

3D 列印多孔性 Ti6Al4V 之真空鍍膜與生物相容性檢測

賴峯民* 巫佩軒 楊馥瑄

大葉大學醫學工程學系

515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

*fengmin@mail.dyu.edu.tw

摘要

因 Ti6Al4V 材料的優異特性，是植入材微創手術中重要的材料之一，但 Ti6Al4V 植入材本身由於楊氏係數過高（高達 100 GPa）和正常人骨（15~20 GPa）差異甚多，容易產生應力遮蔽效應，因此使用 3D 列印多孔性結構可降低植入材的楊氏係數，且已符合人骨的楊氏係數相似的優點。

本論文發展多孔性 Ti6Al4V 試片的真空鍍膜技術，研究主題為在 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 試片表面鍍膜羥基磷灰石（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，簡稱 HA）單層，再進行掃描式電子顯微鏡、附著力、抑菌及生物相容性等試驗，可以找出最佳鍍膜參數，並符合無細胞毒性要求。本論文中發現 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 試片之羥基磷灰石以 150 W 鍍膜 60 min 的試片是無細胞毒性，其 5 天後細胞存活率為 95.6%，而且抑菌效果最好，所以在 150 W 鍍膜 60 min 是最佳鍍膜參數。

關鍵字：多孔性、3D 列印、羥基磷灰石、真空鍍膜、附著力、薄膜、生物相容性試驗

Three-Dimensional-Printed Porous Titanium Alloys for Vacuum Coating and Biocompatibility Testing

FENG-MIN LAI*, PEI-XUAN WU and FU-HSUAN YANG

Department of Medical Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R.O.C.

*fengmin@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Titanium alloy materials are ideal for use in implants; however, their high Young's coefficient of up to 100 GPa makes them more vulnerable to the effects of stress shielding compared with normal human bone, which has a Young's coefficient of 25–30 GPa. The Young's coefficient of titanium alloy materials can be reduced using three-dimensional (3D) –printed porous structures.

In this study, 3D-printed porous titanium alloy specimens were vacuum coated with single-layer films of hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA). To determine the optimal coating parameters and assess cytotoxicity, the specimens were subjected to structural equation modeling, adhesion, antibacterial, and biocompatibility tests. The specimens exhibited no cytotoxicity at a power output of 50 watts for 1 hour, a cell survival rate of 91.8% after 5 days, and the best antibacterial effect at a

vacuum coating power of 150 watts for 1 hour.

Key Words: 3D printing, porous, HA, vacuum coating, adhesion, thin film, biocompatibility.

一、前言

(一) 背景與動機

現今社會屬高齡化社會，許多長者腰椎有不穩定的狀況出現而需骨板做固定手術，固定手術在骨科界是一大挑戰。術後患者會面臨一些問題，像鬆脫或與人體不相容，因此本研究以 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 技術應用於骨板之開發與生物相容性檢測，設計出多孔性骨板。

傳統骨板材質為不鏽鋼，生物相容性極差且強度較低，術後傷口不易癒合、易引發炎症，因此醫師會建議一段時間後進行二次手術取出。近年來多孔 Ti6Al4V 植入材是開發金屬骨科的新趨勢。研究也證實多孔 Ti6Al4V 植入材可加強植入體內的穩定性，且方便控制孔隙的大小與機械性質強度，減少對天然骨頭的傷害。除了將材料改為 Ti6Al4V，現在也會在 Ti6Al4V 表面鍍上單層羥基磷灰石 (Hydroxyapatite, 簡稱羥基磷灰石)，接近人體骨骼的生物活性陶瓷，也可使植入材同時具備金屬的強度與羥基磷灰石的生物相容性及抑菌效果。

(二) 目的

骨板在高齡化社會越發重要，但傳統骨板在術後十年內鬆脫率高達四成，主因是所使用材料為不鏽鋼不易於骨癒合。為解決此問題本研究採 Ti6Al4V 金屬粉末進行 3D 列印，以多孔性設計並在表面進行羥基磷灰石鍍膜易於骨癒合。其目的主要是因為 Ti6Al4V 金屬、羥基磷灰石薄膜有利於生物相容性更加良好，可以有效的吸引骨細胞貼附，並有助於手術後傷口更快的癒合。而多孔骨板設計的楊氏係數也與人體骨骼非常接近，可以有效的降低應力遮蔽效應。其研究目的如下：

1. 獲得 3D 列印 Ti6Al4V 的金屬列印技術，可以應用於 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 試片。
2. 在多孔性 Ti6Al4V 試片上鍍羥基磷灰石薄膜，改變功率與時間之參數，獲得最佳參數。
3. 進行細胞培養及生物相容性的細胞存活率試驗，並符合 ISO-10993 規範。
4. 獲得羥基磷灰石薄膜之最佳鍍膜製程參數 (瓦數與時間) 與最適合真空鍍膜厚度，使得抑菌效果最好。

