

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 硬組織用氫氧基磷灰石及其複合材之研究發展

計畫類別：： 個別型計畫          整合型計畫  
計畫編號：NSC 89 - 2218 - E - 040 - 002 -  
執行期間： 89年12月1日至90年7月31日

計畫主持人：丁信智  
共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：  
赴國外出差或研習心得報告一份  
赴大陸地區出差或研習心得報告一份  
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份  
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中山醫學大學 牙科材料研究所

中 華 民 國 90 年 10 月 15 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 硬組織用氫氧基磷灰石及其複合材之研究發展

Study of hydroxyapatite and its composites for applications of hard tissues

計畫編號：NSC 89-2218-E-040-002

執行期限：89年12月1日至90年7月31日

主持人：丁信智 中山醫學大學牙材所 (sjding@csmu.edu.tw)

計畫參與人員：王僅文 陳俊儒 中山醫學大學牙科材料研究所

### 一、中文摘要

利用射頻磁控濺鍍技術在鈦合金基材上濺鍍薄且單層之HA/Ti鍍膜。研究濺鍍膜附著強度、微結構及化學組成。結果發現靶材一旦加入Ti成分，原本HA鍍膜之高結晶性結構受到嚴重破壞，鍍膜呈現似非晶質結構；各HA/Ti鍍膜厚度均勻、緻密，與基材鍵結良好；所有鍍膜附著強度皆高達60 Mpa以上；化學組成顯示HA濺鍍前後Ca/P比相同。

關鍵詞：氫氧基磷灰石，鈦，射頻濺鍍，微結構。

### Abstract

A series of thin and single-layered HA/Ti coatings were deposited on Ti6Al4V substrate using a RF magnetron sputtering system. Adhesion strength, microstructure and chemistry of the coatings were characterized. Experimental results showed that, when Ti was added, the highly crystalline structure of HA coating was largely disrupted and the coating became amorphous-like. The HA/Ti coatings had quite uniform thickness and appeared dense and well bonded to the substrate. Adhesion strengths of all coatings were higher than 60 MPa. Composition result showed that the Ca/P ratio of the HA target was largely retained after sputtering.

**Keywords:** hydroxyapatite, titanium, RF sputtering, microstructure.

### 二、前言

過去數十年許多學者致力於在金屬如 Ti, Ti 合金, Co-Cr 合金或不銹鋼上披覆鈣磷酸鹽鍍層作為承受負荷之植入材<sup>1</sup>。電漿披覆廣為生醫界採用，但在電漿噴鍍過程中，HA 相變，結晶性變差<sup>1</sup>，鍍層本身或鍍層與基材間產生微裂縫。此些鍍層缺陷常導致在手術過程中或植入後，HA 鍍層剝離。

機械性質是製備植入材主要考量要素之一。尤其是鍍層與基材間之附著性對植入材性能及使用期限極為重要。本研究乃利用 HA 及 Ti 混合成不同體積比例複合靶，使用射頻磁控濺鍍技術在 Ti6Al4V 基材上濺鍍均勻而高附著性 HA/Ti 鍍膜，研究各濺鍍膜相組成，微結構，鍵結強度及化學成分。

### 三、實驗方法

HA 及一系列 HA/Ti 靶材皆為自製。將商業 HA 粉末壓製成 3 mm 厚濺鍍靶。HA/Ti 複合靶之製作乃將 HA 與 Ti 粉末混合形成不同體積比之 HA/Ti 混合粉末，再壓製成靶材。為簡便起見，濺鍍鍍膜代號如同其靶材代號。使用射頻磁控濺鍍在拋光的 Ti6Al4V 金屬。濺鍍好之試片，進行附著強度及 Vicker 微硬度測試，XRD 分析鍍膜相組成，SEM 觀察鍍膜橫截面結構，Fourier 轉換紅外線光譜儀用來鑑定鍍膜官能基變化。

