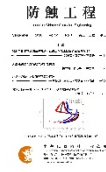




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.202009_34(3).0003

鋅銅合金微柱之製備與其腐蝕行為 Fabrication of zinc-copper alloy micropillars and their corrosion behaviour

李盈毅¹、王俊堯¹、曾耀田²、林景崎^{*1,2}

Ying-Gu Lee¹, Chun-Yao Wang¹, Yao-Tien Tseng², Jing-Chie Lin^{*1,2}

中文摘要

本文以微陽極導引電鍍法高電流密度之特性，快速製備富鋅(>80 at.%)之奈米晶鋅銅合金微柱，基於鋅、銅離子優異之抗菌性、生物相容性，並具備奈米晶體結構能快速腐蝕、釋放鋅與銅離子之優勢，預期可適用於生物醫學領域中生物可降解材料及抗菌傷口敷料。透過改變鍍液之 pH 值自 4.9 至 6.5，改變螯合物種以抑制銅還原電流，並探討鍍浴中不同鋅/銅離子比(6.67、11.11、33.33、50.00、66.67)對微柱組成及晶體結構之影響，製備具單一相且成分均勻之微柱，使其腐蝕(降解)過程穩定進行。所得微柱透過 EDS mapping 與 line scan 分析化學組成及 XRD 分析晶體結構。微柱在腐蝕測試前，先經鑲埋及研磨拋光，使其露出微柱之橫截面，浸泡於 0.9wt% 之生理食鹽水中量測開路電位(Open Circuit Potential, OCP)，並進行電化學阻抗頻譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)及塔弗極化(Tafel polarization)等分析以探討其腐蝕行為。

關鍵詞：微陽極導引電鍍、奈米晶、生物可降解金屬。

Abstract

In this paper, the zinc-rich (>80 at.%) nano-crystalline Zn-Cu alloy micropillars were prepared by the micro-anode guided electroplating method. The alloys reveal antibacterial and excellent biocompatibility so that they are suitable for biodegradable materials suitable for antibacterial wound dressings in the biomedical field. Due to the characterization of nanocrystals, the alloys take advantage to readily release both zinc and copper ions through

收到日期：108 年 10 月 20 日

修訂日期：109 年 05 月 02 日

接受日期：109 年 08 月 05 日

¹ 國立中央大學機械與工程學系

¹ Department of Mechanical Engineering, National Central University

² 國立中央大學材料科學與工程所

² Institute of Material Science & Engineering, National Central University

*聯絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

corrosion. The pH value in the bath was in the range from 4.9 to 6.5; the ionic ratio of zinc/copper was fixed at 6.67, 11.11, 33.33, 50.00 and 66.67 to study their effect on the composition and crystal structure of the micropillars. The micropillars in a uniform composition and single phase favor a steady corrosion behavior.

Elemental distribution in micropillars were analyzed by EDS mapping and line scan; crystalline structure was explored by XRD analysis. The corrosion test of the micropillars, exposed with their cross-section, was performed in 0.9 wt% saline. Data of the open circuit potential (OCP), Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were compared.

Keywords: MAGE; nanocrystalline; biodegradable metal.

1. 前言

近來醫療器械的生物可降解性及抗菌性因其可避免二次手術的風險及手術後所造成的感染而受到廣泛討論，由於鋅 (Zn) 理想的降解速度和可接受的生物相容性，以及銅 (Cu) 的抗菌效果，近期被列為新型可生物降解的支架與骨植入物之發泡金屬候選材料^[1-5]。

鋅是人體必需的微量元素，在人體生理活動中起著多種生物功能的作用，例如：參與核酸代謝、信號傳遞以及許多有機配體的反應^[6-7]。銅不僅是人體重要的必需元素^[5]，亦是抗菌金屬，為生物體中第二重要的微量元素，參與了人體某些信號傳導機制的調控^[7]，添加銅作為合金元素的鋅基合金中，可促進血管生成^[8,9,10]，不僅有望提高機械性能和生物功能，而且還可望獲得抗菌能力，降低術後感染引起的植入失敗的風險^[11]，但過高濃度之 Cu^{2+} 釋放亦會導致細胞中毒死亡。

