

牙科用金銀合金之腐蝕性及熱處理之影響

吳建國

摘要

含金銀成份不同的牙科合金及其淬火後的耐腐蝕性為本文所研究，使用溶液有3%鹽水 (NaCl) 及類似唾液之 Fusayama 溶液。腐蝕速率是根據 Tafel 斜率及線性極化 (Linear Polarization) 之技術取得。高銀質合金 (High Silver base alloy) 能因熱處理一淬火而改善其腐蝕性，高貴金屬合金 (High Nobility Alloy) 僅略有改善。五種常用牙科合金試驗結果顯示，決定腐蝕率的主要因素為金及鈮等貴金屬含量 (Nobility)。高銀合金在 Fusayama 溶液會有黑色硫化落膜產生，在鹽水中則有白色氯化銀膜產生。

簡介

牙用合金在人的口水中的腐蝕率可以用電化學方法在改良式 Fusayama 之人造唾液中⁽¹⁾測得。Johnson⁽²⁾及 Ishizaki⁽³⁾曾敘述以動態電位極化 (Potentiodynamic Polarization) 技術來觀察牙科合金在人造唾液中之腐蝕性，German⁽⁴⁻⁵⁾等人也發現高銀質合金在熱處理後，腐蝕速率變化相當多。Sarkar⁽⁶⁻⁸⁾的文獻中也提到，合金的貴賤度 (Nobility)，即金、鈮、鉑等之原子比含量愈多，抗腐蝕性較佳，因氯離子與硫離子對銀之化學反應非常強烈。

先前的研究者雖然多多少少的提出一些牙用合金在鹽水或人造口水中之腐蝕性，但尚無系統的分析數據，淬火熱處理之技術也未曾被使用在這些合金中，尤其以銀合金的腐蝕性較重，銀價遠較金價為低甚多，如能熱處理改善

其腐蝕性為本實驗之目的之一。運用 Tafel 斜率及線性極化 (Linear Polarization) 技術兩者合併分析可得甚為精確之腐蝕速率數據。Tafel 斜率技術乃是運用陰極及陽極的極化掃描 (Polarization Scan)，在活化控制區域內有一條直線帶，它的斜率，即稱所謂的 Tafel 斜率，利用陰陽極的 Tafel 斜率與腐蝕電位相交點可得腐蝕電流，腐蝕電流除以法拉第常數及價數可轉換成腐蝕速率 Uhlig⁽⁹⁾教科書中所列數項陰極 Tafel 斜率可供參考用，一般陰極的 Tafel 斜率也較明顯易取。第二個試驗是線性極化技術，其掃描從 -25mv 到 +25mv， $(\Delta E/\Delta i)$ 之斜率稱為極化電阻 (Polarization Resistance) (Rp)，根據 Stern-Geary 方程式⁽¹⁰⁾其值是來自 Tafel 斜率，而腐蝕電流亦可計算得之用以檢驗前法所取得之值。

$$(\Delta E/\Delta i) = R_p = \frac{B}{i_{corr}} \dots \dots \dots (1)$$

材料及方法

準備試樣

五種商業上常用的牙科合金成份及製造業者列其表 1，所用合金首先澆入鑄模，並在空氣中冷卻，當熱電偶所運接的記錄器顯示溫度在希望淬火溫度時，連模一起淬火，所選溫度有 1300, 1000, 700, 400°F 及常溫，然後該試樣車成 0.5 公分直徑 × 0.5 公分長，再鑽孔攻牙然後就可以安裝到試樣固定架上。

試樣在實驗前要先用白鑽石 (White diamond) 研磨，最後用鐵丹 (Rouge) 拋光，再用超音波清潔機處理。

表一、牙科合金成份 (%)

Alloy	Au	Ag	Pd	Cu	Other	Total	Nobility	
							Wt%	At%
Firmilay	74.5	11.0	3.5	10.5	0.5 Zn	100	78.0	59.9
Midas	46.0	39.5	6.0	7.5	1.0 Zn	100	52.0	36.7
Albacast	0.0	70.0	25.0	0.0	5.0 (Zn+In)	100	25.0	24.4
J-LK3	26.1	23.0	10.0	35.0		94.1	36.1	22.85
Laboratory. 44	56.0	25.0	4.0	14.0	1.0 Zn	100	60.0	40.8

實驗系統

實驗儀器之準備乃使用三個電極法 (Three electrode method), Princeton Applied Research 儀器加上 Corning Test Cell 用在所有的實驗, 實驗之掃描從腐蝕電位到 -0.4 volts (SCE), 而後再掃描從腐蝕電位到 $+0.4$ volts (SCE), 掃描速率是 0.2 mv/sec 反向掃描亦同, 線性極化掃描是以 0.1 mv/s 速率從 -25 mv 到 $+25$ mv.