二、文獻探討

針對有關 3D 列印多孔性 Ti6Al4V、真空鍍膜、生物相容性檢測及各項檢測相關文章進行蒐集及歸納，其國內外學者的研究文章及相關文獻如下說明：

(一) 3D 列印多孔性 Ti6Al4V

常見骨植入材為 Ti6Al4V、鈷鉻鉬合金等。但金屬的楊氏係數高於生物骨材料，可能導致鬆散界面應力遮蔽。例如，Ti6Al4V 楊氏係數是 100 GPa，正常人骨是 15~20 GPa，高係數差異導致骨界面的應力遮蔽加速骨骼的磨損 [9]。為改善此問題，則採用多孔的方式，經實驗證實多孔 Ti6Al4V 具有良好的生物相容性和成骨能力，且微觀結構和力學性能也與鬆質骨更相似，沒有明顯的應力遮蔽效應 [7, 12]。

(二) 真空鍍膜

醫療用材料科學領域，磷酸鈣塗層 (CaP) 提高了金屬植入物的生物相容性，因其具有類似骨的礦物化學組成。而羥基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 是典型例子，屬於磷酸鈣材料。許多研究表明，由於羥基磷灰石為六邊形的晶體不同面的蛋白質吸附行為的各向異性，具有紋理表面的羥基磷灰石塗層可以控制細胞行為 [8]，也可以提高生物相容性 [14]。

(三) 機械表面鍍膜改質

以物理氣相沉積法 (Physical Vapor Deposition, 簡稱 PVD) 進行鍍膜，可提供屏障以保護基材，通過塗層材料中摻入抑制腐蝕的化學物質實現保護，而鍍膜表面須無孔、均勻性要好，且須增加骨組織與植入物間的結合力。

選用鍍膜材料為羥基磷灰石，其成分具相似於人體骨骼的礦物，本身具良好的生物相容性和生物活化性 [2]、何倩等 [3] 通過物理氣相沉積方法在 Ti6Al4V 表面塗覆奈米 CrSiN/SiN 塗層，進而顯著改善 Ti6Al4V 基體的力學性能及耐腐蝕性能。TC4 合金的成分為 Ti-6Al-4V, TC4 (Ti6Al4V) 以不同週期在 3.5% NaCl 水溶液中的極化曲線可以看出，鍍膜後的 TC4 (Ti6Al4V) 在溶液中的腐蝕電流密度明顯低於未鍍膜的 TC4 基材，且腐蝕電位較 TC4 均有所增加。Wenfang CUI et al. [6] 採用直流反應磁控濺射法在 Ti6Al4V 上製備奈米晶 TiN 梯度塗層，並研究塗層的微觀結構和力學性能。當金屬植入物植入人體後，與人體的體液長時間的接

觸時會造成金屬離子的釋出 [5]，進而危害身體健康，因此本論文將在 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 試片表面做羥基磷灰石真空鍍膜技術，探討其羥基磷灰石在 Ti6Al4V 試片的表面特性，且須符合細胞無毒性要求

(四) 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 羥基磷灰石鍍膜試片機械性質檢測

在表面進行鍍膜後，進行微觀及各項機械性質檢測以找出最佳之鍍膜參數，莊惟程 [4]以維氏硬度計進行鍍膜硬度量測，加壓荷重 10 g/持壓 10 秒，每樣本各取 10 點的量測硬度。可觀察個別最佳機械與磨耗性質，分別為硬度達 HV4200、摩擦係數 0.13，但壓痕附著力等級為 HF2。李政旻 [1]在研究中將 Ti6Al4V 切割成 3mm x 3mm x 25mm，以濺鍍方式鍍上 200 奈米的銻基薄膜後，比較前後疲勞壽命。結果顯示在 675 MPa 應力下，Ti6Al4V 合金疲勞壽命由未鍍膜 3.1×10^5 次，提升至 5.3×10^6 次，疲勞壽命提升約 17.3 倍。Pedro 等 [10, 11, 13]研究 Ti-Mn 合金及不同金屬的機械性質測試與細胞相容性測試，由此可知拉伸與伸長率變化及重要的細胞的存活率數據，能了解到此材料是否符合人體與是否有量產的可能。因此本文與秀傳醫院合作，本團隊與醫師的專業知識下，進行刮痕及硬度等各項試驗，了解鍍膜前後的力學行為。

三、研究方法

本文主要發展 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 試片的羥基磷灰石真空鍍膜技術，進行掃描式電子顯微鏡觀察附著力、抑菌及生物相容性試驗以找出最佳製程參數，並符合細胞無毒性的要求。

