



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201903_33(1).0004

陰極電化學合成氧化鋯陶瓷膜於牙科鈷鉻合金在人工唾液中之耐蝕性研究

Corrosion Resistance of Cathodic Electrosynthesis ZrO_2 Coatings on Dental Co-Cr Alloys in Artificial Saliva

張正君*¹、曾侃玉¹

C. C. Chang*¹, K. Y. Zeng¹

中文摘要

本研究以添加 1g/L 聚二甲基二烯丙基氯化銨(polydimethyldiallylammonium chloride, PDDA)之 0.05M 硝酸氧鋯($ZrO(NO_3)_2$)水溶液作為電解液，透過陰極電化學法於牙科用鈷鉻合金表面沉積氫氧化鋯膠體再經 500°C 燒結 1 小時得到氧化鋯陶瓷膜。透過於人工唾液中之動態極化試驗及模擬刷牙之磨耗腐蝕試驗，了解氧化鋯陶瓷膜對於鈷鉻合金之抗蝕性。實驗顯示，經被覆氧化鋯陶瓷膜之試片明顯有較高之腐蝕電位、較低之腐蝕電流密度，動態極化試驗後之人工唾液經感應偶合電漿—原子發射光譜儀(ICP-AES)分析，結果顯示氧化鋯鍍膜可以較低的鈷離子釋放量達 57.2%，鉻離子釋出量達 70.6%；模擬刷牙之磨耗腐蝕試驗發現鈷鉻合金試片會降低腐蝕電位及提高腐蝕電流密度，而被覆氧化鋯陶瓷膜之試片則無明顯變化，顯示氧化鋯陶瓷膜能提高鈷鉻合金於人工唾液中之耐蝕性。

關鍵詞：陰極電化學合成、氧化鋯、鈷鉻合金、耐蝕性。

Abstract

In this study, 0.05M zirconium nitrate ($ZrO(NO_3)_2$) aqueous solution was added with 1ml / L polydimethyldiallylammonium chloride (PDDA) as the electrolyte, through the cathodic electrosynthesis method to produce zirconium hydroxide gel-coating on dental Co-Cr alloy, and the gel-coated specimens were annealed at 500°C for 1 hours in air to obtain a zirconia coating. The dynamic polarization and wear-corrosion test in artificial saliva results showed the higher corrosion potential and lower corrosion density of electrolytic ZrO_2 coating than the uncoated one. The amounts of released cobalt and chromium ions were evaluated using ICP-AES

收到日期：109年3月12日

修訂日期：109年11月01日

接受日期：109年12月31日

¹ 樹人醫護管理專科學校牙體技術科

¹ Department of Dental Technology, Shu-Zen Junior College of Medicine and Management

*聯絡作者：ccchang@ms.szmc.edu.tw

from the solution after dynamic polarization test. The ZrO₂ coating reduced the cobalt and chromium ions release level by 57.2% and 70.6%, respectively. The ZrO₂ coating revealed a better quality in corrosion resistance than the uncoated one.

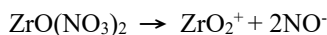
Keywords: Cathodic Electrosynthesis; ZrO₂; Co-Cr alloys; Corrosion Resistance.

1. 前言

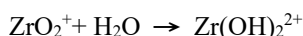
鈷鉻合金為常見的牙科材料，常用於全金屬牙冠、金屬陶瓷牙冠及局部義齒支架。鈷鉻合金的彈性模數約為金合金的兩倍，在彈性限內，相同的荷重情況下，其扭曲的程度只有金合金的一半，因此較不易變形，且密度也約為金合金的一半，在口腔環境中異物感會較低^[1]。不過有文獻指出，過量的鈷、鉻離子會造成人體組織損傷發炎，主因是金屬離子會與蛋白質結合，而與組織相連，進而造成組織氧化損傷 (tissue oxidative damage)^[2,3]。

氧化鋯近來在牙科是非常熱門的材料，主要是有高強度、高韌性，且於化學溶液中有良好的抗蝕性，在 1991 年即有國外學者以硝酸氧鋯水溶液作為電解液，採用陰極電化學法製備氧化鋯陶瓷膜於金屬基材，其反應機構如下^[4]：

(1) 鋯鹽的解離(dissociation of the zirconyl salt)：

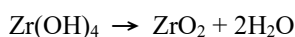


(2) 氧鋯離子水解(hydrolysis of the zirconyl ion)：



(3) 水和陽離子與氫氧基離子於陰極產生還原反應(interaction of the hydrated cation with OH⁻ ions generated at the cathode by reduction reactions)：Zr(OH)₂²⁺ + 2OH⁻ → Zr(OH)₄

