

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

鎳基合金與燒附陶瓷技術的整合性製程



Integration Development of Nickel-based Alloy and
Sintering Ceramics Technique

研究生：莊幸雄

指導教授：徐瑞坤博士

歐耿良博士

中華民國九十五年六月

鎳基合金與燒附陶瓷技術的整合性製程研發

Integration Development of Nickel-based Alloy and
Sintering Ceramics Technique

研究生：莊幸雄

Student : Hsing-Hsiung Chuang

指導教授：徐瑞坤 博士

Advisor : Ray-Quen Hsu

歐耿良 博士

Keng-Liang Ou



A Thesis

Submitted to Degree Program of Automation and Precision Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Automation and Precision Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

鎳基合金與燒附陶瓷技術的整合性製程研發

學生：莊幸雄

指導教授：徐瑞坤 博士

歐耿良 博士

國立交通大學 工學院精密與自動化工程學程 碩士班

摘要

烤瓷牙是近幾年才開展的一種高科技的鑲牙方法，是在治療的牙根上用高強度合金做成金屬帽，在其表面烤上一層與天然牙色澤相近的瓷粉，最後粘結於牙齒上。製作烤瓷牙是個步驟繁多的工藝，極高溫、鑄造、粘結等技術結為一體的高科技產品。製作一個成功的合金瓷冠補綴物，美觀及合金瓷層間堅強的結合力是牙醫臨床家與技工所追求的兩大目標。成功的合金瓷冠補綴物取決於：①燒成溫度的效果②合金與瓷層界面組織的結合相③合金的種類與特性，其中又以金屬與瓷層的結合最為重要。

此實驗以鎳基合金為研究材料，基礎合金中鎳基合金因其價格低廉、抗腐蝕性佳、高強度及剛性、低密度等因素，對於取代價格昂貴的傳統合金，鎳鉻合金是一良好替代物。為了使其瓷層與合金間有良好的

結合力，將鎳基合金以陽極氧化 (anodization)的方式作為表面處理，陽極氧化處理主要為增加鎳基合金之氧化層厚度與表面粗糙度，改善鎳基合金與瓷層間之化學鍵結 (Chemical Bonding)與機械鍵結 (Mechanical Bonding)，使瓷層不易崩潰，進而改善其耐用度。

關鍵詞：假牙合金、陽極氧化、鎳基合金、陶瓷燒結



Integration Development of Nickel-based Alloy and Sintering Ceramics Technique

student: Hsing-Hsiung Chuang

Advisors: Dr. Ray-Quen Hsu

Dr. Keng-Liang Ou

Department of Automation and Precision Engineering

National Chiao Tung University

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a central shield with a book and a torch, surrounded by a gear-like border. The year '1896' is inscribed at the bottom of the shield. The word 'ABSTRACT' is overlaid in bold, black, uppercase letters across the center of the logo.

ABSTRACT

Porcelain-Fused-to-Metal Crown (PFM) is a new high technique in denture teeth. It is a metal alloy and ceramics compound fixture, as formed by ceramic sintering. PFM is a complex and high technique. This fabrication includes many steps such as high temperature casting, sintering, and annealing adhesion. The key technique is the binding strength of alloy and ceramics. It is also the concern and purpose for doctors and engineers. The key to fabricate Porcelain-Fused-to-Metal Crown is related with sintering temperature, interface interaction of metal and ceramics, and alloy properties. Among these, the adhesion capability between alloys and ceramics is the most important factor.

In the development, nickel-based alloy will be used to fabricated PFM. Nickel-based alloy possesses low cost, well resistance to corrosion, high strength and rigidity, and low density, etc. It is cheap alloy and the best selection to replace the conventional alloys. In order to promote the binding capability of metal and ceramics, anodization treatment is performed on nickel-based alloys. Increasing the thickness of oxidation and surface roughness is to improve chemical and mechanical bonding. It

is believed that thickness of oxidation and surface roughness are able to promote the adhesion properties of PSM.

