

**Ti-6Al-4V 雷射與鹼化表面處理之性質分析**  
**The Analysis of Properties on Ti-6Al-4V Surfaces by Laser and Alkali Treatment**

劉浩文 Hao-Wen Liu<sup>1</sup> 劉彥義 Yen-Yi Liu<sup>2</sup> 洪廷甫 Ting-Fu Hong<sup>1,2\*</sup>

1.國立屏東科技大學材料工程研究所

2.國立屏東科技大學車輛工程研究所

1.Graduate Institute of Materials Engineering, National Pingtung University of Science and Technology.

2.Department of Vehicle Engineering, National Pingtung University of Science and Technology.

連絡作者：tfhong@mail.npust.edu.tw 08-7703202#7558

## 摘要

本研究主要探討 Nd:YAG 雷射與鹼化處理製程對 Ti-6Al-4V 試片表面性質之影響。實驗結果顯示試片經雷射表面處理後，其表面產生形貌及成份微結構改變、可有效提升表面親水性及硬度；若搭配鹼化處理(雷射鹼化)，可在試片表面進一步生成微米級網狀結構，並可得到更佳之親水性能表現。將試件浸泡於人工模擬體液(m-SBF)數天進行生物活性性能評估結果顯示，未經任何處理之試片，浸泡第 14 天才於表面出現含鈣/磷元素之生成物；而經雷射表面處理之試片，經 1 天浸泡後可在表面檢測到些許鈣/磷元素，其 EDS 峰值並隨浸泡天數增加而提高；而經過兩階段處理之雷射鹼化試片，在浸泡第 3 天便可生成全面性覆蓋表面富含鈣磷之類骨質層，顯示其優異的生物活性性能表現。

關鍵詞：Ti-6Al-4V,Nd：YAG Laser,Surface Treatments,Bioactivity,SBF

## ABSTRACT

This study investigated the effect of Nd: YAG laser and alkaline treatment process on the surface properties of Ti-6Al-4V. The results show that the Ti-6Al-4V surface after laser treatment, the surface morphology and micro-structure change, which can effectively improve the surface hydrophilicity and hardness ; if with alkali treatment (laser-alkali), available at the specimen surface is further generate micron mesh structure of get better hydrophilic performance. The specimen is soaked in simulated body fluid (m-SBF) the number of days for biological activity performance evaluation results show that without any processing of the Ti-6Al-4V, and the resultant calcium / phosphorus elements of the 14 day soaked genius appeared on the surface; but by laser treatment surface, after 1 day soaked can be detected on the surface calcium / phosphorus; and after laser-alkali of two-stage process, soaked 3 days can generate comprehensive coverage of osteoid surface layer, showing its excellent biological activity.

Keywords : Ti-6Al-4V,Nd : YAG Laser,Surface Treatments,bioactivity,SBF

## 一、前言

鈦及鈦合金具有高強度、低熱膨脹性、無毒性、化學穩定性以及生物相容性優點，因此近年來常被用於生醫材料，而其中 Ti-6Al-4V 具有較強的機械性質與抗腐蝕能力，現今常被用於人體植入材中。但由於鈦合金屬於生物惰性材料，其用於植入型生醫材料為了使其能與人體組織反應，提升其生物活性，以縮短傷口癒合之時間，因此許多學者透過表面改質技術以提升其生物活性。

近年來，許多學者積極嘗試不同表面改質法，以提升金屬表面生物活性與生物相容性；例如:溶膠凝膠法<sup>(1)</sup>、電化學法<sup>(2)</sup>、酸蝕法<sup>(3)</sup>、雷射處理法<sup>(4,5)</sup>。雷射處理法近年來許多學者研究顯示<sup>(4,6,7)</sup>，經雷射處理後金屬材料之表面氧含量、表面形貌及表面能都是影響潤濕性以及細胞附著力的主要因素。溶膠凝膠法方面 Kokubo 等人<sup>(8)</sup>利用鹼化處理於鈦基材料表面形成具有生物活性之鈦酸鈉水凝膠層，隨後將其浸泡於人工模擬體液(Simulated Body Fluid, SBF)中，觀察鈣/磷離子吸附情形，並說明鹼化處理能提升鈦金屬之生物活性。

本實驗室曾利用不同功率之雷射處理<sup>(9)</sup>與不同濃度之鹼化處理<sup>(10,11)</sup>進行鈦合金表面處

理，因此發現雷射具有快速提升表面粗糙度與改變相結構之特性進而提升生物活性，而 NaOH 鹼化處理可於表面形成具生物活性之鈦酸鈉水凝膠層。因此本實驗結合此兩大實驗主軸，進一步提昇其機械性質與生物活性。

本次實驗分成兩階段不同製程處理，將 Ti-6Al-4V 素材試片進行雷射與雷射鹼化處理，觀察 Ti-6Al-4V 經雷射與雷射鹼化處理後表面形貌、化學成份、晶相結構、潤濕性、硬度之分析；隨後將其浸泡於人工模擬體液中觀察其表面形貌、化學成份、晶相結構之研究以觀察表面鈣/磷元素覆蓋情形，以進行生物活性性能評估。

