

氫氧基磷灰石披覆材添加生物活性玻璃對

Ti-6Al-4V 之 Nd:YAG 雷射披覆影響研究

簡基勝¹ 郭聰源² 李建興² *謝鈞壬²

¹奇美醫院骨科主任 ²南台科技大學機械系

(NSC97-2221-E-218-006, 以 Nd:YAG 雷射披覆 HA+BG 於醫療級 Ti-6Al-4V 基材之研究)

本研究在氫氧基磷灰石(hydroxyapatite, HA)中添加不同比例之高生物活性玻璃(bioactive glass,BG)作為披覆材,在 Ti-6Al-4V 基材上,以 Nd:YAG 雷射進行披覆。結果顯示隨著離焦距離增加,鐳道形貌會變得寬且淺,但由於入熱量變少,因此在有添加 BG 之部份有披覆失敗的情況。使用 XRD 和 EDS 對披覆層分析可發現主要為 CaTiO₃、HA 和 TCP 等化合物所組成。在硬度分析方面,可發現過渡層之硬度遠高於披覆層以及基材,在離焦距離大又走速快的情況下,添加 BG 的披覆層在方錐打下後造成壓痕周圍產生裂紋。

關鍵詞:雷射披覆、氫氧基磷灰石、生物活性玻璃。

1、前言

隨著醫學的進步以及人類平均壽命的增加,關節老化問題也越趨嚴重,而使用生醫材料來老化或受損的關節是一大趨勢。生醫材料(Biomaterial)不僅可直接用於醫療上,其中之生物活性陶瓷更可當作披覆材料披覆於金屬上以改善其表面生物活性,且可防止金屬釋放對人體有害的離子和增加與組織間的結合力[1]。目前最常用在披覆上的生物活性陶瓷是氫氧基磷灰石(HA, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂),其鈣磷比(Ca/P=1.67)與人體骨骼相近,在植入人體後可和周圍骨細胞有良好的反應。

目前常用的披覆製程如電漿披覆、脈衝雷射蒸鍍等,在披覆後其披覆層和基材間之結合形式大部份為較弱的機械鍵結(Mechanical Bonding),此種鍵結形式結合的植入物植入體內後,長時間下來有可能造成披覆層剝落的問題,對病患造成二度傷害。近年來由於雷射加工技術的發展,已將雷射應用到披覆製程上[2],而研究後發現,經由雷射披覆製程後可獲得結合力較佳的冶金鍵結(Metallurgy Bonding)[3,4]。但許多採用雷射製程披覆 HA 於醫用金屬上的研究發現披覆層的磷皆有散失的現象[5,6]。要改善此一缺點除了從雷射製程參數下去調整外,另一方法則是在 HA 中添加其他生物活性材料改善披覆層的生物活性。本研究為了改善此缺點,在披覆材 HA 中添加不同比例之具高生物活性的生物活性玻璃(BG)是一個可行的方式,BG 具有良好的生物相容性,且過去的研究顯示[7],植入人體後可與周圍組織介面產生良好的結合,並且在經浸泡人工模擬體液(Simulated body fluid, SBF)中和模擬體液裡之離子交換後,其表面會生成含碳酸根的氫氧基磷灰石[8],此一特性可避免在雷射製程中因高熱所產生之磷揮發導致 Ca/P 偏離的問題,除此之外於 HA 中混合 BG 也可以增強機械強度[9],在過去的研究裡面也有學者[10-12]在 HA 中添加 BG 來增加披覆後的生物活性,但皆無採用雷射披覆之相關研究探討。因此本實驗選用 Ti-6Al-4V 作為基材,Nd:YAG 雷射作為熱源,在適當之功率、走速下搭配不同離焦距離和添加 BG,探討不同離

