應力—應變曲線。由圖 1 顯示鈦在大氣中及在腐蝕環境中之最大抗張強度 (ultimate tensile strength, UTS) 及延伸率 (percentage of elongation) 差異不大，分別為 410~425 MPa 及 28~30% 左右。

圖 2 為鈦在含不同 NaF 濃度的 1 % NaCl 溶液中進行抗張試驗後破断面 SEM 觀察 ((a) 1 % NaCl，

(b) 1%NaCl + 0.01%NaF, (c) 1%NaCl + 0.1% NaF, (d) 1%NaCl + 1%NaF)。結果顯示, NaF 的存在對破斷面的巨觀外貌並無顯著影響。

圖3為圖2之局部放大圖。結果顯示, 在含低NaF濃度($\leq 0.01\%$)的1%NaCl溶液中, 鈦表面主要是顯現塑性流(plastic flow)的外貌(圖3(a)及(b))。當NaF濃度達到0.1%時, 鈦表面可觀察到局部腐蝕的型態(圖3(c)及(d)中箭頭所示)。

圖4為各種應變量(0、2、5及10%)的鈦在含不同NaF濃度的1%NaCl溶液中EIS量測結果(以Nyquist-plot(複數平面: Z' vs $-Z''$)表示)。由圖4顯示, 鈦在含NaF的1%NaCl溶液中之Nyquist圖顯示出一個大半圓。將Nyquist圖中的兩端(即最高頻及最低頻處)之阻抗(impedance)相減即為極化電阻(polarization resistance, R_p)⁽¹⁰⁾。圖4中Nyquist圖大半圓的直徑值即為 R_p , 可利用外差法(extrapolation)求得。

表1為鈦在含不同NaF濃度的1%NaCl溶液中於不同抗張應變量下之 R_p 值。由表1顯示, 隨應變量的增加(0%→4%), R_p 有下降的趨勢(NaF濃度愈低, 下降趨勢愈明顯); 當應變量超過5%時(此時材料已發生塑性變形), R_p 值則漸趨穩定。另一方面, 在相同應變量下, R_p 值隨NaF濃度的增加而下降。Two-way ANOVA分析結果, 不論應變量、NaF濃度或兩者的交互作用對 R_p 值的影響皆有統計上明顯差異($p < 0.001$)。Tukey's test結果顯示, 就應變量(%)而言, (0, 1)、(0, 2)、(0, 4)、(0, 5)、(0, 10)、(1, 5)、(1, 10)、(2, 5)、(2, 10)、(4, 5)、(4, 10)皆達統計上有意義的差異。就NaF濃度(%)而言, (0, 0.001)、(0, 0.01)、(0, 0.1)、(0, 1)、(0.001, 0.01)、(0.001, 0.1)、(0.001, 1)、(0.01, 0.1)、(0.01, 1)皆達統計上有意義的差異。

圖5為鈦在含(a) 0.01%NaF及(b) 1%NaF的1%NaCl溶液中浸泡8小時後表面SEM金相圖。圖

5(a)顯示鈦在含0.01%NaF的1%NaCl溶液中表面並無明顯的腐蝕發生, 且仍可看到砂紙研磨的刮痕; 然而, 圖5(b)則顯示鈦在含1%NaF的1%NaCl溶液中表面已發生明顯的腐蝕現象, 結晶的腐蝕生成物經由EDS分析為含有Na、Ti及F的化合物(Na: Ti: F=24: 11: 65(原子百分比))。

圖6為鈦在含(a) 0.01%NaF及(b) 1%NaF的1%NaCl溶液中浸泡8小時後表面XPS分析結果。圖6顯示鈦在含0.01%NaF或1%NaF的1%NaCl溶液中浸泡8小時後表面均有 TiO_2 的存在。另外, 鈦在含1%NaF的1%NaCl溶液中表面發現含氟錯化物(complex compound)的存在, 經XPS分析結果為 Na_2TiF_6 (F_{1s} 及 $Ti_{2p_{3/2}}$ 的binding energy分別為648.8及458.2 eV)⁽¹¹⁾。基本上, 鈦在含低NaF濃度($\leq 0.01\%$)的1%NaCl溶液中表面所生成的含Ti氧化物主要是 TiO_2 (經XPS分析結果), 而 Na_2TiF_6 錯化物也只有在NaF濃度高於0.1%時才會生成。