## 二、實驗方法與步驟

本次所採用之試片為 Ti-6Al-4V，試片尺寸為  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 。試片以 120 至 600 號數砂紙依序研磨，之後再經酒精與去離子使用超音波震盪機清洗各 20 分鐘。雷射處理功率為 6.7W 與 13.5W，點班間距為  $42 \mu\text{m}$ ，頻率為 25 KHz，掃描速率為  $100 \text{ mm/s}$ ，加工間距為 0.002mm，再利用酒精與去離子放入超音波震盪機清洗各 20 分鐘，取出試片後放置乾燥箱中。雷射鹼化是將先前雷射處理之試片浸泡於 5M 濃度之 NaOH 中，並放置於恆溫水槽 24 小時，取出後利用去離子水進行表面清洗。分析方面，利用 FE-SEM (JEOL-7600)、EDS (JEOL-7600) 操作條件(電壓:15KV、掃描時間:60sec)，進行表面觀察與化學成分分析; XRD (BRUKER D8 ADVANCE,  $2\theta$  為  $10^\circ$  到  $60^\circ$ ，掃描速率為  $0.6^\circ/\text{min}$ ) 對試片表面進行結晶相分析比較。此外，並針對試片表面進行接觸角測試，實驗以 m-SBF 為滴液，分別對雷射與雷射鹼化處理試片做潤濕性分析。Micro-Vickers 硬度(荷重 1 kg、時間:10 sec) 進行整體試件表面硬度分析。而後進行生物活性檢測，將試片浸泡於仿造人體體液之人工模擬體液 (Simulated Body Fluid, SBF) 中，並放置於恆溫培養箱中，每 2 天更換一次人工模擬體液，以保持人工模擬體液中離子濃度。處理之試片利用 FE-SEM、EDS、XRD 進行分析。Table 1. 為本次實驗代號說明。

Table 1. 實驗參數代號說明

名稱	說明
Ti-6Al-4V	未經處理之 Ti-6Al-4V 試片
6.7W	Ti-6Al-4V 經 6.7W 雷射表面處理
13.5W	Ti-6Al-4V 經 13.5W 雷射表面處理
6.7W-A	Ti-6Al-4V 經 6.7W 雷射表面處理，再進行鹼化處理
13.5W-A	Ti-6Al-4V 經 13.5W 雷射表面處理，再進行鹼化處理

## 三、結果與討論

### 3.1 Ti-6Al-4V 經雷射及雷射鹼化表面分析

#### SEM 表面形貌分析

Fig.1 為 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化處理後之試件 SEM 表面形貌。Fig.1 (a)、(b) 為 Ti-6Al-4V 素材，僅發現經水砂紙研磨後之表面刮痕。Fig.1 (c)、(d)、(g)、(h) 為經 6.7W 與 13.5W 雷射處理之表面，發現表面形成許多珊瑚狀結構。Fig.1 (e)、(f)、(i)、(j) 為經 6.7W 與 13.5W 雷射鹼化處理之表面，發現表面為珊瑚狀結構，但將其放大至 1 萬倍，發現於珊瑚狀結構上有形成一層細小之微米級網狀結構。

