

學術專文

運用鈦合金進行雷射融熔技術的定性分析

范振洪

牙醫界現階段連接兩段金屬材質的部份一直仰賴著焊接技術 (Soldering)，也就是利用焊接材在連接端點進入共熔點高溫 (Eutectic temperature) 時，藉著助熔劑的導引達成連接的功能。其熱源以助達共熔點可依性質分成：

1. 乙烯 - 氧焰 (ethylene-oxygen flame torch)。
2. 紅外線端點聚焦 (Infra-red energy edge accumulation)。
3. 電弧端點聚焦 (Electric-arc welding)。
4. 雷射光線射聚 (Laser beam welding)。

這些熱源各有其適用時機及優缺點。其中大部份會造成金屬氧化改變晶格排列以致脆化形成應力集中點，無法承接高應力 - 應變的瞬間變化。同時彈性係數亦不同於母金屬。

所以一旦外層覆蓋樹脂或燒瓷，在材料疲勞 - 亦即於彈性範圍內多次形變時，會發生崩裂的現象。而為了遷就焊接技術，固定分離的

金屬部份的嘗試也存在著誤差巨大的步驟，無論：

1. 以Duralay類變形程度較小的樹脂連接兩分離端，再以快速硬化石膏取得index取出。或是
2. 以Fiber附加樹脂固定好分離端，再以Polyether類或Poly-Vinyl-Siloxane類印模材料全體試戴金屬部份一併取出才以石膏灌入成模。

皆會發生材料形變，多層誤差累積的結果。如此皆免不了在全體磨復體一併試戴後再作修正。而且不同材質的焊接材和母金屬之間也會發生電池反應，於燒瓷時造成砂晶體排列、電洞及分子晶格的異變，影響強度及顏色。又電性反應會造成微生物不同程度的聚集堆積，加重磨復物的牙周影響。此項效應特別在植牙技術的臨床預後上造成影響，除牙周影響外，它吸引破骨細胞過度進擊硬軟組織……，凡此種種皆影響了牙科在製作磨復物的困難度及增加了不必要的步驟及風險。

與此同時，除了上述問題外，更有下列因素直接或間接地影響了焊接的成敗：

1. 熱源產熱於端點是否恆定或是過度加熱 (熱度不夠無法完成焊接)，這將影響原子滲透及晶格的規律性以致影響連接區的金屬強度。
2. 製作過程處於有氧化狀態會形成氧化晶格排列，而氧原子的鍵結也趨向線性而非平面化所以會降低強度。若處於真空中承受溫度

■作者簡介

台北醫學院牙醫學士 (第二十五屆)
紐約大學磨復專科醫師班畢業
紐約大學牙科材料學碩士
康乃狄克州企管碩士專修

鈦原子會揮發形成晶格空隙。在氬氣或氦氣環境中製作會有部份氣體溶入熔融的金屬中造成擴大或壓縮部份的局部晶格區。

4. 置入助熔劑的手法，方式屬於困難度高而非常敏感的技術。尤其會助於空泡 (porosity) 的形成。

5. 是否使用預先溼潤焊材 (prewetting procedure) 的過程影響兩分離端的金屬鍵結。

6. 不同的焊材有不同的共熔點，而適當的選擇也提供了焊材本身強度的發揮和對母金屬鍵結的保證。

因此，一些研究者將雷射融熔技術由太空科技介紹到牙科應用範疇。融熔 (welding) 指的是兩相同金屬 (Homogeneous phase metal) 藉熱源將其互融於對方，主要是原子的滲透及晶格的重組形成結晶塊以連結兩端。一般用於矯正線的併連或將磨復體的部份併連上主體，藉的是電極或電弧的瞬時波動提供能量。藉的是電極或電弧的瞬時波動提供能量。唯其能量過小不足以提供較厚金屬的連結。於是雷射便提供了優良的能量來源。

在此項研究中，由於控制變因及技術的不易，試將其歸類為鈦合金的雷射融熔定性分析 (Qualitative Analysis of Laser-Welding Technique Applied on Titanium Alloy)。在此先簡介鈦合金及雷射的性質。