Keywords : denture alloy, anodization, nickel-based alloy, and ceramic sintering



誌謝

本文承蒙指導教授徐瑞坤與台北醫學大學副教授歐耿良殷切指導，在論文研究上諸多啟發，使得本論文能如期順利完成。

在學位口試時間，特別感謝台北醫學大學附設醫院家庭牙醫科主任黃瓊芳惠予諸多實務經驗的建議，使得論文益臻完善。研究期間，特別感謝研究室學弟家賓、家倫及奕孚，在實驗與生活上的協助。

最後，感謝撫育我的父母及支持我的老婆，在這段時間對兒子家瑋無微不至的照顧，讓我無後顧之憂於論文的完成。謹以此論文獻給曾幫助我的朋友，以表達我內心的感激。



目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目 錄.....	VI
圖表目次.....	VIII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 前言.....	4
2.2 固定式假牙主要分類.....	7
2.2.1 純金屬牙套.....	7
2.2.2 金屬瓷牙套.....	7
2.2.3 全瓷牙套.....	8
2.3 烤瓷技術.....	9
第三章 實驗步驟.....	13
3.1 製程.....	13

3.1.1 材料之準備	13
3.1.2 試片製作	13
3.2 試片分析與量測	14
3.3 實驗流程圖	18
第四章 結果與討論	24
第五章 結論.....	35
參考文獻.....	36
圖表目次.....	41



圖表目次

圖一、鎳基金屬經過陽極處理經由薄膜式 X 光繞射分析	41
圖二(a)、不同電流密度之陽極處理鎳基金屬 O 1s 光電子能譜圖	42
圖二(b)、不同電流密度之陽極處理鎳基金屬 Ni 1s 光電子能譜圖	43
圖二(c)、不同電流密度之陽極處理鎳基金屬 Cr 1s 光電子能譜圖	44
圖三(a)、鎳基金屬未經過任何處理之表層	45
圖三(b)、鎳基金屬經過熱氧化處理後之表面形貌	46
圖三(c)、鎳基金屬經過 1 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌	47
圖三(d)、鎳基金屬經過 5 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌	48
圖三(e)、鎳基金屬經過 10 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌	49
圖三(f)、鎳基金屬經過 15 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌	50
圖三(g)、鎳基金屬經過 20 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌	51
圖四(a)、SEM 觀察未處理之鎳基金屬細胞培養情形	52
圖四(b)、SEM 觀察經熱氧化處理之鎳基金屬細胞培養情形	53
圖四(c)、SEM 觀察經陽極處理之鎳基金屬細胞培養情形	54
圖四(d)、SEM 觀察經陽極處理及熱氧化處理之鎳基金屬細胞培養情形	55
圖五(a)、EDS 及硬度觀察陶瓷燒附後貼附於 5ASD 及 15ASD 電流密度陽極氧化處理後的氧化膜	56
圖五(b)、SEM 觀察陶瓷燒附後貼附於陽極氧化處理後的氧化膜	57

第一章 序論

1.1 前言

鑲牙的患者常問到的問題諸如“我的假牙用什麼材料做的？”，“進口的還是國產的？”，“材料不同價格是否不同？”等等。牙科所用的材料不外乎三大類，金屬、陶瓷和高分子材料，及其用三者複合而成的所謂複合材料。金屬合金是鑲牙最常使用的材料，分為貴金屬(Noble Metal) (如金合金)、半貴金屬(如銀合金)和賤金屬(Base Metal) (如不銹鋼)合金。“不銹鋼”是目前國內應用最普遍的義齒合金，具有強度高、耐腐蝕性好、價格較便宜等優點。主要用作金屬活動假牙(“不銹鋼托牙”)的支架，固定假牙(不銹鋼牙橋”和“金屬烤瓷牙”的底襯)等。

“金合金”是在不銹鋼出現以前即已用於製作固定假牙和活動假牙。優點是性能穩定，不易氧化；硬度較不銹鋼更接近天然牙，不易磨損；且可保值，到更換假牙時仍可再加工利用；但由於儲量小價格相對較高，故患者不易接受。然而，被稱為21世紀金屬材料的“鎳”近年來越來越引人注目。由於純鎳具有優良的生物學性能，因此已用作植牙的骨內植入部分。而鎳合金由於強度高，韌性好，比重僅是不銹鋼的一半，口腔裡不易氧化及地殼儲量豐富等優點，目前已用於製