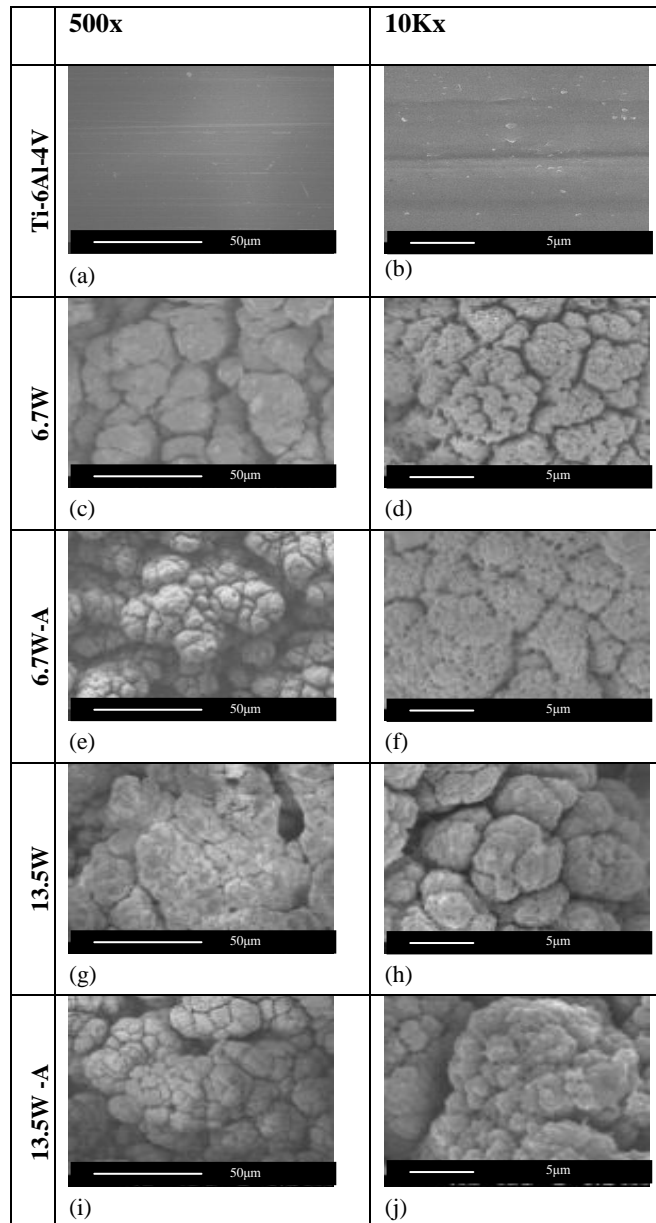


Fig. 1 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之表面形貌圖。

### EDS 表面成份分析

Fig.2 為 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之 EDS 成份分析圖。Fig.2 (a)為 Ti-6Al-4V 素材，主要為 Ti、Al 元素，Fig.2 (b)、(d)為經雷射 6.7W 與 13.5W 處理之 Ti-6Al-4V 表面氧含量明顯提升，並且 13.5W 處理氧含量又較 6.7W 高，Fig.2 (c)、(d)經 6.7W 與 13.5W 雷射鹼化處理，表面 Na、O 元素明顯提升。由上述結論可得之，雷射能量越高使表面溫度提升，進而使氧原子擴散於表面而使表面氧元素含量越高。

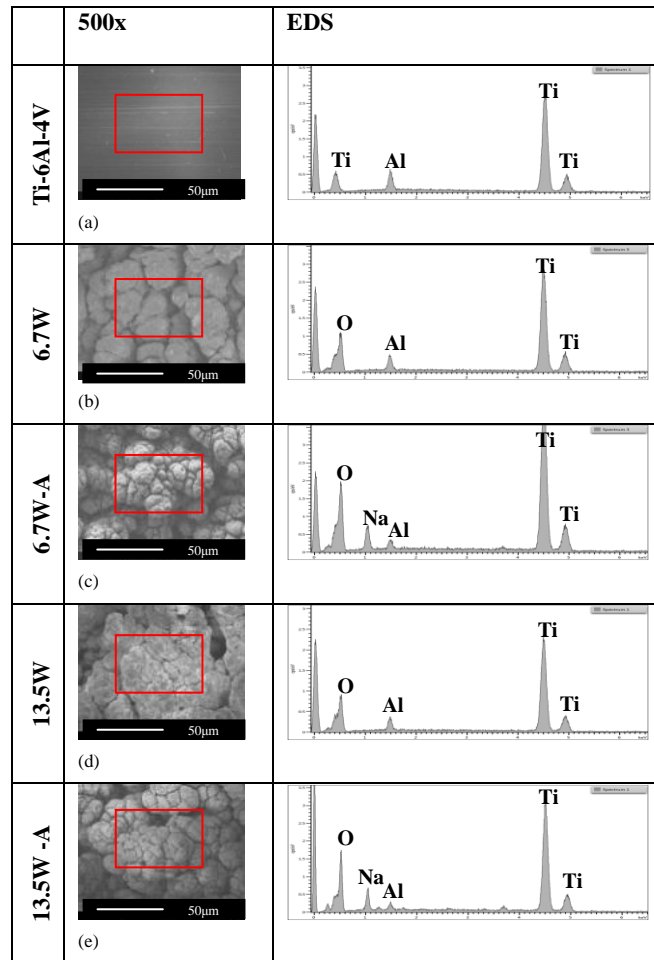


Fig. 2 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之成份分析圖。

### XRD 表面結晶性分析

Fig.3 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之表面結構晶相分析圖。Ti-6Al-4V 素材只有明顯鈦(Ti)之峰值。由 Fig.3 可明顯看出雷射處理之試片表面二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )峰值提升，並且於試片表面出現三氧化二鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )之峰值，而經雷射鹼化處理之試片，鹼蝕液先與表面氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )反應形成鈦酸鈉水凝膠層( $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ )，因此表面出現些許鈦酸鈉水凝膠層( $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ )之峰值。由上述結論可得之，雷射處理因其高溫高能量進而影響表面氧含量鍵結，並且使將使三氧化二鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )於表面析出。