鈦身為一種輕金屬，鈦位於元素周期表上第四期，原子數22，原子量47.88的過渡金屬元素，比重（即密度）為 4.51g/cm^3 幾乎為其餘金屬的一半。它有兩種原子晶格；在常溫至 882.5°C 之間，它所呈現的是Hexagonal homogeneous α -form (HCP 晶格) 溫度超過此 Transition temperature (T_c)，原子排列重行組合成為Body centered cubic β -form (BCC)。若 β 結構於晶格中佔上風，鈦會呈現較為堅硬的表現但較脆，而 α 結構則較利於捶打加壓等於是冷加工。當然，純鈦較難以製造，因為它的fusion point高達 1668°C ，而其熔點為 326°C ，所以在處理和製

作時，它的量與晶格比例和相界分配都會有所影響。另一個重要的特徵在於鈦的熱膨脹係數非常小，只有 $96 \times 10^{-7}/^\circ\text{K}$ ，而且它的熱傳導數也是相當低的 (21.4w/mk)，和貴金屬系列 ($120 \sim 300\text{w/mk}$) 以及牙釉質 (Enamel) 的 (0.88w/mk) 相較，無疑的鈦較趨近於 Enamel，幾近於熱的絕緣體 (insulator)。由此可知為何鈦被視為生理相容性極高的金屬，因為它不但可維持一定的體積在不同的溫度變化下，不致給予周遭組織過度的壓力，而且它適度的熱傳導也降低對牙髓的刺激及骨組織的過熱傷害。舉個例子而言，牙科所用之金合金會較鈦多傳導四倍的熱至牙齒或口腔組織。

鈦金屬在數微秒 (nanosecands = 10^{-9}Sec) 內形成數毫米 (Angstrom $\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$) 厚的氧化層，而且非常的緻密，可說氧化鈦幾乎在接觸空氣的瞬間即形成了。許多牙科合金在口腔內皆會腐蝕，進而放出自由基 (free radicals) 或金屬離子進入口腔組織。因此，凡牽涉到口內濕度，含氧度、氣壓、酸鹼反應和化學性熱平衡的材料其崩解的進行幾乎成為不可避免的過程。陰陽電化半反應常始於金屬離子的溶解，由帶電離子 (Carrier ion) 如氧離子，氫氧離子等帶入口腔溶液內和游離氧基或氫氧基形成金屬氧化物或氫氧化物而完成全反應。而完全的電化半反應並不常出現於鈦的水合作用上。表面極薄而堅實的氧化鈦完全隔絕了鈦的持續電化反應。此即為鈦金屬的鈍性 (passivity)。而此鈍性與反應溫度的上升呈遞增的正比關係，同時也因增入氧離子及氮離子於它的晶格內而強化了它的硬度。一般而言，腐蝕是造成金屬毒性釋放及過敏現象的原因，鈦金屬的鈍性使其成為不刺激，無毒性及生物相容性高的金屬特質。所以鈦及鈦合金成為「The material of choice in dentistry」。

鈦的機械性質也遠勝於其他牙科用的合金。在鑄造之前（鑄造時影響的因素太多，無法比較）它的 tensile strength 為 450MN/m

2F Fracture elasticity大約介於15%~20%，硬度是160至190HB彈性係數約為100GPa，（只有其它賤金屬的一半）。另一個在牙科中有利的因素是它的放射線穿透性。基於鈦為第四族金屬過渡元素，在70kvp及D speed film的exposure time內，直至2.6mm厚度的鈦成品都可在放射線的常規檢查中發現其缺點。更別說一旦在鈦合金膺復物下發現齲齒的可能性。這將替牙科降低了很多的guess work。