(4) 氫氧化物脫水(dehydration of the hydroxide)：



陰極電化學沉積氧化物陶瓷膜具有許多特點，如設備簡單成本低廉，及輕易的在複雜的形狀上沉積薄膜，且能在較低的溫度就能製備出奈米級

的氧化物陶瓷；但如同其他濕式化學法製備陶瓷膜一樣，膜厚若超過 0.2μm，於乾燥過程或熱處理過程易產生裂縫^[5]，但在電解液中添加聚二甲基二烯丙基氯化氨 (polydimethyldiallylammonium chloride, PDDA)，其沉積的薄膜可避免裂縫的現象^[5]。PDDA 為高電荷密度的高分子，在全球化學品統一分類和標籤制度(Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS)的訊號說明(signal word)屬於警告類(Warning)，其危險說明(hazard statements)代碼為 H4XX 類，屬環境危害，並非 H3XX 健康危害，微量添加對於人體應無太大危害。

電化學技術於牙體技術所是常被利用於局部義齒支架的電解拋光，且牙體技術所有許多高溫爐，因此本研究將選用較能讓牙體技術所能接受的技術，透過陰極電化學合成氧化鋯陶瓷膜於牙科用鈷鉻合金表面，期藉由此氧化鋯陶瓷膜來抑制金屬離子的釋出及提高合金的抗蝕性。

2. 實驗方法

2.1 試片準備

本研究以牙科用鈷鉻合金(Remanium GM 900, Dentarum, Germany)為基材，成分如表 1 所示，採用脫蠟鑄造技術製作試片，以塑膠片取代蠟製作尺寸為直徑 22 mm 厚度為 3 mm 之片材，經包埋、燒卻再離心鑄造，鑄造後之試片經碳化矽砂紙研磨至 1000 號，再於丙酮溶液中超音波震盪清洗，最後於空氣中乾燥。

表1 Remanium GM900 成分。

Table1 Chemical compositions of Remanium GM900.

成分	Co	Cr	Mo	Si	Ta	其他
含量(%)	62	30	5.5	1.2	1.2	0.1

2.2 製備氧化鋯陶瓷膜

在 1 公升的 0.05M 的 $ZrO(NO_3)_2$ 溶液中添加 20% 的聚二甲基二烯丙基氯化銨 (polydimethyldiallylammoniumchloride, PDDA) 1 毫升做為電解液體，利用恆定電位儀 (VersaSTAT3)，以固定電位方式，固定沉積電位為 $-0.75V$ (vs. $Ag/AgCl$) 進行陰極電化學沉積氫氧化鋯膠體於試片表面，於大氣中乾燥後再於 $500^\circ C$ 中燒結 1 小時，得到氧化鋯陶瓷膜。

2.3 掃描式電子顯微鏡觀察與 X 光繞射分析

藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM/EDS, JEOL, JSM-5400, Japan) 搭配能量散佈光譜儀 (EDS, AZtecOne, OXFORD, UK) 觀察試片表面型態及橫截面，並透過 X 光繞射儀 (XRD, MAC MO3X-HF) 進行結晶構造分析，入設 X 光源為 $Cu K\alpha$ ，掃描

範圍 (2θ) 角為 $20-80^\circ$ ，掃描速率為 $5^\circ/min$ 。

2.4 動態極化試驗、感應偶合電漿-原子發射光譜分析與磨耗腐蝕試驗

氧化鋯陶瓷膜對於 Co-Cr 合金之抗蝕性探討，以在模擬唾液 (表 2)^[5] 中，利用恆定電位儀 (VersaSTAT3) 進行動態極化試驗，以 $2 mV/s$ 速率由 $-1000 mV$ 掃描至 $1000 mV$ ，試驗後之溶液藉由感應偶合電漿-原子發射光譜儀 (ICP-AES, ICAP 9000, Jarrell-Ash, USA) 分析極化試驗後唾液中之 Co、Cr 離子濃度，了解離子釋放情形。

磨耗腐蝕試驗，是在 $37^\circ C$ 的人工唾液環境中添加 $0.5g/ml$ 的牙膏 (德恩奈抗敏感三效牙膏)，以震動牙刷 (歐樂 B-多動向雙向震動電池式牙刷 B1010) 進行 120 分鐘磨耗試驗，並藉由恆定電位儀量取腐蝕電位及以固定電位 $0.5V$ (vs. $Ag/AgCl$) 量測陽極溶解電流 (anodic dissolution current)。

表2 模擬唾液之成分。

Table2 Chemical compositions of artificial saliva.