焦距離和添加 BG 後對披覆特性之影響。

2、實驗方法

選用之基材為厚 3 mm 之 Ti-6Al-4V 板材,試片尺寸為 100 mm×60 mm。披覆材分別為 HA 與 90%HA 混合 10%BG(9HA+1BG),BG 粉末製作採用溶膠凝膠法製備,成份為 58% SiO₂、33% CaO、9% P₂O₅,分別使用 TEOS 做為 SiO₂ 的前趨物(precursor),而 P₂O₅ 和 CaO 的前趨物分別為 TEP 和 Ca(NO₃)₂·4H₂O,製備完成後再置入行星磨機進行乾磨,最後得到大小約為 50-150 μm 之顆粒。披覆熱源部份則採用 Nd:YAG 雷射,塗佈方式採用預敷法,在進行雷射披覆前將添加結合劑之粉末塗佈於基材上,結合劑為選用水玻璃(Water Glass,WG),預敷層平均厚度約為 0.6 mm。預敷完成之試片經過 80°C 之烘乾處理後,以連續式之雷射功率輸出波型搭配兩種鐳接走速與三種離焦距離進行披覆。在披覆過程中所使用之保護氣體為氬氣,雷射束入射傾角選用 5°,實驗中雷射輸出功率選用 750 W,搭配離焦距離為 15mm、18mm、20mm,走速則採用 300 mm/min、400 mm/min。完成後試片經切割、鑲埋及拋光,經過腐蝕後利用顯微鏡進行鐳道形貌觀察,再搭配掃描式電子顯微鏡(SEM)進行微結構觀察,並以 EDS 和 XRD 進行披覆層的元素分析,微硬度分析則是以 Vickers 硬度試驗機進行。

3、結果與討論

3.1 鐳道分析

圖 1 為各種不同參數下之鐳道截面形貌,熔融區部份可分為兩個部份,分別為披覆層(圖中黑色部份)(Coating layer)和過渡區(圖中白色部份)(Translational layer),再下去則為熱影響區(HAZ)。從鐳道形貌觀察,可發現鐳道皆是呈現隆起的情況。在離焦距離固定下,隨著走速增加,貫穿深度有變深的現象;若是走速固定下,隨著離焦距離增加,則可發現披覆層逐漸變寬,而貫穿深度則是逐漸變淺,這是由於入熱量變少的關係,我們

從 $E=P/(vD)$ 這個公式得知[13](E: 雷射能量, P: 雷射功率, v: 雷射走速, D: 雷射光點直徑), 當離焦距離越大時, 光點直徑會越大, 因此雷射能量會減少, 當能量過小時, 會造成披覆失敗的情況, 如 90%HA+10%BG 在離焦 18 和 20mm, 走速 400 mm/min 下, 披覆層和基材間幾乎不產生熔融, Powell[14]指出在雷射披覆過程中, 認為粉末粒子間的孔隙不利於傳熱, 因此可假設預敷層為不導熱的絕緣體, 一直到預敷層熔融到和基材接觸時, 才開始有導熱之情況, 因此若是雷射能量不足的情況下, 不能使交界處熔融, 則不會產生冶金鍵結, 前述披覆失敗之情況即為此種現象。

在純添加 HA 之情況下, 在離焦距離遠, 走速快的情況下, 雖然有較多缺陷產生, 但並無 90%HA+10%BG 下披覆失敗之情形, 我們比較 HA 和 BG 兩者的熔點發現, HA 熔點為 1500°C 左右, 而 BG 則為 1700°C [15], 顯示若是要將 BG 熔融, 需要更多的入熱量, 因此在雷射能量 E 相同的情況下, 添加 BG 之披覆層推測雖有熔融現象但是卻無法和基材互熔, 因此才會披覆失敗。而在添加 BG 的鐳道形貌來看, 可發現有較多的氣孔, 氣孔生成原因為外氣體在高溫時融入熔池中, 當凝固過程中若氣體達到飽和, 就會成核並成長為氣泡, 若是在熔池凝固時來不及逸出則會形成氣孔, 另一種生成原因則是基材元素被氧化後, 熔池已經凝固來不及散出而造成, 由圖 2 對氣孔壁做元素分析可發現, 除了基材成份外, 磷佔了大部份, 因此推估應是由於磷大量散失, 但少部份未散出, 造成氣孔的產生。另外在本實驗雷射披覆過程中, 觀察到有添加 BG 之預敷層噴濺的情況較為明顯, 因此氣體較容易進入熔池而形成較多氣孔。