合金元素的加入是用於穩定 α 或 β 相在轉變中的比例。以Ti-6Al-4V（Ti:Al:V=90%:6%:4%的重量百分比）為例，鋁是用作 α stabilizer，它可擴張 α 相藉著增加（ $\alpha + \beta$ ）至 β transformation的溫度，也就是提高相變溫度。而鈦（或是銅、鈮）主要是用於擴張 β 相藉著降低（ $\alpha + \beta$ ）至 β 的相變溫度。

因此熱處理或熱化學處理能在鑄造完成後改變鈦的微分子結構從而增長其特性。但各合金從元素比例的不同和製作溫度皆有相界面形成的助益或變化，故於此不加討論。

簡單討論過鈦元素，進而我們來研究雷射。雷射（Laser）是刺激放射之增幅裝置的簡稱（Light amplification by stimulated emission of

radiation），它能產生強烈集中而幾乎完全平行的同相放射。在物理學上有十個重要的原則應用於雷射：（fig 1）

- ①Metastable states (fig 2) (fig 3)
- ②Optical pumping (fig 4)
- ③Fluorescence (fig 5)
- ④Population inversion
- ⑤Resonance (fig 6)
- ⑥Stimulated emission (fig 6) (fig 7)
- (fig 8)
- ⑦Coherence (fig 6)
- ⑧Polarization
- ⑨Fabry-Perot interferometry
- ⑩Cavity oscillation (fig 9)

簡單的說，如果我們將一束放射線射入雷射基質（可能是氣體、液體或固體甚至plasma）的部份，被擾動的原子其價電子可能經共振進入高能階，而有部份的價電子也許存身於Metastable的間界能階。若我們提供足夠的能量，存身於上的價電子有足夠的族群在Metastable

- 1 Metastable states
- 2 Optical pumping
- 3 Fluorescence
- 4 Population inversion
- 5 Resonance
- 6 Stimulated emission
- 7 Coherence
- 8 Polarization
- 9 Fabry-Perot interferometry
- 10 Cavity oscillation

Fig 1

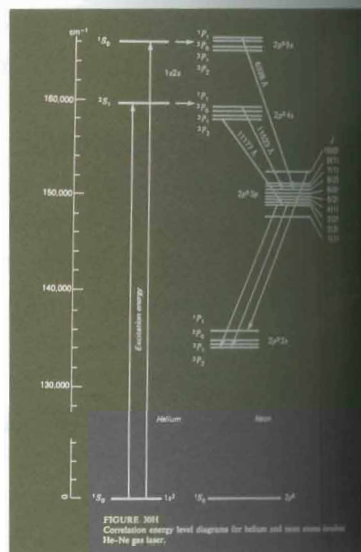


Fig 2

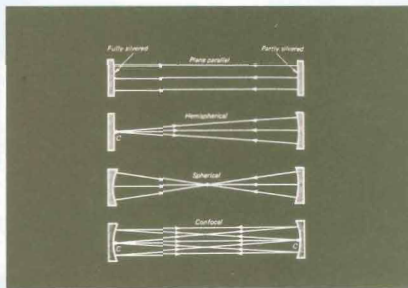
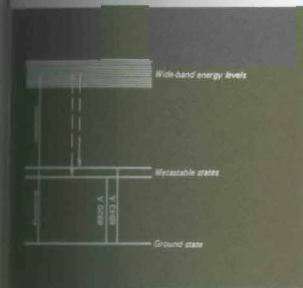