試液

所有實驗使用兩種試液, 一是 3% NaCl 水, 另一是 Fusayama 人造口水, Fusayama 液通常是在實驗前才準備, 而且裝置容器要閉密以防 H_2S 逸出或氧化成 SO_4^{2-} , Fusayama 之化學配料列表 2。

實驗結果及討論

腐蝕電流 (i_{corr}) 可以從 Tafel slope 交於腐蝕電位取得, B 值又可從 Tafel 斜率計算取得, 利用 $\Delta E/\Delta i =$

表二、FUSAYAMA

配 料	濃 度 (g/l)
NaCl	0.4
KCl	0.4
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	0.69
$Na_2S \cdot 9H_2O$	0.005
Urea	1.00
$CaCl_2$	0.684

R_p 的公式, $\Delta E/\Delta i$ 來自 (線性極化) 加上 B 值可以計算 i_{corr} 值, 用以檢查因 Tafel Slope 相交所得 i_{corr} 兩者之值相差約為 50% 以內, 精確度甚佳。高銀質合金 Albacast 有很明顯的反方向掃描尖端同時存在 Fusayama 及 3% 鹽水中, 圖 1 示一典型的定電位儀 (Potentiostatic) 曲線圖, 在 -0.02 volts(SCE) 是一個反方向陰極尖端, 此尖端所在電位是相當於 $AgCl$ 在鹽水中

