

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

牙齒矯正線材料在人工唾液中之應力腐蝕性質研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2216 - E - 040 - 001 -

執行期間：88 年 08 月 01 日至 89 年 07 月 31 日

計畫主持人：黃何雄

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中山醫學院牙科材料研究所

中 華 民 國 89 年 10 月 24 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

國科會專題研究計畫成果報告撰寫格式說明

Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 89-2216-E-040-001

執行期限：88年08月01日至89年07月31日

主持人：黃何雄 中山醫學院牙科材料研究所

計畫參與人員：邱毓惠 徐竹慧 中山醫學院牙科材料研究所

一、中文摘要

本研究是探討牙齒矯正線(18Cr-8Ni 不銹鋼及 Ni-Ti 合金)在人工唾液中的應力腐蝕行為。利用各種電化學技術(包括循環動電位極化曲線量測及電化學交流阻抗頻譜量測)評估牙齒矯正線在人工唾液中受拉力狀態下的腐蝕行為，配合試驗後材料表面的化學成份分析(例如 EDS 及 AES)及腐蝕型態的觀察(例如 SEM 等)，探討牙齒矯正線材料在人工唾液中受拉力狀態下腐蝕行為的差異，並嘗試瞭解其耐蝕的機構。

關鍵詞：牙齒矯正線、應力腐蝕、人工唾液

Abstract

The stress corrosion behavior of orthodontic wires, including 18Cr-8Ni stainless steel and Ni-Ti alloy, in artificial saliva was investigated by using various electrochemical techniques (e.g., cyclic potentiodynamic polarization curve measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement. Surface chemical analyses were assessed by employing EDS and AES. Corrosion morphology was observed by SEM. The corrosion mechanism of the orthodontic wires in artificial saliva was studied.

Keywords: orthodontic wire, stress corrosion; artificial saliva

二、緣由與目的

牙齒矯正裝置材料的發展與材料的特性(例如耐蝕性質、機械性質及生物相容性等)有著密切的關係。就牙齒矯正線用合金而言，18Cr-8Ni 不銹鋼、鈷基(例如 Co-Cr)合金以及最近愈來愈受到重視的鎳鈦(Ni-Ti)合金等是常用的材料之一。通常這些材料需具備有良好的剛度(stiffness)以及高的降服強度/彈性模數比[1]。其中不銹鋼(通常為含 18Cr 及 8Ni 的種類)及 Co-Cr 合金是使用非常普遍的耐蝕合金，而 Ni-Ti 合金雖然是很重要的形狀記憶合金，但在牙齒矯正用材料的選擇考量因素中並不常用到此項特性(即形狀記憶效果)，Ni-Ti 合金擁

有的優良彈性特質才是近年來開始廣泛被選用為牙齒矯正材料的主要原因之一。

有關 18Cr-8Ni 不銹鋼或 Co-Cr 合金耐蝕性質的研究已有很多[2-7]，而 Ni-Ti 合金的腐蝕性質近年來也有許多報告被提出[8-10]。另外，也有學者提出關於 18Cr-8Ni 不銹鋼、Co-Cr 合金及 Ni-Ti 合金在人工唾液中陽極極化行為的比較[11]。然而，上述文獻所選用的實驗條件(例如應力狀態、溶液成分等)尚不能理想反映出牙齒矯正線在臨床使用上所受的應力狀態或是所處的口腔環境。因此牙齒矯正線材料在口腔環境中受力(通常為拉應力)狀態下的腐蝕行為是一個有趣且值得探討的課題。

本計畫是探討牙齒矯正線材料 18Cr-8Ni 不銹鋼及 Ni-Ti 合金在模擬口腔環境中之應力腐蝕性質。

三、研究方法

(一) 材料

本研究所使用的材料有下列兩種：

1. 18Cr-8Ni 不銹鋼線 (ø: 0.41mm)