成分	含量(mg/L)
NaCl	400
KCl	400
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	795
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	690
KSCN	300
$Na_2S \cdot 9H_2O$	5
Urea	1000

3. 結果與討論

3.1 掃描式電子顯微鏡表面形態暨橫截面觀察

圖 1 為電化學合成氧化鋯陶瓷膜之表面形態，(a)圖為使用未添加 PDDA 電解液進行沉積之試片表面形態，明顯有島嶼狀裂縫存在，而(b)圖為使用添加 PDDA 電解液進行沉積之試片表面形態，並沒有明顯的裂縫；Zhitomirsky 曾提出，電化學合成陶瓷膜若未添加高電荷密度之高分子作為黏結劑一同進行沉積，除非其厚度在 $0.2 \mu\text{m}$ 以下，否則陶瓷膜表層會有裂縫的發生，而添加高分子黏結劑之陶瓷膜的厚度可達 $10 \mu\text{m}$ 也不會有裂縫^[5]。圖 2 為電化學合成氧化鋯陶瓷膜之橫截面觀察，輔以 EDS 分析，可知鍍膜厚度約為 $0.75 \mu\text{m}$ ，從橫截面觀察，並無明顯裂縫，可印證前述之說明。

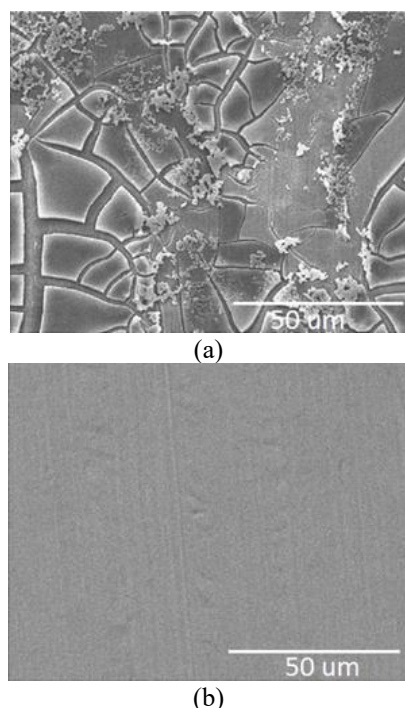


圖 1 電化學合成氧化鋯陶瓷膜之表面形態，(a)未添加 PDDA 之試片表面形態，(b)添加 PDDA 之試片表面形態。
Figure 1 The surface morphology of electro-synthesis ZrO_2 coatings (a) without add PDDA (b) add PDDA.

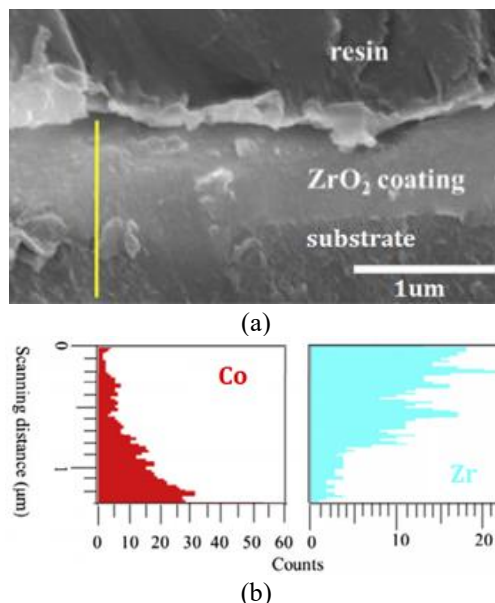


圖 2 電化學合成氧化鋯陶瓷膜之橫截面觀察，(a)SEM 影像，(b)EDS 之線分析。
Figure 2 Cross-sectional observed of electro-synthesis ZrO_2 coating (a)SEM image (b) Line scan of EDS.

3.2 X 光繞射分析

圖 3 為電化學合成氧化鋯陶瓷膜經 500°C 燒結後之 XRD 分析圖，圖中主要的繞射峰為 FCC 結構的(111)、(200)及(220)，另有較弱的 HCP 結構繞射峰(10 $\bar{1}$ 0)及(10 $\bar{1}$ 1)，都是 Co-Cr 合金基材的繞射波峰，並無任何氧化鋯的繞射波峰，因此可推定其為非晶質結構，此結果與 Zhitomirsky 教授的團隊研究結果相同，主因為高分子黏結劑影響到氧化鋯結晶^[5]。

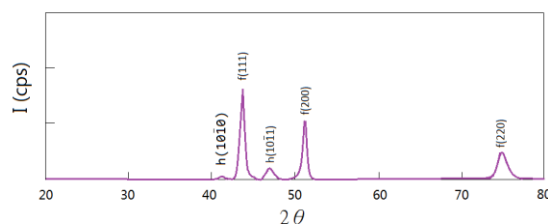


圖 3 電化學合成氧化鋯陶瓷膜經 500°C 燒結後之 XRD 分析圖。
Figure 3 The XRD diagrams of ZrO_2 annealed for 2 h at 500°C .