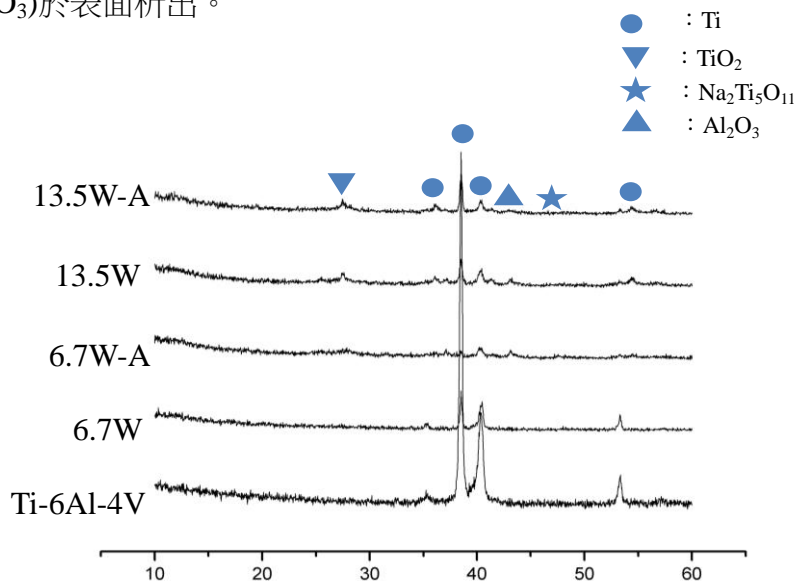


Fig. 3 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之晶相分析圖。

### Contact Angle 潤濕性分析

Fig.4 為 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化處理之接觸角示意圖。接觸角分析主要是探討材料改質後之表面潤濕性分析，本實驗所選用之滴液為人工模擬體液 (m-SBF)。可看出 Ti-6Al-4V 素材接觸角為  $44.60^\circ$  雷射 6.7W 與 13.5W 處理之試片接觸角分別為  $12.64^\circ$  與  $8.53^\circ$ ，相較於 Ti-6Al-4V 素材降低了約 73%，而二階段處理之雷射鹼化 6.7W 與 13.5W 又比雷射處理之接觸角值低，因此證明雷射處理相較於 Ti-6Al-4V 素材更具表面潤濕性，而雷射鹼化試件相較於雷射處理試件更具有表面潤濕性。由上述結論可得知如 Fig.1 所示雷射處理使表面形貌從平坦表面變為珊瑚狀表面，而如 Fig.2 所示雷射處理試片相較於 Ti-6Al-4V 表面氧含量增加，而雷射 13.5W 表面氧含量又相較於雷射 6.7W 表面氧含量多，由此可發現表面形貌與表面氧含量對於接觸角之降低有影響。