除了鋅銅可降解支架以及骨植入物的相關應用，鋅銅元素亦常被添加用於傷口敷料。近年研究人員一直在深入研究先進的抗菌劑，但細菌產生的抗藥性是傷口癒合過程中的挑戰，迫切需要找到新的有效抗菌療法來增強傷口的癒合，例如：以殼聚糖/聚乙烯醇/石墨烯/氧化銅製造之抗菌貼劑，顯示了良好的傷口癒合性，以及氧化銅對傷口病原體的抑制性^[12]，亦有以奈米氧化鋅、氧化銅與銀顆粒包覆之聚乙烯醇抗菌薄膜，在紅外線催化下， Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的加速釋放顯示了對金黃色葡萄球菌及大腸桿菌顯著的抗菌效果^[13]。

近年新興之電鍍技術-局部電化學沉積 (Localized electrochemical deposition, LECD)，已能有效控制析鍍物之幾何形狀並具備三維微結構、微螺旋結構。局部電化學沉積 (LECD) 之概念首先於 1996 年由 Hunter^[14] 提出，以微陽極與微小析鍍間距析鍍三維微結構，相較其他傳統製造方法，其具有加工快速、成本低廉及工作環境要求較低等優勢。

本研究團隊自行研發之「微陽極導引電鍍」製程發展至今，可利用電腦結合即時影像監控軟體制控多軸微動平台，以製備三維結構，如針狀微柱及微螺旋結構，期望提供另一種製備抗菌可生物降解材料之製程選項。期望以「微陽極導引電鍍法」製備高含鋅量 (高於 80at.%) 且化學組成均勻之銅鋅合金微結構。

2. 實驗方法

2.1 鍍液調配

本實驗之鍍液以硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 作為金屬銅離子來源，硫酸鋅 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 作為金屬鋅離子來源，檸檬酸鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 為螯合劑，並添加 Na_2SO_4 作為輔助電解質，於室溫下 (24 ~ 26°C) 將藥品倒入去離子水中並以磁石攪拌調配而成。

鍍液之固定成分參數為 0.5 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、0.15 M Na_2SO_4 ，為達到高鋅含量之目標，pH 值皆調整至 6.5 改變鍍液的平衡常數進而使銅螯合物轉變為較難還原之種類，以抑制銅還原電流^[15]，

而鋅銅比之改變(Zn^{2+}/Cu^{2+})分為兩系統，系統 1(減少硫酸銅濃度):配方 A、B 及 C 皆含 0.2 M 之硫酸鋅，而對應之硫酸銅濃度分別為 30 mM、18 mM 及 6 mM 系統 2：(增加硫酸鋅濃度) 配方 C、D 及 E 皆含 6 mM 之硫酸銅，而對應之硫酸鋅濃度分別為 0.2 M、0.3 M 及 0.4 M，配方 A 到 E 之鋅/銅離子比依序為(6.67、11.11、33.33、50.00、66.67)。

2.2 電鍍電極與參數

試片製備之部分則在上述鍍浴中於室溫(24 ~ 26°C)，以玻璃管包覆之白金絲截面(線徑: 125 mm、面積 0.0127 mm²)作為陽極，外有絕緣外皮之銅導線(線徑 0.643 mm 面積 0.325 mm²)作為陰極，析鍍間距/偏壓控制在 160 μm/5.4 V 下進行電鍍，當微柱長度達到 0.3 mm 後停止。

2.3 腐蝕測試

將析鍍完成之微柱以環氧樹脂鑲埋將微柱完全包覆，依序以 600 號、800 號、1200 號、2000 號、4000 號砂紙研磨露出微柱截面，再以氧化鋁粉配合拋光機進行拋光完成試片製備。

本實驗使用恆電位電流儀(Potentiostat/Galvanostat, AutoLab PGSTAT30, ECO Chemie BV, Netherlands)進行線性極化與塔弗極化量測，工作電極為待測試片(微柱)，對應電極為白金片，參考電極為 Ag/AgCl 參考電極(浸置於 3.5 M KCl)，電解液為 0.9 wt.%之 NaCl 水溶液，即生理食鹽水之濃度。

開路電位(OCP)紀錄時間為 1800 秒，結束後進行電化學阻抗(EIS)量測，最後進行塔弗極化量測範圍由開路電位下 -250mV 掃描描至開路電位上 +250 mV，掃描速率為 1 mV/s。