2. Ni-Ti 合金線 (ø: 0.41mm)

(二) 實驗環境

本研究所選用的模擬口腔唾液環境為以氫氣除氧的改良式 Fusayama 人工唾液(37) (如表一所示)。

表一 改良式 Fusayama 人工唾液

成分	濃度(mg/L)
NaCl	400
KCl	400
CaCl ₂ ·2H ₂ O	795
NaHPO ₄ ·H ₂ O	690
KSCN	300
Na ₂ S·9H ₂ O	5
Urea	1000

(三) 應力腐蝕試驗

本計畫擬選用靜態(static)的拉伸負荷(0、50 及 100 g)外加於試驗的矯正線，以評估材料在受拉伸負荷狀態下的腐蝕行為。

材料在靜態拉伸應力狀況下，進行下列各種電化學試驗(參考電極：SCE，輔助電極：Pt)：

1. 開路電位量測。
2. 循環動電位極化曲線量測
電位自陰極掃描至陽極過鈍態區(掃描速率：1 mV/sec)，當電流大於 10^{-3} A/cm² 時，電位回掃至與鈍態區相交後停止。
3. 電化學交流阻抗頻譜量測
掃描頻率：100Hz 1mHz；DC 電位：開路電位；AC 電位：10mV。

應力腐蝕試驗後，利用 EDS 分析材料表面化學成份，利用 SEM 觀察材料表面的腐蝕型態。

(四) 浸泡試驗

矯正線材料在人工唾液中浸泡(無外加負荷)12 小時後，利用 SEM 觀察腐蝕表面，利用 AES 分析材料表面化學成份。

四、結果與討論

(一) 開路電位

圖一為 18Cr-8Ni 線與 Ni-Ti 線在人工唾液中開路電位隨時間變化情形。由圖一顯示，各種線材在 37 除氧的人工唾液中開路電位隨時間增長而降，約 90 分鐘後可到達一較穩定值。上述現象與溶液中含氧量隨氫氣除氧時間增長而降低有關。當開路電位達一穩定值時，表示材料表面氧化膜性質已達穩定。

(二) 循環動電位極化曲線

圖二為循環動電位極化曲線量測結果。不論 18Cr-8Ni 線及 Ni-Ti 線在人工唾液中均有鈍態區(passive region)，並顯示明顯的遲滯迴路(hysteresis loop)。此遲滯迴路的大小即表示材料發生孔蝕後表面遭受破壞的指標。由圖二中，可求得 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線在人工唾液中的腐蝕電位(corrosion potential, E_{corr})、孔蝕電位(pitting potential, E_{pit})及最小的鈍態電流密度(passive current density, I_{pass})，如表二所列。由表二得知，兩種矯正線材料的 E_{corr} 均隨 pH 值下降而上升， E_{pit} 及 I_{pass} 均隨 pH 值下降而下降。另一方面，外加負荷(50 g 及 100 g)對兩種材料的 E_{corr} 、 E_{pit} 及 I_{pass} 並無明顯影響。

(三) 電化學交流阻抗頻譜

表三為 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線在人工唾液中(不同 pH 不同負荷)的極化電阻(polarization resistance, ohm cm²)(由電化學交流阻抗頻譜圖求得[12])。由表三顯示，負荷的增加及 pH 值的下降，均會造成兩種材料極化電阻的下降(約數倍)，但不論 pH 值高低及負荷大小，兩種材料的極化電阻大都超過 10^6 ohm cm²，此與許多耐蝕性佳的人體植入材之極化電阻相近[13]，另一方面，表三也顯示 18Cr-8Ni 線比 Ni-Ti 線有較高(約數倍)的極化電阻。

(四) 腐蝕型態觀察及表面化學分析

圖三為 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線經 12 小時浸泡試驗後之 SEM 圖。由圖顯示，兩種材料表面並無明顯腐蝕現象。圖四為相對於圖三之 AES 縱剖面元素分佈圖。由圖四顯示，氧化層厚度大小順序為：Ni-Ti (pH 5) > Ni-Ti (pH 2) > 18Cr-8Ni (pH 5) >