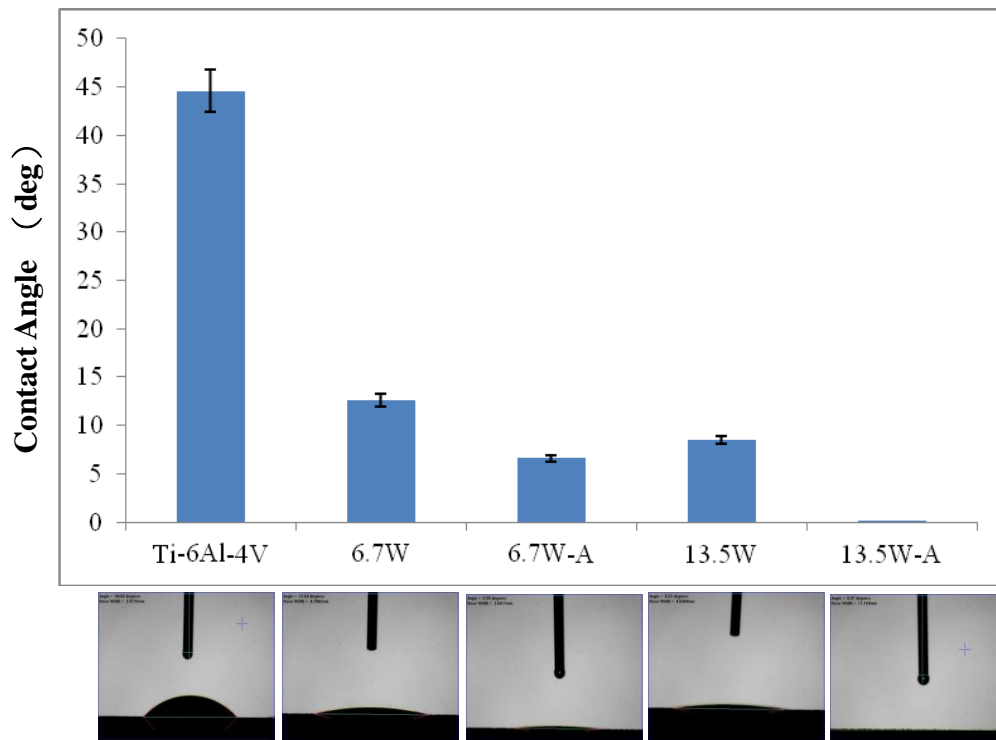


Fig. 4 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之表面潤濕性分析圖。

### Micro-vickers 硬度分析

Fig.5 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之表面硬度分析圖。由 Fig.5 之直條圖可看出，Ti-6Al-4V 素材表面硬度值為 396.0HV。雷射處理使表面硬度明顯提升，6.7W 雷射處理相較於 Ti-6Al-4V 素材升了 41%，13.5W 雷射處理更是提升了 112%，6.7W 與 13.5W 雷射鹼化處理之試片，表面硬度值略微下降，其原因為表面形成之鈦酸鈉水凝膠層，使表面硬度下降。由上述結論可得知，雷射處理可使 Ti-6Al-4V 表面硬度提升，其原因為 Ti-6Al-4V 經雷射處理，因高能量高溫，使氧原子大量擴散至試片表面，造成表面晶格應變，進而提升表面硬度。

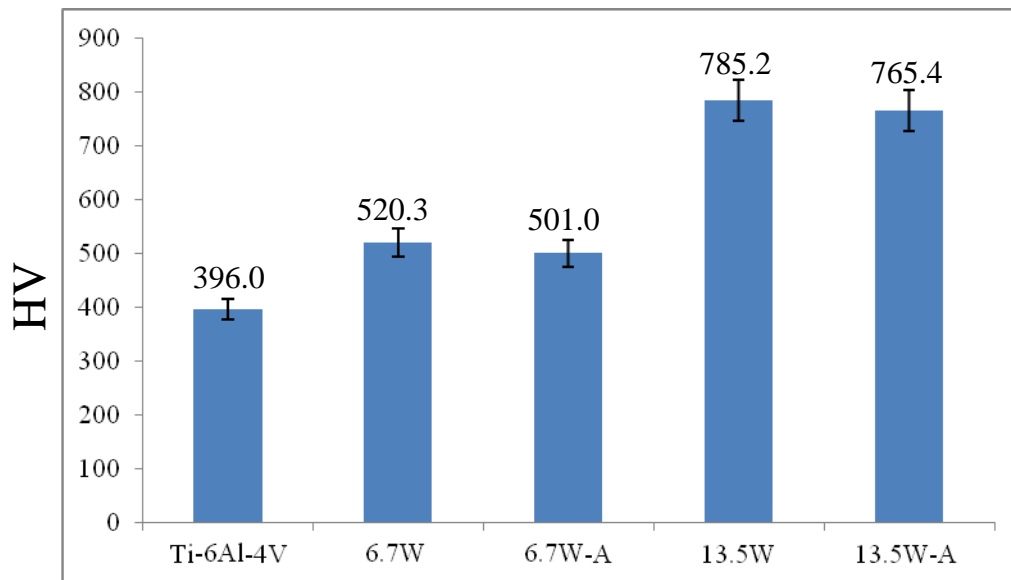


Fig. 5 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之表面硬度分析圖。

### 3.2 Ti-6Al-4V 經雷射及雷射鹼化剖面分析

Fig.6 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之剖面氧元素分析圖。Fig.6 (a)、(b)為 Ti-6Al-4V 素材剖面圖，可看出氧元素含量較少。Fig.6 (c)、(d)、(g)、(h)經雷射處理之 Ti-6Al-4V，由此可觀察出雷射處理可使氧化層厚度增加，並且氧化層厚度也依能量增強而增厚。Fig.6 (e)、(f)、(i)、(j)經雷射鹼化處理，發現氧元素含量明顯較雷射處理高。由上述結論可得知，雷射處理可以提升氧化層厚度，因雷射處理之高能量可於試片表面產生高溫熔融狀態，使氧原子擴散於表面，進而影響氧元素之含量；而鹼化處理，因其表面生成鈦酸鈉水凝膠層，因此其表面氧元素含量略大於雷射處理之試片。