### 四、結果與討論

圖 1 為靶材所用之原始 HA 粉末及各種鍍膜之 XRD 比較圖，圖中顯示濺鍍用原始 HA 粉末為具高結晶性磷灰石

結構。HA 鍍膜明顯尖銳繞射峰指出鍍膜亦具高度結晶性，出現最高繞射峰(002)優先方位<sup>2</sup>，(112)次之，其他磷灰石相如(102)、(211)、(202)、(212)及(113)繞射峰亦出現。

有趣的是，靶材中加入少量 Ti (即使僅 5 vol%) 時，鍍膜 XRD 圖譜明顯不同，原先 HA 鍍膜高結晶性特徵為之破壞，而變為“似非晶質相”。若 HA/Ti 複合靶材中 HA 含量愈多，則易出現鈣磷酸鹽成分，形成  $2\theta=25-37^\circ$  之繞射峰。反之，高 Ti 含量之 25HA/75Ti 鍍膜之 XRD 圖譜在  $2\theta=37-42^\circ$  範圍具略為寬化之繞射峰，此繞射峰可能來自  $\gamma$ -Ti(002)或 anatase TiO<sub>2</sub>(112)繞射面重疊之貢獻，其中氧原子來源是大有可能是原始靶材中 HA 成分。HA/Ti 鍍膜出現非結晶性組成的原因可能是晶粒細化或晶格不均勻應變。純 Ti 濺鍍膜之 XRD 圖譜發現亦如純 HA 鍍膜有高繞射強度(002)優先方位。如同 HA 因微量 Ti 介入鍍膜內導致高結晶性結構被破壞，高結晶性 Ti 也被來自 HA 內的 Ca, P, O 元素破壞了其原有結構。

HA 鍍膜 FTIR 光譜圖中尖銳吸收帶 1086, 1001, 964, 592 及 568 cm<sup>-1</sup> 屬於 PO<sub>4</sub> 振動模式 (圖 2)，在 1250 及 1178 cm<sup>-1</sup> 吸收峰則源於磷酸鹽間或磷酸鹽-磷酸氫鹽間同平面彎曲振動模式<sup>3</sup>。730 cm<sup>-1</sup> 吸收峰可能是 P-O-P 鏈之振動模式，而微弱的 625 cm<sup>-1</sup> 吸收峰，顯示 HA 鍍膜幾乎失去其 OH 基，造成 oxyapatite 結構。

XRD 業已證實少量 Ti 的加入大大改變 HA 微結構，經由 FTIR 分析 95HA/5Ti 鍍膜亦發現與純 HA 鍍膜嚴重不同處。原本出現在 HA 鍍膜中的強烈吸收帶 1001, 592 及 568 cm<sup>-1</sup> 在 95HA/5Ti 鍍膜轉弱，95HA/5Ti 鍍膜在 1161, 970, 764-642 cm<sup>-1</sup> 有吸收帶，其中 1161 及 970 cm<sup>-1</sup> 或許分別為 HOPO<sub>3</sub> 伸展振動模式及四面體 PO<sub>4</sub> 離子之 P-O 伸展振動。764-642 cm<sup>-1</sup> 吸收帶之出現應是 Ti 存在之故。

當 HA/Ti 複合靶 Ti 含量減為 25 vol% 時 (75HA/Ti)，FTIR 在 850-1060 cm<sup>-1</sup> 區域有更寬廣吸收帶，此吸收帶可能歸因於磷酸根及磷酸氫根內部振動模式。由 XRD 寬廣繞射峰不易區分 85HA/15Ti 及 75HA/25Ti 二鍍膜結晶性差異，而 FTIR 卻可更細微分辨差異所在。85HA/15Ti 鍍膜較 75HA/25Ti 鍍膜有較尖銳，可分辨的吸收峰，顯示前者具較佳的結晶性。50HA/50Ti 鍍膜 FTIR 反射光譜幾乎沒有吸收帶，顯示高度非晶質程度，正如同 XRD 結果般。

