

不同比例的氫氧基磷灰石與生物活性玻璃對

Ti-6Al-4V 之 Nd:YAG 雷射披覆研究

簡基勝¹、郭聰源²、李建興³、謝鈞壬⁴

¹ 奇美醫院骨科主治醫師

² 南台科技大學機械工程系教授

³ 南台科技大學機械工程系碩士班

⁴ 南台科技大學機械工程系大學部

國科會計畫編號：NSC97-2221-E-218-006

摘要

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。結果顯示兩種添加比例皆在低走速下有較佳的鐸道形貌,而添加 10% BG 時的鐸道缺陷是比較少的。而披覆層微結構則可發現兩種添加比例皆是可獲得冶金鍵結,在硬度分析方面兩者的過渡層硬度都遠高於基材和披覆層,但添加 10% BG 在低功率高走速下並無披覆不完全之現象。

關鍵字：氫氧基磷灰石、生物活性玻璃、雷射披覆

1. 前言

隨著醫學的進步以及人類平均壽命的增加,器官和關節的老化問題也越來越多,因此目前使用生醫材料來修補以及取代人體內的組織或器官成為一大趨勢。生醫材料不僅可直接用於醫療上,其中生物活性陶瓷更可當作披覆材料披覆於金屬上改善其表面生物活性,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(hydroxyapatite, HA), HA 化學式為 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 其成份和鈣磷比與人體骨骼相近,可和骨細胞有良好的反應。

當下常用的披覆製程披覆後,其披覆層和基材間之結合形式大部份為較弱的機械鍵結。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」[3,4]。但許多採用雷射披製程披覆 HA 於醫用金屬上後,發現披覆層的磷皆有散失的現象,造成鈣磷比偏離 1.67 而使生物活性降低。Chen[5] 等人採用 CO_2 雷射,以氫氣為保護氣體,將 HA 披覆於純鈦上,分析披覆層上部之 Ca/P 為 2.35,因表面之 P 大量氧化散失,使得 Ca/P 上升而嚴重偏離 1.67,而 Han[6] 等人則採用 Nd:YAG 雷射將 HA 披覆於上,其結果表面之 Ca/P 值也是有偏離 1.67 的情況。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 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,此外,在經浸泡人工模擬體液(Simulated body fluid, SBF)以及離子交換後,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鈣磷比偏離的問題,在過去的研究裡面也有學者[9-11]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、走速及離焦距離搭配下,探討不同混合比之 HA+BG 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,化學成分如表 1 所示。試片尺寸為 100 mm×60 mm。披覆材為 HA 混入不同比例 BG(10%、30%)之粉末,粉末製作採用溶膠凝膠法製備,成份為 58% SiO_2 、33% CaO 、9% P_2O_5 ,分別使用 TEOS 做為 SiO_2 的前趨物

(precursor), 而 P_2O_5 和 CaO 的前趨物分別為 TEP 和 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 製備完成後再置入行星磨機進行乾磨, 最後得到粉末如圖 1 所示。披覆熱源部份則採用 Nd:YAG 雷射, 塗佈方式採用預敷法, 在進行雷射披覆前先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 0.8 mm。預敷完成之試片經過 $80^\circ C$ 之烘乾處理後, 以連續式之雷射功率輸出波型搭配兩種輸出功率與三種鐸接走速進行披覆, 配置如圖 2 所示。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° , 離焦距離為 15 mm, 實驗中雷射輸出功率選用 750 W 以及 1150 W, 搭配不同走速(300 mm/min、400 mm/min、500 mm/min)進行披覆。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鐸道形貌觀察, 再搭配掃描式電子顯微鏡(SEM)進行微結構觀察, 並以 EDS 進行披覆層的元素分析。微硬度量測以 Vickers 硬度試驗機進行。

3. 結果與討論

3.1 鐸道形貌

圖 3 為各種參數下所得之鐸道形貌, 由圖中觀察可知, 所有鐸道皆是呈現凸起狀態, 這是由於 BG 和 WG 中皆含有 Si, 會促使熔池產生正的表面張力梯度, 此現象會形成較為上凸之鐸道[12]。在披覆層方面, 兩種功率下皆有隨著走速提高, 披覆層變薄之趨勢, 因為走速增加時造成單位入熱量下降, 鐸道上凸現象在添加 10% BG 較不明顯, 這是由於含有較少 Si 元素之 SiO_2 。而從圖中觀察氣孔和裂紋, 可發現添加 10% BG 鐸道形貌的缺陷較少, 因為 BG 之熔點($1700^\circ C$)較 HA($1550^\circ C$)高, 所以在添加較多 BG 時, 入熱量不足而造成 BG 汽化時來不及從熔池內排出, 造成氣孔的產生, 氣孔和裂紋這兩種鐸接缺陷越多的話會造成披覆層和基材間的結合劑下降, 因此添加 10% BG 的鐸道截面形貌是優於添加 30% BG 的。

