

加工製程對生醫級鈦合金顯微結構電化學腐蝕性之影響

楊智傑、胡瑞峰

E-mail: 9314488@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究係以生醫級鈦合金Ti-6Al-4V ELI為素材，經由各種車削、銑削、磨削、熱滾軋及精密鑄造等加工製程，探討此生醫級鈦合金之顯微組織及表層組織的特性。研究結果顯示，經車削、銑削及磨削後之內部顯微組織並無改變，但在材料之表面會形成厚度小於0.2 μm 的氧化層，而組織之改質層約1~2 μm 。經由不同溫度之熱軋加工後，材料之內部顯微組織會發生明顯的變化，即在1000 及1100 之熱軋後，其晶粒會變粗，但經900 之熱軋後，其晶粒會變細。此外，表面形成一層厚的氧化層，而其厚度會隨熱加工溫度之升高而增加，在900 加工時，此層厚度約8 μm ，而在1000 和1100 加工時，此一厚度為12~13 μm 。氧化層之主要組成為TiO₂、TiN及Al₂O₃。此外，精密鑄造後之晶粒會變粗，其外層的顯微組織則具有 β -case(β 殼)，其外亦具有厚度小於0.2 μm 的氧化層。此外，此類鈦合金經由各種不同的加工製程，在37 的Hank ' s人工體液環境中，仍具有優良的抗蝕性，即使掃描電位設定高於參考電位4000mV，而這個電位遠超過人體的口腔環境電位(-500~ 450mV)，亦都未發現有衝破鈍化模之崩潰電位，而產生離子釋出之腐蝕狀態。尤其是車削、900 滾軋和精密鑄造製程後，其鈍化區電流密度較其他製程要來的低。

關鍵詞：Ti-6Al-4V ELI鈦合金；極化曲線；抗蝕性；Hank ' s人工體液；熱滾軋

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
誌謝.....	vi
目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xv
第一章 前言.....	1
第二章 文獻探討.....	3
2.1 生醫材料簡介.....	3
2.1.1 生醫材料定義.....	3
2.1.2 生醫植入材料發展與歷史.....	3
2.1.3 生醫材料種類.....	5
2.1.4 常用生醫金屬材料.....	9
2.2 生醫金屬材料性能要求.....	12
2.2.1 良好生物相容性.....	12
2.2.2 優異耐腐蝕性.....	14
2.2.3 良好機械與力學性質.....	15
2.2.4 良好加工成型性.....	16
2.3 金屬生醫材料的腐蝕原理.....	16
2.3.1 間隙腐蝕.....	16
2.3.2 伽凡尼腐蝕.....	17
2.3.3 極化.....	17
2.3.4 金屬植入材的腐蝕速率與鈍化行為.....	18
2.4 純鈦與鈦合金.....	18
2.4.1 純鈦.....	18
2.4.2 鈦的主要特性.....	20
2.4.3 鈦的提煉.....	21
2.4.4 合金元素對鈦的影響.....	23
2.4.5 純鈦與鈦合金種類.....	25
2.4.6 Ti-6Al-4V 的基本特性.....	27
2.4.7 β -case與氧化層簡介.....	29
2.4.8 鈦與鈦合金在溶液中的鈍化行為.....	30
2.4.9 Ti-6Al-4V 熱加工之特性.....	33
2.4.10 生醫級Ti-6Al-4V ELI的特別需求.....	34
第三章 實驗方法與進行步驟.....	53
3.1 鈦合金之加工製程及組織性質分析.....	53
3.1.1 原素材成分.....	53
3.1.2 加工製程.....	53
3.1.3 顯微組織分析.....	54
3.1.4 表面性質分析.....	54
3.2 鈦合金在 Hank ' s人工模擬體液之電化學腐蝕測試.....	55
3.2.1 實驗設備.....	55
3.2.2 材料準備.....	55
3.2.3 工作電極製作.....	55
3.2.4 陽極極化曲線實驗.....	56
第四章 結果與討論.....	60
4.1 原素材之顯微組織和熱分析.....	60
4.2 不同加工制對於顯微組織之影響.....	60
4.2.1 車削、銑削及磨削.....	60
4.2.2 軋軋.....	61
4.2.3 鑄造.....	61
4.3 在Hank ' s人工體液的腐蝕行為.....	64
4.3.1 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.2 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.3 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.4 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.5 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.6 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.7 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.8 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.9 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
4.3.10 在Hank ' s人工體液中的腐蝕行為.....	64
第五章 結論.....	92
參考文獻.....	92
圖目錄 圖2.1 動物實驗中之應力遮蔽效應.....	40
圖2.2 間隙腐蝕之起始.....	40
圖2.3 間隙腐蝕之惡化.....	41
圖2.4 典型的極化曲線.....	41
圖2.5 相與相穩定元素對T 和相組成之比例影響.....	43
圖2.6 鈦合金之簡單包晶和包析反應平衡相圖.....	44
圖2.7 相鈦合金分為 同素異形及 共析型合金元素之兩種 平衡相圖.....	44
圖2.8 Ti-6Al-4V層狀 相在Primary 晶粒上之析出和成長 過程.....	46

