

化學成份對 Ni-Cr-Mo 合金耐蝕性質及 陶瓷結合性質之影響

Effect of chemical composition on the corrosion behavior and
metal/porcelain bonding characterization of Ni-Cr-Mo alloys

研 究 生：林茂欽

Student : Mau-Chin Lin

指導教授：黃何雄 博士

Advisor : Her-Hsiung Huang, Ph.D.

私立中山醫學院牙科材料研究所

碩士論文



Master Thesis

Institute of Dental Materials

Chung Shan Medical and Dental College

中華民國九十年六月

June 2001

中文摘要

本研究的目的是探討牙科用 Ni-Cr-Mo 鑄造合金化學成份對其耐蝕性質及陶瓷結合性質的影響。耐蝕性質方面，利用循環動電位測試(cyclic potentiodynamic test)和定電位測試(potentiostatic test)方法評估不同 Ni-Cr-Mo 合金在除氧酸化人工唾液 (pH 5/37) 中的耐蝕性質。循環動電位測試後，利用光學顯微鏡觀察試片表面腐蝕型態。定電位測試後，利用 X 光光電子能譜及歐傑電子能譜分析試片表面鈍化膜的化學成份及結構。金屬/陶瓷結合性質方面，利用三點彎曲試驗評估金屬燒附陶瓷後的破裂負荷。利用掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀觀察金屬/陶瓷破裂面型態及分析破裂面化學成份。利用 X 光光電子能譜和輝光放電分光儀分析試片表面氧化層的化學成份及結構。耐蝕性質測試結果顯示：Ni-Cr-Mo 合金的良好耐蝕性質是因為表面生成了鈍化膜(包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 Cr_2O_3 及 MoO_3)，含較高 Cr (約 21%) 及 Mo (約 8%) 含量的 Ni-Cr-Mo 合金，其表面鈍化膜內因含有高 Cr (最大值約 31-35%) 及高 Mo (最大值約 12%)，故在極化曲線中有較寬廣的鈍化範圍，並對孔蝕有免疫作用。添加少量的鈦 (< 4%) 對 Ni-Cr-Mo 合金的耐蝕性質並無影響。當抗孔蝕當量 (pitting resistance equivalent) 達到 49 時，Ni-Cr-Mo 合金便有良好的抗孔蝕能力。金屬/陶瓷結合性質測試結果顯示：Al 的添加對金屬/陶瓷結合性質有正面效果，Cr 含量

的增加則有負面效果。化學成份對 Ni-Cr-Mo 合金燒附陶瓷後之破裂位置並無影響，破裂位置均在金屬/陶瓷界面處，且為黏著性(adhesive)破裂型態。

關鍵詞：成份、腐蝕、鈍化膜、孔蝕、金屬/陶瓷結合性質、鎳-鉻-鉬合金。

英文摘要

Abstract

The objective of this investigation was to study the compositional influence on the corrosion resistance and metal/porcelain bonding characterization of Ni-Cr-Mo dental casting alloys in acidic artificial saliva. Cyclic potentiodynamic and potentiostatic tests were used to evaluate the corrosion behavior of different Ni-Cr-Mo dental casting alloys in deaerated artificial saliva with pH 5 at 37 °C. Optical microscope observations were carried out after the cyclic potentiodynamic tests. Surface chemical analyses were characterized by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and auger electron spectroscopy (AES) after potentiostatic tests. For metal/porcelain bonding characterization, three-point bending test was used to measure the fracture loading of metal/porcelain specimens. Fractographic observations and chemical analyses were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Surface oxides were characterized by XPS and glow discharge spectroscopy (GDS). The results of corrosion tests showed that the corrosion resistance of Ni-Cr-Mo casting alloys was associated with the formation of passive film, containing Ni(OH)₂, NiO, Cr₂O₃ and MoO₃, on the surface. The Ni-Cr-Mo alloy with higher Cr (≈ 21 %) and Mo (≈ 8 %) contents had much larger passive region in the polarization curve and was immune to pitting corrosion, which was due to the presence of high Cr (maximum ≈ 31-35 %) and Mo (maximum ≈ 12 %) contents in the surface passive film. The presence of Ti lower than 4 % in the Ni-Cr-Mo casting alloy had no effect on the corrosion resistance. A pitting resistance equivalent (PRE) of about 49 could provide the Ni-Cr-Mo alloy a good pitting corrosion resistance. For

metal/porcelain bonding characterization, the addition of Al in Ni-Cr-Mo alloy is beneficial to the metal/porcelain bonding characterization, while Cr has an inverse effect. Chemical composition showed no influence on the fracture position of metal/porcelain specimen after bending test. The fracture occurred at the interface between metal and porcelain for all test specimens, and revealed adhesive morphology.

Key words: composition; corrosion; passive film; pitting; metal/porcelain bonding characterization; Ni-Cr-Mo alloy

總目錄

中文摘要

英文摘要

總目錄

表目錄

圖目錄

第一章 前言	1
第二章 相關理論	4
2-1 耐蝕性質	4
2-1-1 鈍化	4
2-1-2 孔蝕	5
2-2 金屬/陶瓷結合性質	6
2-3 分析儀器	7
2-3-1 光學顯微鏡	7
2-3-2 掃描式電子顯微鏡/能量散佈光譜儀	8
2-3-3 輝光放電分光儀	9
2-3-4 歐傑電子能譜儀	10
2-3-5 X 光光電子能譜儀	10

第三章 材料和方法	11
3-1 實驗材料	11
3-2 試片備製	11
3-2-1 腐蝕試驗	11
3-2-2 金屬/陶瓷破裂負荷試驗	13
3-3 耐蝕性質評估	14
3-3-1 循環動電位測試	14
3-3-2 定電位測試	14
3-3-3 表面觀察及化學分析	15
3-4 金屬/陶瓷結合性質評估	15
3-4-1 金屬/陶瓷破裂負荷	15
3-4-2 金屬表面氧化層分析	16
3-4-3 金屬/陶瓷破裂界面觀察及化學分析	16
第四章 結果	17
4-1 耐蝕性質	17
4-2 金屬/陶瓷結合性質	18
第五章 討論	20
5-1 耐蝕性質	20
5-2 金屬/陶瓷結合性質	23

第六章 結論	25
第七章 參考文獻	26

表目錄

表 3-1	Ni-Cr-Mo 鑄造合金化學成份	30
表 3-2	人工唾液成份	31
表 3-3	金屬燒附陶瓷瓷爐參數設定	32
表 4-1	Ni-Cr-Mo 合金經 990 /5 分鐘熱處理後表面氧化層經 XPS 分析結果	33