3.2 微結構觀察和成分分析

圖 4 為披覆層之微結構, 在兩種混合比例下皆可發現其結構是呈現顆粒狀, Wang 等人[13]使用 Nd:YAG 雷射披覆生物活性陶瓷於不銹鋼上, 披覆後披覆層也可發現顆粒狀的結構, 而 Lusquinos[14,15]等人以 Nd:YAG 雷射披覆 HA 後的披覆層也有同樣的現象, 這是因為披覆材成分中含有大量的鈣所致, 並且雷射披覆時溫度梯度大, 因此易於使其發展成此種類似胞狀晶形狀之結構。從圖 4(b)和圖 4(c)披覆層截面更可發現具有許多孔隙, 在 Han[6]等人使用雷射披覆 HA 的實驗中也有此發現, 但並無添加 BG 後孔隙出現來的密集, 這些孔隙在植入人體後, 是有助於骨細胞的附著生長[16]。圖 5 則是對披覆層做 EDS 元素分

析, 在披覆層中可發現 Ca-Ti-O 相和 Si-P-Ti 相的存在, 此兩種相皆可發現基材中元素的存在, 顯示披覆層和基材間在雷射披覆過程中有相互熔融, 形成結合劑較好的冶金鍵結。

3.3 硬度分析

圖 6、7 分別為兩種不同添加 BG 比例所得之微硬度分佈情形, 圖中可見在兩種比例中, 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]等人的研究也有相同的趨勢, 但硬度較低, 這是由於本實驗添加 BG 成分中含有 SiO_2 之結果。而從兩種混合比例觀察下可發現添加 30% BG 的過渡層範圍皆是高於添加 10% BG, 因為添加 10% BG 之披覆層厚度較添加 30% BG 來的多, 當入熱量不足時會造成披覆層厚度變薄, 從圖 7(b)更可發現添加 30% BG 在走速 400 以及 500 mm/min 下, 並無明顯過渡層和披覆層之硬度區分, 有披覆不完全的情況, 這是由於入熱量已經完全不足而造成此結果, 但在添加 10% BG 並無發現此現象。過渡層由於硬度非常高, 皆在 1000 HV 以上, 因此機械性質較為脆性, 若是範圍過大, 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。

3.4 介面結合劑分析

測定介面結合劑力是使用維克氏硬度機之方錐, 在披覆層與過渡層交界處進行測試, 觀察在方錐的周圍是否有裂紋產生, 從圖 8 觀察可發現並無裂紋產生, 表示介面間有一定的結合劑存在。

4. 結論

1. 在鐸道形貌部分, 隨著走速增加, 披覆層厚度有變薄之現象, 添加 10% 之 BG 有較少的鐸接缺陷產生。
2. 兩種比例的披覆層微結構皆可發現類似胞狀晶之晶粒, 並且經元素分析後可發現披覆層和基材有互相熔融之現象, 表示結合形式為冶金鍵結。
3. 硬度分析結果顯示, 過渡層硬度明顯高於披覆層以及基材, 並且在低功率高走速時, 添加 30% BG 由於入熱量不足, 造成披覆層和過渡層無明顯區分, 有披覆不完全之情況, 而在添加 10% BG 則無此現象。而在介面結合劑的方面, 方錐周圍皆無裂紋產生, 顯示有一定的結合劑
4. 經過各種分析之後, 可發現添加 10% BG 結合劑力皆較添加 30% BG 來的好, 但在後續會進行生物活性測定, 在結合劑和生物活性間得到一個最佳參數。