3. 結果與討論

鍍浴 A、B 及 C 在固定硫酸鋅濃度為 0.2M 之環境下，將硫酸銅濃度調整為 30 mM、18 mM 及 6 mM 進行微柱結構製備，其對應之化學組成分別為鋅含量 54±2 at.%、61±3 at.%及 75±2 at.%；鍍浴 C、D 及 E 在固定硫酸銅濃度為 6 mM 之環境下，將硫酸鋅濃度調整為 0.2 M、0.3M 及 0.4M 進行微結構製備，其對應之化學組成分別為鋅含量 75±2 at.%、81±2 at.%及 85±1 at.%，如圖 1 所示。可發現僅改變低濃度的硫酸銅，可使鋅含量明顯的提升。

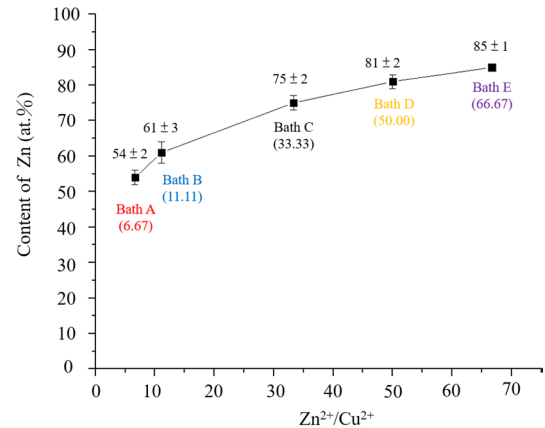


圖 1 不同鍍浴參數製備微柱之化學組成隨鍍浴鋅/銅離子比趨勢圖。

Figure 1 The chemical composition of the micropillars prepared with different plating bath parameters varies with the zinc/copper ion ratio of the plating bath.

由圖 2、3 之 EDS mapping 與 line scan 圖可觀察到微柱橫截面之成分分析，紅色部分為銅元素之訊號、綠色部分則鋅元素之訊號。當硫酸銅濃度由 30 mM 降至 6 mM，配方鋅/銅離子比達 33.33 時，截面中心與邊緣之鋅銅成分分佈趨於均勻，其原因為較貴重之銅元素的還原受擴散控制影響較大，故微柱成分受銅離子濃度改變影響甚鉅；而鋅元素之還原則受電核轉移控制，由圖 3(a)及(b)可觀察到在微柱中心電場較大之區域有更高的鋅含量分布，而鋅銅比高過 33.33 以後則鋅銅元素分布趨於均勻。

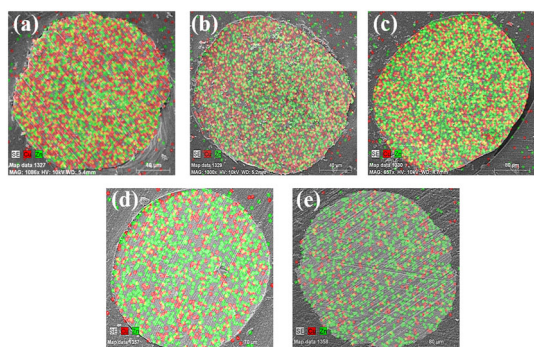


圖 2 不同鍍浴參數製備微柱橫截面 EDS mapping 之化學組成分布圖:(a) 鍍浴 A (b) 鍍浴 B (c) 鍍浴 C (d) 鍍浴 D (e) 鍍浴 E。

Figure 2 EDS mapping of the cross-section of micropillars prepared with different plating solution parameters: (a) Plating bath A (b) Plating bath B (c) Plating bath C (d) Plating bath D (e) Plating bath E.