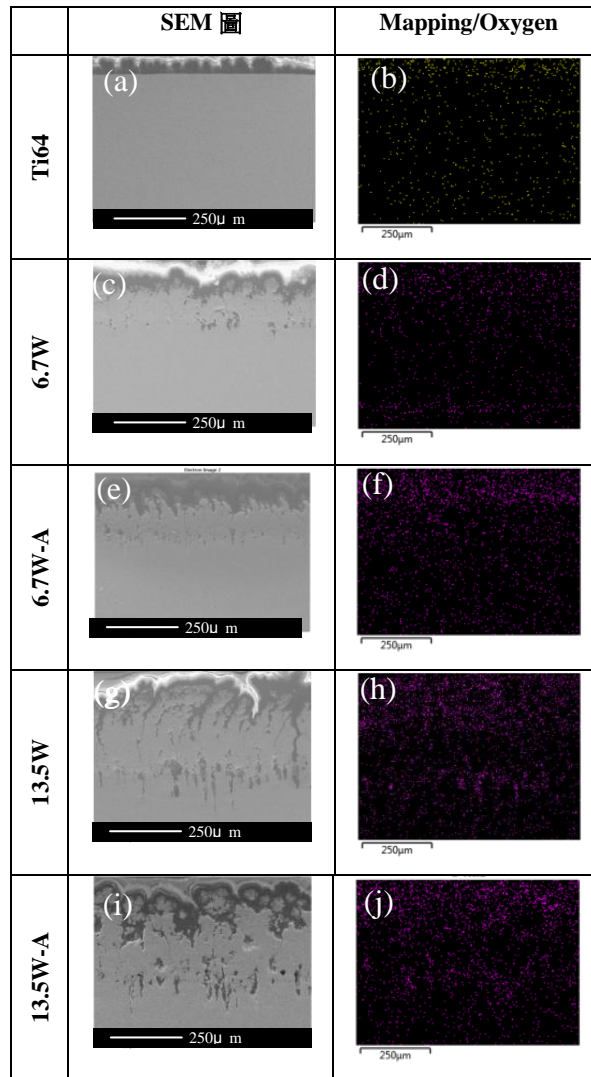


Fig. 6 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化之剖面氧元素分析圖。

### 3.3 Ti-6Al-4V 經雷射及雷射鹼化處理之生物活性評估

#### SEM 表面形貌分析

Fig.7 為 Ti-6Al-4V 素材經雷射與雷射鹼化處理後分別浸泡於 m-SBF-1~14 天之 SEM/EDS 表面形貌變化圖。由 SEM 分析發現，浸泡 1 至 7 天，Ti-6Al-4V 素材表面只觀察出研磨後之刮痕，而浸泡 14 天後，發現表面有覆蓋些許白色沉積物質。6.7W 與 13.5W 處理浸泡 1 天，表面白色物質均勻沉積於珊瑚狀結構上，至浸泡 14 天，表面出現較明顯白色沉積物。6.7W 與 13.5W 鹼化處理浸泡 1 天，觀察表面有些許白色沉積物，並隨天數增加表面沉積厚度增加，至浸泡 7 天，表面珊瑚狀結構消失，取而代之的是較為平坦之白色沉積，並隨天數增加而厚度增加。由 EDS 分析 Ti-6Al-4V 素材浸泡 1~7 天表面只有氧、鈦、鋁之峰值，至 14 天後表面出現鈣/磷之峰值。而 6.7W 與 13.5W 雷射處理發現浸泡 m-SBF 1 天即可於表面產生鈣/磷之峰值，而其中 13.5W 鈣/磷峰值又略高於 6.7W 之鈣/磷峰值，可證明雷射 13.5W 較雷射 6.7W 易使鈣/磷離子沉積，其生物活性相對較高。6.7W 與 13.5W 鹼化處理可觀察出，因其表面具珊瑚狀結構與鈦酸鈉水凝膠層之網狀結構，有助於提升鈣/磷離子吸附速率，因此浸泡 m-SBF 1 天即可於表面沉積明顯鈣/磷離子，隨天數增加而鈣/磷層增厚，至 14 天完全覆蓋於表面。