圖目錄

圖 2-1	鈍化金屬的典型極化曲線圖 ²¹	34
圖 2-2	孔蝕的型態 ²²	35
圖 2-3	金屬在含氧、含氯離子溶液中發生孔蝕示意圖 ²³	36
圖 2-4	掃描式電子顯微鏡主要構造示意圖	37
圖 2-5	輝光放電分光儀外觀	38
圖 2-6	歐傑電子能譜儀外觀	39
圖 2-7	X 光光電子能譜儀外觀	40
圖 3-1	鑄造前 Ni-Cr-Mo 合金鑄錠外觀	41
圖 3-2	氫氣鑄造機外觀	42
圖 3-3	實驗流程圖	43
圖 3-4	Ni-Cr-Mo 合金(VB 試片)鑄造後金相組織	44
圖 3-5	脫脂爐外觀	45
圖 3-6	腐蝕試驗試片外觀	46
圖 3-7	燒附陶瓷厚度控制模具	47
圖 3-8	腐蝕試驗裝置	48
圖 3-9	萬能試驗機外觀	49
圖 3-10	三點彎曲試驗示意圖	50

圖 4-1	Ni-Cr-Mo 合金在人工唾液中循環動電位動極化曲線圖	51
圖 4-2	耐蝕性質參數	52
圖 4-3	Ni-Cr-Mo 合金經循環動電位極化試驗後的金相觀察	53
圖 4-4	Ni-Cr-Mo 合金經定電位試驗後表面 XPS 分析結果	54
圖 4-5	Ni-Cr-Mo 合金經定電位試驗後表面 AES 縱深分析結果	55
圖 4-6	金屬/陶瓷破裂負荷 (受力面為陶瓷側)	56
圖 4-7	金屬/陶瓷破裂負荷 (受力面為金屬側)	57
圖 4-8	Ni-Cr-Mo 合金經 990 °C / 5 分鐘熱處理表面氧化層經 GDS 分析結果	58
圖 4-9	三點彎曲試驗後金屬/陶瓷破裂面分析 (VB 試片陶瓷側)	59
圖 4-10	三點彎曲試驗後金屬/陶瓷破裂面分析 (VB 試片金屬側)	60

第一章 前言

Ni-Cr-Mo 合金因具有優良的機械性質(如硬度高、密度低、抗張力強、良好的彈性係數等)低廉的價格及製作容易,因此早已被廣泛應用於牙科固定贗復物(fixed prosthodontic appliance),近年來更由於鈀金(palladium)價格持續上揚,使得含鈀牙科用金屬價格飆漲,造成 Ni-Cr-Mo 合金在臨床上的使用有增加的趨勢。Ni-Cr-Mo 合金通常被應用在固定贗復體陶瓷鑲面的背架(backing)或是金屬牙冠牙橋(crown/bridge),因此 Ni-Cr-Mo 合金在口腔內的耐蝕性質,以及金屬與陶瓷間的結合強度便是值得重視的問題。Ni-Cr-Mo 合金可藉由添加微量元素以改善其物理性質,然而這些元素的相對濃度若有輕微改變就可能會影響其物理和化學性質甚鉅,進而影響其耐蝕性質及結合強度。

因為口腔的環境容易誘發材料發生腐蝕,所以口腔中腐蝕的過程是持續不斷的在進行,而金屬離子的釋放則是腐蝕過程的結果。牙科材料在口腔中發生腐蝕的結果對生物體可能會產生不利的影響。雖然 Ni-Cr-Mo 合金中的金屬離子超過某一臨界值時可能會引起組織過敏或發炎¹,然而這些合金目前仍然是普遍被使用的牙科材料之一。曾有研究指出,Ni-Cr-Mo 合金腐蝕的產物並不會影響細胞的形態(morphology)或生存能力(viability),但會減低細胞的增生能力(proliferation)¹;牙科用 Ni-Cr-Mo 鑄造合金的金屬離子釋放也會影響細胞的新陳代謝(energy metabolism)²因此,從生物相容性的

觀點而言，牙科用 Ni-Cr-Mo 合金是否擁有良好的耐蝕能力是值得重視的。

化學成份的差異是影響合金耐蝕性質的一個主要因素，許多關於 Ni-Cr-Mo 合金化學成份對耐蝕性質影響的研究已被提出。³⁻⁸ 含不同化學成份的 Ni-Cr-Mo 合金在 0.1M 乳酸和 0.1M 氯化鈉溶液中的腐蝕速率有不同的範圍：0.54 ~ 3.22mg/cm²。⁶ 合金中的 Fe 和 Cu 在酸性溶液中較容易腐蝕，相反地，合金中的 Cr、Ni 和 Mo 具有良好耐蝕性，Gil 等人⁸ 發現 Ni-24Cr-10Mo-2Be 合金顯示嚴重的腐蝕且有大量的離子釋放。上述的文獻即表示牙科用 Ni-Cr-Mo 合金的耐蝕能力是與化學成份的不同有密切關係。

就金屬/陶瓷結合性質部分，影響陶瓷與金屬間結合強度的因素有很多，包括金屬的成份、陶瓷的成份、金屬表面的處理、燒瓷方式和溫度以及測試結合性質的方法等。有關金屬與陶瓷間結合力的形式已有許多學者提出：分別為化學鍵結^{9,10}、機械鍵結^{11,12}、凡得瓦爾力^{13,14}、壓縮力¹⁵ 等。研究曾指出氧化層的性质（例如氧化層厚度）會影響金屬與陶瓷間的黏結強度：氧化層厚度的控制是燒瓷過程中的重要一環，尤其是鉻的氧化物，它會取代瓷層中的氧化鉀(K₂O)、氧化鈉(Na₂O)、氧化錫(SnO₂)的含量，造成瓷層熱膨脹係數的改變而形成內應力，可能促使金屬/陶瓷結合強度降低。¹⁶ 另外，文獻也提到氧化層厚度是由合金內元素氧化的程度來決定，即與合金內易被氧化元素含量多寡、擴散速率及氧在合金內之溶解度與擴散速率等因素有關。¹⁷ 一般而言，賤金屬極容易在高溫下產生氧化物。¹⁸ 氧化

層厚度如果太厚，則會導致燒瓷過程中不完全融於瓷層內而易破裂^{19,20}。以上這些研究大都探討金屬表面氧化層對金屬/陶瓷結合強度之影響，並未深入去探討合金內所含不同元素所造成的影響。

綜合上述文獻資料，有關化學成份對牙科用 Ni-Cr-Mo 合金耐蝕性質及陶瓷結合性質的影響仍然有待更進一步研究，因此本研究將探討化學成份對牙科用 Ni-Cr-Mo 鑄造合金耐蝕性質及陶瓷結合性質的影響，並利用各種表面分析技術探討 Ni-Cr-Mo 合金的耐蝕機構及金屬/陶瓷破裂型態。

第二章 相關理論

2-1 耐蝕性質

2-1-1 鈍化

金屬的鈍化(passivation)是指其電動勢(electrode motive force, emf)雖然處在活潑的狀態，但腐蝕速率卻非常慢，是一種不正常的狀況。有些金屬在大氣中會自然形成鈍化膜，如鋁、鉻、不銹鋼等；有些則必須在某種特定環境下，經人工處理後才會鈍化。