圖7為鈦在(a)大氣中及(b) 1% NaCl + 1% NaF溶液浸泡8小時後表面AES縱深元素分佈分析結果。結果顯示, 鈦在大氣中表面主要是形成鈦的氧化物層; 在1% NaCl + 1% NaF溶液中浸泡8小時, 鈦表面的生成膜內已含有F元素的存在。

四、討論

由圖1及圖2得知, NaF的濃度對鈦的機械性質(例如抗張強度及延伸率)及巨觀破斷外貌並無明顯影響。然而, SEM微觀的金相則顯示NaF濃度達到0.1%時, 鈦表面的保護膜會遭破壞而發生局部腐蝕(圖3)。此表面局部腐蝕區域對鈦的機械性質雖無明顯影響, 但卻可能因應力集中再加上外力作用, 進而發展成應力腐蝕破裂(stress corrosion cracking, SCC)。

圖4中EIS所顯示的大半圓主要是相對於鈦表面所生成鈍化膜(passive film)的電容效應(capacitance effect)⁽¹⁰⁾, 此鈍化膜經XPS分析主要是

TiO₂ 的結構 (如圖 6 (a) 所示)。當 Nyquist 圖的大半圓直徑愈大時, 即表示材料在試驗環境中的耐蝕性愈佳。由圖 4 顯示, 隨抗張應變量或 NaF 濃度的增加, 鈦在酸性 1% NaCl 溶液中的大半圓直徑均漸減, 即表示鈦的耐蝕性愈差。圖 4 (a) 中 NaF 的濃度為 0 及 0.001% 時, 由於 Nyquist 圖的阻抗值甚大, 故不易顯示出完整的半圓圖形。

本研究中, 鈦具有良好的耐蝕性質主要是因為表面生成了 TiO₂ 鈍化膜所致。當鈦所受到的抗張應變量仍在彈性區時 (例如應變量為 1、2 及 4%), 表面氧化膜受到拉應力的破壞情形並不嚴重, 而局部被破壞的氧化膜也會很快的再修復 (即再鈍化 (repassivation)), 故顯現出抗張應變量為 0、1、2 及 4% 時的 Rp 值相差並不明顯 (如表 1 所示)。當抗張應變量達到塑性區時 (例如應變量為 5%), 此時鈦表面氧化膜受到拉應力的破壞更嚴重, 故造成 Rp 值明顯的下降 (如表 1 所示)。當抗張應變量達到頸縮區時 (例如應變量為 10%), 鈦所受到的應變量並不隨拉應力的增加而有明顯的上升, 此時鈦表面氧化膜受到拉應力破壞的情形可能已達穩定狀態, 進而造成 Rp 值趨向一較穩定值 (如表 1 所示)。不論應變量的大小, 當 NaF 濃度低於 0.01% 時, Rp 值仍在 10⁵ ohm-cm² 以上 (除了在 0.01% NaF 且 10% 應變量條件下之 Rp 值為 75526 ± 691 ohm-cm²)。換言之, 此時鈦表面的氧化膜尚未受到腐蝕環境明顯的侵蝕 (如圖 5 (a) 所示)。文獻曾指出對於具有良好耐蝕性的外科用植入材而言, 其 Rp 值通常可達到 10⁶ ohm-cm² (12)。本研究顯示鈦在不含 NaF 的環境中, 當所受抗張應力小於 2% 時, Rp 值可達 10⁶ ohm-cm² (如表 1 所示)。當 NaF 濃度超過 0.1% 時, 鈦表面的氧化膜已受到含氟腐蝕環境的破壞 (如圖 5 (b) 所示), 故造成 Rp 值降至 10⁴ ohm-cm² 以下, 甚至接近 10³ ohm-cm² (當 NaF 濃度為 1% 時)。Könönen 等人 (9) 指出: 對發生塑性變形的鈦金屬而言, 高濃度的氟離子 (1.25% NaF; 溶液 pH=5.5) 會破壞鈦表面氧化層的保護性, 並與鈦元素形成高穩定性的 Ti-