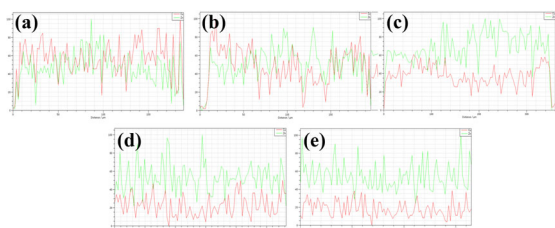


圖 3 不同鍍浴參數製備微柱橫截面 EDS line scan 之化學組成分布圖:(a) 鍍浴 A (b) 鍍浴 B (c) 鍍浴 C (d) 鍍浴 d (e) 鍍浴 E。

Figure 3 EDS line scan of the cross-section of micropillars prepared with different plating solution parameters: (a) Plating bath A (b) Plating bath B (c) Plating bath C (d) Plating bath D (e) Plating bath E.

由圖 4 之 XRD 分析亦可觀察到，配方 A、B 所製備之微柱，其對應之晶體結構分別為 β -CuZn 相及 γ -Cu₅Zn₈ 相共存和 γ -Cu₅Zn₈ 及 ϵ -CuZn₅ 相共存，當鍍浴中之鋅銅比達到 33.33 後，試片

之晶體結構全部轉變為 ϵ -CuZn₅ 相，利用 XRD 數據之半高寬和對應之結晶峰值角度，依據 Scherrer equation $D=K\lambda/(\beta \cos \theta)$ 用於計算小於 100 nm 晶粒尺寸， D =晶體尺寸， K =Scherrer 常數=0.9， β =半高寬， θ =布拉格角度， λ =X 射線波長=0.15418 nm 計算各參數置備微結構之主峰平均晶粒尺寸介於 20.62~33.19 nm，參見表 1。微柱單一相與均勻的成分分佈，可預見該系統的腐蝕行為與產物應會更穩定。

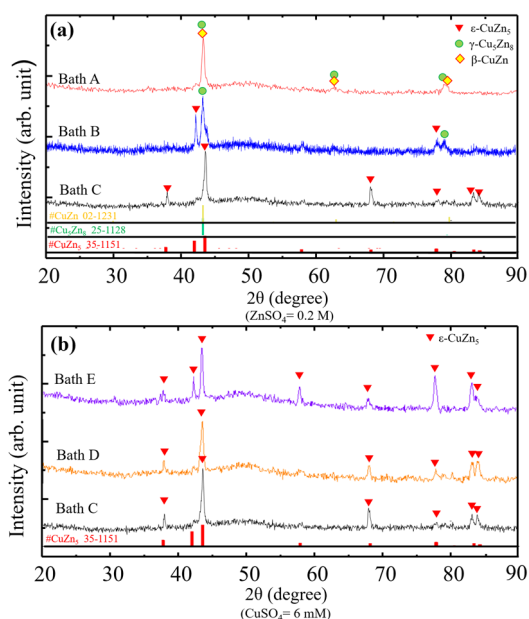


圖 4 不同鍍浴參數製備微柱 X 光繞射分析圖:(a)晶體結構組成與硫酸銅濃度變化之關係 (b)晶體結構組成與硫酸鋅濃度變化之關係。

Figure 4 X-ray diffraction analysis diagrams of micropillars prepared with different plating bath parameters: The relationship between the crystal structure composition and the change of (a) copper sulfate concentration (b) zinc sulfate concentration.

表 1 XRD 各配方製備微柱之相與晶粒尺寸歸納表。

Table1 Summary table of the phase and grain size of the micropillars prepared by XRD analysis.

	鍍浴 A	鍍浴 B	鍍浴 C	鍍浴 D	鍍浴 E
Phase	β -CuZn γ -Cu ₅ Zn ₈	γ -Cu ₅ Zn ₈ ϵ -CuZn ₅	ϵ -CuZn ₅	ϵ -CuZn ₅	ϵ -CuZn ₅
Average Crystal size (nm)	20.63	20.62	22.31	21.84	33.19

由圖 5 可知，當系統存在單一相時，腐蝕系統較為穩定，如鍍浴 C、D 與 E 製備之試片之開路電位(OCP)並未如鍍浴 A、B 製備之試片往復震盪。而可由開路電位(OCP)觀察到，同是具備 ϵ CuZn5 相且鋅含量較高之 C、D 與 E 試片之開路電位更負、更傾向發生腐蝕。