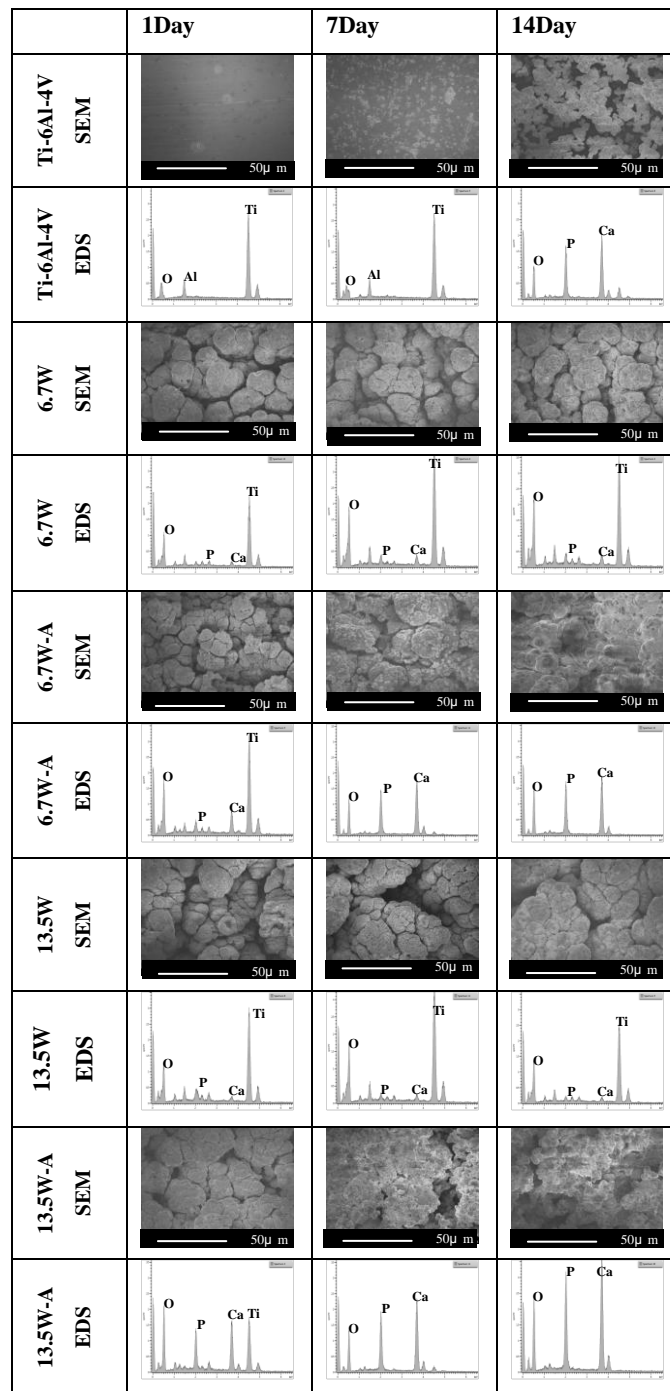
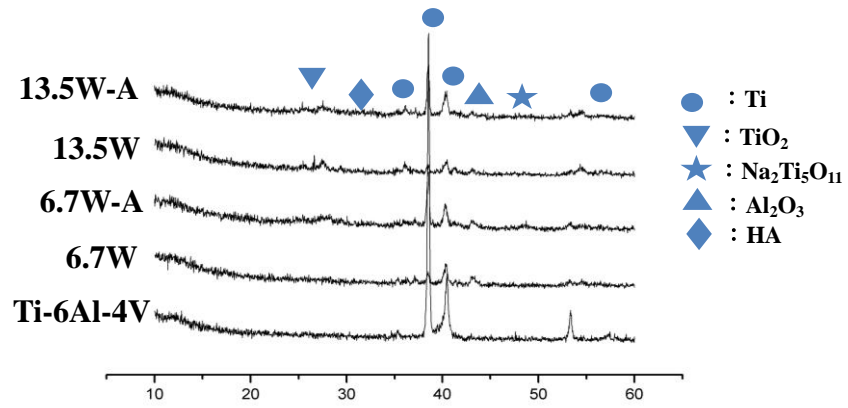


Fig. 7 Ti-6Al-4V 經雷射與雷射鹼化浸泡 m-SBF 1 至 14 天表面形貌/成份分析圖。

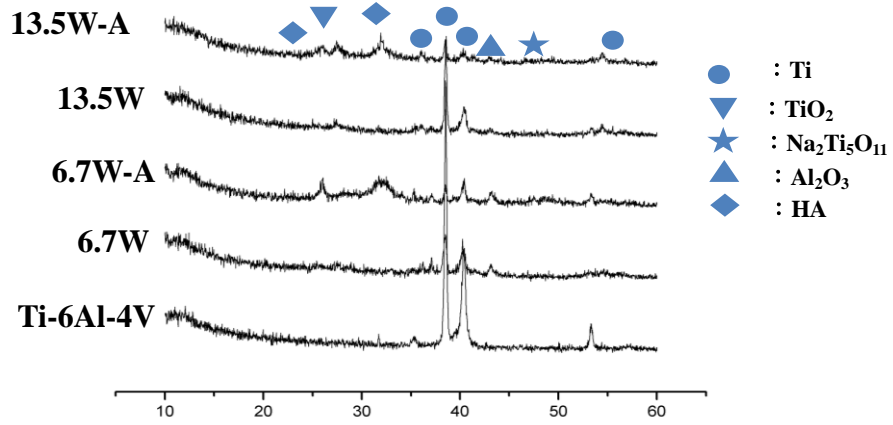
### XRD 表面結晶性分析

Fig.8 為 Ti-6Al-4V 經雷射與雷射鹼化浸泡 m-SBF 1、7、14 天表面結構晶相分析圖。雷射處理於浸泡 7 天表面出現微弱之 HA 峰值，而後隨天數增加 HA 結構也略為增加。而將雷射處理之試片浸泡於 m-SBF 7 天發現 6.7W 鹼化處理與 13.5W 鹼化處理，表面出現明顯 HA 峰值，其說明表面 6.7W 與 13.5W 雷射鹼化處理表面於 7 天即可生成 HA 結構即類骨質層，隨天數增加表面 HA 結構亦明顯增加，其 HA 結構生成速度較雷射處理快，其原因為雷射鹼化處理表面生成之鈦酸鈉水凝膠層能加速鈣/磷離子之吸附，進而加速 HA 結構生成。