F 錯化物。另一方面, Nakagawa 等人 (9) 則預測鈦在 NaF 濃度低於約 1% 時 (溶液 pH=6) 是不會發生明顯腐蝕。在本研究中, 當 NaF 濃度超過 0.1% 時 (溶液 pH=6), 鈦表面 TiO₂ 的保護性會遭到氟離子的破壞 (圖 5 (b) 及圖 7 (b)), 並生成 Na₂TiF₆ (圖 6 (b)), 進而導致鈦的耐蝕性明顯下降 (表 1 中 Rp 值低於 10⁴ ohm-cm²)。換言之, 鈦在酸性 (pH=6) 的 1% NaCl 溶液中, 當添加的 NaF 濃度超過 0.1% 時 (不論抗張應變量的大小), 鈦表面 TiO₂ 層會遭環境 (主要為氟離子) 明顯的侵蝕。

由 Two-way ANOVA 分析結果可知, 應變量、NaF 濃度或兩者的交互作用對 Rp 值的影響皆有統計上明顯差異 (p<0.001)。由 Tukey's test 結果可知, 就應變量 (%) 而言, 可分為三個族群 (group): (1) 0%; (2) 1、2 及 4%; (3) 5 及 10%, 此三個族群分別是相對於零應變、彈性應變及塑性應變, 且各族群間均有顯著的差異。就 NaF 濃度 (%) 而言, 當 NaF 濃度小於 0.1% 時, 各個 NaF 濃度間均有顯著差異。

五、結論

藉由 EIS 量測技術可證明 NaF 濃度及抗張應變量對鈦在酸性 (pH=6) 1% NaCl 溶液中的腐蝕行為均有顯著的影響 (p<0.001), 同時 NaF 濃度及抗張應變量對鈦腐蝕行為有明顯交互作用 (p<0.001)。在相同 NaF 濃度下 (1% NaF 除外), Rp 隨抗張應變量的增加而漸減; 在相同抗張應變量下, Rp 值亦隨 NaF 濃度的增加而下降。雖然 TiO₂ 為一保護性極佳的鈍化膜, 但當 NaF 濃度超過 0.1% 時, 鈦表面 TiO₂ 層遭到腐蝕環境中氟離子的侵蝕, 進而生成了 Na₂TiF₆ 錯化物。本研究結果在臨床上可提供牙科預防藥劑中含氟量多寡的選用參考, 並幫助瞭解應變量對鈦腐蝕性質的定量影響。

六、誌謝

本研究感謝國科會經費之支持 (NSC 89-2216-E-040-001)，以及成功大學材料防蝕研究中心在實驗上之協助。

七、參考文獻

1. Boere G. Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. *J Appl Biomater*, 6(1995)283-8.
2. Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dentistry*, 24(1996)109-15.
3. Pröbster L, Lin W, Hütteman H. Effect of fluoride prophylactic agents on titanium surfaces. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 7(1992)390-4.
4. Siirilä HSS, Könönen M. The effect of oral topical fluorides on the surface of commercially pure titanium. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 6(1991)50-4.
5. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res*, 78(1999)1568-72.
6. Watanabe E, Watanabe I, Okabe T, Goto G. Effect of topical fluoride on surfaces of ti-based orthodontic wires. *J Dent Res*, 80 (IADR Abstract 1092), (2001)663.
7. Horasawa N, Marek M. Effect of fluoride from glass ionomer on discoloration and corrosion of titanium. *J Dent Res*, 80 (IADR Abstract 0153), (2001)546.
8. Schutz RW, Thomas DE. Corrosion of Titanium

and Titanium Alloys. In "Metals Handbook: Vol.13", 9th ed, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, (1987)669-706.