18Cr-8Ni (pH 2)。

圖五為 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線經極化曲線量測(Ph 5/100 g)試驗後之巨觀 SEM 圖。兩種材料均顯示孔蝕的生成，18Cr-8Ni 線表面的孔蝕呈現聚集的現象(圖五(a))，Ni-Ti 線表面的孔蝕則分佈較為廣泛(圖五(b))。其他試驗條件下的試片表面亦可觀察到上述現象。

圖六為 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線經極化曲線量測試驗後表面微觀的 SEM 圖。圖六顯示 18Cr-8Ni 線表面較 Ni-Ti 線平滑，但兩者表面均可觀察到平行於應力方向的局部腐蝕型態，此可能與矯正線材料製造時的加工方式有關。

五、結論

18Cr-8Ni 不銹鋼線及 Ni-Ti 合金線在模擬人工唾液環境中表面均會生成鈍化膜，其孔蝕電位及鈍態電流密度隨環境 pH 值下降而下降，腐蝕電位則相反；外加負荷對兩種線材的孔蝕電位、鈍態電流密度及腐蝕電位則無明顯影響。兩種線材在開路電位下之極化電阻均大於 10^6 ohm cm²，而表面之氧化膜厚度大小順序為：Ni-Ti (pH 5) > Ni-Ti (pH 2) > 18Cr-8Ni (pH 5) > 18Cr-8Ni (pH 2)。

六、計畫成果自評

本研究結果在臨床上可提供臨床醫師瞭解負荷及 pH 值對常用的兩種矯正線(18Cr-8Ni 不銹鋼及 Ni-Ti 合金)腐蝕行為的影響，在學術上亦提出矯正線於口腔唾液中可能的腐蝕的機構，故已達成研究計畫中的預期目標，並可發表於國際學術期刊(準備中)。

七、參考文獻

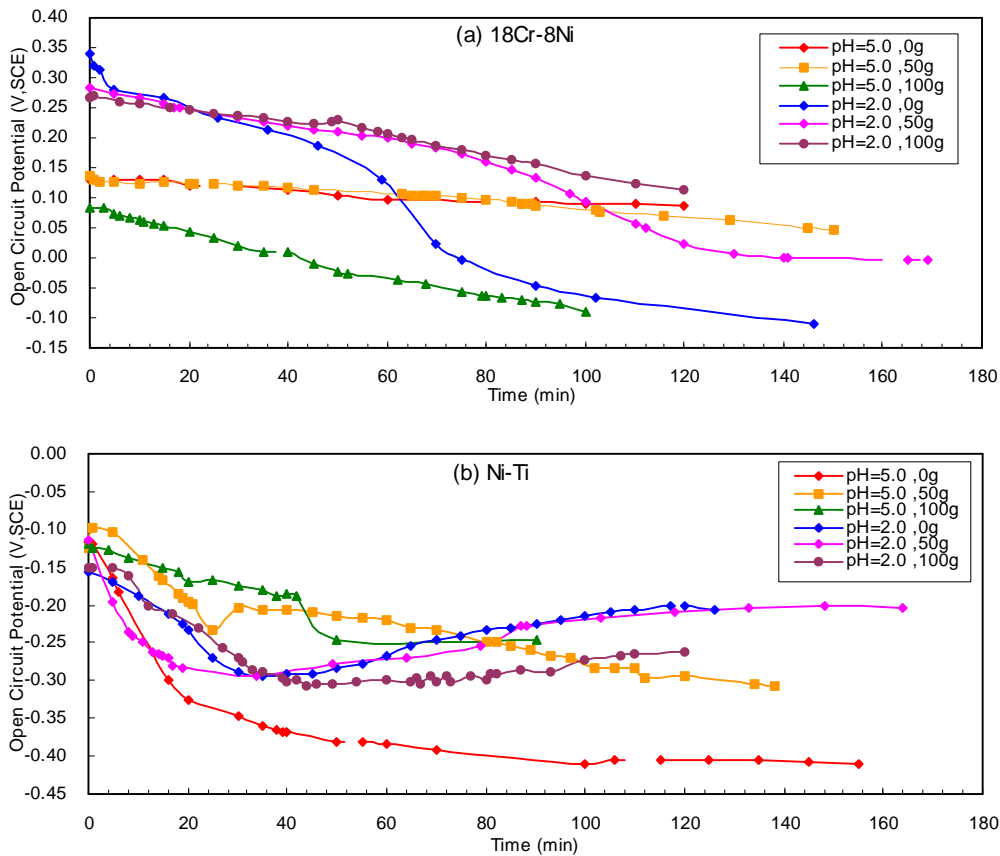
1. H.J. Mueller, "Tarnish and Corrosion of Dental Alloys" in *Metals Handbook (Vol. 13): Corrosion*, 9th edition, ASM, Metals Park, OH, p.1336.
2. J.R. Cahoon and H.W. Paxton, *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol.4, 1970, p.223.
3. P. Ducheyne, P. de Meester and E. Aernoudt, *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol.14, 1980, p.31.
4. B. C. Syrett and S. S. Wing, *Corrosion*, Vol.34, 1978, p.138.
5. T. M. Devine and J. Wulff, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.123,1976, p.1433.
6. J. R. Cahoon, R. Bandyopadhyaya and L. Tennesse, *J Biomed. Mater. Res.*, Vol.9, 1975, p.259.
7. A. Cornet, D. Muster and J.H. Jaeger, *Biomet. Med. Rev Art Org.*, Vol.7, 1979, p.155.
8. M.R. Grimsdottir, A. Hensten-Pettersen, *Surface Analysis of Nickel-Titanium Archwire Used in Vivo*, *Dental Materials*, Vol.133, 1997, p.163.
9. F. Widu, D. Drescher, R. Junker and C. Bouraue, *Corrosion and Biocompatibility of Orthodontic Wires*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol.10, 1999, p.275.
10. M. Uo, F. Watari, A. Yokoyama, H. Matsuno and T. Kawasaki, *Dissolution of Nickel and Tissue Response Observed by X-ray Scanning Analytical Microscopy*, *Biomaterials*, Vol.20, 1999, p.747.
11. H. J. Mueller and C.P. Chen, *Properties of a Fe-Cr-Mo Wire*, *J. Dent.*, Vol.11, 1983, p.71.
12. G. W. Walter, *Corros Sci*, Vol.26, 1986, p.681.
13. D. A. Jones, *Principle and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall (1996).