5. 誌謝

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

6. 參考文獻

1. Liu H., Cui C.X., Shen Y.T., "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. Cheng, G. J., Pirzada, D., Cai, M., Mohanty, P., Bandyopadhyay, A., Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser, Materials Science and Engineering C, pp. 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. Han, T. J., Kuo, T. Y., Wu, J. L., Wang, W. S., Jiao, J. L. 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, pp.A54-1~A54-10, 2007。
7. Yang, S. F., Application of bioceramic in the reparation of bone defect, Journal of Medical Postgraduates, p.p.1326-1328, 2007。
8. Hench, L. L., Torre, G. P., The reaction kinetics of bioactive ceramics, Part IV: Effect of glass and solution composition. Bioceramics, pp.67-74, 1993。
9. Flavio, L. S., Christiano, S. B., Marivalda, M.P., Structural analysis of hydroxyapatite/bioactive glass composite coatings obtained by plasma spray processing, Journal of Non-crystalline Solids, Vol.247, pp.64-68, 1999。
10. 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。
11. Gyorgy, E., Grigorescu, S., Socol, G., Mihailescu, I.N., Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition, Applied Surface Science, Vol.253, pp.7981-7986, 2007。
12. 陳昱宏，焊接固化表面粗糙波紋與活性元素含量關係的量測與分析，碩士論文，國立中山大學機械與機電工程學系，高雄、台灣，2001。
13. Wang, Y. C., Li, Y. M., Yu, H. L., D, J., In situ fabrication of bioceramic composite coatings by laser cladding, Surface and Coating Technology, Vol 200, p.p.2080-2084, 2005。
14. Lusquinos F., Boutinguiza M., Pou J., Arias J.L., Soto R., LeOn B., Pérez-Amor M., Bioceramic Coating Produced by Laser Cladding, The International Society for Optical Engineering, Vol.4419, p.p.78-81, 2001。
15. Lusquinos F., Leo'n B., Boutinguiza M., Main characteristics of calcium phosphate coatings obtained by laser cladding, Applied Surface Science, Vol.247, p.p.486-492, 2005。
16. Chi, D., Wang, Y., Zhang, Y.P., Gao, J.C., Cui, H.R., In vivo biocompatibility of the bioceramic coating cladded by laser, Journal of Materials Science and Engineering, pp.931-933, 2006。
17. Cheng, G. J., Pirzada, D., Cai, M., Mohanty, P., Bandyopadhyay, A., Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser, Materials Science and Engineering C, pp. 541-547, 2005.

6.圖表彙整

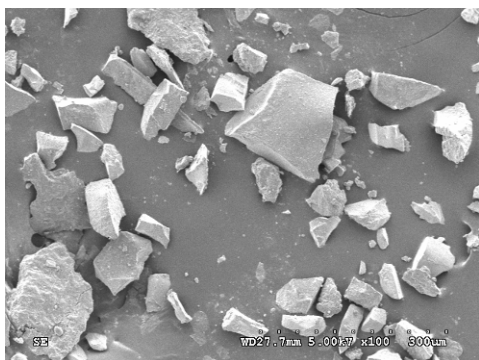


圖 1 製備之生物活性玻璃粉末圖

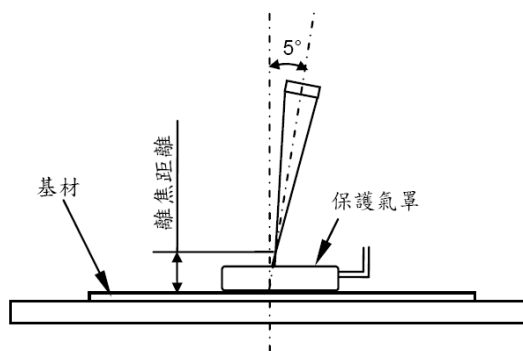


圖 2 雷射披覆配置圖

表 1 Ti-6Al-4V 化學成份表(wt%)

Al	V	O	Fe	C	N	H	Ti
6.1	4.24	0.152	0.16	0.017	0.008	0.0006	Bal.

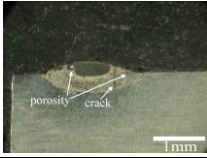
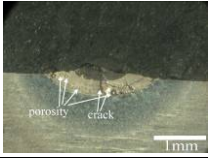
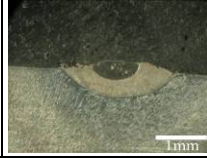