9. Könönen MHO, Lavonius ET, Kivilahti JK. SEM observation on stress corrosion cracking of commercially pure titanium in a topical fluoride solution. *Dent Mater*, 11(1995)269-72.
10. Walter GW. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corros Sci*, 26(1986)681-703.
11. Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
12. Jones DA. Polarization methods to measure corrosion rate. In "Principles And Prevention of Corrosion" 2nd ed, Prentice-Hall, Inc., NJ, USA, (1996)143-67.

表 1 鈦在含不同NaF (%) 濃度的1%NaCl溶液中於不同抗張應變量 (%) 下之Rp值 (平均值±標準偏差, ohm-cm²)

Table 1 Polarization resistances, Rp, of titanium under different tensile strains in 1 % NaCl solution with different NaF concentrations (Mean ± SD, ohm-cm²).

NaF Strain	0	0.001	0.01	0.1	1
0	1153133±116167	896900±58199	690033±1150	10066±1504	1136±94
1	1103233±10220	827200±3579	603900±11112	8846±635	1083±47
2	1030567±62876	767033±44823	566133±28730	8536±419	1063±15
4	753033±14622	557476±13118	345400±23953	7206±310	1003±20
5	400333±16862	255133±8173	109866±13100	6400±458	1053±45
10	360633±2470	228033±9626	75526±691	5153±313	1196±153

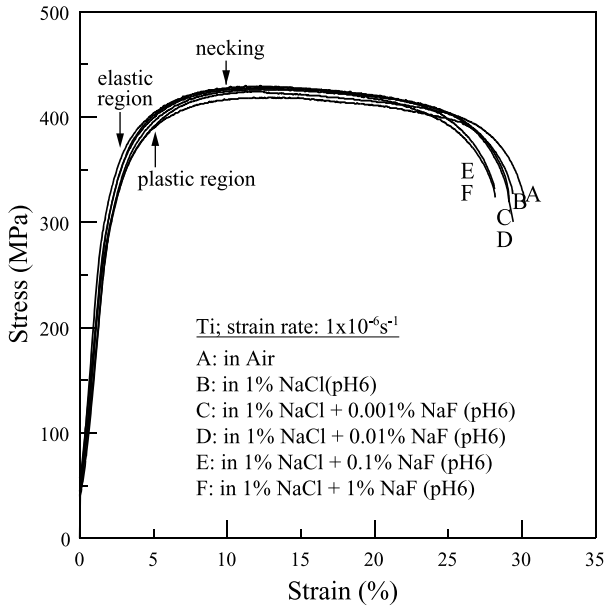
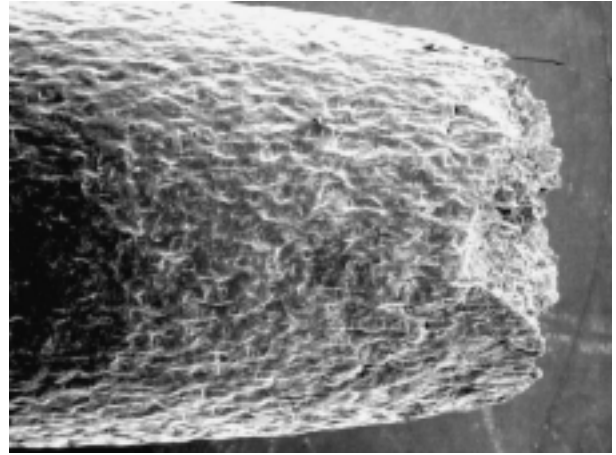
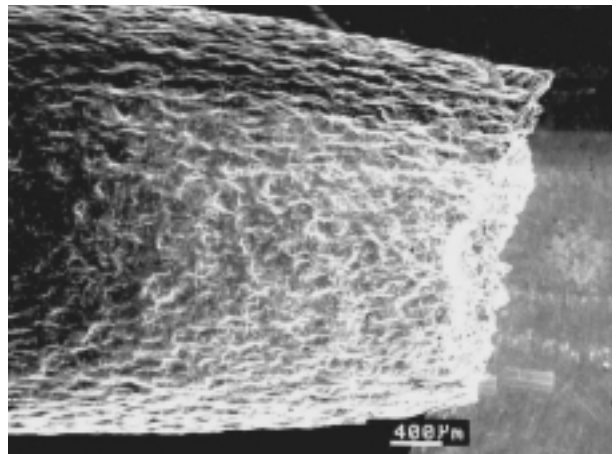