3.2 微結構觀察和成分分析

圖 3 為披覆層的 XRD 分析, 由分析的結果發現, 在純 HA 和添加 BG 的披覆層, 皆含有 HA、CaTiO₃、α-TCP、Ca₄P₂O₉, 而 HA 中則多了 Ca₂P₂O₇, 添加 BG 的披覆層另具有 Ca₂SiO₄ 和 Ca₅(PO₄)₂SiO₄, 其中 HA、α-TCP 以及 Ca₄P₂O₉、Ca₂P₂O₇ 皆具有生物活性, 其他化合物則為生物惰性, 對人體不會造成影響。由於雷射披覆製程時屬於高溫, 這樣的環境下易使 HA 中的 OH 基脫落, 而使 HA 變為不穩定相, Ca₄P₂O₉、α-TCP 與 Ca₂P₂O₇ 皆是由 HA 變態而來[19]。Ca₂SiO₄ 和 Ca₅(PO₄)₂SiO₄ 則是因 BG 主成份為 SiO₂, 在高溫被分解後與披覆材 HA 中之 Ca、P 化合而成[9,16]。

圖 4 是披覆層 EDS 分析, 可發現在兩種比例的披覆層中主要皆可分為富 P 相和富 Ca-Ti-O 相兩種, 其中 Ca-Ti-O 相若和 XRD 圖比對, 顯示應為 CaTiO₃ 化合物, 而富磷相應是由 HA 和 α-TCP 等具有生物活性的化合物所組成, 由於在披覆過程中受到高溫的影響, 造成磷的揮發, 因此在披覆層中存在較少。

3.3 硬度分析

圖 5 分別為純 HA 和添加 BG 離焦後所得之

微硬度分佈情形, 可發現整體硬度變化有相同的趨勢, 皆是過渡層最高, 披覆層次之, 基材為最低, Cheng[17]等人以雷射披覆 HA, 實驗後做硬度測試也和本研究有相同的趨勢, 但硬度較低, 這是因為添加 BG 成分中含有 SiO₂, SiO₂ 硬度比 HA 來的高, 因此整體硬度都來的較高。在 Roggensack[18]和 Berg[19]等人的研究中指出, 經過雷射鐳接後在過渡層會較基材脆, 但硬度卻會增加, 這可能是因為披覆過程中吸入一些雜質且晶粒大小和組織結構皆會改變有關, 披覆層的話則是由於大部份組織是由 Ti、Ca 元素組成, 因此硬度次之。在走速固定下可發現離焦距離越大, 過渡層範圍越小, 過渡層由於硬度非常高, 平均皆在 1000 HV 以上, 因此機械性質較為脆性, 在植入人體後長期承受應力之下有可能造成披覆層和基材從過渡層斷裂之疑慮, 使得披覆層剝落會對人體造成二次傷害, 因此過渡層範圍應避免過大。在添加 BG 並且離焦距離大和走速快的情況下, 披覆層在做微硬度測試時發現方錐打下後造成壓痕周圍產生裂紋, 在前面鐳道形貌觀察時即可發現為披覆失敗的情況, 若是披覆失敗的話, 由於熱能不夠, 因此無法形成正常的披覆層, 所以會有呈現脆性但硬度又不高的狀況產生。

4、結論

1. 在鐳道形貌方面, 鐳道皆是有隆起的現象, 在離焦距離固定下, 隨著走速增加, 貫穿深度有變深的現象; 若是走速固定下, 隨著離焦距離增加, 則可發現披覆層逐漸變寬, 而貫穿深度則是逐漸變淺, 這是由於入熱量變少的關係。但在添加 BG 時, 離焦距離大和走速高的情況下, 有披覆失敗的現象。
2. 使用 XRD 對披覆層分析, 可發現皆含有 HA、CaTiO₃、α-TCP、Ca₄P₂O₉, 而 HA 中則多了 Ca₂P₂O₇, 添加 BG 的披覆層另具有 Ca₂SiO₄ 和 Ca₅(PO₄)₂SiO₄, 其中 HA、α-TCP 以及 Ca₄P₂O₉。而使用 EDS 對披覆層分析的話, 可發現主要是由 CaTiO₃ 構成, 但含有少量的富磷組織, 此富磷組織應是由 HA、α-TCP 等組成。
3. 在微硬度方面, 可發現整體硬度變化有相同的趨勢, 皆是過渡層最高, 披覆層次之, 基材為最低。過渡層的硬度皆在 HV1000 以上, 遠高於披覆層和基材。而添加 BG 並且離焦距離大和走速快的情況下, 披覆層在做微硬度測試時發現方錐打下後造成壓痕周圍產生裂紋, 是由於熱能不夠, 因此無法形成正常的披覆層, 所以會有呈現脆性但硬度又不高的狀況產生。