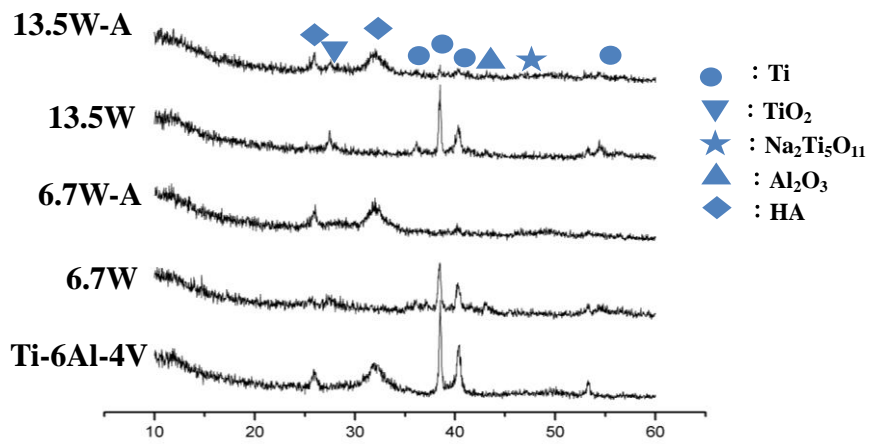




(a) 1天



(b) 7天



(c) 14天

Fig. 8 Ti-6Al-4V 經雷射與雷射鹼化浸泡 m-SBF 1、7、14 天晶相分析圖。

#### 四、結論

由實驗結果得知，Ti-6Al-4V 經雷射處理可於表面生成氧化鈦之珊瑚狀結構，而鹼化處理可於表面生成鈦酸鈉水凝膠層之網狀結構，而雷射鹼化處理可結合兩者，於珊瑚狀結構表面生成網狀結構。由接觸角顯示不同雷射功率之珊瑚狀結構可降低接觸角值，說明經雷射與鹼化處理可使 Ti-6Al-4V 表面更具親水性。機械性質方面，經雷射處理表面形成氧化鈦因此依不同功率硬度提升 30 至 50%，其說明雷射處理能提升表面硬度。浸泡 m-SBF，經雷射鹼化表面處理後，可成功將 Ti-6Al-4V 表面活性化。雷射試片表面可於 1 天內生成些許含 Ca、P 元素之類骨質層，雷射鹼化試片於 3 天 Ca、P 可覆蓋整體表面，說明雷射鹼化表面處理後，可加速 Ca、P 元素在其表面生成，進而生成活性類骨質層。此類骨質層預期將可進一步增加其表面生物相容性以及生物活性，增加使用品質。

#### 致謝

本研究部分經費承蒙科技部計劃「Nd-YAG 雷射及鹼熱處理對生醫鈦合金表面性質影響之研究」研究計劃經費補助。(MOST 103-2221-E-020-022-)

#### 五、參考文獻

- (1) Xu W, Hu WY, Li MH, Ma QQ, Hodgson PD, Wen CE. Sol-gel derived HA/TiO<sub>2</sub> double coatings on Ti scaffolds for orthopaedic applications. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2006;16:209-16.
- (2) Cachinho SC, Correia RN. Titanium scaffolds for osteointegration: mechanical, in vitro and corrosion behaviour. Journal of materials science Materials in medicine 2008;19:451-7.
- (3) Iwaya Y, Machigashira M, Kanbara K, Miyamoto M, Noguchi K, Izumi Y, et al. Surface properties and biocompatibility of acid-etched titanium. Dental Materials Journal 2008;27:415-21.
- (4) Hao L, Lawrence J. Wettability modification and the subsequent manipulation of protein adsorption on a Ti6Al4V alloy by means of CO<sub>2</sub> laser surface treatment. Journal of materials science Materials in medicine 2007;18:807-17.
- (5) Gil F, Delgado L, Espinar E, Llamas. Corrosion and corrosion-fatigue behavior of Cp-Ti and Ti-6Al-4V laser-marked biomaterials. Journal of Materials Science-materials in Medicine 2012;23:885-90.
- (6) Lawrence J, Hao L, Chew HR. On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy. Surface and Coatings Technology 2006;200:5581-9.
- (7) Hao L, Lawrence J, Li L. Manipulation of the osteoblast response to a Ti-6Al-4V titanium alloy using a high power diode laser. Applied Surface Science 2005;247:602-6.
- (8) Kokubo T, Sakka H, Kitsugi T, Yamamuro T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. Journal of Biomedical Materials Research 1990;24:721-34.
- (9) Hong TF, Chi KP, Lin HK, TD W. Laser surface modification for rapid oxide layer formation on Ti-6Al-4V. Journal of Laser Micro/Nanoengineering 2014;9:64-7.
- (10) 黃信銘, 劉彥孝, 王瀧諺, 李旺龍. 熱處理氣氛對 Ti-6Al-4V 表面生成類骨質層之影響. 『屏東科技大學』暨『北京科技大學』第五屆學術交流研討會 2010.
- (11) Lu C-F, Huang H-M, Chu C-H, Li W-L, Hong T-F. The effects of heat treatment atmosphere on the bone-like apatite inducement on the alkali treated Ti-6Al-4V surfaces. Procedia Engineering 2012;36:179-85.