(一) 研究方法

如圖 1 所示，實驗開始前團隊針對 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 骨板及真空鍍膜參數進行討論。在試片表面鍍膜後進行掃描式電子顯微鏡觀察、抑菌及生物相容性檢測。並進行附著力測試以便找出最佳製程參數。

本文主要完成羥基磷灰石鍍膜之最佳製程參數，羥基磷灰石靶材具高結晶性磷灰石結構，內有 Ca, P, O 元素。多孔性試片表面改質工程包含：利用物理氣相沉積法 (Physical Vapor Deposition, 簡稱：PVD) 鍍上羥基磷灰石，並將鍍膜完成之試片進行生物相容性實驗。執行方法與各開發階段步驟如圖 1。

(二) 3D 列印多孔 Ti6Al4V 試片

據研究完成參數列印出多孔性 Ti6Al4V 試片，粉末成分符合 GB/T 3620.1-2017 對 TC4 的規定，粒徑為 20~63 μm 。主要有 Ti, 5.5-6.7 % Al, 3.5-4.5V, 及有少量 Fe, C, N, H, O 等元素，擺放垂直方向，如圖 2 所示，本論文採用垂直列印的方式，製作多孔性 Ti6Al4V 試片。

Ti6Al4V 易與氧產生反應，必須在真空或惰性氣體中進行熱處理。因此本文使用真空熱處理爐、高溫熱壓機、高溫爐，將鈦金屬 (Ti6Al4V) 3D 列印元件置於爐中，並探討經過不同退火條件的熱處理後，對於機械性質有何影響，且退火的目的是在於消除應力及穩定組織，高溫退火後得到穩定相、具有較好的機械性質。

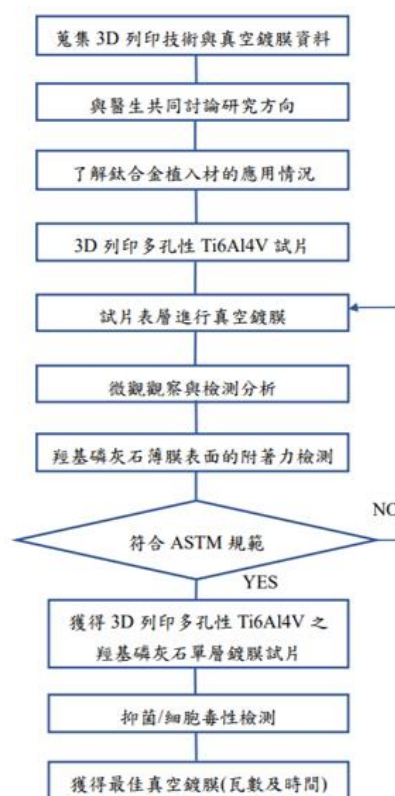


圖 1. 實驗流程圖

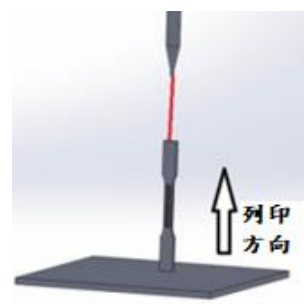


圖 2. 試片列印方向示意圖

(三) 3D 列印多孔 Ti6Al4V 試片之表面羥基磷灰石鍍膜

羥基磷灰石是人體骨骼組織主要成分，植入後鈣和磷離子游離被吸收並生長出新組織。文獻證實羥基磷灰石晶粒越細，生物活性越高，利用圖 3 真空鍍膜機台 PVD (廠商型號：世欣科技股份有限公司 COMBO-300)，以物理氣相沉積方法 (圖 4) 將羥基磷灰石濺鍍在試片表面可增加融合率，本論文會在試片表面進行羥基磷灰石真空鍍膜，設定鍍膜製程參數並透過檢測探討其表面特性，尋找最佳鍍膜參數。

(四) 表面觀察

1. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

如圖 5 所示，將 3D 列印 Ti6Al4V 鍍層羥基磷灰石單層薄膜試片透過掃描式電子顯微鏡 (廠牌型號 Jeol JSM-7401F) 了解羥基磷灰石鍍膜厚度；而鍍膜厚度利用橫截面來量測。

2. 附著力測試

據附著力檢測規範：德國 VDI 3198 測試鍍膜與基材間附著力，以圖 6 洛氏硬度機 (廠牌型號 Future-Tech FR-1AN) 的鑽石圓錐施加 1471 N，在鍍膜的表面產生壓痕，並由圖 7 光學顯微鏡 (OM, 廠牌型號 Olympus BX-53M) 觀察壓痕。