Fig 4

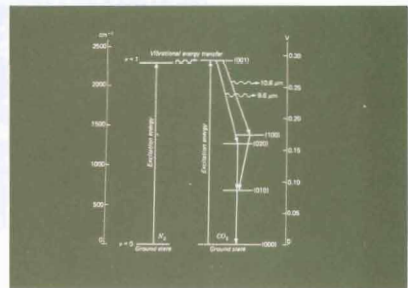


Fig 5

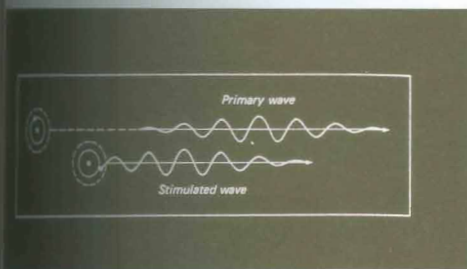


Fig 6

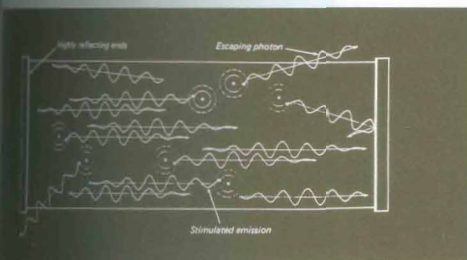


Fig 8

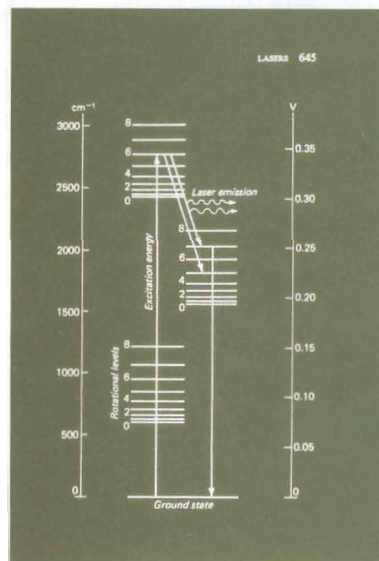


Fig 7

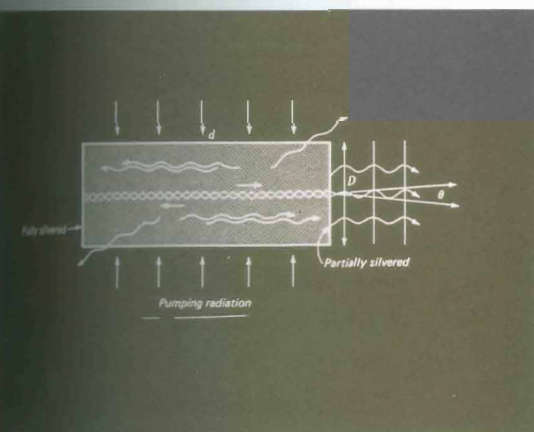


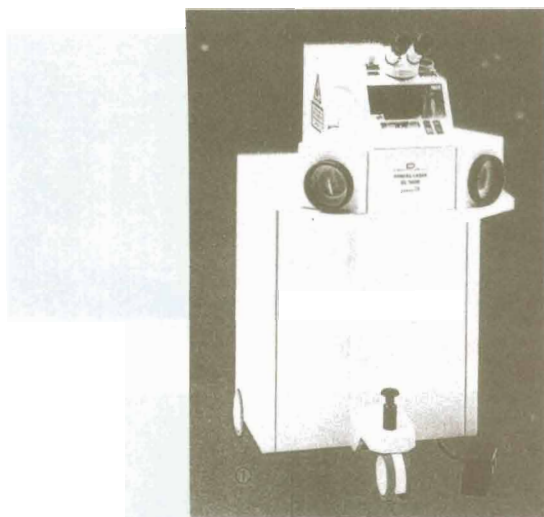
Fig 9

Table 10B SOME COMMON LASER TYPES

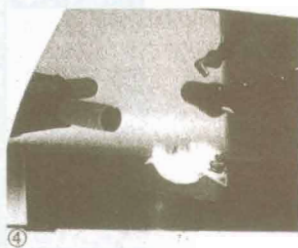
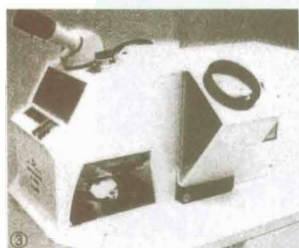
Spectral type	Type	Medium	Wavelength, nm	Radiation
Ultraviolet	He-Cd	Gas	325.0	CW
	N ₂	Gas	337.1	pulsed
	Kr	Gas	350.7, 356.4	CW
	Ar	Gas	351.1, 363.8	CW, pulsed
Visible	He-Cd	Gas	441.6, 537.8	CW
	Ar	Gas	457.9, 514.5	CW, pulsed
	Kr	Gas	461.9, 676.4	CW, pulsed
	Xe	Gas	460.3, 627.1	CW
	Ar-Kr	Gas	467.5, 676.4	CW
	He-Ne	Gas	632.8	CW
Infrared	Ruby	Solid	694.3	pulsed
	Cr ³⁺ AlO ₂	Solid	694.3	pulsed
	Kr	Gas	0.753, 0.799	CW
	GaAlAs	Solid(diode)	0.850	CW
	GaAs	Solid(diode)	0.904	CW
	Nd	Solid(glass)	1.060	pulsed
	Nd	Solid(YAG)	1.060	CW, pulsed
	He-Ne	Gas	1.15, 3.39	CW
	CO ₂	Gas	10.6	CW, pulsed
	H ₂ O	Gas	118.0	CW, pulsed
	HCN	Gas	337.0	CW, pulsed

Fig 10

圖示一



Dental-Laser DL 2000 Compact laser unit
(dentaaurum, Inc.)



detail items of Laser equipment