圖 1 鈦在含不同NaF濃度的1% NaCl 溶液中之應力-應變曲線

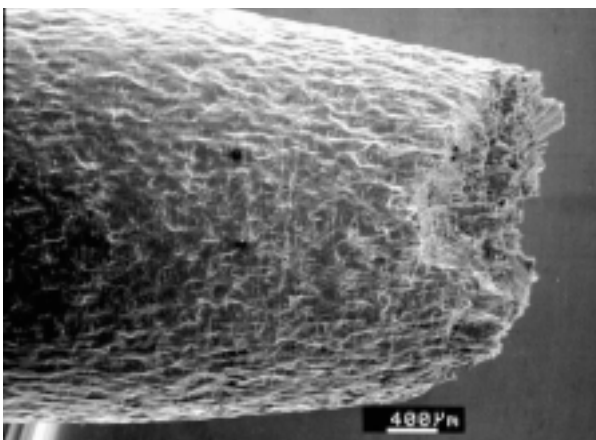
Fig.1 Stress vs strain curves of titanium in 1% NaCl solution with different NaF concentrations.



(b) 1%NaCl + 0.01%NaF

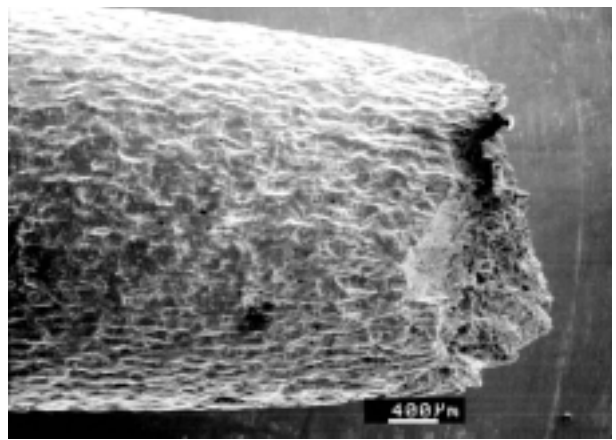


(c) 1%NaCl + 0.1% NaF



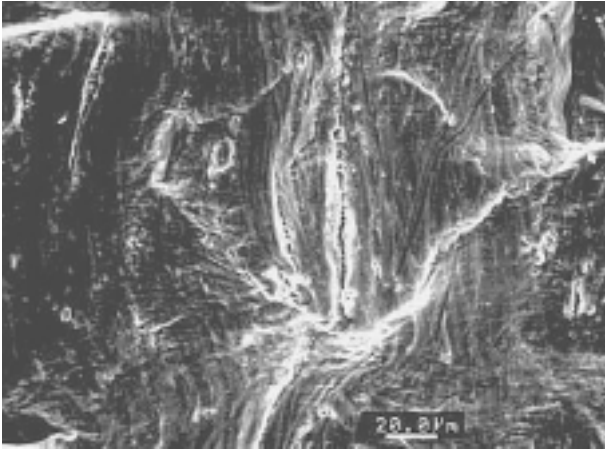
(a) 1% NaCl

圖 2 鈦在含不同NaF濃度的1% NaCl 溶液中進行抗張試驗後破斷面SEM觀察

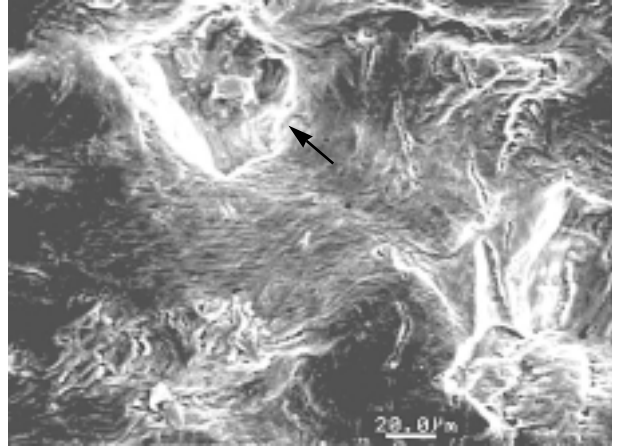