到目前為止，有關鈍化現象及鈍化理論仍有各種不同解說，很多問題仍有待解決。上述對鈍化的定義是直接的說法，更科學的定義有以下兩種：

- (1) 金屬由於環境的極端陽極極化作用，而大幅地提昇其抗蝕能力。
- (2) 金屬所處的化學環境，雖然熱力學上有利於化學反應，但反應速率卻很慢。

根據上述的定義，鉻、鈦、鋁、不銹鋼等均屬於第一個定義下的鈍化金屬。

若以具有鈍化特性的金屬當陽極，外加定電壓，並量測其極化電流，即所謂的定電壓法，電壓和電流的關係會大致如圖 2-1 所示。²¹ 起初腐蝕電流會隨外加電壓的增加而上升，和一般不具鈍化特性的金屬沒有兩樣，在腐蝕電流小的情況下，極化曲線由 Tafel 公式主控，金屬處在活性

區 (active region)。當電流隨電位上升達到臨界值時，腐蝕電流突然下降至一所謂的鈍化電流 i_{pass} 。此時鈍化電流並不受電位的影響，即保持一穩定值，此時金屬是處在鈍化區 (passive region)，在轉淚點的腐蝕電流稱之為臨界電流 (critical current) i_{crit} ，轉淚點的電位稱之為主鈍化電位 (primary passive potential) E_{ppo} 。當電位繼續上升至大約為氧的平衡電位時，電流又開始隨電位的增加而上升，此時金屬又開始腐蝕，即到達了所謂的超鈍化區 (transpassive region)。

2-1-2 孔蝕

孔蝕 (pitting corrosion)，是一種極端的局部腐蝕，不易偵測，真正腐蝕的面積非常小，但其破壞的嚴重性往往是災難性的。孔蝕的型態有多種，但大致可劃分為深孔、淺孔及封閉型等，如圖 2-2 所示。²² 孔蝕通常是發生在具鈍化性的金屬，而氯離子是促使孔蝕發生的一大因素，其他鹵素化合物如溴化物則影響不大。和間隙腐蝕 (crevice corrosion) 一樣，孔蝕也要經過一段長時間的潛伏期。剛開始的腐蝕點很不穩定，但孔洞一旦形成，則腐蝕速率即加速進行。

孔蝕行為是一種獨特的陽極作用，它是一種自行催化的反應過程，也就是腐蝕的結果，會產生促進孔蝕發生的必要條件。圖 2-3 說明了金屬在含氧、含氯離子溶液中發生孔蝕的行為。²³ 在初期階段，金屬表面的凹

處可能是發生腐蝕的據點。所謂的凹處，可能只是表面的缺陷，也可能是氯離子容易穿透的鈍化膜弱點。凹處因液體對流不暢，缺少氧氣，凹處外圍則氧氣充足，兩者形成了濃差電池，凹處的缺氧區為陽極，四周的富氧區為陰極。由於腐蝕反應的進行，凹處聚積了帶正電的金屬離子，它們吸引了帶負電的氯離子，金屬離子的水解產生了氫離子，氫離子和氯離子均會加速金屬的腐蝕作用，進而引進和產生更多使腐蝕惡化的氯離子和氫離子，如此惡性循環，凹處逐漸被腐蝕成深孔。由於地心引力的關係，孔蝕必然在金屬的上方進行，如此氫離子和氯離子才不會流出。在快速流動的環境之下，孔蝕不容易發生，因為起始的腐蝕據點不容易聚集氫離子和氯離子，腐蝕也就不會繼續惡化成孔洞。和間隙腐蝕比較，兩者有很多相似的地方，因此有人認為孔蝕只是間隙腐蝕的特例。但間隙腐蝕需要有縫隙的存在，而孔蝕則自行產生間隙，即孔洞。

2-2 金屬/陶瓷結合性質

影響陶瓷/金屬間結合強度的因素有很多包括：金屬的成份、陶瓷的組成份、金屬表面的處理、燒瓷方式和溫度、測試結合強度的方法等等。金屬/陶瓷間的結合形式各學者有不同主張，大致可分為化學鍵結^{9,10}、機械鍵結^{11,12}、凡得瓦爾力^{13,14}、壓縮力。¹⁵ Hsu 及 Hsieh²⁴ 指出金屬/陶瓷間化學鍵之結合與金屬表面氧化物分佈有關。Baran²⁵ 則指出賤金屬之氧

化鎳(NiO)和氧化鉻(Cr_2O_3)不能完全溶於瓷粉，而造成結合不良情形。但 Mackert 等人²⁶提出賤金屬氧化物和瓷層有融合現象。McLean 及 Sced¹⁶用三氧化二鋁(Al_2O_3)噴砂後再除氣，可增加金屬/陶瓷間之結合力，但如果用氫氟酸將氧化層去除，反而會減少金屬/陶瓷間之結合力。Carter 等人²⁷認為賤金屬利用噴砂處理金屬表面可增加金屬/陶瓷間之結合力。Bowers 等人²⁸認為結合劑的添加可增強金屬/陶瓷結合力。Schumacher 等人²⁹提出含鈹合金的金屬/陶瓷結合力較不含 Be 合金強。

2-3 分析儀器³⁰

2-3-1 光學顯微鏡

光學顯微鏡(optical microscope, OM)可用來觀察材料中一般肉眼無法分辨的微細組織，不僅操作便捷，而且試片準備容易，是應用最廣、最基本的分析工具。通常可概分為穿透式和反射式兩種：前者偏重生物、醫學用途，由於光線不能透過金屬材料，故金相分析係以後者為主，利用反射光成像。

光學金相分析是光學顯微鏡在 20 1500×之倍率下針對拋光過或蝕刻過材料表面，觀察及分析其形態或顯微結構特質的方法。光學金相的解像力不低於 $0.2\ \mu\text{m}$ ，視野深度有限，故試片準備相當重要，表面須平滑且經拋光，蝕刻處理可顯現其內部微細組織，但是不能直接獲得化學

或結晶資訊。

1. 金相定性分析

光學金相定性分析可以在試片拋光後進行，但是大部分的微結構特性必須經過蝕刻(etching)後，才容易顯現出來。

2. 金相定量分析

經由金相組織之定性觀察，可以瞭解組成相、晶粒、缺陷等形狀與分佈情形，進一步利用統計方法，由試片表面狀況反映出整個體積的代表微結構，而獲得一些量化的精確結果。

2-3-2 掃描式電子顯微鏡 / 能量散佈光譜儀

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)主要是用來觀察物體的表面形態，它的試片備製容易，影像解析度極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上(而傳統的光學顯微鏡的最高放大倍率只有 1,500 倍左右)，並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體，如破斷面。其主要構造如圖 2-4。