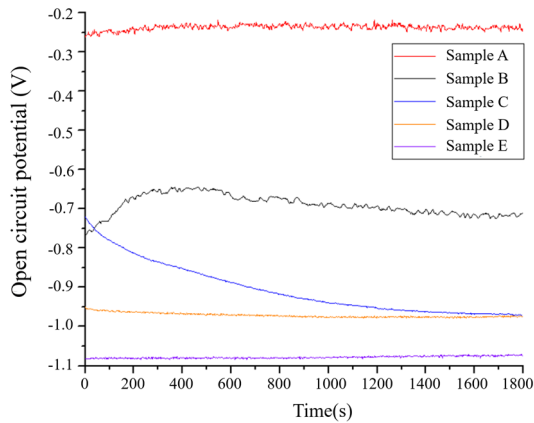


圖 5 不同鍍浴參數製備微柱試片於 0.9wt% NaCl 水溶液中開路電位對時間之變化。

Figure 5 The open circuit potential of microcolumn test pieces prepared with different plating bath parameters in 0.9wt% NaCl aqueous solution versus time.

由圖 6 EIS 可觀察各試片之交流阻抗及等效電路圖，R1、R2 及 R3 分別為溶液、試片表面腐蝕物及電雙層之電阻，而 CPE1 及 CPE2 為腐蝕層與電雙層之電容；可發現試片 A、B 之阻抗較大，其次是試片 D，試片 C 與 E 之阻抗則明顯較小。上述結果可對應至圖 7 塔弗極化測量所計算之腐蝕電流，腐蝕電位隨試片之鋅含量增加而相更負方向移動，而試片 C 與 E 有最大之腐蝕電流密度，分別達到 1.819 與 2.818 mA/cm²，遠超過文獻^[2]當中 Xian Tong 團隊製作作為支撐材料之骨植入物(平均晶粒尺寸 89.6 μ m)的 0.013-0.048

mA/cm²，表明所製備之材料高速腐蝕之特性，可朝作為抗菌用途方向進行研究，例如應用於抗菌之薄膜敷料，腐蝕部分相關數據歸納於表二。

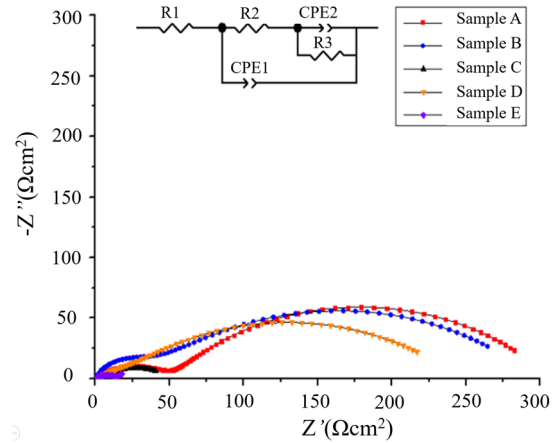


圖 6 不同鍍浴參數製備微柱試片於 0.9wt% NaCl 水溶液中之交流阻抗(EIS)圖。

Figure 6 The EIS graphs of the micro-column test piece prepared with different plating bath parameters in 0.9wt% NaCl aqueous solution.

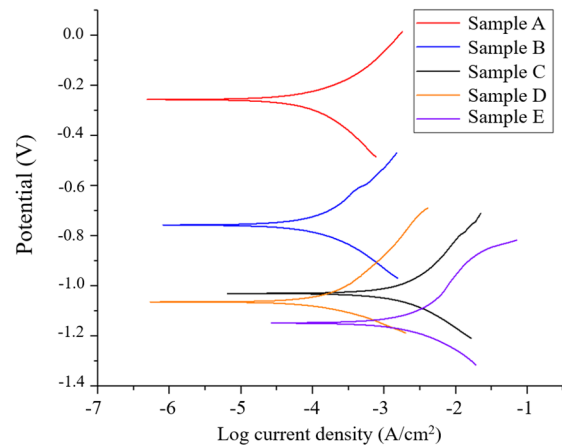


圖 7 不同鍍浴參數製備微柱試片於 0.9wt% NaCl 水溶液中之塔弗極化圖。

Figure 7 Tafel polarization diagrams of micro-column test pieces prepared with different plating bath parameters in 0.9wt% NaCl aqueous solution.