(d) 1%NaCl + 1%NaF

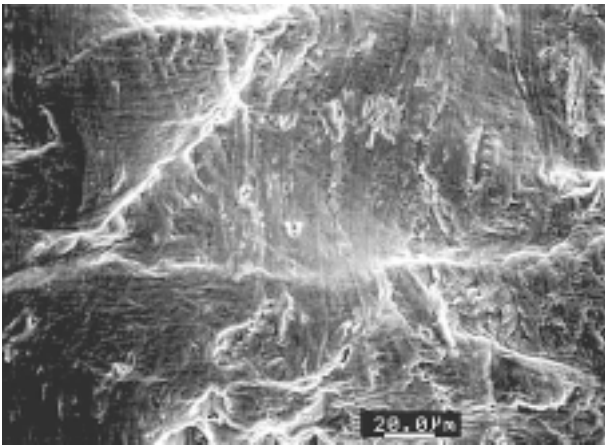
Fig.2 SEM fractography observations of titanium after tensile tests in 1% NaCl solution with different NaF concentrations.



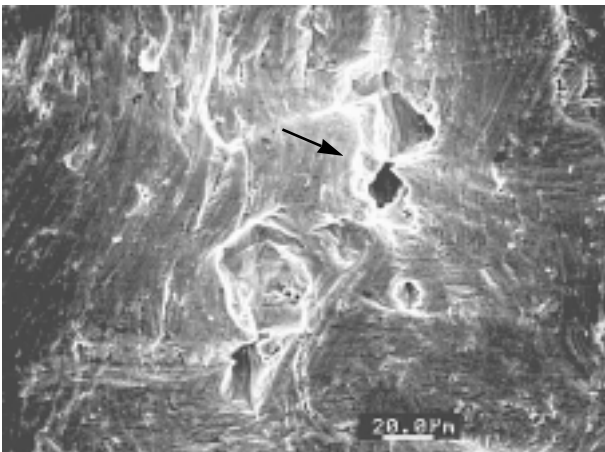
(a) 1%NaCl



(d) 1%NaCl + 1%NaF



(b) 1%NaCl + 0.01%NaF



(c) 1%NaCl + 0.1% NaF

圖 3 圖 2 之局部放大圖

Fig. 3 Higher magnifications of Fig. 2.