SEM 的一般應用是利用其高解析度與大景深的特點，以二次電子(secondary electron)影像及反射電子(backscattered electron)影像來觀察試片表面的微區形貌，應用範圍非常廣大，主要包含了以下領域：材料、

半導體、冶金、機械、地質、生物、醫學、化學、物理等。

SEM 除了以上所介紹的提供二次電子影像及反射電子影像外，尚可加裝附件，以偵測試片受入射電子撞擊所產生的其他訊號，而能獲得試片各種特性的資料。

SEM 最常加裝的附件就是偵測特性 X-光的 EDS 或 WDS(即 X 光微區分析(X-ray microanalysis))，包括試片中微小體積內 X 光的激發，可藉由激發的 X 光之收集、分析而決定試片中某一部份的組成。目前許多 SEM 都有 X 光微區分析裝置，使試片中成像部分亦可進行分析。X 光微區分析裝置有兩種，一為波長散佈光譜儀(wavelength dispersive spectrometer, WDS)，係測定 X 光的波長；另一為能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)，乃測定 X 光之能量。

2-3-3 輝光放電分光儀

輝光放電分光儀(glow discharge GDS) (圖2-5) 主要應用在材質成份分析及表面縱層分析，是目前所有材料分析儀器中精確度最高且分析速度最快的儀器之一。

其分析原理即以電漿激發源，將元素的原子激發至活化態然後以分光儀將原子發射光譜線解析，再以光電倍增管，將此光線轉變為電子訊號，並結合資料拮取電路及電腦系統得到數據，成份分析依據已存檔的各

類材質之各元素檢量線(強度vs濃度)決定待測物元素含量。

表面縱層分析則因不同材料，不同深度的塗層而有不同的濺射速率(sputtering rater)，所以需先用各種不同基質，不同濃度的標準試片得到濃度對強度的資料，再依各基質的sputtering rate 修正，對應元素的濃度會落在一直線上，以此檢量線即可快速測得成份分佈。

2-3-4 歐傑電子能譜分析。

歐傑電子能譜(auger electron spectroscopy, AES)(圖 2-6)係利用一電子束激發試片表面，以造成表面原子發射歐傑電子，在量測歐傑電子的動能後，便可研判表面元素成分。歐傑電子能譜最基本的分析功能即是試片表面元素的鑑定。歐傑電子分析技術可用以分析由試片表面至內部之組成元素的原子濃度縱深分佈情形，這種分析方法稱為縱深成分分析(depth profiling)。

2-3-5 X 光光電子能譜儀

X 光光電子能譜(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)或稱化學分析電子能譜(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) (圖 2-7)的基本原理即是光電效應，利用 X 光光束照射固態表面可以游離發射光電子(photoelectron)，量測光電子的動能，並從而推算該光電子的束縛能(binding energy)，可用以研判發射光電子之原子的元素種類及其化學態。

如同歐傑電子能譜一樣，化學分析電子能譜是一種對試片表面特性很靈敏的分析工具。

第三章 材料與方法

3-1. 實驗材料

本實驗使用六種市售牙科臨床常用之 Ni-Cr-Mo 合金(圖 3-1)。合金中所含化學成份利用輝光放電分光儀 (glow discharge spectrometer, GDS)分析，結果如表 3-1 所示。

六種 Ni-Cr-Mo 合金經氬氣鑄造機(Argoncaster-C, Shofu, Japan)(圖 3-2)鑄造後，利用光學顯微鏡(Olympus, Japan)觀察金屬材料之金相微觀組織，然後再探討各種合金的耐蝕性質及陶瓷結合性質(包括金屬試片經熱處理後表面化學成份的觀察)，耐蝕性質及結合性質試驗後再分析試片表面的化學成份。圖 3-3 為本文實驗的流程圖。

3-2 試片備製

3-2-1 腐蝕試驗

將厚度 0.8mm 活動牙架用緩壓蠟片(sheet wax, Dentaurum, Germany)裁成 60 片長 10mm、寬 10mm 的規格，以做為金屬試片鑄造之原型(每種金屬各鑄造十片)。

將蠟型以鑄道蠟固定於鑄道成型器(sprue former)上，選擇合適之鑄造環(casting ring)加上潤濕的石棉襯墊(ring liner, Jelenko, USA)，包埋材依廠商指

示之粉/水比(100g/25cc)混合，用真空攪拌機(vacuum mixer, Jelenko, USA)調伴 90 秒後灌注。將包埋好之鑄造環置於室溫一小時，待其完全固化後準備進爐去臘。將鑄造環置入脫臘爐(Programix 50, Ugin, France) (圖 3-5) 加熱至 900 脫臘，然後進行鑄造。鑄造時使用氬氣鑄造機依廠商指示進行鑄造，在真空環境下，加入氬氣並利用電弧熔化金屬後，利用氬氣加壓作用與真空產生的壓力差，將熔融的金屬吸引入模具，進行鑄造。鑄造後將鑄造環置放於室溫下待其卻冷，用石膏剪(plaster nipper)去除鑄件表面大部份的包埋材，剩餘包埋材用 125 μm 氧化鋁(alumina, Al_2O_3)將之去除。

用碳化矽切盤(silicon carbide disk)將樣本切下，用碳化矽水砂紙 #120、#240、#400、#800、#1200 及#1500 依序研磨，最後用 1 μm 氧化鋁粉研磨拋光，拋光後之試片用酒精清洗，冷風吹乾。將所有 Ni-Cr-Mo 鑄造試片以 10 mL+100 mL HNO_3 溶液浸蝕 60 秒，利用光學顯微鏡觀察金相組織，結果均顯示樹枝狀結構(dendrite structure)及層狀共晶(eutectic)組織，如圖 3-4 所示 (VB 試片)。腐蝕試驗的試片是將拋光後之金屬片背面連接銅導線，然後利用環氧樹脂將金屬片背面及四周塗裝絕緣，即完成腐蝕試驗用之試片(曝露之金屬面積為 1cm^2)(圖 3-6)。

3-2-2 金屬/陶瓷破裂負荷試驗

將厚度 0.4mm 活動牙架用緩壓蠟片(sheet wax, Dentaurem, Germany) , 裁成 60 片長 25mm、寬 5mm 的規格, 以做為金屬試片鑄造之原型(每種金屬各鑄造十片)。

金屬鑄造過程與腐蝕試驗試片的備製相同(參見 3-2-1 節)。鑄造後之金屬試片以碳化鎢修磨針(tungsten carbide bur), 研磨修整欲燒瓷之金屬面, 接著用 125 μ m 氧化鋁噴砂清潔金屬面, 之後用蒸氣洗淨機將金屬洗淨。