表二 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線在人工唾液中之腐蝕參數。

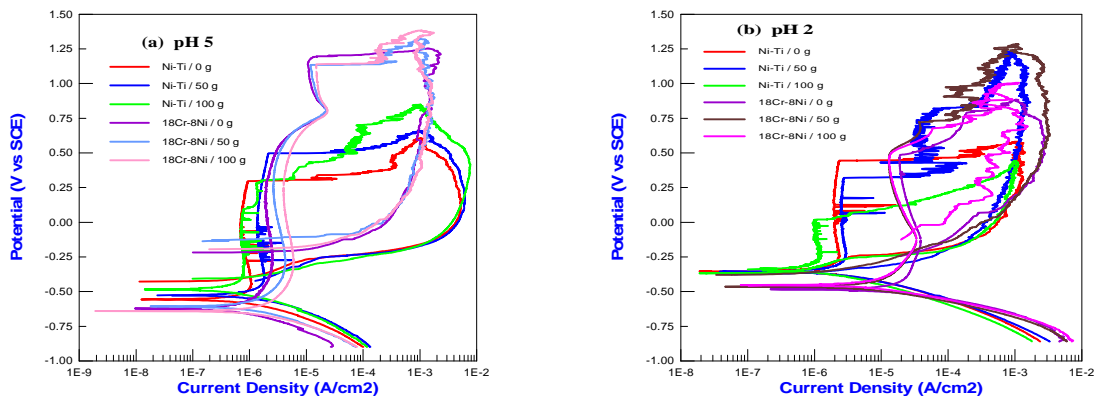
Materials	pH	Load (g)	E _{corr} (V)	E _{pit} (V)	I _{pass} (A/cm ²)
18Cr-8Ni	5	0	-0.622	1.209	1.82E-6
		50	-0.606	1.167	2.59E-6
		100	-0.641	1.173	3.95E-6
	2	0	-0.484	0.506	1.86E-5
		50	-0.464	0.539	1.30E-5
		100	-0.452	0.526	1.31E-5
Ni-Ti	5	0	-0.556	0.318	6.84E-7
		50	-0.526	0.509	1.36E-6
		100	-0.484	0.250	7.05E-7
	2	0	-0.353	0.456	1.89E-6
		50	-0.356	0.345	2.42E-6
		100	-0.341	0.101	1.01E-6