圖2.9 Ti-6Al-4V之顯微組織.....	47	圖2.10 Ti-6Al-4V之表面所生成之氧化層及 -case.....	47	圖2.11 Ti-H ₂ O的電位和pH值關係.....	48
圖2.12 Ti的電位和pH值關係.....	49	圖2.13 Ti-6Al-4V在 + 溫度熱加工之 相.....	50	圖2.14 Ti-6Al-4V在 溫度熱加工之 相.....	51
圖2.15 微細的等軸 相及沿晶 相.....	52	圖3.1 恆電位儀實驗電解槽配置.....	58	圖3.2 工作電極.....	59
圖4.1 DTA分析 相變態溫度957	68	圖4.2 Ti-6Al-4V ELI合金素材之顯微組織.....	68	圖4.3 Ti-6Al-4V ELI合金經切削之顯微組織.....	69
圖4.4 Ti-6Al-4V ELI合金經銑削之顯微組織.....	69	圖4.5 Ti-6Al-4V ELI合金經磨削之顯微組織.....	70	圖4.6 Ti-6Al-4V ELI合金經切削後之表層組織.....	70
圖4.7 Ti-6Al-4V ELI合金經銑削後之表層組織.....	71	圖4.8 Ti-6Al-4V ELI合金經磨削後之表層組織.....	71	圖4.9 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經切削之表層組織分析...72	72
圖4.10 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經銑削之表層組織分析...73	73	圖4.11 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經磨削之表層組織分析...74	74	圖4.12 Ti-6Al-4V ELI合金加熱至900 和保持1小時之顯微 組織.....	75
圖4.13 Ti-6Al-4V ELI合金加熱至1000 和保持1小時之顯微 組織.....	75	圖4.14 Ti-6Al-4V ELI合金加熱至1000 和保持1小時之顯微 組織.....	76	圖4.15 Ti-6Al-4V ELI合金經900 軋軋後之顯微組織.....	76
圖4.16 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋後之顯微組織...77	77	圖4.17 Ti-6Al-4V ELI合金經1100 軋軋後之顯微組織...77	77	圖4.18 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋後再經由800 軋軋之顯微組織.....	78
圖4.19 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋後再經由800 軋軋，最後經900 保持4小時退火處理之顯微 組織...78	78	圖4.20 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋後再經由800 軋軋，最後經900 保持8小時退火處理之顯微組織...79	79	圖4.21 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋後再經由800 軋軋，最後經900 保持16小時退火處理之顯微組織...79	79
圖4.22 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋後再經由800 軋軋，最後經900 保持24小時退火處理之顯微組織...80	80	圖4.23 Ti-6Al-4V ELI合金經900 加熱保持1小時，尚未 軋軋之表層組織.....	80	圖4.24 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 加熱保持1小時，尚未 軋軋之表層組織.....	81
圖4.25 Ti-6Al-4V ELI合金經1100 加熱保持1小時，尚未 軋軋之表層組織.....	81	圖4.26 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經900 加熱保持1小時，尚未軋軋之表層組織分析.....	82	圖4.27 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經1000 加熱保持1小時，尚未軋軋之表層組織分析.....	83
圖4.28 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經1100 加熱保持1小時，尚未軋軋之表層組織分析.....	84	圖4.29 Ti-6Al-4V ELI合金之鑄態顯微組織.....	85	圖4.30 Ti-6Al-4V ELI合金經鑄造後經900 保持1小時退火 處理之顯微組織.....	85
圖4.31 Ti-6Al-4V ELI合金經鑄態之表層組織.....	86	圖4.32 XPS對Ti-6Al-4V ELI合金經鑄態表層組織分析.....	87	圖4.33 Ti-6Al-4V ELI合金之極化曲線.....	88
圖4.34 Ti-6Al-4V ELI合金經車削之極化曲線.....	88	圖4.35 Ti-6Al-4V ELI合金經銑削之極化曲線.....	89	圖4.36 Ti-6Al-4V ELI合金經磨削後之極化曲線.....	89
圖4.37 Ti-6Al-4V ELI合金經900 軋軋之極化曲線.....	90	圖4.38 Ti-6Al-4V ELI合金經1000 軋軋之極化曲線.....	90	圖4.39 Ti-6Al-4V ELI合金經1100 軋軋之極化曲線.....	91
圖4.40 Ti-6Al-4V ELI合金經鑄造之極化曲線.....	91	表目錄 表2.1 生醫植入材料發展與歷史.....	35	表2.2 生醫材料的分類與應用.....	36
表2.3 316及316L不銹鋼的化學成分.....	37	表2.4 生醫用鈷基合金的化學組成.....	37	表2.5 伽凡尼序列.....	38
表2.6 鈦與其他材料之物理性質比較.....	39	表2.7 Ti-6Al-4V及Ti-6Al-4V ELI之ASTM成份含量元素...39	39	表3.1 Ti-6Al-4V ELI合金之機械加工參數.....	57
表3.2 Hank ' s人工模擬體液成分.....	57				