用自行設計的壓克力模具(如圖 3-7)調整金屬試片表面之堆瓷層長寬尺寸與金屬試片相同, 然後將堆瓷後之金屬試片置入牙科用瓷爐中進行燒附工作, 金屬燒附陶瓷瓷爐參數設定如表 3-3 所示。燒附陶瓷前金屬先進行 990 $^{\circ}$ C/5min 之熱處理, 接著金屬表面塗上燒附兩層不透光陶瓷層(opaque), 然後再分兩次堆築燒附上厚度為 1.0mm 牙本質陶瓷(dentin ceramic), 即完成金屬/陶瓷破裂負荷試驗之試片。

為了觀測金屬氧化層性質故備製氧化層觀測之試片, 製作過程如下:
將厚度 1.0mm 全口假牙用三級蠟片(sheet wax, Dentaurem, Germany), 裁成 6 片長 20mm、寬 20mm 的規格, 以做為金屬試片鑄造之原型。金屬鑄造過程及鑄造後之處理與腐蝕試驗試片的備製(參見 3-2-1 節)相同。

將試片放入牙科用瓷爐(NEY, Shofu, Japan)在大氣中除氣(degassing), 溫

度由 600 上升至 990 ，每分鐘上升 60 ，在此溫度停留 5 分鐘，讓試片表面產生氧化層，即完成氧化層觀測試片之備製。

3-3 耐蝕性質評估

3-3-1 循環動電位測試

本研究的腐蝕試驗電解液是採用人工唾液(見表 3-2)。試驗前先用高純度氫氣通入電解液中除氧一小時，電解液的 pH 值為 5，且保持在 37 。分別使用飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)和白金薄片當作參考電極(reference electrode)和相對電極(counter electrode)，實驗裝置如圖 3-8。將試片浸入電解液待穩定二小時後開始進行循環動電位量測。以 1mV/s 速率從 -700mV 向正極方向掃瞄，當陽極電流密度達到 1mA/cm² 時，所外加的陽極電位開始反向掃瞄直到與鈍化區相交。循環動電位極化曲線的量測使用 AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie BV, Utrecht, The Netherlands) 電位儀。每個腐蝕測試條件使用五個試片(n=5)。

3-3-2 定電位測試

為了瞭解 Ni-Cr-Mo 合金表面鈍化膜的特性，將所有試片保持在 -0.125V (SCE)的陽極鈍化電位下 2 小時，然後取出試片進行表面鈍化膜性

質分析。

3-3-3 表面觀察及化學分析

循環動電位測試後，利用光學顯微鏡觀察 Ni-Cr-Mo 合金的表面腐蝕型態。定電位測試後，將試片從電解液中取出，利用去離子水沖洗，再以氮氣吹乾，然後用 XPS (ESCA 210, KeveX Instrument Inc., USA)和 AES (Microlab 310D, KeveX Instrument Inc., USA)分析 Ni-Cr-Mo 合金表面鈍化膜的結構及化學成份。

3-4 金屬/陶瓷結合性質評估

3-4-1 金屬/陶瓷破裂負荷

每種 Ni-Cr-Mo 合金燒附陶瓷試片以萬能試驗機(universal testing machine; AG-1000, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)(圖 3-9)進行三點彎曲測試(three-point bending test)。將試片置放於測試裝置(bending test device)，試片中心之受力面為金屬面(5 個試片)或陶瓷面(1~3 個試片)(圖 3-10)。施力桿的壓縮速率為 0.5mm/min，施力持續至陶瓷破裂(fracture)而發生金屬/陶瓷剝離現象，記錄此時的破裂荷重。

3-4-2 金屬表面氧化層分析

Ni-Cr-Mo 合金經 990 °C/5min 熱處理後（未燒附陶瓷），利用 XPS 分析試片表面氧化層化學成份，利用 GDS 分析試片表面氧化層厚度。

3-4-3 金屬/陶瓷破裂界面觀察及化學分析

金屬/陶瓷經三點彎曲試驗後，利用 SEM/EDS 進行金屬/陶瓷破裂界面的觀察及化學成份分析。

第四章 結果

4-1 耐蝕性質

圖 4-1 為六種 Ni-Cr-Mo 合金在酸性人工唾液中的循環動電位極化曲線。所有 Ni-Cr-Mo 合金均顯示活性到鈍態(active to passive)的轉變行為。BB 和 W99 試片均顯示較寬廣的鈍化區範圍，約為其他試片的二倍。除了 BB 和 W99 試片外，其他 Ni-Cr-Mo 合金在極化曲線中均顯示出一個大的磁滯迴路(hysteresis loop)。

圖 4-2 為從圖 4-1 所求得的各项耐蝕性質參數：(a)腐蝕電位， E_{corr} ；(b)孔蝕電位， E_{pit} ；(c)保護電位， E_{prot} ；(d)孔蝕電位和保護電位之差值； $E_{\text{pit}}-E_{\text{prot}}$ ；(e)鈍化區範圍；(f)鈍化電流密度， I_{pass} 。

圖 4-3 為六種 Ni-Cr-Mo 合金經循環動電位試驗後表面利用光學顯微鏡觀察。結果顯示大部份的 Ni-Cr-Mo 合金（除了 BB 和 W99 試片）皆有孔蝕的發生。

圖 4-4 為 Ni-Cr-Mo 合金((a)BB，(b)TIT，(c)NiTi8 試片)經定電位測試(-0.125V/2 小時)後表面 XPS 分析結果。結果顯示：BB、TIT 及 NiTi8 試片表面均可發現 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 Cr_2O_3 及 MoO_3 的存在。W99、VB 及 TA 試片經 XPS 分析也有相同的發現。圖 4-4(c)也顯示 NiTi8 試片表面除了上述所提到的氧化物和氫氧化物之外，還發現有 TiO_2 的存在。

圖 4-5 為 Ni-Cr-Mo 合金((a)BB , (b)TIT , (c)NiTi8 試片)經定電位測試 (-0.125V/2 小時)後表面 AES 縱深分析結果。結果顯示：BB 試片的表面鈍化膜內含有高 Cr (接近 35%)和高 Mo (接近 12%)含量(圖 4-5(a)) , W99 試片也有相似的結果(Cr 接近 31%; Mo 接近 12%)。另一方面 , TIT (Mo<10%)和 NiTi8 (Mo<6%)兩種試片則顯示表面鈍化層含有較低的 Cr (<20%)(圖 4-5(b)和(c)) , VB (Cr<9%;Mo<5%)和 TA (Cr<18%;Mo<9%)試片也有相似的結果)。此外 , 在 NiTi8 試片表面的鈍化膜內也有偵測出 Ti (<6%)的存在(圖 4-5(c))。

利用抗孔蝕當量 (pitting resistance equivalent, PRE) : $PRE = Cr\% + 3.3 \times Mo\%$ 來評估 Ni-Cr-Mo 合金孔蝕抵抗能力結果如下 :