作活動假牙（“鎳支架義齒”）及固定假牙（“鎳金屬牙”，“鎳瓷牙”）等。但由於加工困難，設備投資高，因此價格僅次於貴金屬（Noble Metal）義齒。此外，假牙技工於鎳金屬的承製上技術仍有待突破，因此，目前假牙合金於市場上廣為使用的合金為含鈹及不含鈹的鎳基合金。

基礎合金 (base alloy) 目前應用在牙科方面相當廣泛，於牙冠 (crown)、牙橋 (bridgework)、假牙金屬架 (framework)、琺瑯質燒附金屬 (porcelain fused to metal) 修復方面，基礎合金中鎳鉻合金因其價格低廉¹、抗腐蝕性佳²、高強度及剛性^{3,4,5,6}、低密度⁷等因素，對於取代價格昂貴的傳統合金，鎳鉻合金是一良好替代物。



1.2 研究動機

隨材料及冶金技術的進步，廣泛的賤金屬(Base Metal)及合金，先後被發展出來，並廣用於牙科醫療上，早期於牙科醫療上所泛用的傳統合金因其價格昂貴往往不易使患者接受，而廣多的金屬及合金中因鎳鉻合金因其價格低廉、抗腐蝕性佳、高強度及剛性、低密度等因素，對於取代價格昂貴的傳統合金，鎳鉻合金是一良好替代物。然而賤金屬(Base Metal)與陶瓷之鍵結能力卻不如貴金屬，為了改善賤金屬與陶瓷之鍵結能力，希望藉由表面改質的方式增加金屬與陶瓷之鍵結能力，本計畫希望藉由陽極氧化法改善鎳基假牙合金與陶瓷之鍵結強度，而陽極氧化是一種普遍用於金屬材料的表面改質法，希望藉由此法增加鎳基假牙合金表面氧化層厚度與表面粗糙度，改善其化學鍵結(Chemical Bonding)與機械鍵結(Mechanical Bonding)，使瓷層與鎳基合金能有更強的鍵結能力，而金屬經氧化層的生長更具生物相容性。更進一步將此技術轉移予廠商，提升金屬燒附瓷牙的良率，達到產學合作的目的。除此之外，此研究主要目的為國產化，降低國民醫療上的成本負擔，提升假牙合金的與燒瓷技術，以減少不必要的資源的浪費，並可提升牙科醫學上的效率與品質。

第二章 文獻回顧

2.1 前言

在鎳鉻合金中個原子在鎳基中溶解度相當銅⁸，可以提供優異的耐腐蝕性及固溶強化作用。根據美國牙科協會規定此合金鎳鉻佔大部分外，在鎳鉻合金亦有添加其他元素以達到強化、硬化、降低融點、增加可鑄造性等多方面的需求。添加元素如鋁(Al)、鉬(Mo)、錳(Mn)、鎢(W)、鈷(Co)、硼(B)、銅(Cu)、鎳(Ti)、矽(Si)、鉍(Be)、鐵(Fe)^{9,10,11}等等。

在合金中加入鉬(Mo)可以增加部分強度、在高溫下易形成氧化物且容易揮發¹²，鎳(Ga)添加可提高合金可鑄造性，而鐵(Fe)添加亦可造成合金的強化¹³。添加錳(Mn)可能在 Cr_2O_3 介面上行成 $\text{Mn}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 有利於減少合金氧化速率及增加合金可鑄造性且與琺瑯質在燒附(baking)時達成良好的反應¹⁴；添加矽(Si)可增加合金的可鑄造性及流動性¹⁵以及在合金與氧化鉻間形成氧化物提高耐腐蝕能力。

添加鉍的鎳鉻合金目前有商品實際應用在牙科上，如Rexillum III (Rx jeneric Gold Co., U.S.A.)、Ticon (Ticonium Co., U.S.A.)、Litecast B (Trade mark, Williams Gold Refining Co., Buffalo N.Y.)。加少量的鉍於鎳鉻合金中目的如下：①可增加合金可鑄造性¹⁶、②降低合金融點¹⁷、③細化組織中的晶粒¹⁸、④加強陶瓷鑲附(ceramic veneer)