5、誌謝

本研究經費由國科會計畫 (NSC97-2221-E-218-006) 提供贊助, 方使本研究能順利完成, 在此致謝。

6、參考文獻

- [1] H. Liu, C.X. Cui, Y.T. Shen, "Surface

- Modification of biomedical titanium alloys”, Journal of Hebei University of Technology, p.17-21,2003.
- [2] 林震銘，雷射加工技術應用於精密產業之現況，電機月刊，第十四卷，第十期，第162-171頁，2004。
- [3] G. J. Cheng, D. Pirzada, M. Cai, P. Mohanty, A. Bandyopadhyay, “Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser”, Materials Science and Engineering C, p. 541-547, 2005.
- [4] D. Chi, Y. Wang, “Effect of rare earth on structural morphology of length section of bioceramic coating by laser cladding”, Surface Technology, pp. 31-37, 2006.
- [5] C.Z. Chen, D.G. Wang, P. Xu, Q.H. Bao, L. Zhang, T.Q. Lei, “Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coatings”, Chinese Journal of Lasers, p.1021-1024, 2004.
- [6] T. J. Han, T. Y. Kuo, J. L. Wu, W. S. Wang, J. L. Jiao, “Effects of defocus length and welding speed for bioceramic coating of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V substrate with Nd :YAG laser”, The 5th Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology, Vol.2, p.A54-1~A54-10, 2007.
- [7] S. F. Yang, “Application of bioceramic in the reparation of bone defect”, Journal of Medical Postgraduates, p.1326-1328, 2007.
- [8] L. L. Hench, G. P. Torre, “ The reaction kinetics of bioactive ceramics,Part IV: Effect of glass and solution composition. Bioceramics”, p.67-74, 1993.
- [9] G. Goller, H. Demirkiran, F. N. Oktar, E. Demirkesen, “Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites.”, Ceramics International, p.721-724, 2003.
- [10] L. S. Flavio, S. B. Christiano, M. P. Marivalda, “Structural analysis of hydroxyapatite/bioactive glass composite coatings obtained by plasma spray processing”, Journal of Non-crystalline Solids, Vol.247, p.64-68, 1999.
- [11] 陳瑾惠、劉美蘭、丁信智、朱建平，生醫玻璃及氫氧基磷灰石/生醫玻璃複合鍍層在漢克人工體液中之變化，陶業，p.68-73，1995。
- [12] E. Gyorgy, S. Grigorescu, G. Socol, I.N. Mihailescu, “Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition”, Applied Surface Science, Vol.253, p.7981-7986, 2007.
- [13] W. Guo, Q.H. Xu, X.T. Tian, “The development of laser cladding” Aerospace Materials and Technology, p.1-7, 1998.
- [14] J. Powell, “Surface engineering.”, Metal Society, p.20-32, 1985.
- [15] 汪建民，陶瓷技術手冊，1994。
- [16] C.Z. Chen, D.G. Wang P. Xu, “Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coating”, Chinese Journal of Laser, p.1021-1024, 2004.
- [17] M.H. Fathi, A.D. Mohammadi, “Preparation and characterization of sol-gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility on human body implant”, Materials Science and Engineering A, p.128-133,2008.
- [18] G. J. Cheng, D. Pirzada, M. Cai, P. Mohanty, A. Bandyopadhyay, “Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser”, Materials Science and Engineering C, p. 541-547, 2005.
- [19] M. Roggensack, M.H. Water, K.W. Boning, “Studies on laser-welded and plasma-welded titanium”, Dent Material, p.104-107, 1993.
- [20] M. Berge, “Mechanical properties of laser-welded cast and wrought titanium”, Journal of Prosthet Dent, p.250-257, 1995.