等級分為 HF1~HF6 (如圖 8)，HF1~HF4 周圍有些許的裂紋為最良好的附著力，HF5 與 HF6 周圍有著較大的剝落現象為最差的附著力。

(五) 羥基磷灰石單層薄膜生物相容性

本文採用人類成骨細胞株 (MG-63)，屬於貼壁型。裡面含有 10%胎牛血清 (Fetal Bovine Serum, FBS)、1%青黴素 (Penicillin/Streptomycin, P/S) 及 1%丙酮酸鹽 (Pyruvate) 之 MEM (Minimal Essential Medium) 培養液，培養在 5% CO₂ 之 37 °C 培養箱中。每隔二日更換一次培養液，等細胞

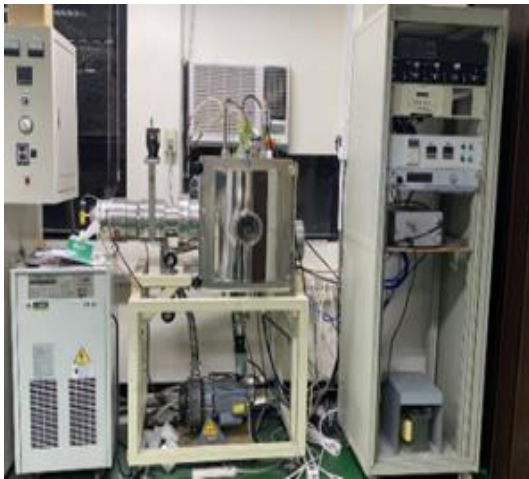


圖 3. 真空鍍膜機台



圖 5. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)



圖 6. 洛氏硬度機

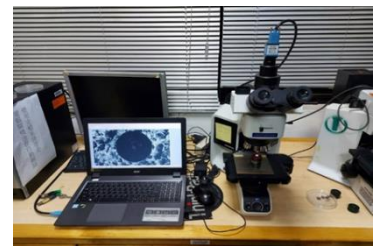


圖 7. 光學顯微鏡 (OM)

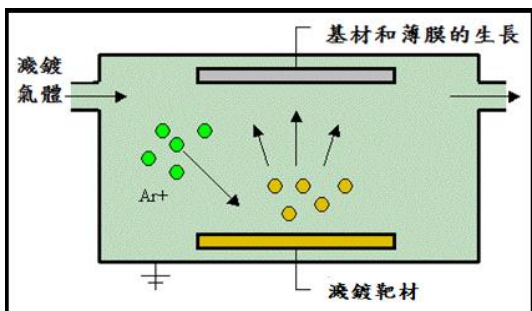


圖 4. 物理氣相沉積示意圖

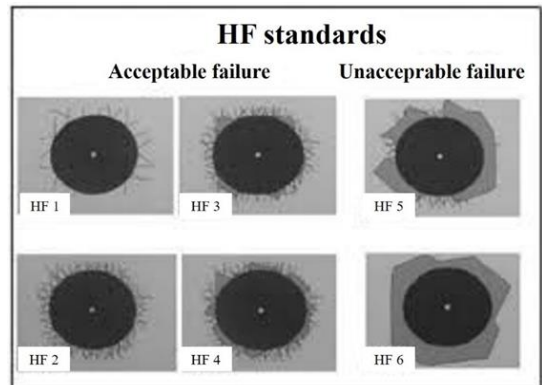


圖 8. 附著力檢測規範：德國 VDI 3198

長滿時，將培養液去除，並以 1 ml 磷酸鹽緩衝生理鹽水 (Phosphate buffered saline, PBS) 清洗附著在培養皿的細胞兩次，使用 1 ml 乙二胺四乙酸之胰蛋白酶溶液 (trypsin-EDTA, TE) 去除黏附細胞 5 min，利用 MEM 中和 TE 反應，並將細胞培養在適當的培養皿中。

本文將 1×10^4 cell/ml 的成骨細胞種於 96 孔盤中，並在 37 °C、5% CO₂ 之恆溫培養箱中培養，24 小時後將 3D 列印 Ti6Al4V 試片、3D 列印 Ti6Al4V 鍍層羥基磷灰石單層薄膜試片，以 100 μ L 濃度分別萃取，再培養 24 小時後，清除上清液以 PBS 清洗 2 次，加入 0.5 mg/ml MTT 試劑 (細胞增殖檢測試劑) 後在培養箱培養 2 小時，清除 MTT 試劑後每孔加入 100 μ L DMSO (DIMETHYL SULFOXIDE) 培養箱培養 30 分鐘並測量吸光值，使用微量盤檢測儀測試吸光值，波長以 570 nm 之吸光值進行量測。