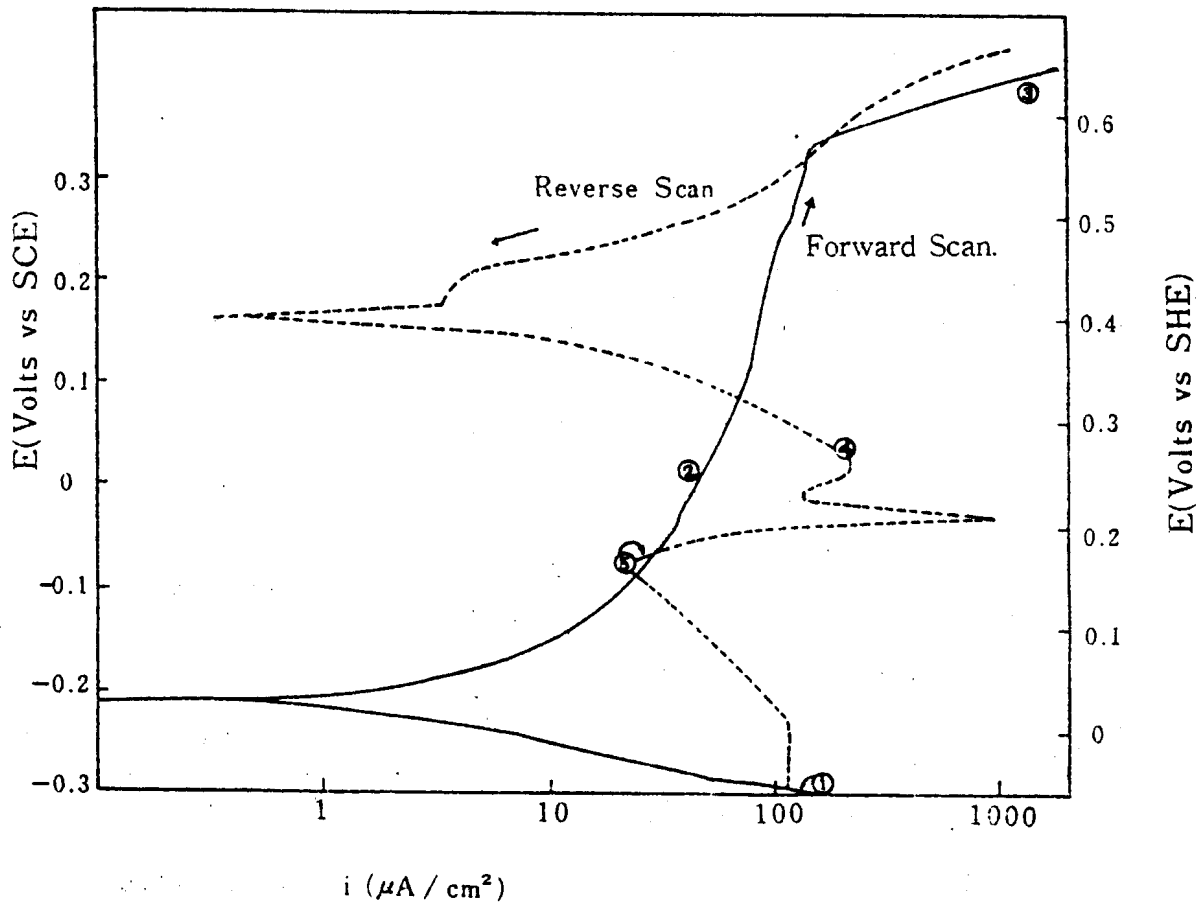


圖-1 Albocast 在 30% NaCl 溶液之腐蝕曲線圖

還原的電位，其可明顯證實銀在鹽水中會有 $AgCl$ 薄膜生成，在掃描電子顯微鏡 (SEM) 下觀察圖 1 中①②位置的試樣表面光滑明亮，位置③④顯示有薄膜產生，位置⑤又顯示較少薄膜，可見有一些薄膜物還原，圖 2 是在 Fusayama 液中，因 Cl^- 及 S^{2-} 的存在，Epeak 值略高，根據 Nernst 公式計算仍合理。高金質合金則未見反方向尖端現象。

淬火後腐蝕現象列於圖 3 及圖 4，圖 3 是各種合金在各淬火後於 3% NaCl 腐蝕速率的變化，Albicast 在 400°F 及 700°F 淬火改善腐蝕率的 1 倍，但 1000°F 以

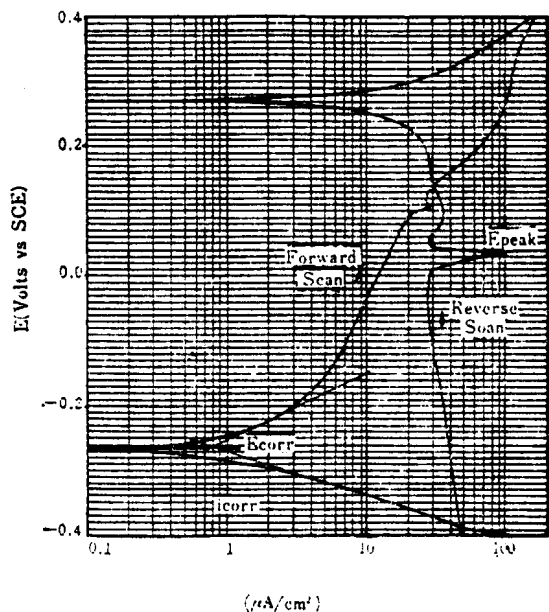


圖-2 Albicast 在 FusaYama 液之腐蝕曲線圖 (1300°F)

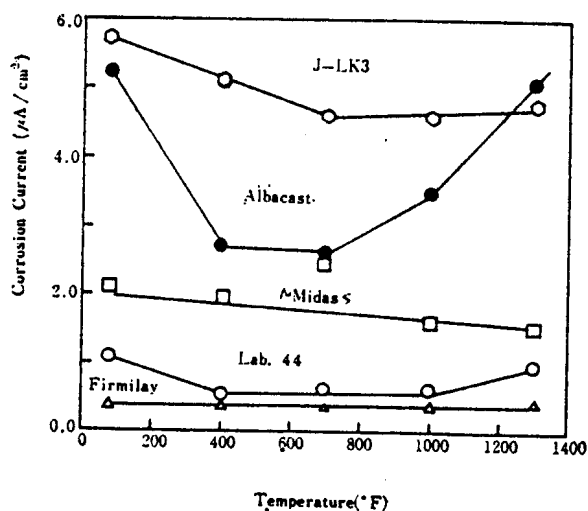


圖-3 牙用合金在 3% NaCl 因淬火溫度不同所造成的腐蝕電流變化

上則未見利益，其它各合金腐蝕率變化不多，圖 4 是在 Fusayama 液中腐蝕速率的變化大致與在 3% NaCl 相同，但有黑色的薄膜產生，根據理論應是 Ag_2S 及有少量 $AgCl$ 。

合金腐蝕的等級區分仍和合金、鈦等含量有密切關係，圖 5 示較高貴金屬成份的合金有較佳的耐蝕性，而 Albicast 含銀較多腐蝕性亦差，貴金屬成份少於 40% 時腐蝕率劇增，淬火熱處理亦可略彌補低貴金屬成份的缺點。