與合金兩者之間鍵結¹⁹。

由於成本關係，因此一般合金之使用遠大於貴金屬(Noble Metal)之使用量，所以一般合金之研究、產量是一件值得開發之一項產業，更因為國內並無此生產廠家，必須仰賴進口，若能發展出自有體系之產品，除了國內市場外更可進軍國際市場，與世界各大廠商一較長短。

目前經非正式調查，一年國內燒瓷用合金約為2000KG(中國大陸約為5000~6000KG/月)之消耗量。此項合金之開發需與瓷粉結合，所以在生產的原料及技術上有一定的規範及限制。

在1978年、評估1000家齒模中心，顯示約29%齒模中心使用鎳絡或鈷絡合金。1984年，再評估190家齒模中心，Aquiline及Taylor二位學者發現72%牙醫師使用不含黃金合金製造固定補綴物，而目前製作固定補綴物的鎳絡合金大多含65%-81%的鎳。

1973年時，由於能源缺乏，金價大漲，使牙醫師及技工所及廠商紛紛尋求廉價的替代品。自此對賤金屬(Base Metal)應用於金屬瓷冠的開發和研究不遺餘力，時至今日賤金屬瓷冠雖有其不能克服的缺點，但金屬的改良，燒瓷技術的日愈成熟，而有逐漸普遍的趨勢。在1983年，美國國內所有金屬瓷冠的40%是由賤金屬(Base Metal)所製造²⁰，在1988年約50~70%的固定補綴物是賤金屬所製造²¹。日益普遍的趨勢，迫使技工所和廠商一再尋求更理想的金屬和更細緻的燒瓷技

術。

假牙及燒瓷技術可服，故早期埃及人可能是全世界最早使用假牙的民族。法老王使用奴隸的牙齒再裝到自己的牙床上去；這不但是假牙之祖，也可以說是植牙的濫觴。還有使用各種材質的原料製作假牙，來替代缺損的牙齒。美國國父華盛頓所用的假牙是木頭作；而我們中國的慈禧太后則是使用玉做的假牙。還有殺人如麻的蘇聯領導人史達林用不銹鋼作成有稜有角的大鋼牙。至於較近期的假牙則是金牙。近代以美觀為主的瓷牙則是50年代美國人發明的，先做出金屬內襯，再於金屬內襯架子塗上調好的瓷粉，放置於攝氏千度以上的窯爐內去燒出來的。



2.2 固定式假牙主要分類

2.2.1 純金屬牙套

純金屬面的假牙又分為賤金屬 (Base Metal) 及貴金屬 (Noble Metal); 賤金屬即俗稱的不銹鋼牙, 主要成分為鈷, 鉻合金及不銹鋼, 它的優點是強度比較高且耐用, 比較便宜, 一般單顆約五千元上下, 但缺點是與牙周邊緣的密合度差, 容易再次蛀牙及引起牙周發炎破壞。而貴金屬(Noble Metal)則是含有黃金合金的牙冠, 所含成分可從2%, 50%到87%不等, 一般多是與鈮, 鉑等高貴金屬混合的合金物。貴金屬合金的優點是利用金的高延展性, 因此可與牙周連接的邊緣可以做得非常密合, 細菌或食物中的甜及酸等侵蝕物無法滲入牙套內部。貴金屬(Noble Metal)合金的牙冠內黃金所含的比例愈高則價格愈貴, 但相對的, 黃金成分愈高, 合金結構愈軟, 愈不耐咬合力的承受, 所以如果是單顆的假牙牙冠, 使用含黃金87%的還可以, 但如果是中間缺牙較多的牙橋, 就不建議使用含黃金的成分太高, 黃金成分需要選用54%的, 才會有足夠的硬度。

2.2.2 金屬瓷牙套

瓷牙基本上也分成兩種, 一是含有金屬內襯結構, 一是全瓷牙。有金屬內襯的瓷牙優點是強度強、較耐用, 現在一般採用黃金合金內

襯的瓷牙，主要是因為黃金合金在與瓷粉燒合時，鍵結強度比較高，瓷不易破裂比較耐用；而賤金屬(Base Metal)合金的內襯和瓷粉鍵結不夠好，用久了容易崩碎而露出金屬面，反而比較不耐用。