本文的細胞存活率測試，觀察細胞的吸光值，此實驗適用於體外的試驗，試片大小為 10 mm x 10 mm x 3 mm，分為 3D 列印 Ti6Al4V 試片及不同參數的羥基磷灰石鍍膜 3D 列印鈦合金試片，本文細胞存活率測試研究圖如圖 9 所示。

(六) 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 羥基磷灰石單層薄膜之抑菌檢測

本文之抑菌實驗將採用液體培養、分光光度計量測等實驗方法，以觀察 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 試片沉積不同參數的羥基磷灰石單層薄膜的抑菌效果。本論文抑菌實驗之配置所需液態培養基，並且使用滅菌釜將其滅菌備用，將實驗所需轉醅鏈球菌 (*Streptococcus mutans*) 進行活化，使其達到穩定值，本文採用液體培養方法進行抑菌實驗檢測探討，其液體培養流程如圖 10 所示。

(七) 分光光度計

分光光度計 (廠牌型號 Metertech SP-830 Plus) 原理為利用可見光及紫外光之燈管做為光源，通過濾光鏡調整色調，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長使成單一且特定波長之光線射入樣品管中，最後轉換為電器訊號，藉吸收之光能量差，與標準之吸收值 (OD 值) 相比較，便可律定樣本中之待測物濃度。如圖 11 所示。

四、結果與討論

以設計 3D 列印多孔 Ti6Al4V 技術應用於骨板之開發與生物相容性檢測為主軸，探討鍍上羥基磷灰石薄膜生物相容性之細胞存活率是否有提升。使用掃描式電子顯微鏡觀察薄

膜表面與厚度，使用洛氏硬度與光學顯微鏡觀察薄膜的附著力。

(一) 真空鍍膜

使用射頻磁控濺鍍機在多孔 Ti6Al4V 試片濺鍍羥基磷灰石薄膜後，並進行表面觀察及特性檢測。其中表 1 為 3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羥基磷灰石單層薄膜的試片。

1. 藍寶石基板羥基磷灰石單層薄膜表面觀察

為了觀察薄膜表面顆粒形貌，因此採用的基板為藍寶石，並使用掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面。如圖 12 所示，表面上可以清楚看到羥基磷灰石的顆粒平整的覆蓋，顆粒大小約 24 nm。

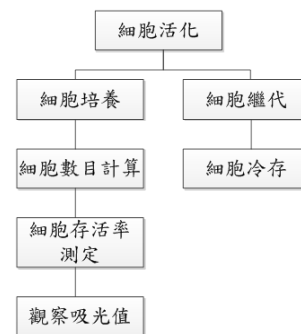


圖 9. 細胞檢測流程圖

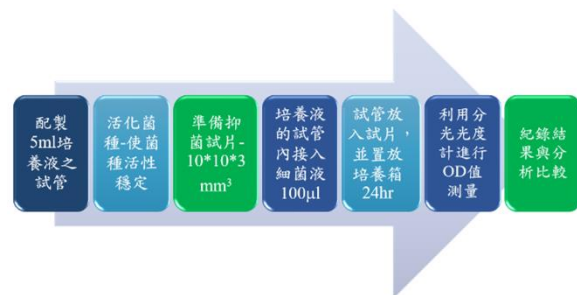
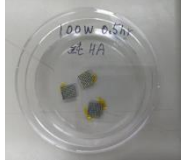
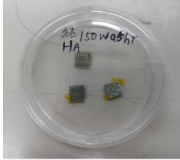
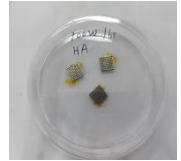
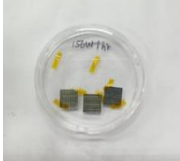




圖 10. 液態培養流程圖



圖 11. 測量菌液之 OD 值

表 1. 3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羟基磷灰石單層薄膜試片

瓦數 時間	100 W	150 W
30min		
60min		
180min		

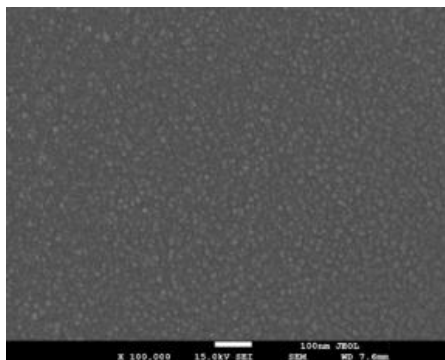


圖 12. 羟基磷灰石表面 (100,000 倍)

2. 3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羟基磷灰石薄膜表面觀察

本文為了觀察 3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羟基磷灰石薄膜表面情況，使用掃描式電子顯微鏡在 30000 倍觀察薄膜表面。圖 13(a)為羟基磷灰石單層薄膜 100 W 30 min，圖 13(b)為羟基磷灰石單層薄膜 TiN 150 W 30 min，從圖中可以發現功率愈高羟基磷灰石薄膜顆粒較小。

