

電解沉積氫氧基磷灰石/奈米碳管複合鍍層之特性研究

研究生：吳勇霖

指導老師：徐瑞坤博士

歐耿良博士

國立交通大學機械工程學系

碩士論文

摘要

本研究的目的是要改進氫氧基磷灰石(HAp)鍍層在鈦金屬表面之附著力與強度。實驗中先於奈米碳管(CNT)懸浮液中電泳沉積一層奈米碳管薄層於鈦片上，隨後再於 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液中沉積氫氧基磷灰石的陶瓷鍍層，使其形成HAp/CNT雙層鍍層，並經由低溫熱處理使鍍層與基材形成更穩定的鍵結。製備好的試片藉由SEM、XRD、FTIR、微硬度試驗、附著力測試、細胞培養等試驗，分析與探討其機械性質與生物活性。

實驗結果顯示，CNT 鍍層對於 HAp 之硬度有顯著的提升，但對於其附著力卻有減弱的效果，且會影響 HAp 之結晶相變化。另外，分析 CNT 鍍層之生物相容性之後發現 CNT 鍍層具有良好的生物相容性。期待在未來能夠找到適合 HAp 的鍍層處理方式應用於植入物的表面處理。

關鍵字：奈米碳管、電解沉積法、氫氧基磷灰石

Research of the electrolytic deposited Hydroxyapatite/Carbon nanotube composite coating

Student: Yung-Lin Wu

Advisor: Dr. Ray-Quen Hsu

Dr. Keng-Liang Ou

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this research, Hydroxyapatite/Carbon nanotube composite coating were deposited on titanium alloy by electrolytic method. CNT coating was processed by immersing the titanium alloy plate as electrode in carbon nanotube suspension and then the titanium alloy electrode was placed in a mixing solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ to form the HAp layer. After heat-treatment, the samples were characterized by SEM、XRD、FTIR、Micro hardness test、Adhesion test and cell culture were followed. The hardness of the HAp layer was found increased when a CNT layer was added between titanium plate and HAp layer but the adhesion strength of HAp coatings on titanium alloys were decreased when the intermediate CNT coating were existed. In addition, the CNT coating affect the phase transformation after heat-treatment of the HAp. SEM observation of cell culture revealed the better extension of osteoblast-like cell on CNT coated specimens then on those uncoated. The result indicate that coating of CNT intermediate layer promote better biocompatibility.

Keyword: Carbon nanotube, electrolytic, Hydroxyapatite

誌謝

經過兩年的努力終於完成了本篇論文，首先要感謝我的指導教授徐瑞坤博士兩年來對我的照顧與教誨，讓我對於事情的看法有了新的見解、對於研究方法有了新的突破，以及了解為人處世的道理。感謝歐耿良學長適時提出對於研究方向的看法，以及提供實驗儀器等諸多幫助。感謝林耀楠學長在生活上的照應、吐露心聲紓解壓力、謝謝你常陪我熬夜作實驗。感謝跟我一起打拼的同學小邱、張事宏、李逸飛，感謝你們陪我度過兩年的研究生活，跟你們一起打球、做事、一起熬夜寫論文的點滴，真的很值得回味。感謝小強、歐士輔、家倫、詹宗瑾在實驗上的幫助。

最後，我要感謝我的爸爸在天之靈保佑我能夠順利考取研究所，順利畢業，雖然這兩年你不在我的身邊，但你的精神永遠與我們家人同在，你真的很偉大，謝謝！！

感謝我的媽媽接下家庭的重擔，獨力撫養我們完成學業，感謝你無怨無悔的付出，兩年過去了，肩上的擔子也該放下交給我們了，媽，你辛苦了！！

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
總目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
第一章 緒論	1
1-1 前言.....	1
1-1-1 生醫材料簡介.....	1
1-1-2 生醫材料的分類.....	2
1-1-3 鈦合金.....	4
1-1-4 氫氧基磷灰石(hydroxyapatite, HAp).....	6
1-2 氫氧基磷灰石的優點.....	9
1-3 研究動機與目的.....	11
第二章 文獻回顧	13
2-1 披覆氫氧基磷灰石之方法.....	13
2-1-1 電漿噴塗法(plasma spraying).....	13
2-1-2 燒結法(sintering).....	13
2-1-3 溶膠－凝膠沉積(sol-gel deposition).....	14
2-1-4 電解沉積法(electrolytic deposition).....	14
2-2 改善氫氧基磷灰石剝落之方法.....	15
2-3 奈米碳管(carbon nanotube, CNT).....	16
2-3-1 奈米碳管簡介.....	16
2-3-2 奈米碳管的獨特機械性質.....	18

2-3-3 奈米碳管之應用.....	19
2-4 奈米碳管電泳沉積原理.....	21
第三章 實驗方法.....	23
3-1 實驗耗材與儀器.....	24
3-1-1 實驗耗材.....	24
3-1-2 實驗儀器.....	24
3-2 奈米碳管之製備.....	25
3-2-1 矽基材標準清洗流程.....	23
3-2-2 物理氣相沉積觸媒.....	26
3-2-3 CVD 氫裂解還原與通入甲烷氣體裂解使碳管成長.....	27
3-3 電解液之調配.....	29
3-3-1 氫氧基磷灰石電解液之調配.....	29
3-3-2 奈米碳管懸浮液之調配.....	29
3-4 試片之製作.....	29
3-5 氫氧基磷灰石電解沉積鈦金屬片.....	29
3-6 奈米碳管與氫氧基磷灰石電解沉積鈦金屬片.....	30
3-7 鍍層之分析.....	31
3-7-1 SEM 電子顯微分析.....	31
3-7-2 XRD 相鑑定.....	31
3-7-3 FITR 傅立葉轉換紅外線光譜分析.....	32
3-7-4 Micro Hardness 微硬度試驗.....	32
3-7-5 Adhesion Test 附著力測試.....	33
3-8 類人類成骨細胞培養.....	34
第四章 結果與結論.....	35