BB=48.89; W99 =49.03; VB、NiTi8、TA 及 TIT= 26.60 ~ 40.21。

4-2 金屬/陶瓷結合性質

圖 4-6 為六種 Ni-Cr-Mo 合金燒附陶瓷後經萬能試驗機三點彎曲試驗 (受 力面為陶瓷側) 所測得的金屬/陶瓷破裂負荷。結果顯示 , BB 及 W99 試片 有較低的破裂負荷值 (約 18 ~ 19.5kg) , 其他四種試片則有較高的金屬/陶瓷 破裂負荷 (約 20 ~ 30kg) 。

圖 4-7 為六種 Ni-Cr-Mo 合金燒附陶瓷後經萬能試驗機三點彎曲試驗 (受
力面為金屬側) 所測得的金屬/陶瓷破裂負荷。結果顯示, 六種 Ni-Cr-Mo
合金/陶瓷的破裂負荷均在 4~5kg。

表 4-1 為 Ni-Cr-Mo 合金未燒附陶瓷前 (經 990 °C /5 分鐘熱處理), 金屬
表面氧化層經 XPS 分析結果。結果顯示, 所有試片的氧化層均可發現有
 Cr_2O_3 、NiO、 MoO_3 及 Al_2O_3 的存在, 另外, VB 試片尚有 BeO 的存在, NiTi8
試片有 TiO_2 的存在。

圖 4-8 為 Ni-Cr-Mo 合金未燒附陶瓷前 (經 990 °C /5 分鐘熱處理), 金屬
表面氧化層經 GDS 分析結果。結果顯示, BB 及 W99 試片氧化層厚度約為
1.7-1.9 μm , VB、TA、TIT 及 NiTi8 試片氧化層厚度約為 0.5-0.8 μm 。

圖 4-9 為 Ni-Cr-Mo 合金/陶瓷經三點彎曲試驗後, 試片陶瓷側破裂面的
SEM 觀察及表面 EDS mapping (Al 及 Ni 元素)分析結果(以 VB 試片為例),
結果顯示, 陶瓷側破裂面表面有 Al 元素及金屬 Ni 元素的存在, 其他
Ni-Cr-Mo 試片亦有相同結果。

圖 4-10 為 Ni-Cr-Mo 合金/陶瓷經三點彎曲試驗後, 試片金屬側破裂面
的 SEM 觀察及表面 EDS mapping (Al 及 Ni 元素)分析結果 (以 VB 試片為
例)。結果顯示, 金屬側破裂面表面有金屬 Ni 元素及 Al 元素的存在, 其他
Ni-Cr-Mo 試片亦有相同結果。

第五章 討論

5-1 耐蝕性質

從圖 4-1 可看出所有 Ni-Cr-Mo 合金在酸性人工唾液中的極化曲線均顯示從活性到鈍態(active to passive)的轉變行為。有研究指出³¹：含 Cr 的 Ni 基合金在酸性溶液中經陽極極化後表面可以變得更鈍性。另一方面，也有研究指出 Ni-Cr-Mo 合金中不僅所含的 Cr 和 Mo 元素對耐蝕性有重大影響，其表面氧化層的成份也對耐蝕性扮演重要角色。³² 在本研究中，所使用的 Ni-Cr-Mo 合金表面鈍化膜的結構包括 Ni(OH)₂、NiO、Cr₂O₃ 和 MoO₃(如圖 4-4 所示)。

由圖 4-2 (e) 可知，BB 和 W99 試片有一相當大的陽極鈍化範圍(約 1.2V)，大約是其它四種 Ni-Cr-Mo 合金的二倍大。Roach 等人³³ 曾提出 Ni-Cr-Mo 合金至少必需含 16-22% 的 Cr 和 9-14% 的 Mo，才可以形成一穩定的鈍態氧化層，以提供良好的耐蝕性質。而 Cr₂O₃/Cr(OH)₃ 的鈍化膜比 NiO/Ni(OH)₂ 的鈍化膜之耐蝕性強 10 倍。³⁴ 若 Ni-Cr-Mo 合金含低 Cr 和 Mo 時，則會有較高的腐蝕速率。³⁵ 在本研究中 BB 和 W99 的試片較其它四種 Ni-Cr-Mo 合金呈現較大的鈍化範圍，這主要歸因於試片表面所生成的鈍化膜含有較高的 Cr 及 Mo(圖 4-5(a))。

另外，BB 和 W99 試片在極化曲線中並無明顯的磁滯迴路(圖 4-1)，這表示 BB 和 W99 這兩種 Ni-Cr-Mo 合金有良好的抗孔蝕能力從圖 4-3(b)和(c)

亦可看出相同結果。另外四種 Ni-Cr-Mo 合金則顯示出大的磁滯迴路，以致於容易發生孔蝕(圖 4-3(a)、(d)、(e)、(f))。因為 BB 和 W99 試片含有較高的 Cr (約 21%)和 Mo (約 8%)，以致於使得表面鈍化膜也含有較高的 Cr (約 31~35%)和 Mo (大約 12%)，進而導致對孔蝕免疫。然而，TIT、NiTi8、VB 和 TA 試片表面的鈍化膜含較低的 Cr ($< 20\%$)和不同含量的 Mo (5-10%)，因此鈍化膜較易被破壞，故無法提供良好的抗孔蝕能力。另外，TIT 試片雖然含有約 8%的 Mo，但 Cr 含量只有 14%左右，所以仍然會發生孔蝕。換言之，Ni-Cr-Mo 合金中 Cr 含量只有 14%時，對孔蝕抵抗能力並無明顯改善，即使有高 Mo (8%)含量的存在。此外，含有約 4% Ti 的 NiTi8 試片，雖然表面鈍化膜有 TiO_2 的存在(圖 4-4(c))，同時鈍化膜內也偵測到 Ti ($< 6\%$)的存在(圖 4-5(c))，但仍然會發生孔蝕(圖 4-3(d))。

圖 4-1 中 TIT、NiTi8、VB 和 TA 試片顯示回掃的陽極極化曲線沿著活性路徑行進，並形成一大的磁滯迴路，此回掃的極化曲線與鈍化區的交點定義為保護電位(Protection potential, E_{prot})。當電位低於 E_{prot} 時，材料表面的孔洞不會再繼續發展下去；當電位高於 E_{pit} 時，新的孔洞才會開始發展；在 E_{prot} 和 E_{pit} 之間，新的孔洞並不會產生，但舊的孔洞則會繼續成長。口腔中金屬修復物與牙齦或周圍牙齒間的縫隙，便可視為已預先存在的孔洞。因此， E_{pit} 與 E_{prot} 的差值可用來評估材料抗縫隙腐蝕的指標。³⁶ 本研究中，Ni-Cr-Mo 合金孔蝕或間隙腐蝕敏感度之順序如下：TA > TIT > NiTi8 > VB