2.2.3全瓷牙套

至於全瓷牙的結構完全沒有任何的金屬內襯，所以優點是色澤自然、美觀。有些有金屬內襯的瓷牙沒有處理適當，會透著一股金屬色，看起來比較不晶瑩剔透。此外有些人對金屬過敏，也只有全瓷牙比較適合，但它的缺點是強度只有金屬內襯瓷牙的三分之二，所以只適合單顆或中間只缺一顆牙的牙橋。

在這三種牙套中各有其優缺點，但金屬瓷牙套結合了純金屬瓷牙與全瓷牙套的優點，既保有純金屬牙套好的強度與耐用性，亦擁有全瓷牙套的美觀，所以研究燒瓷用合金為目前最主要的發展目標。

2.3 烤瓷技術

烤瓷從十九世紀初葉已開始使用，它是一種良好的材料，具有質硬耐磨、表面光滑、色澤好、化學性能穩定、不溶於唾液和組織相容性好的優點。近十多年來發展起來的高強度的金屬烤瓷技術，為牙齒缺損、缺失的患者帶來了福音。金屬烤瓷是在高溫烤瓷合金的牙冠表面或橋體支架上塗瓷，經過在真空高溫爐裡熔結，形成金屬—瓷複合結構的修復體。這種修復體具有金屬的高強度、瓷的美觀性和牙齒的逼真性，以及耐磨等優點，對缺失的前牙和後牙的修復，都能達到修復缺牙的理想的功能、形態。能夠完善發音，以及使修復體與鄰牙、與口唇、與牙合、與面形相協調，給自身及他人以完整、和諧的美感。這一技術除了修復缺牙外，還可以用於修復變色、氟斑、釉質發育不全、錐形和部分缺損的前牙，對後牙大面積缺損修補後無法恢復牙齒形態等情況，也可以通過這一技術來恢復牙齒的本來面目。

金屬烤瓷冠是瓷粉經過高溫燒結熔附於金屬內冠的表面而形成的。金屬內冠通常為金鉑合金或鎳鉻合金（不銹鋼）。烤瓷冠兼具強度好和美觀的優點。因其金屬內冠不同物理性質及其價格又有一些差別。

目前的烤瓷修復，使用最多的是金屬烤瓷冠修復。即：先用合金做成金屬內冠（以金合金性能最佳），再其表面覆蓋上與天然牙顏色相近

的瓷粉，然後放進特製的烤瓷爐中燒結而成。做出的烤瓷冠既有金屬的強度，又能體現出瓷的特性，外形逼真，美觀耐磨。

烤瓷牙是近幾年才開展的一種高科技的鑲牙方法，是在治療的牙根上用高強度合金做成金屬帽，在其表面烤上一層與天然牙色澤相近的瓷粉，最後粘結在牙齒上，做烤瓷牙是個步驟繁多的工藝，極高溫、鑄造、粘結等技術為一體的高科技產品，其優點：外表逼真美觀、堅固耐磨，色澤近似於天然牙，生物相容性良好，不刺激口腔組織，易清潔，即能恢復牙齒的功能，又有美容的作用且邊緣密合性遠優於傳統的修復體。

製作一個成功的合金的合金瓷冠補綴物，美觀及合金瓷層間堅強的結合力是牙醫臨床家與技工所追求的兩大目標²²。成功的合金瓷冠補綴物取決於：❶燒成溫度的效果、❷合金瓷層表面組織的結合相、❸合金的種類與系統²³。

瓷層與合金之主要結合力，各家學者有不同的主張：Pask和Fulrath(1962)²⁴、Pask(1972)、Carpenter(1979)²⁵及Carter(1979)²⁶等學者，認為其主要結合力是為化學鍵結合(Chemical Bonding)，又有稱之為Pask學說；Mclean和Sced(1973)^{27,28}、Luborich(1977)²⁹、Gavelis(1982)³⁰等學者認為主要是為機械力結合(Mechanical Bonding)；而Vickery和Bandinelli則主張是壓縮力結合³¹；O'Brien和