參考文獻

- [1] Park J.B., Biomaterials, An Introduction, Plenum Press, New York, p 202, (1979) [2] Park J.B. and Lakes R.S., Biomaterials: An Introduction, Plenum Press, 2nded., New York, (1992) [3] Sherman W.D., Vanadium Steel Plates and Screws, Surg. Gynecol. Obstet. Vol.14, pp. 629-634. (1912) [4] Willams D.F. and Roaf R., Implants in Surgery, Chap. 1, W. B. Saunders Co., Philadelphia, (1973) [5] 呂厚山主編，人工關節外科學，科學出版社，民國87年 [6] Michaels and Block, Implants in Dentistry, W.B. Saunders Company, (1998) [7] 鍾國雄編著，牙科材料學，合記圖書出版社，民國86年 [8] Browning, Toxicity of Industrial Metal, 2nded., Butterworths, London, (1969) [9] Frakes J.T., Brown S.D. and Kenner G.H., "Delayed Failure and Aging of Porous Alumina in Water and Physiological Medium", Am Soc. Bull. Vol.35, pp. 193-197, (1974) [10] Krainess F.E. and Knapp W.J., "Strength of a Dense Alumina Ceramic after Aging in Vitro", J. Biomed. Mater. Res. Vol.12, pp. 241-246, (1978). [11] Rateitschak K.H. and Wolf H.F., Color Atlas of Dental Medicine, Thieme Medical Publishers, pp. 11-24, (1995) [12] M.S. Block, J.N. Kent, and L.S. Guerra, Implants in Dentistry, W.B. Saunders Company.: pp. 45-62, (1997) [13] Park, J.B., Biomaterials, An Introduction. Plenum Press, New York. p 4, (1979) [14] 材料科學技術百科全書，中國大百科全書出版社，民國84年 [15] Ludwigson D.C., "Today ' s Prosthetic Metals, are they Satisfactory for Surgical Use", J. Metals, pp. 226-229, (1964) [16] Barods D.I., Stainless Steels in Medical Devices: Handbook of Stainless Steels, Peckner D, and Bernstein I.M. (ed.), pp. 1-10, McGraw-Hill, New York, (1977) [17] Smith G., Cobalt-Nickel Base Alloys Containing Chromium and Molybdenum, U. S. Patent No. 3356542, December 6, (1967) [18] Devine T.M. and Wulff J., "Cast vs. Wrought Cobalt-Chromium Surgical Implant Alloys", J. Biomed. Mater. Res. Vol.9, pp. 151-167, (1975) [19] Bothe R.T., Beaton L.E. and Davenport H.A.,