ble能階上，則一旦有價電子回歸基態（ground state）形成fluorescent的輻射，這輻射的光子經過了其它高能階狀態的價電子，藉著共振也會誘導其放出同相及同頻率的光子，這被刺激的光子由於Spatial coherence形成相同電磁擾動轉折的光子如同原先子一般，又加上temporal coherence的因素形成同相同速。這種不斷增幅擴大的現象若發生在兩反射面，能量的激增在突破較弱反射面的能量障壁時即穿而出而形成雷射。常見的雷射類型有如fig 10。

這項研究就在討論將雷射光源投射於鈦合金接端，藉輻射能轉化成熱能把端點金融合熔，相同原子的交換和晶格重組以抵消表面張力於異相間的應力。為了模擬可能在植牙體上出現的情形，實驗樣品由Ti-6Al-4V的合金直接

圖示二



the operation method



Observation lens/stereo microscope x15
times magnification; Laser protection window-Sight
protection figure

鑄成磨製植牙體的元件，亦即3.2mm的直徑由鋁融鈦推擠而成，再由慢速鑽石切盤（fig 11）以極低速切磨以減少界面氧化及晶格重組，意即切磨時沒有任何負重。再以600 grit的砂紙和0.03um的Alumina研磨至不見異相結晶於切面。

之後，樣品送至Laser-welding process此次實驗所用的是DENTAURUM INC的Dental-Laser DL 2000（見圖示一、二）其Normal pulse. Nd:YAG Laser welding apparatus它的specification為

經過實驗結果發現：（實驗過程由於太雜而省略）

1. 電壓大小（Voltage）的強弱並不特別影響雷射融熔於鈦合金上的影響範圍（weld zone），但脈動的長短（duration/



Fig 12

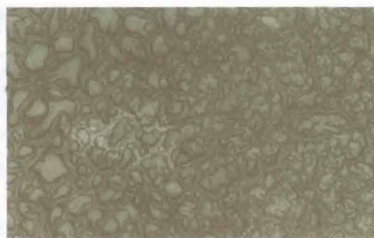


Fig 13

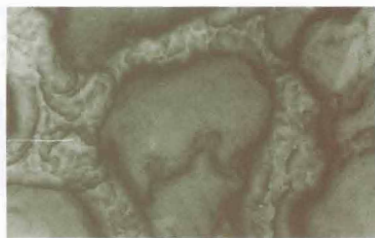


Fig 14



Fig 15



Fig 16

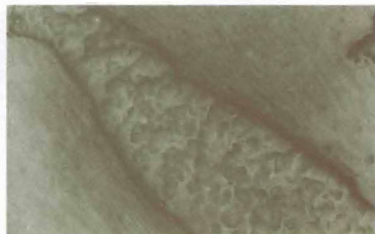


Fig 17

pulse) 卻有成正比的影响。我們可將 weld zone 想像成三層甜甜圈的層次：最內層為 Laser target spot，中層為融熔材料的外流層，最外層為熱影響層。由於 α 相較 β 相鈦易融熔，所以在外流層的較多 α 相於表面，而最內層的則多 β 相鈦。熱影響則由於積於動能及位能在破壞晶格表面的相位能，所以晶格會有潛熱的破壞。這些現象皆可在電子顯微鏡下作得鮮明的觀察 (fig 13)，伴隨 X 光繞射角佐證，可見其結構的改變。