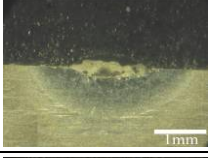
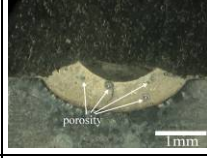
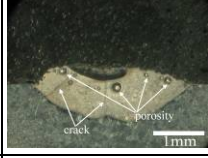
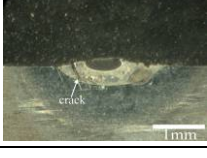
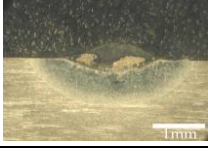
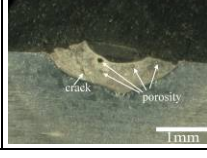
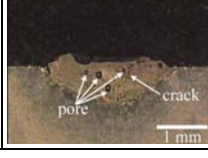
功率 (W)	鐳接走速 (mm/min)	90% HA+10%BG	70%HA+30%BG	功率 (W)	鐳接走速 (mm/min)	90% HA+10%BG	70%HA+30%BG
		截面	截面			截面	截面
750	300			1150	300		
	400				400		
	500				500		

圖 3 鐳道截面形貌

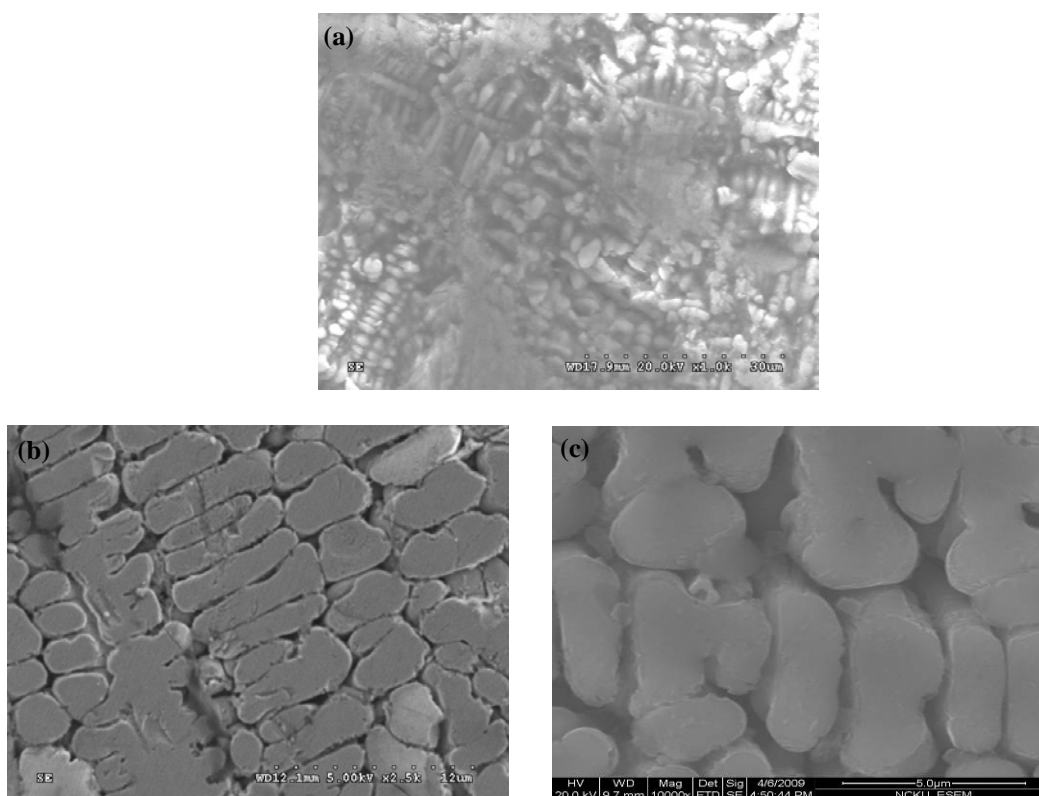
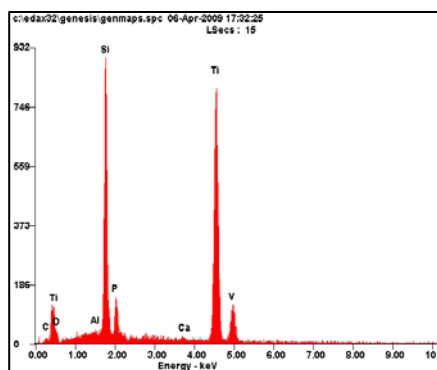
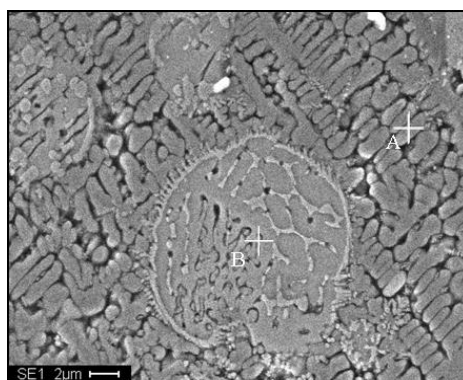
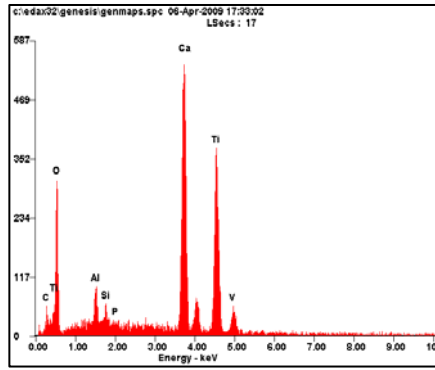