表三 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線在人工唾液中之極化電阻。

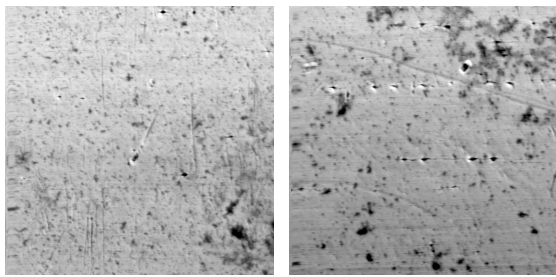
Materials	pH	Load(g)	Polarization Resistance (R _p , ohm x cm ²)
18Cr-8Ni	5	0	2.6 x 10 ⁷
		50	1.5x 10 ⁷
		100	1.3x 10 ⁷
	2	0	6.4x10 ⁶
		50	7.7x10 ⁶
		100	7.1x 10 ⁶
Ni-Ti	5	0	3.7x 10 ⁶
		50	3.9x 10 ⁶
		100	3.6x 10 ⁶
	2	0	1.8x 10 ⁶
		50	1.1x 10 ⁶
		100	4.0x 10 ⁵



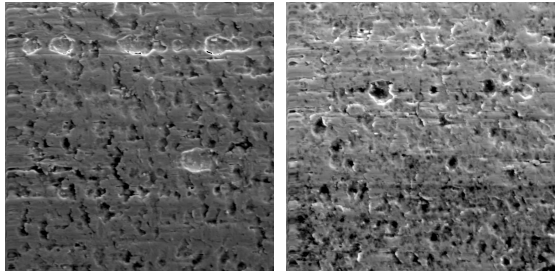
圖一 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線在人工唾液中開路電位隨時間變化情形。