3.3 動態極化試驗及感應偶合電漿—原子放射光譜分析

圖 4 為電化學合成氧化鋯陶瓷膜經 500°C 燒結後於人工唾液中之動態極化圖，基材試片之腐蝕電位為 -280 mV，腐蝕電流密度為 17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而經被覆氧化鋯之試片腐蝕電位為 -163 mV，腐蝕電流密度為 -0.81 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 此顯示被覆氧化鋯陶瓷膜之試片有較高之腐蝕電位、較低之腐蝕電流密度，因此能提高 Co-Cr 合金之抗蝕性。

表 3 為動態化後之人工唾液溶液經感應偶合電漿-原子放射光譜分析之離子釋放情形，Co-Cr 合金基材試片之 Co、Cr 離子的釋出量分別為 719 ppb 及 1693 ppb，而經被覆氧化鋯陶瓷試片之 Co、Cr 離子的釋出量分別為 308 ppb 及 497 ppb，明顯顯示有被覆氧化鋯陶瓷膜之試片有較低的鈷、鉻

離子釋出量，分別減少 57.2% 及 70.6%。

試片基材為鈷基合金，但鉻離子的釋出量比較高，原因在於鉻會在表層形成緻密的氧化膜^[1]，因此鉻的釋出量會比較高。

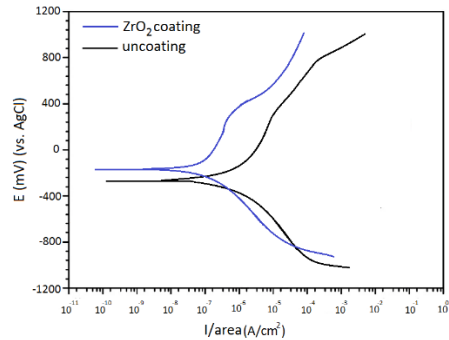


圖 4 電化學合成氧化鋯陶瓷膜經 500°C 燒結後於人工唾液中之動態極化圖。

Figure 4 Dynamic polarization curves of uncoated specimen and the ZrO₂ coated annealed at 500°C tested in artificial saliva.

表 3 試片經動態極化試驗後離子釋放情形。

Table3 The Co and Cr ions concentration after dynamic polarization test in artificial saliva.

試片種類	鈷離子釋放量(ppb)	鉻離子釋放量(ppb)
未被覆陶瓷膜之鈷鉻合金	719	1693
被覆氧化鋯陶瓷膜之鈷鉻合金	308	497

3.4 磨耗腐蝕試驗

模擬刷牙之磨耗腐蝕試驗之腐蝕電位與磨耗時間如圖 5 所示，未被覆氧化鋯陶瓷膜之 Co-Cr 合金試片，一開始磨耗，其腐蝕電位從磨耗前的 -239 mV 降到 -600 mV (vs. Ag/AgCl)，且變得不穩定，最低降到 -638 mV，當磨耗停止時，其腐蝕電位有逐漸提高，有回到磨耗前的趨勢，此顯示磨耗會造成腐蝕的加速。而有被覆氧化鋯陶瓷膜的試片，就算在磨耗進行中，雖有微小變動，但其腐蝕電位幾乎維持在 260 mV，此結果顯示被覆氧化鋯陶瓷膜的抗腐蝕磨耗效果會優於合金本身的鈍化膜，此為鈍化膜於磨耗時會被破壞，其修補能力不及磨耗的破壞，而氧化鋯陶瓷膜可以說幾

乎不受影響。

在外加陽極電壓 0.5 V 下進行磨耗腐蝕試驗之陽極溶解電流與磨耗時間如圖 6 所示，在未磨耗前，未被覆氧化鋯陶瓷之試片其電流在 58 μA ，而被覆氧化鋯陶瓷膜之試片之電流約為 1 μA ，當磨耗開始，未被覆氧化鋯陶瓷之試片其電流升高到 310 μA ，磨耗結束後降到 62 μA ，且仍不穩定，還有提升現象；而被覆氧化鋯陶瓷之試片，就算是磨耗期間其電流仍保持穩定，此結果與量測磨耗時之腐蝕電位試驗結果相同，顯示被覆氧化鋯陶瓷膜的抗腐蝕磨耗效果會優於合金本身的鈍化膜。