圖 4 披覆層微結構觀察(a)披覆層表面，披覆層截面(b)2500 倍(c)10000 倍



(A)Ca-Ti-O 相

Element	Wt%	At%
CK	04.53	09.53
OK	33.80	53.40
AlK	02.64	02.47
SiK	01.26	01.13
PK	00.61	00.50
CaK	27.43	17.30
TiK	29.25	15.43
VK	00.49	00.24



Element	Wt%	At%
CK	03.19	09.49
OK	03.28	07.32
AlK	00.50	00.66
SiK	21.67	27.52
PK	04.51	05.20
CaK	00.94	00.84
TiK	64.02	47.67
VK	01.89	01.32

(B)Si-P-Ti 相

圖 5 披覆層 EDS 分析

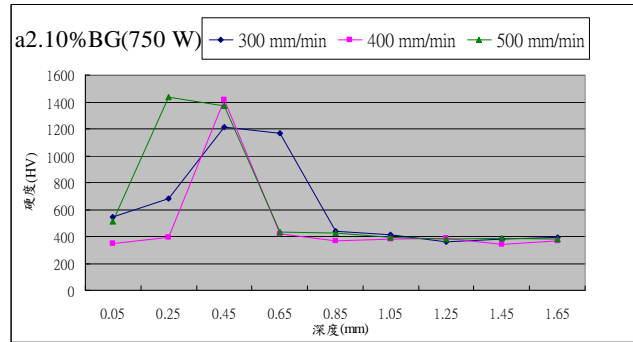
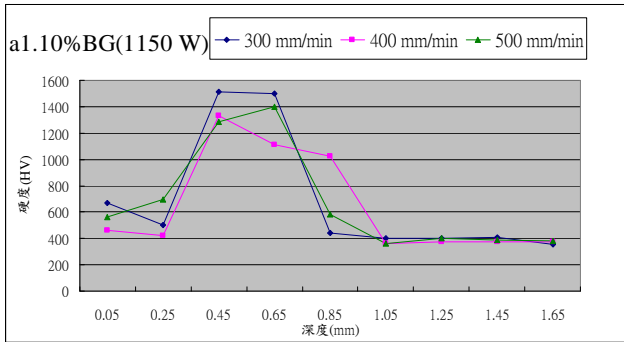


圖 6 HA+10% BG 鐳道硬度趨勢圖

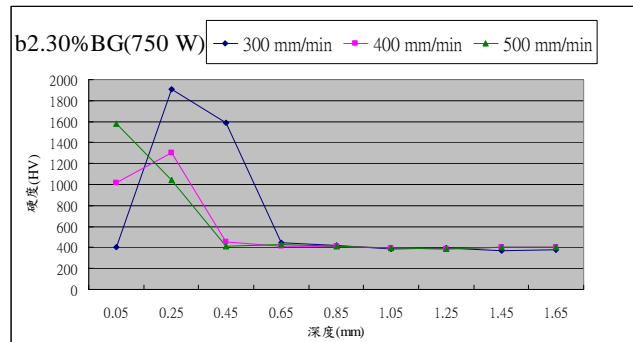
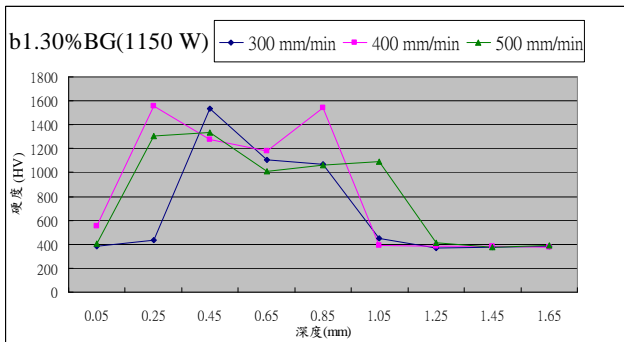