圖二 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線在人工唾液中極化曲線。

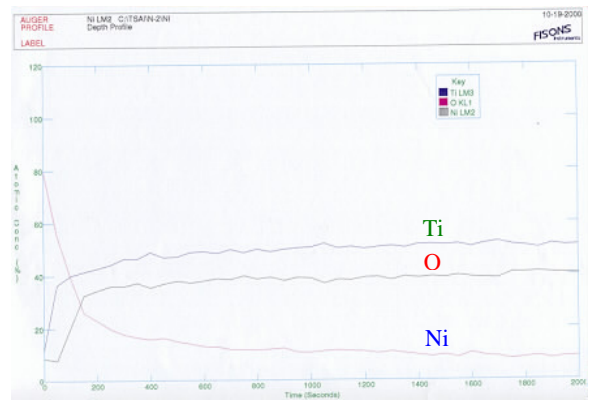


(a) pH 5 20 um (b) pH 2

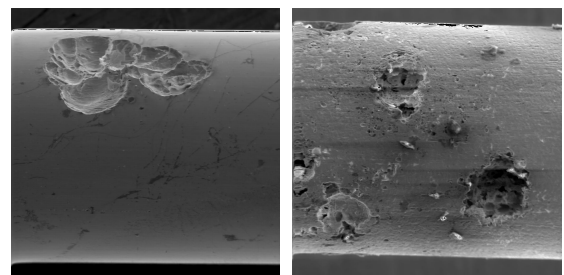


(c) pH 5 (d) pH 2

圖三 (a)、(b)分別為 18Cr-8Ni 不銹鋼線經浸泡試驗後之 SEM 圖；(c)、(d) 分別為 Ni-Ti 線經浸泡試驗後之 SEM 圖。

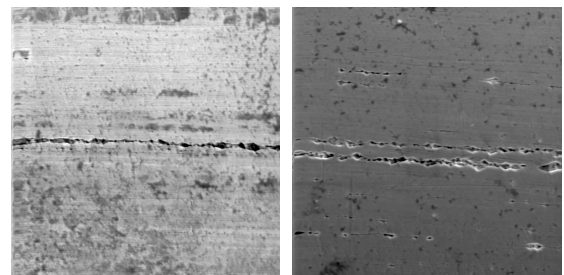
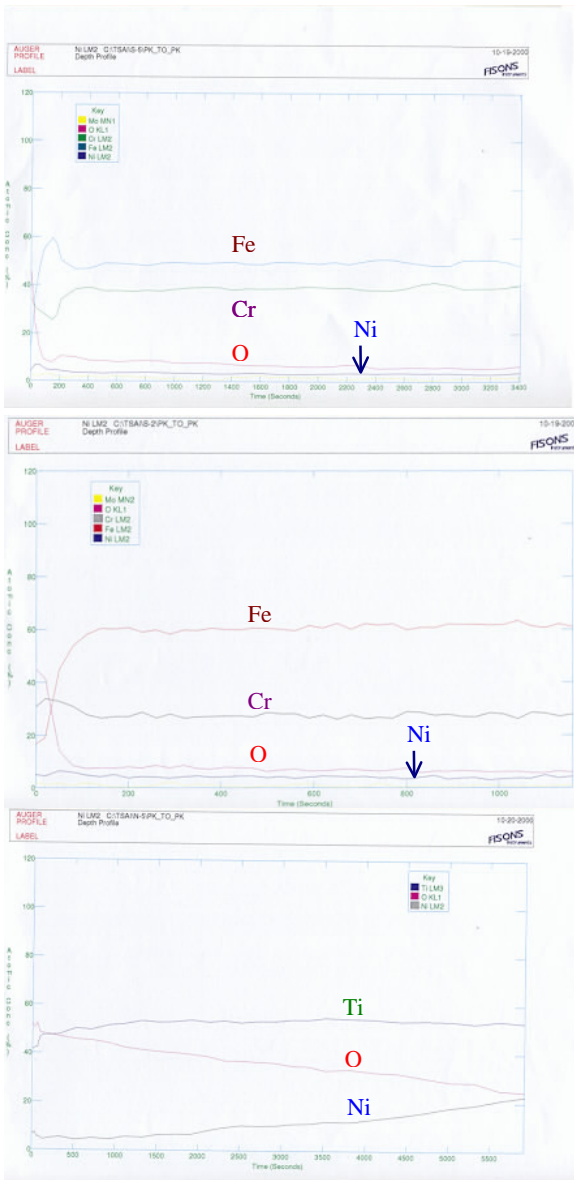


圖四 18Cr-8Ni 及 Ni-Ti 線經浸泡試驗後表面之 AES 縱剖面元素分析。

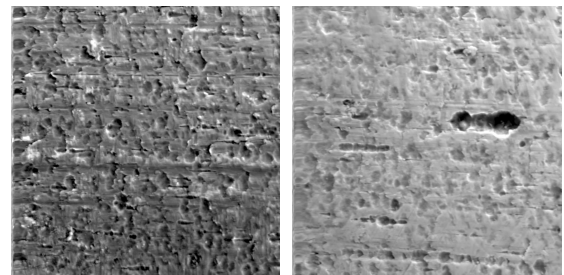


(a) 100 um (b)

圖五 (a)、(b)分別為 18Cr-8Ni 不銹鋼線及 Ni-Ti 線經極化曲線量測(pH 5/負荷：100 g)試驗後之巨觀 SEM 圖。



(a) pH 5/ 0 g 20 um (b) pH 5/100 g



(c) pH 5/ 0 g (d) pH 5/100 g

圖六 (a)、(b)分別為 18Cr-8Ni 不銹鋼線經極化曲線量測試驗後之 SEM 圖；(c)、(d)分別為 Ni-Ti 線經極化曲線量測試驗後之 SEM 圖。