> > BB 和 W99 (BB 和 W99 試片沒有孔蝕電位)。

Khamis 和 Seddik³⁷ 發現 Ni-Cr 鑄造合金對孔蝕顯示高的敏感度。另一方面, Metwally 等人³⁸ 研究指出, Ni-Cr 合金在除氯環境下有良好的抗蝕能力。也有研究指出 Ni-Cr 合金在體內或體外試驗皆有良好的抗蝕能力。³⁹ 在本研究中, 圖 4-2(b)~(d)所示 Ni-Cr-Mo 合金的腐蝕參數顯示, 從抗孔蝕能力而言, 含較高 Cr (約 21%)和 Mo (約 8%)的 Ni-Cr-Mo 合金 (也就是 BB 和 W99 試片), 是牙科用 Ni-Cr-Mo 合金較佳的選擇。另外, 由圖 4-2 可知, Ni-Cr-Mo 合金的 E_{corr} 值都在 -0.57 和 -0.65 V(SCE)之間 (圖 4-2 (a)); I_{pass} 值約在 1.1~6.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之間 (圖 4-2(f))。

已有許多研究指出, 以 Ni 基為主的牙科用合金中, Cr 和 Mo 的成份在抗腐蝕方面扮演著重要角色。^{32,34,35} 然而, 至目前為止, 文獻上並沒有適當的定量表示方法可被用來描述 Cr 和 Mo 成份對抗腐蝕方面的影響。就 Fe-Ni-Cr-Mo 不銹鋼而言, 通常可使用抗孔蝕當量 (pitting resistance equivalent, PRE)來評估 Cr 和 Mo 成份在抗孔蝕或間隙腐蝕的效能 (PRE = $\text{Cr}\% + 3.3 \times \text{Mo}\%$)。⁴⁰ 就牙科用 Ni-Cr-Mo 合金而言 (pH 4~7), PRE 最少需要超過 43 才能避免孔蝕的發生。⁵ 本研究中, 根據上述的 PRE 公式可得: 對孔蝕免疫的 BB 和 W99 試片之 PRE 值分別為 48.89 和 49.03, 其他四種 Ni-Cr-Mo 合金之 PRE 值則在 26.60 40.21 之間。此結果顯示, 當 Ni-Cr-Mo 合金之 PRE 值達到 49 時, 孔蝕便不會發生。

5-2 金屬/陶瓷結合性質

從圖 4-6 可發現燒附陶瓷的 BB 和 W99 試片經三點彎曲試驗後（受力面為陶瓷）均顯示有較低的破裂負荷。有研究指出，賤金屬(base metal)(例如 Ni-Cr 合金)極容易於高溫中產生氧化物。¹⁸ 另外，也有研究指出，金屬表面氧化層的性质會明顯影響金屬與陶瓷間的結合強度。¹⁶ 在本研究中，所有的 Ni-Cr-Mo 合金其表面的氧化層結構主要包含 Cr_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 （少量）及 Al_2O_3 。

另外，VB 試片因含鈹，故可發現氧化層內有 BeO 存在。NiTi8 試片因含 Ti，故可發現氧化層內有 TiO_2 存在(表 4-1)。McLean 和 Sced¹⁶ 研究指出，鉻氧化物（例如 Cr_2O_3 ）的控制 在燒瓷過程中極為重要，不當的鉻氧化物會取代瓷層中的氧化鉀(K_2O)、氧化鈉(Na_2O)、氧化錫(SnO_2)的含量，進而造成瓷層熱膨脹係數的改變而形成內應力，使金屬/陶瓷結合強度降低。另外，也有研究指出，Al 的添加會降低 Cr_2O_3 的生成，使氧化層厚度減小。⁴¹ 在本研究中，BB 和 W99 試片中因含有較高的 Cr 含量且幾乎不含 Al，使得表面氧化層有較多的 Cr_2O_3 ，因而造成表面氧化層厚度增厚(約 $1.7 \sim 1.9\mu\text{m}$)（約其他四種合金 ($0.4 \sim 0.7\mu\text{m}$) 的三倍(圖 4-8)，導致 BB 和 W99 試片破裂負荷較低（圖 4-6）。

從圖 4-7 可發現所有經燒附陶瓷的 Ni-Cr-Mo 合金試片經三點彎曲試驗後（受力面為金屬）之破裂負荷並無明顯差異，這主要是由於陶瓷面所受

的力為拉張力(tension)，而陶瓷為脆性材料較不耐張力，故有較低的破裂負荷(約 4-5 kg)。當三點彎曲試驗試片之受力面為金屬面時，受張力的陶瓷面是破裂的起始處，故金屬/陶瓷試片破裂負荷值主要是來自受張力陶瓷層的貢獻，所以此時 Ni-Cr-Mo 合金/陶瓷試片均有相近的破裂負荷值(所有試片表面燒附的陶瓷均相同)。

從圖 4-9 及圖 4-10 可發現 VB 金屬燒附陶瓷試片經三點彎曲試驗後，陶瓷側破裂面有 Ni 元素的附著(即有金屬附著)，而金屬側則有 Al 元素的附著(即有陶瓷附著)。由此可判定其破裂位置是發生在金屬/陶瓷界面處，且為黏著性(adhesive)的破裂型態。其他五種 Ni-Cr-Mo 合金/陶瓷試片也有相同情況。

第六章 結論

一、耐蝕性質

- 1.本研究所使用的六種 Ni-Cr-Mo 合金在酸性模擬人工唾液環境中的耐蝕機構主要是因表面形成鈍化膜： Cr_2O_3 、NiO、 MoO_3 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。
- 2.含較高Cr ($\approx 21\%$)及 Mo ($\approx 8\%$) 成份的 Wiron 99 及 Berabond Ni-Cr-Mo 合金有最佳的耐蝕性質：(1)對孔蝕 (pitting corrosion) 免疫，(2)更寬廣的鈍態範圍 (passive range)。
- 3.含少量 Ti ($< 4\%$) 成份的 NiTi-8 Ni-Cr-Mo 合金仍會發生孔蝕，即使在合金表面可偵測到少量的 TiO_2 存在。
- 4.Ni-Cr-Mo 合金的抗孔蝕當量(pitting resistance equivalent, PRE)值達到 49 左右時，即能抵抗孔蝕的發生。

二、金屬/陶瓷結合性質

1. Wiron 99 及 Berabond Ni-Cr-Mo 合金有較厚 (約 1.7 ~ 1.9 μm) 之氧化層 (主要含 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 及 NiO 等氧化物)，其金屬/陶瓷結合能力較差；其餘四種 Ni-Cr-Mo 合金有較薄 (約 0.4 ~ 0.7 μm) 之氧化層 (主要成份亦為 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 及 NiO 等氧化物)，其金屬/陶瓷結合能力較佳。上述氧化層的厚薄與合金中 Cr 及 Al 含量有密切關係，仍須進一步探討。
- 2.三點彎曲試驗結果顯示，化學成份對 Ni-Cr-Mo 合金燒附陶瓷的破裂位置並無影響，其破裂位置均發生在金屬/陶瓷界面處，且為黏著性(adhesive)