7、圖表彙整

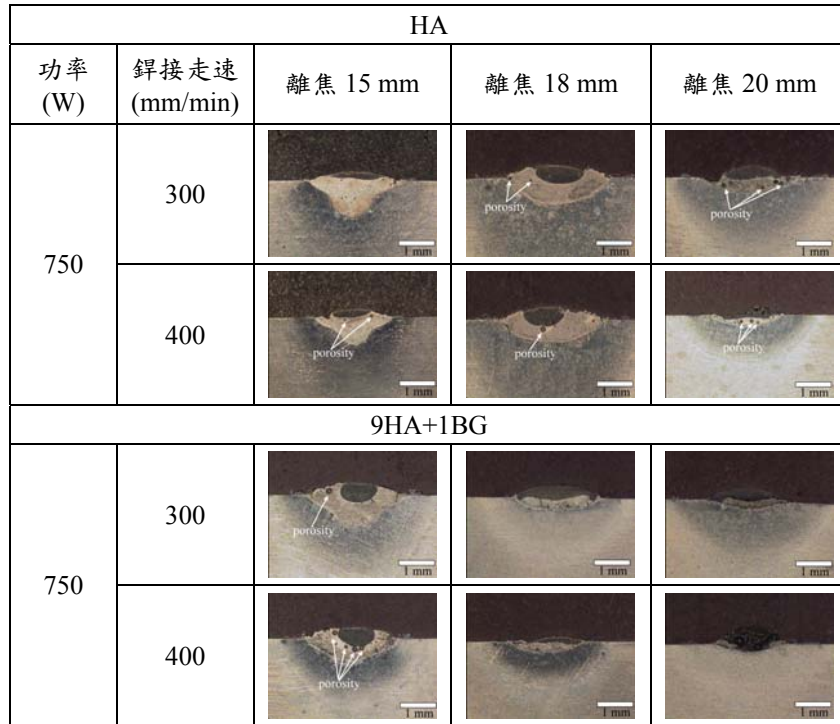


圖 1 銲道截面形貌

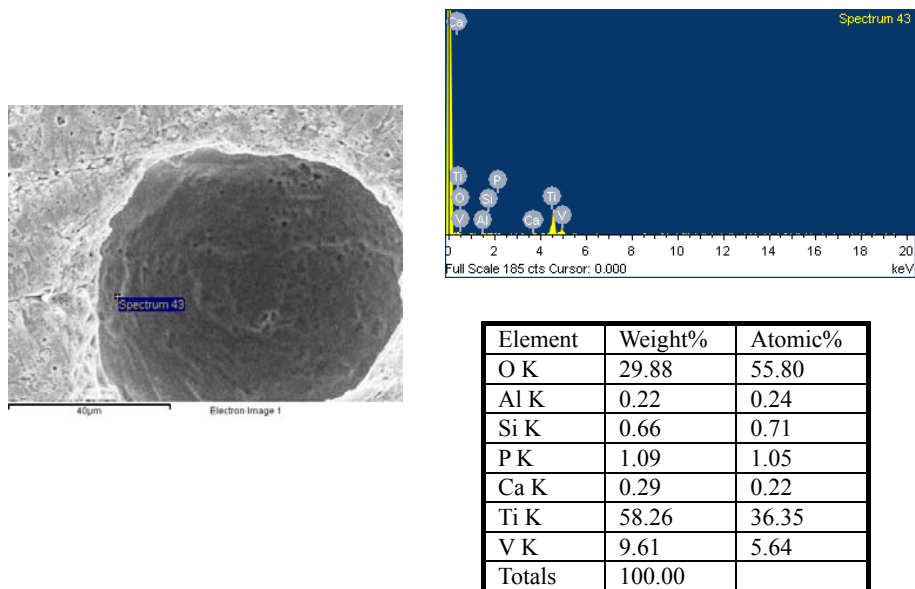


圖 2 過渡層氣孔成份分析

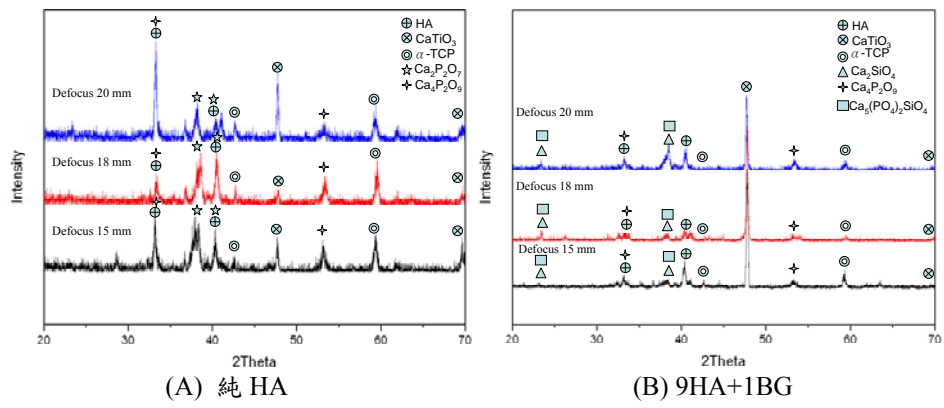
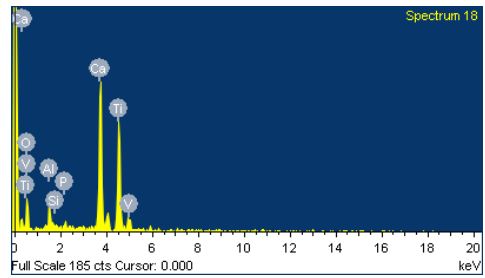
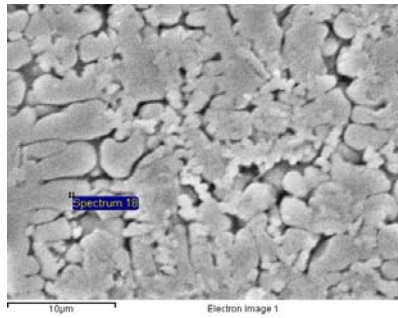
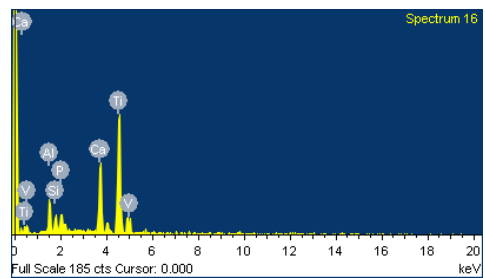