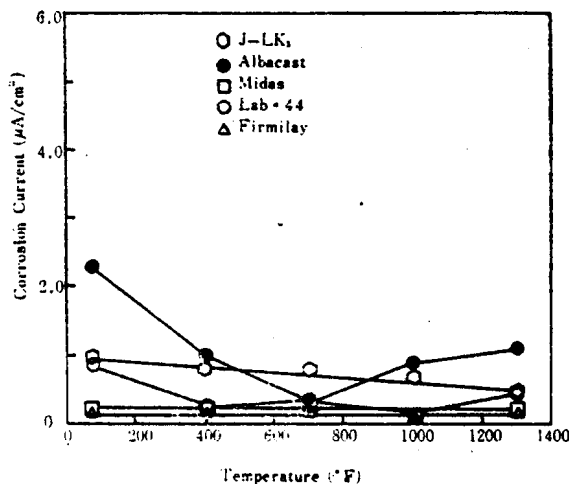


圖-4 牙用合金在 Fusayama 液中因淬火溫度不同所造成的腐蝕電流變化

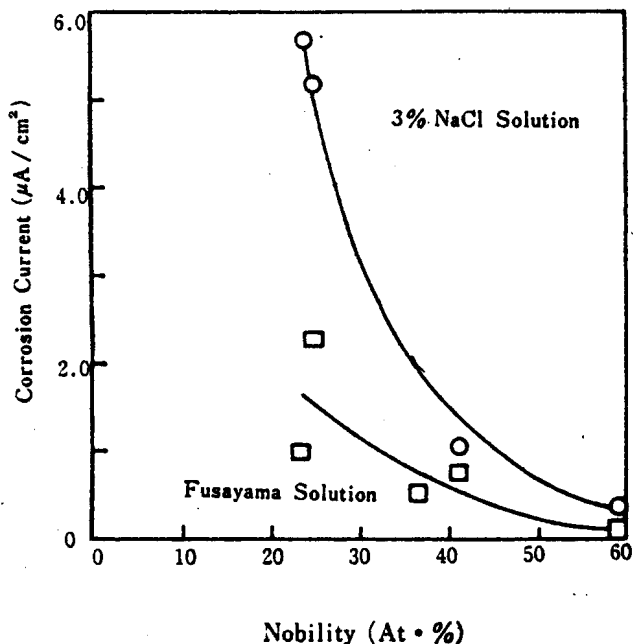


圖-5 腐蝕電流與貴金屬成份的關係

結 論

1. 合金銀之多寡決定牙科用合金的腐蝕速率，即貴金屬成份多少為防蝕性的決定要素。
2. 熱處理可略改善高銀合金之耐蝕性。
3. 所有實驗均在室溫完成，如有可能，將來擬在類似人體溫度 (37°C) 中進行實驗。

參考文獻

1. Jean-Marc Meyer, "Nickel based casting alloy corrosion." Corrosion Science, Vol. 17, 1977, pp 971-982.
2. D. L. Johnson, V. W. Rinne and L. L. Bleich, "Polarization corrosion behavior of commercial gold and silver base casting alloys in Fusayama solution.", J. Dent. Res., 1983, pp 1216-1220.
3. N. Ishizaki, "Corrosion resistance of Ag-Pd alloy system in artificial Saliva" J. Osaka Dent. Univ., 1969, pp 121-133.
4. R. M. German, R. Gallant and D. C. Wr-

ight," The corrosive attack of gold base dental alloys." Precious Metal, 1980, pp 253-257.

5. R. M. German, "Precious metal dental casting alloys." International Metals Reviews, Vol. 27, No. 5, 1982, pp 260-288.
6. N. K. Sarkar, R. A. Fuys and J. Standford, "Corrosion and microstructure of Progold." J. Prosth. Dent., 40, 1978, pp 50-55.
7. N. K. Sarkar, "The chloride corrosion of low gold casting alloys." J. Dent. Res. 58, 1979, pp 568-576.
8. N. K. Sarkar, "The chloride corrosion of silver base casting alloys." J. Dent. Res., 58, 1979, pp 1572-1577.
9. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 2nd Ed., John Wiley and Sons. Inc., 1963, pp 34.
10. M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., Vol. 104, 1957, pp 56.

本文作者：吳建國 任職大同工學院材料工程學系副教授

歡 迎 賜 稿

獲審查榮登刊載，著作篇本會每仟字

賜稿酬 400 元翻譯篇每仟字 300 元