破裂型態。

第七章 參考文獻

1. Bumgardner JD, Lucas LC. Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys. *J Dent Res* 1995;74:1521-7.
2. Bumgardner JD, Doeller J, Lucas LC. Effect of nickel-based dental casting alloys on fibroblast metabolism and ultrastructural organization. *J Biomed Mater Res* 1995;29:611-7.
3. Goff AHL, Joiret S, Abourazzouk D, Raman investigation of crevice corrosion in nickel-chromium dental alloys containing Beryllium. *Electrochim Acta* 1998;43:53-62.
4. Geis-Gerstorfer J, Passler K. Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys. *Dent Mater* 1993;9:177-81.
5. Geis-Gerstorfer J, Greener EH. Effect of Mo content and pH value on the corrosion behavior of Ni-20Cr-Mo dental alloys. *Deut Zahnarztl Z* 1989;44:863-6.
6. Geis-Gerstorfer J, Sauer KH, Passler K. Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys. *Int J Prosthodont* 1991;4:152-8.
7. Kedici SP, Aksut AA, Kilicarslan MA, Bayramoglu G, Gokdemir K. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998;25:800-8.
8. Gil FJ, Sánchez LA, Espí as A, Planell JA. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int Dent J* 1999;49:361-7.
9. Pask JA, Fulrth RM. Fundamentals of glass-to-metal bonding: VIII. Nature of wetting and adherence. *J Am Ceram Soc* 1962;45:592-596.
10. Anusavice KJ, Horner JA, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Precious alloys. *J Dent Res* 1977;56:1045.
11. Ronald P, Luborich RP, Goodkind RJ. Bond strength study of precious, semiprecious and non-precious ceramic-metal alloys with two porcelains. *J Prosthet Dent* 1977;37:288-299.

12. Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide/metal interface morphology related to oxide adherence. *J Dent Res* 1984;63:215.
13. O'Brien WJ, Ryge G. Relation between molecular force calculations and observed strengths of enamel-metal interface. *J Am Cer Soc* 1964;47: 5-8.
14. Silver M, Klein G, Howard MC. An evaluation and comparison of porcelain fused to cast metals. *J Prosthet Dent* 1980;10: 1055-1064.
15. Vivkery RC, Badinelli LA. Nature of attachment forces in porcelain-gold systems. *J Am Cer Soc* 1968;47:683-689.
16. McLean JW, Sced IR. Bonding of dental porcelain to metals: II. The base-metal alloy/porcelain bond. *Trans J Brit Cer Soc* 1973;72:235-238.
17. Rapp RA. Kinetics, microstructures and mechanism of internal oxidation. *Corros* 1963;21: 382-401,.
18. Bertolotti RL. Porcelain-to-metal bonding and compatibility. In "Dental ceramics-proceedings of the first international symposium on ceramics" 1st ed, McLean JW editor, Quint Pub Co, Chicago, USA , 1983, pp. 415-431.
19. Preston JD. Perspectives in dental ceramics. 1st ed, Quint Pub Co, Chicago, USA, 1988, pp.81-92.
20. Tuccillo JJ, Cascone PJ. The evolution of porcelain-fused-to-metal (PFM) alloy systems. In "Dental ceramics-proceedings of the first international symposium on ceramics" 1st ed, McLean JW editor, Quint Pub Co, Chicago, USA , 1983, pp. 366-370.
21. Jones DA. Passivity, In " Principles and Prevention of Corrosion " 2nd ed, Prentice-Hall, Inc, NJ, USA, 1996, pp. 116-242.
22. Jones DA. Pitting and crevice corrosion, In "Principles and Prevention of Corrosion" 2nd ed, Prentice-Hall, Inc, NJ, USA, 1996, pp. 199-234.
23. Fontana MG. Eight forms of corrosion, In " Corrosion Engineering " 3rd ed, McGraw-Hill, Inc, New York, USA, 1986, pp. 39-152.
24. Hsu CS, Hsieh CC. The study of bonding mechanism of some precious metals for porcelain fused to metal crown: Part I. the study of oxidation of metal-ceramic alloys for porcelain veneered crown. *Formosan Asso Adv Sci* 1983;37:1-13.

25. Baran GR. Dissolution of oxides on Ni-Cr alloys during simulated porcelain fusion. *J Dent Res* 1987;66:247.
26. Mackert JR, Ringle RD, Rarry EE, Evans AL, Fairhurst CW. The relationship between oxide adherence and porcelain-metal bonding. *J Dent Res* 1988;67:474-478.
27. Carter JM, Al-Mudafer J, Soxrensen SE. Adherence of a nickel chromium alloy and porcelain. *J Prosthet Dent* 1979;41:167-172.
28. Bowers JE, Vermilyea SC, Griswold WH. The effect of metal conditioners on porcelain alloy bond strength. *J Dent Res* 1983;62:410.
29. Schumacher G, Dadleni J, Vaidyanathan TK. Role of Be on porcelain bond strength of Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 1987;66:247.
30. 汪建民主編，材料分析，初版，中國材料科學學會出版，新竹市，台灣，民國八十七年。
31. Kawashima A, Asami K, Hashimoto K, XPS study of anodic behavior of amorphous nickel-phosphorus alloys containing chromium, molybdenum or tungsten in 1 M HCl. *Corros Sci* 1984;24:807-23.
32. Bumgardner JD, Lucas LC. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. *Dent Mater* 1993;9:252-9.
33. Roach M, Parsell D, Gardner S, Bumgardner JD, Correlation of corrosion and surface analyses for Ni-Cr alloys. *Crit Rev Biomed Eng* 1998;26:391-2.
34. Marcus P, Grimal JM. The anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studies by ESCA. *Corros Sci* 1992;33:805-814.
35. Bumgardner JD, Roach M, Scheel T, Gardner S. Corrosion and XPS surface evaluation of nickel-chromium based dental casting alloys. *South Biomed Eng Conf Proc, IEEE, Piscataway, NJ, USA, 1998, p.45.*
36. Wilde BE. A critical appraisal of some popular laboratory electrochemical tests for predicting the localized corrosion resistance of stainless alloys in sea water. *Corrosion* 1972;28:283-91.
37. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *Int Dent J* 1995;45:209-17.
38. Metwally WA, Habib AN, Katamish HA. Corrosion and metallurgical study of some porcelain fused to metal alloys. *Egypt Dent J.* 1995;41:1159-66.

39. Benatti OFM, Miranda WG Jr, Muench A. In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium and copper-aluminum-based alloys. *J Prosthet Dent* 2000;84:360-3.
40. Glover TJ. Recent developments in corrosion-resistant metallic alloys for construction of seawater pumps. *Mater Performance* 1988;27:51-6.
41. 金井勇之進 : Ni-Cr 基合金 高溫酸化被膜影響。金屬學會 1961;26:253-258.