在 pulse rate 升高的狀態下，被照射區的就形成沿 grain boundary 的汽化空泡現象 (fig 14)。由於結晶顆粒的周界需要較高的表面能量，大部份 β 相鈦 (是有較高位能) 聚於 grain boundary 上。高能量雷射光的照射汽化了低能量的 α 相鈦或造成它外流，留下結晶顆粒 (fig 15, 16) 的空洞化外觀 (Lacuna or bubble-like framework)。雖然在深度中僅有 $100 \mu m$ 的程度受影響被 SEM 觀察到，但仍然是雷射融熔技術改變表面結構的證據。

3. 最內層照射區在 pulse rate 升高下，裂痕及收縮的結構能被觀察到。這些皺褶及樹枝狀的結構 (fig 17) 隨 duration 的延長而呈正比的增加。有些顆粒狀結構存在於樹枝狀結構中，這可被證明為 α 相鈦在此再結晶 (recrystallization) 的現象。

4. 切面剪力 (shear strength) 實驗 (fig 18) 顯示在百分之五十重疊及不相重疊的雷射融熔相接下，其剪力的變化沒有太

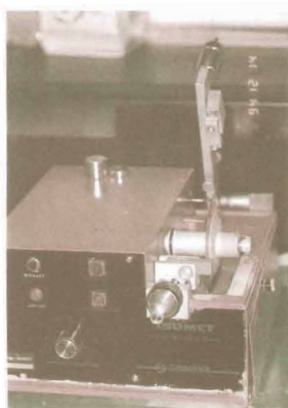


Fig 11



Fig 18



Fig 19

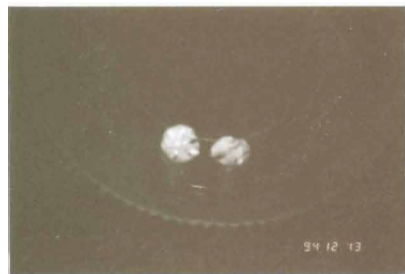


Fig 20

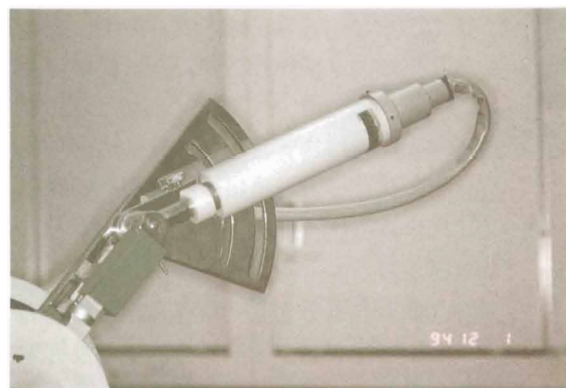


Fig 21

大的不同。這顯示在材料的處理上，雷射融熔（Laser welding）和焊接（soldering）是完全不同的表現。因為焊接需靠足夠強度的焊接材料來連接母金屬以承接外力；而藉分子交流擴散的融熔卻取決於母金屬本身。接近的程度（密接最好）②熱源的強度。所以不同於牙科膺復焊接建議相距0.5mm的空隙間隔（Soldering space）。同時密接可保證