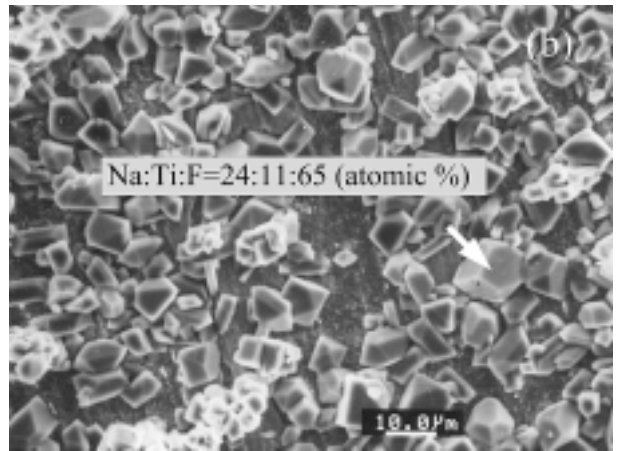
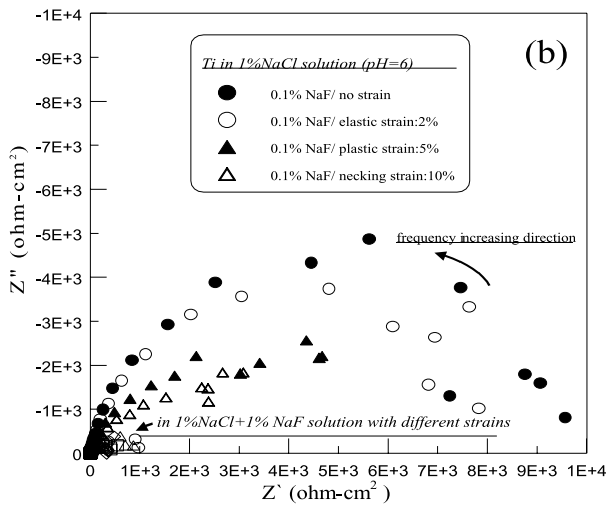
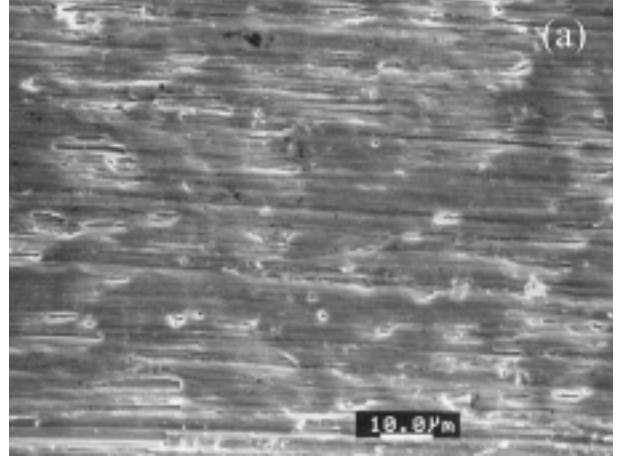
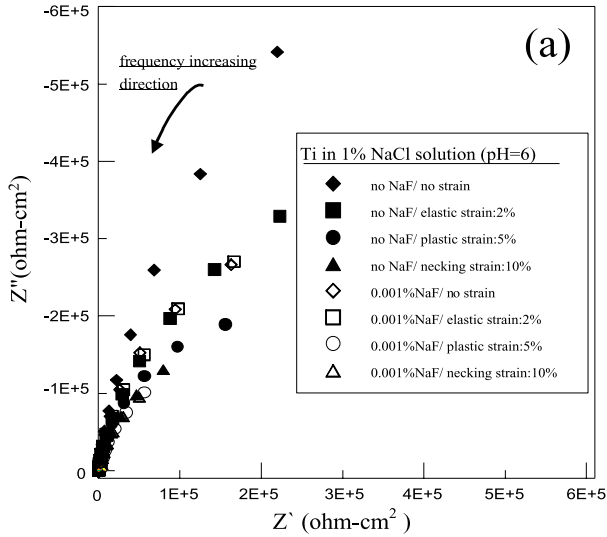
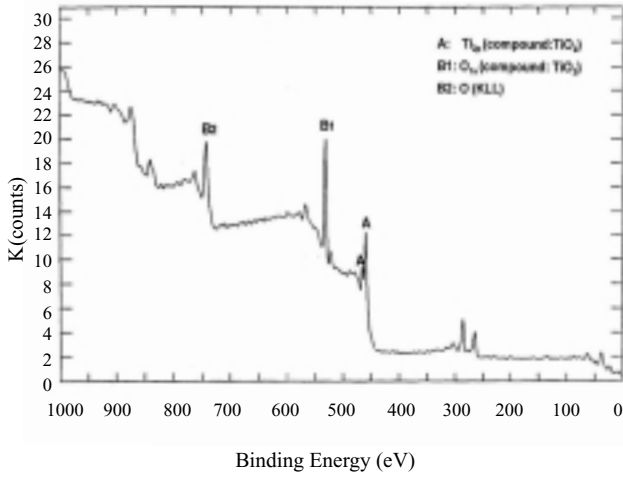


圖 4 各種應變量的鈦在含不同NaF濃度的1% NaCl溶液中EIS量測結果 ((a) 0及0.001% NaF ; (b) 0.1及1% NaF)