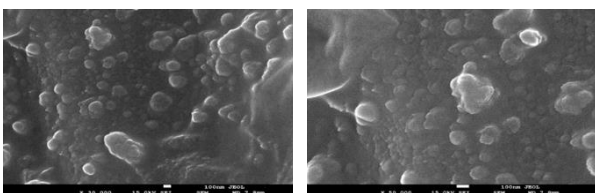


圖 13. (a)羟基磷灰石 100 W 30 min、(b)羟基磷灰石 150 W 30 min

3. 羟基磷灰石單層薄膜厚度

羟基磷灰石薄膜由不同功率 100 W、150 W 及不同時間 30、60 及 180 min 來完成，並利用掃描式電子顯微鏡觀察其試片厚度。鍍膜功率 100 W 且經 30 min、60min 及 180 min 後，其鍍膜厚度分別為 48nm、96.56 nm、225 nm，其羟基磷灰石單層膜的鍍率分別為 1.60 nm/min、1.61 nm/min、1.25 nm/min。而鍍膜功率 150W 且經 30 min、60 min 及 180 min 後，其鍍膜厚度分別為 57.5 nm、114 nm 及 285 nm，其羟基磷灰石單層膜的鍍率分別為 1.92 nm/min、1.90 nm/min、1.58 nm/min。本文圖 14(a)~圖 14(f)為羟基磷灰石薄膜鍍在藍寶石基板上並使用掃描式電子顯微鏡在 80000 倍觀察薄膜厚度變化。

4. 附著力測試

圖 15(a)~15(f)為 3D 列印鈦合金鍍層羟基磷灰石單層薄膜試片表面的羟基磷灰石薄膜在洛氏硬度中破壞後，利用光學顯微鏡 (OM) 觀察周圍壓痕，羟基磷灰石單層薄膜在 3D 列印 Ti6Al4V 上沒有明顯的剝落現象，其附著力分級落在 HF2 與 HF3。