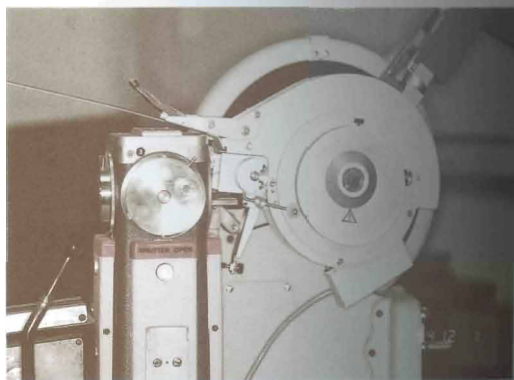


Fig 22

Laser熱源可照射到相交的兩端，避免溫差過大的淬冷現象造成鈍端點融熔接合（fig 19 vs. fig 20）。實驗顯示鈍端融熔（blunt border welding）會損失近90%的強度。

5. 廠商提供titanium fiber以供金屬間隙出現時充作solder銲接材使用。所謂titanium fiber即為極細的鈦合金纖維元件。它可依現今市場流通的元素比例製成相同元素比的纖維，導引入膺復物連接處的空隙以彌補發生鈍端融熔的情況。其受熱時融熔附接於一端，待空隙填補後再行進行雷射融熔過程。唯應力表現上，此處因潛熱聚集成較大的grain size而降低。如此應被視為solder（銲接材）而非welding。一般而言，Laser welding能保持90%~95%母金屬的機械性質。
6. 此實驗中有關X光繞射的部份fig 21&fig 22，我們僅測知 β 相在Laser target zone中增加fig 23。但這不是非常值得信賴的結果：①我們沒法完全只對準此微小區域作X光放射檢測；②X光受信噪比會和承接鈦合金的stand相混。如 α 相信號區（110）平面會在20角度65.3度

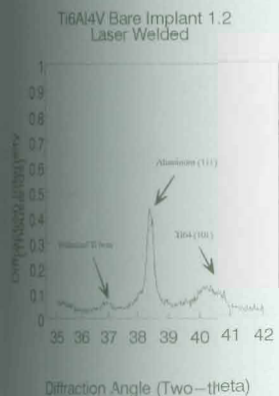


Fig 23

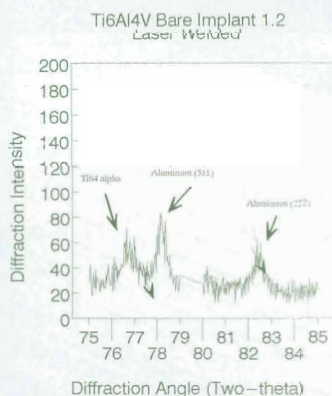


Fig 24

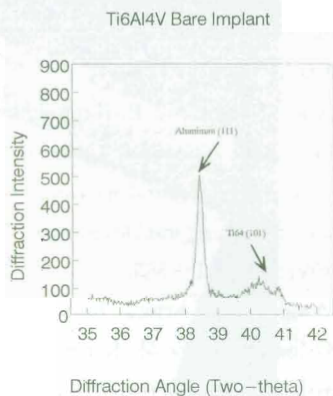


Fig 25

鋁承接台的 (220) 平面混淆, β 相鈦 (004) 平面會在 20 角度 82 度和鋁的 (222) 平面相混。而相對最高強度 ($I/I_0=100$) 的繞射波峯於 α 相鈦的 (fig 24) (101) 平面出現於 40.2 度, 它同樣被鋁的 (100) 平面的信號 38.4 度所影響 (fig 25)。所以在未來的實驗中, 審慎選擇檢測承接台面是非常重要的。

由此可得以下結論：

1. 雷射目標區 (Laser target zone) 是 overlapping 或是 direct contact 在切面剪力測驗下沒有太明顯的差異。
2. 由於沒有 X 光繞射佐證處理後相位產生巨大的變異, 可知雷射融熔技術可保留母金屬的機械特性於相接端。
3. 任何間隙皆會降低相接端切面剪力負載 50% 至 90% 以上。材料商的金屬薄片 (同金屬比例) 能提供較高水準的連接。
4. 波動時間長短 (pulse duration) 遠較電壓強弱 (voltage change) 影響的多。
5. 當 pulse duration 增加時, 表面的 β 相鈦留存於 grain boundary 上較 α 相鈦為豐富。