HA 鍍膜拋光橫截面顯示一些孔隙，特別是在鍍層/基材介面間 (圖 3)。所有 HA/Ti 混合鍍膜相當緻密，緊密接觸基材，有相當均勻厚度。

分析 HA 濺鍍膜橫截面上在各鍍膜深度各處之 Ca/P 比，發現接近 HA 鍍膜表面及緊接鍍膜/基材介面間之 Ca/P 高於鍍膜內部；距離鍍膜表面及鍍膜/基材介面間約 0.5 μm 之 Ca/P 接近 1.75，略高於 HA 理論 Ca/P 比(1.67)；最低 Ca/P 比(約 1.60)出現在鍍膜中間，橫截面平均 Ca/P=1.67。此顯示在本研究之濺鍍條件下，Ca 及 P 有類似濺鍍率，並未改變 HA 濺鍍前後 Ca/P 比。

純 HA, Ti 及各種體積比之 HA/Ti 複合靶濺鍍在 Ti6Al4V 金屬基材上後所得之附著強度及微硬度值如圖 4。值得注意的是鍍膜即使最低附著強度也高達 60 MPa (HA, 95HA/5Ti 及 90HA/10Ti)，最高附著強度鍍膜為 25HA/75Ti 高於 80 MPa，HA/Ti 複合靶中含 15% Ti 之濺鍍膜附著強度明顯增加，提高到 65 MPa。因鍍膜與 Ti6Al4V 基材高度化學親和性，可穩固鍵結在 Ti6Al4V 基材上而獲得極高附著強度。由於濺鍍用基材平滑，磁控濺鍍鍍膜高附著強度主要肇因於基材與鍍膜間化學鍵結。圖中也指出所有鍍膜微硬度值皆高於 Ti6Al4V 基材，甚至純 Ti 鍍膜也由於晶粒細化效應使其硬度 411.5 Hv 高於基材的 331.3。95HA/5Ti(408.4) 及 90HA/10Ti(410.7) 鍍膜硬度值比純 HA 鍍膜硬度大不了多

少(381.0)，因前者含少量Ti。當靶材Ti含量超過15 vol%時，鍍膜硬度如同附著強度增加趨勢般高於純HA鍍膜硬度值，例如50HA/50Ti及25HA/75Ti鍍膜微硬度皆高於720。原因可能是HA/Ti鍍膜中，HA或Ti（依組成多寡）之嵌入減少母相晶粒成長，造成超細晶粒之“近非晶質”結構（XRD已證實），及/或某種高硬度相生成之結果。

## 五、結 論

1、XRD 顯示 HA 鍍膜具高結晶性結構，當加入 Ti 時結晶性嚴重破壞鍍膜變成似非晶質結構。Ti 濺鍍膜也有類似結果，一但介入少量 Ca, P 及 O 元素到鍍膜內，將導致高度結晶性 Ti 鍍膜結構為之破壞。FTIR 圖譜亦符合 XRD 結果。

2、SEM 顯示所有 HA/Ti 磁控濺鍍膜有

均勻厚度，表面非常緻密且緊密與基材接合。

3、HA 濺鍍前後 Ca/P 比維持相同，顯示此濺鍍製程並未改變 HA 之 Ca/P 比。

4、隨靶材內 Ti 含量增加，HA/Ti 濺鍍膜附著強度大致上遞增。所有鍍膜強度值皆高達 60 Mpa 以上。

## 參考文獻

1. R.J.Friedman, J.Black, J.O.Galante, J.J.Jacobs, H.B.Skinner, *J. Bone Joint Surg.*, **75(A)** 1086-1109 (1993).
2. J.G.C.Wolke, K.van Dijk, H.G.Schaeken, K.de Groot, and J.A.Jansen, *J. Biomed. Mat. Res.*, **28**, 1477-1484 (1994).
3. B.O.Flowler, E.C.Moreno, and W.E.Brown, *Arch. Oral Biol.*, **11**, 477-492, (1966).

圖 2. 濺鍍膜之 FTIR 圖譜

圖 1. 濺鍍膜之 XRD 圖譜

圖3 各鍍膜橫截面SEM微結構圖，R：樹脂；C：鍍膜；S：基材。

圖4. 各鍍膜附著強度及微硬度值