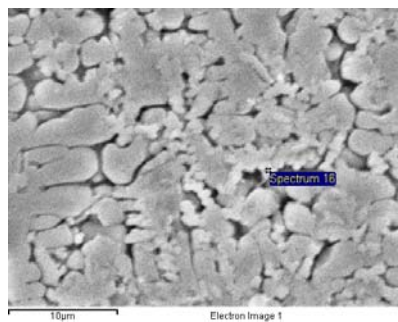


圖 3 披覆層 XRD 分析

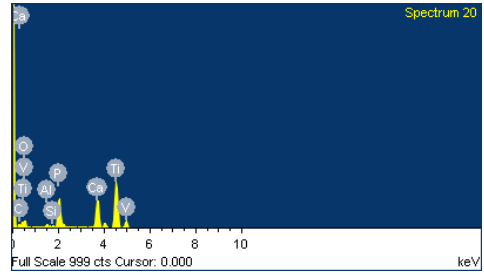
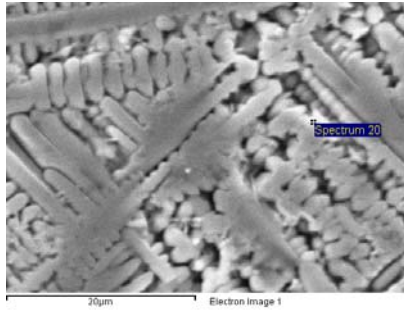


Element	Weight%	Atomic%
Al K	8.06	12.44
Si K	3.86	5.73
P K	3.55	4.77
Ca K	21.75	22.59
Ti K	61.16	53.16
V K	1.61	1.32
Totals	100.00	