圖 7 HA+30% BG 鐳道硬度趨勢圖

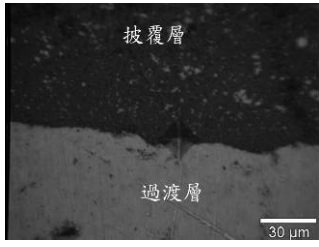
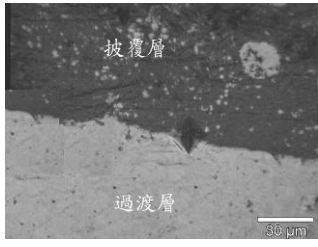
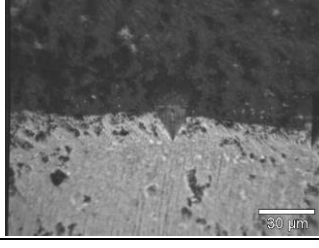


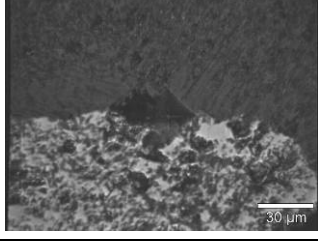
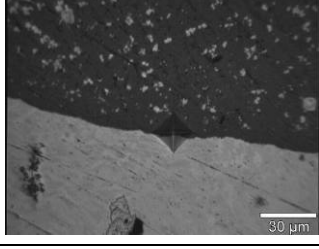

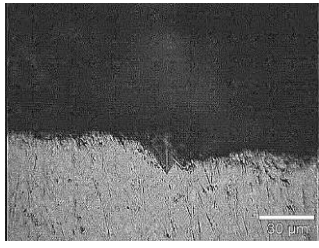
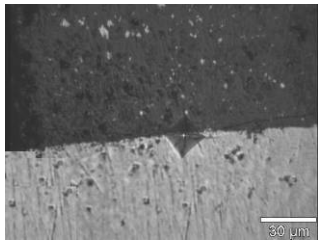
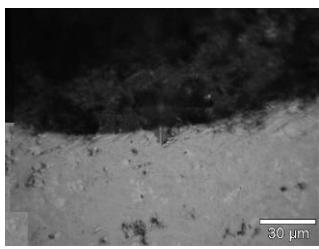
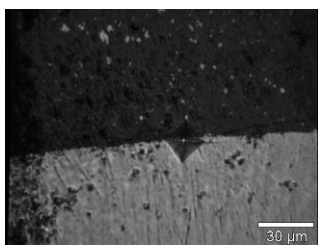
功率 (W)	銲接走速 (mm/min)	90%HA+10%BG	70%HA+30%BG
		截面	截面
750	300		
	400		
	500		
1150	300		
	400		
	500		

圖 8 披覆層與過渡層介面結合力試驗

Investigations of Different Proportions of Bioactive glass and Hydroxyapatite for Coating on Ti-6Al-4V Substrate with Nd:YAG Laser.

C.S. Chien¹、T.Y. Kuo²、C.H. Li³、J.R. Sie⁴

¹Orthopedist, Chi Mei Medical Center.

²Professor, Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University.

³Master Student, Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University.

⁴Undergraduate student, Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University

NSC Project No.: NSC97-2221-E-218-006

Abstract

In this investigation, we add different proportions of bioactive glass that has high bioactivity into HA. Ti-6Al-4V was adopted as the substrate and Nd:YAG laser was used as heating source and use different laser power and pass speed at coated process. We discuss the bonding between coated layer and substrate of different proportions of bioactive glass and hydroxyapatite for coating on Ti-6Al-4V substrate with Nd:YAG laser. From experiment result, the better weld was observed at low speed. The welding defects that we add 10% BG are fewer than adding 30% BG. Metallic bonding was observed at different proportions. In hardness test, the hardness of transitional layer was higher than coated layer and substrate. The condition that coated incomplete was not observed at adding 10% BG.

Key words: Hydroxyapatite · Bioactive glass · Laser cladding.