表 2 腐蝕實驗相關數據統計表。

Table2 Statistics table of corrosion test data

	試片 A	試片 B	試片 C	試片 D	試片 E
開路電位(V)	-0.247	-0.771	-0.968	-0.973	-1.074
腐蝕電位(V)	-0.265	-0.787	-1.021	-1.068	-1.147
腐蝕電流密度 (mA/cm ²)	0.126	0.133	1.819	0.178	2.818

4. 結論

1. 改變鍍浴中低濃度的硫酸銅，可使鋅含量明顯的提升，僅須減少 24mM 之硫酸銅濃度，可使微柱鋅含量由 54 增至 75 at%。
2. 鍍浴中鋅/銅離子比增加至 33.33 後，微柱成分分佈轉趨均勻，且晶體結構呈單一之 ϵ -CuZn₅ 相，可預期其腐蝕(降解過程)之產物較穩定。
3. 由開路電位(OCP)對時間之變化可知，當結構僅存單一相時，其電位之往復變化較小，該系統更穩定。
4. 本研究所製備之奈米晶材支料，遠不同於支撐材料之腐蝕速率，具備高速腐蝕特性，適合做為抗菌劑使用。
5. 期望透過本製程高速製備(析鍍速率 22.220 μ m/min)與高腐蝕速率之特性，在金屬薄膜(銅)上進行點狀陣列(鋅銅合金)析鍍，以簡單快速之製程，製備具有抗菌性與療效之傷口敷料。進行細胞毒性、抗菌性及動物實驗等測試，以了解材料對生物體之影響。

參考文獻

- [1] "Evolution of the degradation mechanism of pure zinc stent in the one-year study of rabbit abdominal aorta model.", Yang, Hongtao, et al., *Biomaterials*, 145 (2017) pp.92-105.
- [2] "Degradation behavior, cytotoxicity, hemolysis, and antibacterial properties of electro-deposited

Zn-Cu metal foams as potential biodegradable bone implants.", Tong, Xian, et al., *Acta Biomaterialia*, 102 (2020) pp. 481-492.

- [3] "Intracellular zinc homeostasis and zinc signaling.", Murakami, Masaaki, and Toshio Hirano., *Cancer science*, 99.8 (2008) pp.1515-1522.
- [4] "Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins.", Tapiero, Haim, and Kenneth D. Tew., *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57.9 (2003) pp.399-411.
- [5] "Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc.", Trumbo, Paula, et al., *Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics*, 101.3 (2001) pp. 294.
- [6] Lai, George Y, *High temperature corrosion of engineering alloys* (ASM international, OH, USA, 1990) p.176.
- [7] "The stimulation of angiogenesis and collagen deposition by copper.", Gérard, Catherine, et al., *Biomaterials*, 31.5 (2010) pp. 824-831.
- [8] "Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications.", Chouirfa, H., et al., *Acta biomaterialia*, 83 (2019) pp. 37-54.
- [9] "Copper-containing mesoporous bioactive glass

- promotes angiogenesis in an in vivo zebrafish model.", Romero-Sánchez, Lilian B., et al., *Acta biomaterialia*, 68 (2018) pp. 272-285.
- [10] "Copper-containing mesoporous bioactive glass nanoparticles as multifunctional agent for bone regeneration.", Bari, Alessandra, et al., *Acta biomaterialia*, 55 (2017) pp. 493-504.
- [11] "Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants.", Tang, Zibo, et al., *Materials & Design*, 117 (2017) pp. 84-94.
- [12] "Fabrication of Chitosan/PVA/GO/CuO patch for potential wound healing application.", Venkataprasanna, K. S., et al., *International Journal of Biological Macromolecules*, 143 (2020) pp. 744-762.
- [13] "Functionalization of polyvinyl alcohol composite film wrapped in am-ZnO@ CuO@ Au nanoparticles for antibacterial application and wound healing.", Wentao, Wang, et al., *Applied Materials Today*, 17 (2019) pp. 36-44.
- [14] "Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition.", Madden, John D., and Ian W. Hunter., *Journal of microelectromechanical systems*, 5.1 (1996) pp. 32.
- [15] "Complexation chemistry in copper plating from citrate baths.", Rode, Sabine, et al., *Journal of the Electrochemical Society*, 151.6 (2004) pp. C405.