在這兩項的磨耗腐蝕試驗的結果可以引申金

屬瓷牙冠的抗磨耗腐蝕優於全金屬牙冠，因此全金屬牙冠可透過本技術被覆一層氧化鋯陶瓷層來提高其抗蝕性。

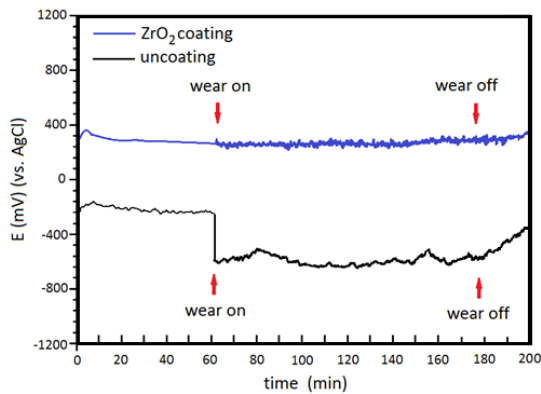


圖 5 模擬刷牙磨耗腐蝕試驗之腐蝕電位與磨耗時間之關係圖。

Figure 5 Ecorr of the ZrO₂ coated and uncoated specimens during wear-corrosion tests.

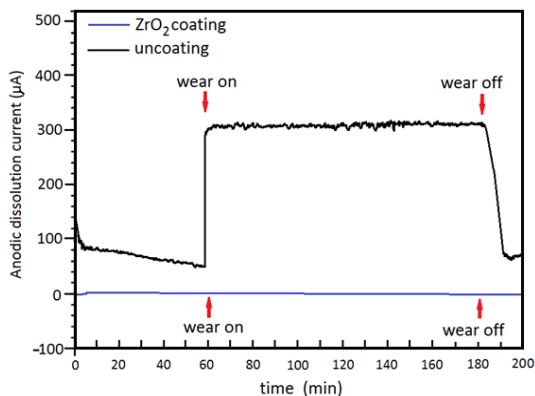


圖 6 外加陽極電壓 0.5 V 下進行磨耗腐蝕試驗之陽極溶解電流與磨耗時間之關係圖。

Figure 6 Effects of wear-corrosion on anodic dissolution current density of the uncoated and ZrO₂ coated specimens at an imposed potential of +0.5 V (Ag/AgCl).

4. 結論

本研究利用陰極電化學合成氧化鋯陶瓷膜於牙科用鈷鉻合金，透過掃描式電子顯微鏡觀察、x 光繞射、動態極化試驗、梨子釋出評估及模擬刷

牙之磨耗腐蝕試驗後得到下列幾點結論：

1. 含高分子 PDDA 之氧化鋯陶瓷膜是致密沒有裂縫之鍍層，於 500°C 燒結 1 小時之結晶構造為非晶質結構。
2. 被覆氧化鋯陶瓷膜之鈷鉻合金試片於人工唾液中有較高之腐蝕電位、較低之腐蝕電流密度及鈷、鉻離子的釋放。
3. 經模擬刷牙之磨耗腐蝕試驗發現鈷鉻合金試片本身的鈍化膜在磨耗過程中會被破壞，而氧化鋯陶瓷膜之試片有相當良好的抗磨耗腐蝕效果。

參考文獻

- [1] 鍾國雄, "牙科材料學", 合記圖書出版社, (臺灣, 新北市, 2007), 第224-226頁。
- [2] "Molecular analysis of chromium and cobalt-related toxicity.", Scharf, Brian, et al., Scientific reports, Vol.4, No. 5729 (2014) pp. 1-12.
- [3] "Toxicity of cobalt-chromium nanoparticles released from a resurfacing hip implant and cobalt ions on primary human lymphocytes in vitro.", Posada, Olga M., R. J. Tate, and M. H. Grant., Journal of Applied Toxicology 35.6 (2015) pp. 614-622.
- [4] "Electrolytic ZrO₂ coatings: I. Electrochemical aspects.", Gal-Or, L., I. Silberman, and R. Chaim., Journal of the Electrochemical Society 138.7(1991)pp. 1939-1941.
- [5] "Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects.", Zhitomirsky, Igor., Advances in colloid and interface science 97.1-3 (2002) pp. 279-317.