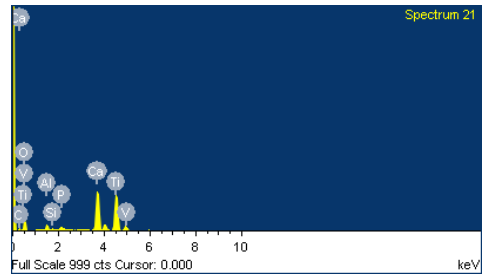
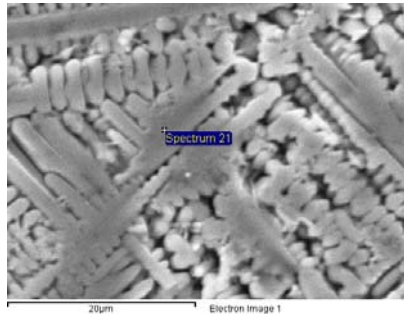


Element	Weight%	Atomic%
O K	41.92	65.67
Al K	3.45	3.20
Si K	-0.08	-0.07
P K	-0.32	-0.26
Ca K	26.25	16.41
Ti K	28.13	14.72
V K	0.65	0.32
Totals	100.00	

(A) 純 HA



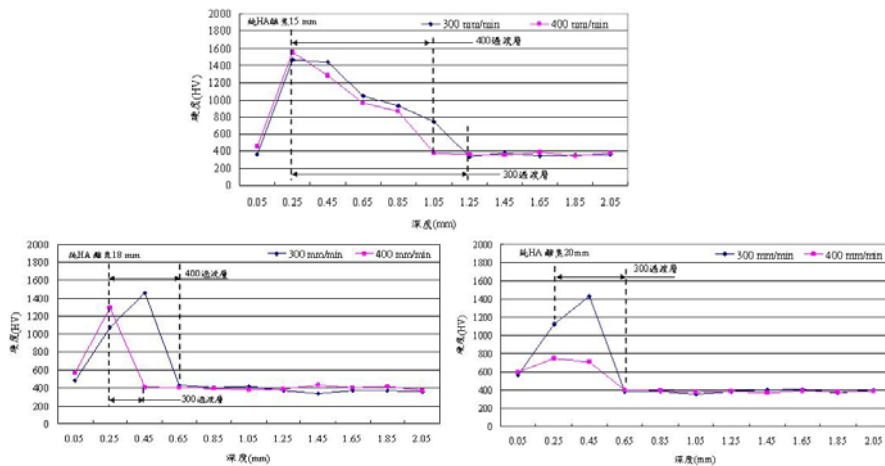
Element	Weight%	Atomic%
C K	9.95	20.68
O K	26.21	40.88
Al K	1.03	0.95
Si K	0.46	0.41
P K	11.16	8.99
Ca K	14.28	8.89
Ti K	35.97	18.74
Totals	100.00	



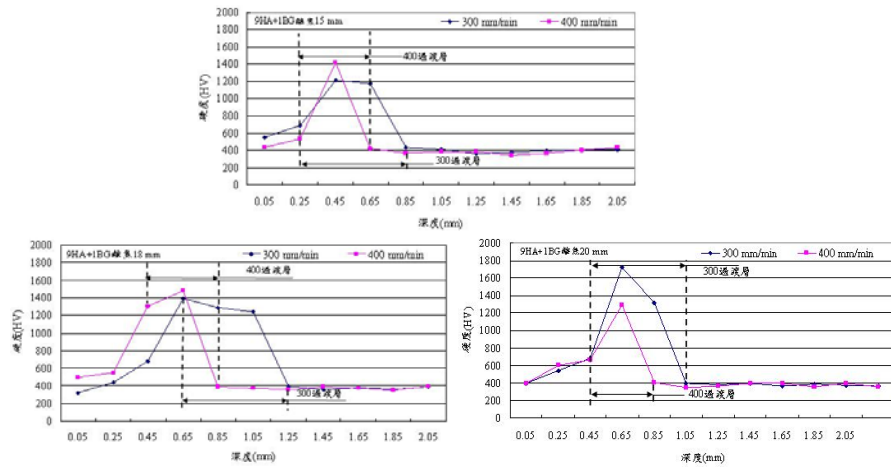
Element	Weight%	Atomic%
C K	3.80	7.74
O K	39.58	60.49
Al K	1.95	1.76
Si K	0.30	0.26
P K	-0.58	-0.46
Ca K	21.46	13.09
Ti K	33.97	17.34
Totals	100.00	

(B)9HA+1BG

圖 4 披覆層 EDS 分析



(A) 純 HA



(B) 9HA+1BG

圖 5 鐳道截面硬度趨勢