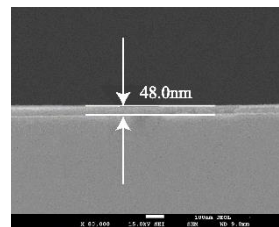


圖 14(a). 100 W 30 min

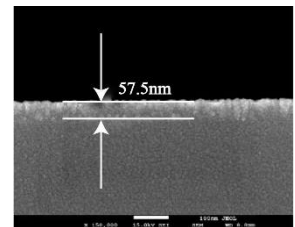


圖 14(b). 150 W 30 min

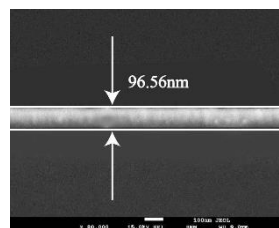


圖 14(c). 100 W 60 min

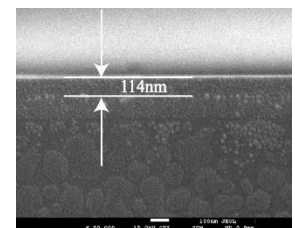


圖 14(d). 150 W 60 min

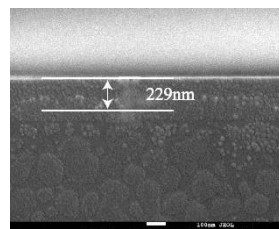


圖 14(e). 100 W 180 min

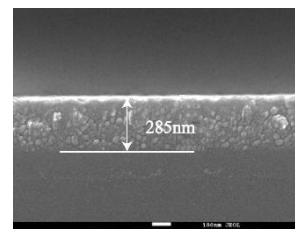


圖 14(f). 150 W 180 min

圖 14. HA 鍍膜之厚度

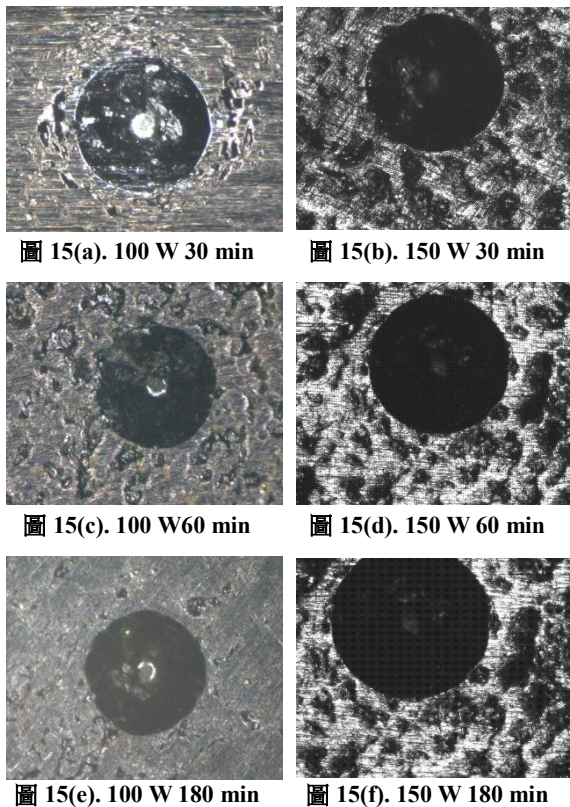


圖 15. 羥基磷灰石 20 倍表面形貌

(二) 生物相容性-細胞存活率

本研究以 3D 列印多孔 Ti6Al4V、3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羥基磷灰石單層薄膜來確定此材料對於成骨細胞之存活率是否會造成影響，以空白組為 100 % 做比較分析。

1. 3D 列印多孔 Ti6Al4V 與羥基磷灰石薄膜對細胞存活率之影響

本文依據生物相容性標準 ISO 10993-5 所述，3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羥基磷灰石薄膜，由圖 16 及表 2 的結果可知本文的 Ti6Al4V 鍍層羥基磷灰石薄膜的細胞存活率皆為 80% 以上，因此 3D 列印多孔 Ti6Al4V 及羥基磷灰石薄膜是無細胞毒性。由表 2 可以得知最佳鍍膜參數是 150 W 60 min 細胞存活率最大，所以鍍膜參數 150 W 60 min 有最好細胞存活率的效果。

2. 羥基磷灰石單層薄膜對於抑菌效果之影響

本文為找出抑菌鍍膜參數，母材羥基磷灰石薄膜以 100 W、150 W，分別用 30 min、60 min、180 min 進行鍍膜，對比其中差異性。由表 3 可以得知最佳鍍膜參數都是 150 W 60 min（吸光值最小），其又以有最好的抑菌效果。

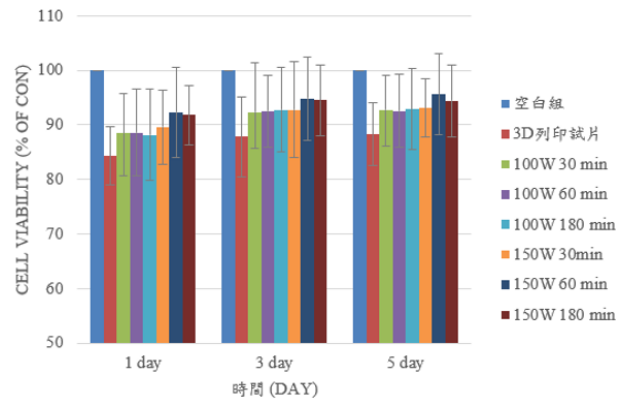


圖 16. 3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羥基磷灰石薄膜細胞存活率

表 2. 3D 列印多孔 Ti6Al4V 濺鍍羥基磷灰石薄膜細胞存活率

sample	Cell viability (% of CON)		
	1 day	3 day	5 day
空白組	100±0.0	100±0.0	100±0.0
3D printing	84.3±5.3*	87.8±7.4*	88.3±5.8*
100 W 30 min	88.5±7.2*	92.3±9.1*	92.8±6.3*
100 W 60 min	88.6±6.9*	92.5±9.2*	92.6±5.2*
100 W 180 min	88.2±7.9*	92.8±6.5*	92.9±6.7*
150 W 30 min	89.6±6.8	92.8±8.8	93.1±5.4
150 W 60 min	92.3±8.3	94.8±7.7	95.6±7.4
150 W 180 min	91.8±5.5	94.5±6.4	94.4±6.6

註：數值表示法為平均值±標準偏差。

*代表各組別之羥基磷灰石鍍層試片與空白組比較差異 ($p < 0.05$)。

表 3. 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 濺鍍羥基磷灰石薄膜抑菌率

材料/鍍膜參數	OD 值
	Mean ± SD
口腔菌液	0.552 ± 0.012
3D 列印多孔 Ti6Al4V (母材)	0.531 ± 0.013
母材羥基磷灰石鍍層 (100 W 30 min)	0.437 ± 0.012
母材羥基磷灰石鍍層 (150 W 30 min)	0.431 ± 0.010
母材羥基磷灰石鍍層 (100 W 60 min)	0.431 ± 0.008
母材羥基磷灰石鍍層 (150 W 60 min)	0.420 ± 0.007
母材羥基磷灰石鍍層 (100W 180 min)	0.432 ± 0.009
母材羥基磷灰石鍍層 (150 W 180 min)	0.426 ± 0.006