這項材料學上的研究, 顯示雷射融熔技術可對牙科的金屬連接產生革命性的影響。它改變了相接端的空隙留置觀點及步驟, 異相金屬的電池效應, 陰電性吸引破壞性細胞或微生物的效應減少臨床上預後的低落, 證明這項技術值得推廣及再深入研究。本人這項初期定性實驗期許有更多的研究者及牙醫師、技工投入應用及改良, 願日新月異的技術能嘉惠病患同時減少我們牙醫師沈重的工作負擔。

References

1. Toshio Yamagishi, Michio Ito and Yoshiaburo Fujimura: Mechanical properties of laser weld of titanium in dentistry by

- pulsed Nd:YAG laser apparatus, JPD 1993;70:3:264~272.
2. A.R. Hruska and P. Borelli: Quality criteria for pure titanium casting, laboratory soldering, intraoral welding, and a device to aid in making uncontaminated castings, JPD 1991;66:4:561~565.
 3. Ansgar C. Cheng, John Y. Chai, Jeremy Gilbert and Lee M. Jameson: Investigation of stiffness and microstructure of joints soldered with gas-oxygen torch and infrared method, JPD 1994;72:8~15.
 4. Markus Ring: Electric soldering in dental technology, Trend & Technique, 1993 Nov. 33~36.
 5. Arthur J. Krol, Theodore E. Jacobson and Frederick C. Finzen: Removable Partial Denture Design 4ed.
 6. Robert G. Craig: Restorative Dental Materials 7ed.
 7. Kral F. Leinfelder, Jack E. Lemons: Clinical Restorative Materials and Techniques 1988 led.
 8. Vargas E., Baier RE., Meyer AE.: Reduced corrosion of CP Ti and Ti-6Al-4V alloy endosseous dental implants after glodischarge treatment: a preliminary report, int. J. of Oral & Maxillofacial implants 7(3):338~344, 1992 Fall.
 9. Lemons JE., Lucas LC., Johansson BL.: Intraoral corrosion resuming from coupling dental implants and restorative metallic systems, Implant Dentistry 1(2): 107 ~ 112 1992 Summer.
 10. Akagi K., Okamoto Y., Matsuura T., Horibe T.: Properties of test metal ceramic Titanium alloys, JPD 68(3):462~467 1992 Sep.
 11. Bessing C., Bergman M.: The castability of unalloyed titanium in three different casting machines, Swedish Dental Journal 16 (3):109~113 1992.
 12. Wataha JC., Craig RG., Hanks CT.: The effects of cleaning on the kinetics of in vitro metal release from dental casting alloys, JDR 71(7):1417~1422, 1992 Jul.
 13. Smith SM., Gilbert JL.: The scanning potential microscope: An instrument to image micro-corrosion process on metallic biomaterials surfaces, Northwestern Dental Research 2(2):11~16 1991 Winter
 14. Lautenschlager EP., Monaghan P.: Titanium and Titanium alloys as dental Materials. [Review], int. Dent. J. 43(3):245~253, Jun.
 15. Wang RR., Boyle AM.: A simple method for inspection of porosity in titanium casting, JPD 70(3):275~276 1993 Sep.
 16. Reclaru L., Meyer JM.: Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys, J. of Dent. 22(3):159~168 1994 Jun.
 17. Lehner CR., Holtan JR.: SEM and energy dispersive X-ray surface analysis of the interfacial region of selected porcelain-metal systems Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin, 101(3):285~293 1991.
 18. Carr AB., Brantley WA.: Titanium alloy cylinders in implant framework fabrication: study of the cylinder-alloy interface, JPD 69(4):391~397 1993 Apr.
 19. Kohavi D.: Complications in the tissue integrated prostheses components: clinical and mechanical and mechanical evaluation, J. of Oral Rehab. 20(4):413~422, 1993 Jul.
 20. Notes on dental materials.