"Reaction of Bone to Multiple Metallic Implants", Surg. Gynecol. Obstet. Vol.71, pp. 598-602, (1940) [20] Leventhal G.S.J., Bone Joint Surg, Vol.33-A(2), p 473, (1951) [21] Beder O.E., Eade G. and Wash S. "An Investigation of Tissue Tolerance to Titanium Metal Implants in Dogs", Surgery, Vol.39, p 470, (1956) [22] 王正一著, 醫學工程原理與應用, 正中書局, 民國85年 [23] 陳建任著, 金屬材料再生醫產業的前瞻應用分析, 金屬研究發展中心, 民國89年 [24] Sumner D.R. and Galante J.O., "Determinants of Stress Shielding: Design versus Materials Materials versus Interface", Clinical Orthopaedics and Related Research, v274, p202-212. (1992) [25] Engh C.A. and Bobyn J.D., "The Influence of Stem Size and Extent of Porous Coating on Femoral Bone Resorption After Primary Cementless Hip Arthroplasty", Clinical Orthopaedics and Related Research, vol.231, pp. 7-28, (1988) [26] Cheal E., Spector M., and Haves W., "Role of Loads and Prosthesis Material Properties on the Mechanics of the Proximal Femur after Total Hip Arthroplasty". J. Orthop. Res. vol.10, pp. 405-422, (1992) [27] Bobyn J.D., Glassman A.H., Goto H., Krygier J., Miller J. and Brooks C., "The Effect of Stem Stiffness on Femoral Bone Resorption after Canineporous-Coated Total Hip Arthroplasty", Clin. Orthop. Relat. Res., vol.261, pp. 196-213, (1990) [28] Bobyn J.D., Mortimer E.S., Glassman A.H., Engh C.A., Miller J., and Brooks C., "Producing and Avoiding Stress Shielding: Laboratory and Clinical Observation of Non-cemented Total Hip Arthroplasty", Clin. Orthop. Relat. Res., ol274, pp. 79-96, (1992) [29] 柯文賢編著, 腐蝕與其防治, 全華科技圖書, 民國87年 [30] Jone D.A., Principles and Prevention of Corrosion 2nd ed., Prentice Hall International, Inc., pp. 44-171, (1997) [31] 格里弟編著, 電極動力學, 徐氏基金會出版, 民國85年 [32] 賴耿陽著, 金屬鈦理論及應用, 復漢出版社, 民國82年 [33] E.A.鮑利索娃等著, 陳石卿譯, 鈦合金金相學, 新華書店北京發行所, 民國75年 [34] Collings, Physical Metallurgy of Titanium Alloys, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, U.S.A., (1984) [35] Matthew J.D. Jr. (editor), Titanium A technical Guide, ASM International, Metal Park, Oh44073, p 14, (1988) [36] Matthew J. Donachie. Jr., Titanium, 1st ed., ASM International, Metal Park, (1989) [37] Weiss I., Froes F. H., Eylon D. and Welsch G.E., "Modification of Alpha Morphology in Ti-6Al-4V by Thermo-mechanical Processing", Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 1935-1947, (1986) [38] Tian J., Liu X., Zhu G. and Su H., "Failure Case on Compressor Blades Practical Metallography", Vol.31 (2), pp. 98-102, (1994) [39] Parr G.R., Gardner L. k., Toth R. W., "Titanium: the Mystery Metal of Implant Dentistry, Dental Materials Aspects", The journal of Prosthetic Dentist [40] Uhling H. H., Corrosion Handbook, John Willey and Song, pp. 23-26, (1951) [41] Kabanov B., Burstein R. and Frumkin A., Discussions Faraday Soc., 1,259, (1947) [42] Frankenthal R. and Electrochem J., Soc.,114,542, (1967) [43] Uhling H H. and Winston R. Revie "Corrosion and Corrosion Control" 3ed, pp. 69-71, (1991) [44] Pourbaix M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Elmsford, N.Y., (1996) [45] 唐兆榮, 鈦在水溶液之鈍化行為, 國立成功大學碩士論文 [46] Bewer G. et. al., Metals J., Jan,37, (1982) [47] Uhling H H., "Passivity in Metal and Alloys", Corrosion science, Vol. 19, p 777, (1979) [48] ASTM, F136-98, (2000)