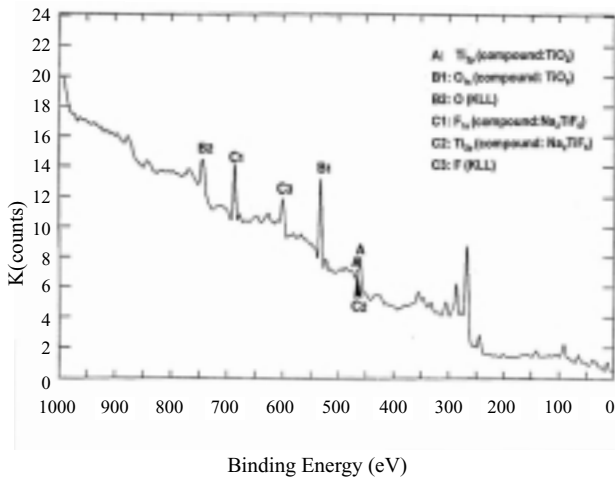
Fig. 4 The EIS data (Nyquist plots) of titanium under different tensile strains in 1% NaCl solution with different NaF concentrations ((a) 0 and 0.001% NaF ; (b) 0.1 and 1% NaF) .

圖 5 鈦在含(a)0.01%NaF及(b)1%NaF的1% NaCl溶液中浸泡8小時後表面SEM金相圖

Fig. 5 SEM observations of titanium after 8h immersion in 1% NaCl with (a) 0.01% NaF and (b) 1% NaF.



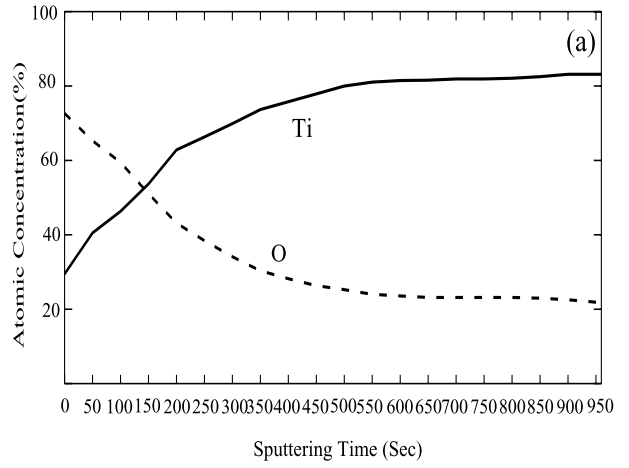
(a)



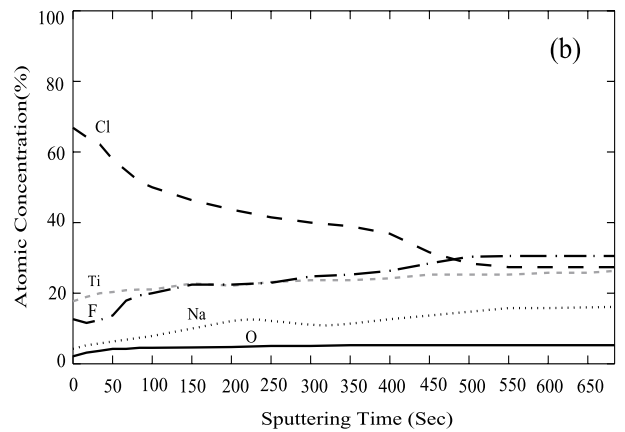
(b)

圖 6 鈦在含(a) 0.01% NaF 及(b) 1% NaF 的 1% NaCl 溶液中浸泡 8 小時後表面 XPS 分析結果

Fig. 6 XPS analyses of titanium after 8h immersion in 1% NaCl solution with (a) 0.01% NaF and (b) 1% NaF.



(a)



(b)

圖 7 鈦在(a) 大氣中及(b) 1% NaCl + 1% NaF 溶液浸泡 8 小時後表面 AES 縱深元素分佈分析結果

Fig.7 AES depth profile analyses of titanium after 8h immersion in (a) air and (b) 1% NaCl + 1% NaF solution.