四、結論

本文完成 3D 列印多孔 Ti6Al4V 試片之羥基磷灰石單層鍍膜的研究，未來可運用於骨板及牙根開發上。本文獲得以下的結論：

1. 由掃描式電子顯微鏡觀察得知羥基磷灰石薄膜的微觀照片中，發現功率愈高羥基磷灰石薄膜顆粒較小。
2. 羥基磷灰石薄膜在 3D 列印多孔 Ti6Al4V 上附著力為 HF2 與 HF3 之間符合 VDI 3198 規範表示具有良好的附

著力。

3. 3D 列印多孔性 Ti6Al4V 真空鍍膜羥基磷灰石薄膜在生物相容性實驗結果是沒有細胞毒性，也符合 ISO-10993-5 規範。
4. 本文利用鍍膜方式來解決多孔性植入材易滋生細菌的問題，由果得知羥基磷灰石薄膜都具有抑菌效果及提高細胞存活率的鍍層。
5. 以羥基磷灰石薄膜在 150 W 60min 之抑菌效果為最佳，鍍膜參數 150 W 60 min 有最好細胞存活率的效果。鍍膜時在腔體壓力 2×10^{-2} Torr 下，通入 10 sccm 氬氣，所以功率 150 W 沉積 60 分鐘為最佳製程參數。

參考文獻

1. 李政旻 (民 102) 鈳基金屬玻璃薄膜應用於 Ti6Al4V 合金與 316L 不鏽鋼疲勞性質提升機制之研究，國立臺灣科技大學應用科技研究所博士論文。
2. 何文福、劉書蘋、吳世經、許學全、許世光 (民 103) 利用蛋殼及植物皮萃取物合成奈米級氫氧基磷灰石，科學與工程技術期刊，10 (1)，12-21。
3. 何倩、孫德恩、曾憲光 (民 107) TC4Ti6Al4V 表面沉積 CrSiN/SiN 納米多層膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蝕磨損性能，中國表面工程，31 (1)，74-80。
4. 莊惟程 (民 98) 利用非平衡磁控濺鍍 Ti/TiN/TiCN/Ti-C 薄膜機械性質之研究，國立高雄第一科技大學機械與自動化工程系碩士論文。
5. 戴世倫 (民 103) Ti6Al4V 表面披覆氧化鈦/氫氧基磷灰石之製備及其特性研究，中興大學材料工程學研究所。
6. Cui, W. F., F. j. Niu., Y. L. TAN and G. W. QIN (2019) Microstructure and tribocorrosion performance of nanocrystalline TiN graded coating on biomedical titanium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 29 (5), 1026-1035.
7. Fousova, M., D. Vojtěch., J. Kubásek., E. Jablonská and J. Fojt (2017) Promising characteristics of gradient porosity Ti-6Al-4V alloy prepared by SLM process. *Journal of the mechanical behavior of biomedical material*, 69, 368-376.
8. Ivanova, A. A., M. A. Surmeneva., R. A. Surmenev and D. Depla (2017) Structural evolution and growth mechanisms of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films on the basis of unified principles. *Applied Surface Science*, 425, 497-506.
9. Liu, D., Z. Ma., W. Zhang., B. Huang, H. Zhao and L. Ren (2021) Superior anti-wear biomimetic artificial joint based on high-entropy alloy coating on porous Ti6Al4V. *Tribology International*, 158, 106937.
10. Luo, Y., Y. Jiang., J. Zhu., J. Tu and S. Jiao (2020) Surface treatment functionalization of sodium hydroxide onto 3D printed porous Ti6Al4V for improved biological activities and osteogenic potencies. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 13661-13670.
11. Mossman, B.T and J. M. Landesman (1983) Importance of oxygen free radicals in ssbestos-induced injury to airway epithelial cells, *American College of Chest Physicians*, 83(5), 50-51.
12. Ran, Q., W. Yang., Y.Hu., X. Shen., Y.Yu., Y.Xiang and K. Cai (2018) Osteogenesis of 3D printed porous Ti6Al4V implants with different pore sizes. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 84, 1-11.
13. Santos, P. F., M. Niinomi., K. Cho., M. Nakai., H. Liu., N. Ohtsu., M. Hirano., M. Ikeda and T. Narushima (2015) Mechanical properties and cytotoxicity of low cost beta Ti-Mn alloys for biomedical applications, *Microstructures*, 26, 366-376.
14. Singh. H., R. Kumar., C. Prakash and S. Singh (2022) HA-based coating by plasma spray techniques on titanium alloy for orthopedic applications. *Materials Today: Proceedings*, 50(5), 612-628.

收件：112.03.03 修正：112.03.17 接受：112.03.28