4-1 電解沉積氫氧基磷灰石製程參數之影響.....	35
4-1-1 氫氧基磷灰石鍍層之顯微結構分析.....	35
4-1-2 氫氧基磷灰石之結晶型態分析.....	37
4-1-3 HAp/CNT鍍層之FTIR鍵結分析.....	38
4-2 HAp/CNT 鍍層之硬度評估.....	39
4-3 HAp/CNT 鍍層之附著力評估.....	40
4-4 氮化鋁薄膜的生物相容性.....	41
第五章 結論與未來展望.....	60
5-1 結論.....	60
5-2 未來展望.....	60
參考文獻.....	62



圖目錄

圖1-1 氫氧基磷灰石之結晶結構.....	9
圖2-1 奈米碳管HREM電子顯微結構.....	17
圖2-2 一端固定一端自由之楊氏係數測量模型.....	18
圖2-3 複合鍍層中，不同奈米碳管體積百分比對於摩耗率與摩擦係數之影響.....	20
圖2-4 CNT/SiO ₂ 複合材料顯微結構SEM照片.....	20
圖2-5 CNT/SiO ₂ 複合材料中，奈米碳管的體積百分比對於機械性質的影響.....	21
圖2-6 不同比例之丙酮乙醇懸浮液所沉積之EPD薄膜之SEM照片.....	22
圖2-7 奈米碳管電泳沉積之示意圖.....	22
圖3-1 實驗流程圖.....	23
圖3-2 晶圓標準清洗流程.....	26
圖3-3 PECVD機台示意圖與成長碳管簡易流程圖.....	28
圖3-4 薄膜附著力測試流程簡圖.....	34
圖4-1 以2mA/cm ² 電流密度、電解液25℃之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片.....	43
圖4-2 以3mA/cm ² 電流密度、電解液25℃之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片.....	43
圖4-3 以4mA/cm ² 電流密度、電解液25℃之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片.....	44
圖4-4 以2mA/cm ² 電流密度、電解液65℃之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片.....	44
圖4-5 以3mA/cm ² 電流密度、電解液65℃之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片.....	45
圖4-6 以4mA/cm ² 電流密度、電解液65℃之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片.....	45
圖4-7 以2mA/cm ² 電流密度、電解液25℃之沉積條件並經由300℃燒結之單層HAp鍍層SEM照片.....	46
圖4-8 以3mA/cm ² 電流密度、電解液25℃之沉積條件並經由300℃燒結之單層HAp鍍層SEM照片.....	46
圖4-9 以4mA/cm ² 電流密度、電解液25℃之沉積條件並經由300℃燒結之單層HAp鍍層SEM照片.....	47
圖4-10 以2mA/cm ² 電流密度、電解液65℃之沉積條件並經由300℃燒結之單層HAp鍍層SEM照片.....	47

圖4-11 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件並經由 300°C 燒結之單層HAp鍍層SEM照片	48
圖4-12 以 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 25°C 之沉積條件並經由 300°C 燒結之單層HAp鍍層SEM照片	48
圖4-13 以MPCVD成長之奈米碳管SEM照片	49
圖4-14 電泳沉積奈米碳管於鈦片表面之SEM照片	49
圖4-15 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液25 之沉積條件並經由300 燒結之HAp/CNT鍍層SEM照片	50
圖4-16 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液65 之沉積條件並經由300 燒結之HAp/CNT鍍層SEM照片	50
圖4-17 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液25 之沉積條件並經由300 燒結之HAp/CNT鍍層SEM照片	51
圖4-18 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液65 之沉積條件並經由300 燒結之HAp/CNT鍍層SEM 照片	51
圖4-19 以各電流密度沉積、溶液未升溫、未經熱處理之單層HAp 鍍層X光繞射圖	52
圖4-20 以各電流密度沉積、溶液未升溫、經熱處理之單層HAp 鍍層X光繞射圖	52
圖4-21 以各電流密度沉積、溶液升溫 65°C 、未經熱處理之單層HAp 鍍層X光繞射圖	53
圖4-22 以各電流密度沉積、溶液升溫 65°C 、經熱處理之單層HAp 鍍層X光繞射圖	53
圖4-23 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度之沉積條件之HAp/CNTs 鍍層X光繞射圖	54
圖4-24 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度沉積條件之單層HAp 鍍層FTIR分析圖	54
圖4-25 電泳沉積之CNTs 鍍層FTIR分析圖	55
圖4-26 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度之沉積條件之HAp/CNTs 鍍層FTIR分析圖	55
圖4-27 電解液25 及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層硬度試驗	56
圖4-28 電解液65 及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層硬度試驗	56
圖4-29 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度之沉積條件HAp/CNTs 鍍層硬度試驗	57
圖4-30 電解液25 及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層附著力試驗	57
圖4-31 電解液25 及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層附著力試驗	58
圖4-32 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度之沉積條件HAp、HAp/CNTs 鍍層附著力試驗	58
圖4-33 電泳沉積CNT鍍層細胞培養24小時之SEM照片	59
圖4-34 電泳沉積HAp/CNT鍍層細胞培養24小時之SEM照片	59

圖4-35 鈦片細胞培養24小時之SEM照片	59
------------------------------	----



表目錄

表1-1 鈦及鈦合金與其他常用金屬密度、熔點之比較.....	5
表1-2 鈦及鈦合金與其他常用金屬機械性質之比較.....	6