Ryge(1965)則認為是凡得瓦爾力結合(Van der Waals bonds)³²；Boron和Pask(1966)³³、Anusavice et al (1977)³⁴認為化學鍵結合主要靠合金表面氧化層之易氧化元素於燒成過程中滲入瓷層內而形成結合力。

最早合金瓷層之化學鍵結離論 (Chemical Bonding Theory) 由Kautz(1936)³⁵提出，稱為氧化層理論(Oxide layer theory)，他認為介於合金瓷層介面存在一層約 1 μ m厚之金屬氧化物中間介質 (Metallic oxides intermediate layer)，而促使合金與瓷層緊密的結合。

21世紀在製作陶瓷牙的趨勢，是在追求「美學」及「生物相容性」。全世界各個研究機構及公司，無不在「仿真瓷牙」上努力研究；希望在本世紀作一貢獻，這也是每一位醫師所追求的目標。而最好的合金，首推金合金，因它的生物相容性及操作性，是受到各方的推崇。後來出現許多種牙科の代用合金系統，最主要也是受到經濟壓力的刺激所發展出來的，包括目前的「鈮銀合金」及「鎳基合金」。

目前我們參考許多國家在瓷牙上的收費，及國人的觀念，推出以金合金作主體の新瓷牙合金觀念，強調金合金在美學及生物相容性等優點；並且考慮個人的經濟能力及最新的陶瓷技術(透光性及對咬牙咬耗等特點)，也推出「鎳基合金」使消費者本身的經濟壓力降低。

在製作假牙合金時本研究以改善鎳基合金對陶瓷之鍵結能力為主要目標，在金屬烤瓷時最重要的是金屬與陶瓷之鍵結能力，當金屬

合金的內襯和瓷粉鍵結不夠好，用久了容易崩碎而露出金屬面。為了改善鎳基合金之鍵結能力，我們以陽極氧化之方式作為其表面處理，改善其表面性質，機械鍵結主要決定於表面型態，化學鍵結則決定於氧化層的厚度，所以經由陽極氧化法可以可以增加鎳基假牙合金表面氧化層厚度，亦可增加表面粗造度使其表面積增加以改善鎳基假牙合金與陶瓷之鍵結能力，使陶瓷不易崩裂，增加其耐用度。

牙科材料的發展，影響著整個牙科領域的發展，我們期待著更理想，更符合人體生理結構的牙科材料問世，也為研製我國自己的牙科材料貢獻力量。



第三章 實驗步驟

3.1 製程

3.1.1 材料之準備

製作砂模：使用模砂，將模型埋進砂中，將砂搗固後取出模型，而後製出流路系統者，稱為砂模。

澆鑄：將熔化的金屬熔液裝入澆桶中，而後以儘快的速度澆注入砂模中。

3.1.2 試片製作

切割：鑄件冷卻之後經過適當表面處理，在將其切割成實驗所需之試片大小。



均質化退火：均質化處理 (Homogenization) 又稱為『擴散退火』，係利用在高溫進行長時間加熱，使內部的化學成分充分擴散，達到成分均勻的目的。

陽極氧化：本研究所採用的電化學酸腐蝕技術的表面處理方式為陽極處理 (anodic treatment)。陽極處理 (anodic treatment) 是將金屬置於電解槽中作為陽極，加入能提供氧離子的適當解質溶液 (如硫酸、磷酸等)，通入電流後使陽極之金屬表面產生陽極氧化 (anodic oxidation) 而形成適當厚度的該金屬的氧化膜。由於如此長成之氧化膜

比在大氣中氧化所形成的氧化膜更厚，因此有較佳的抗蝕性、耐磨性等並可加以染色而具有裝飾性。此種金屬表面處理程又稱陽極化(anodizing)，而其所使用的電質溶液稱為陽極液(anolyte)。

陽極處理步驟：

- (1)陽極氧化：將鎳試片置於陽極，以白金為陰極，以5莫耳濃度氫氧化鈉為電解液，通以0.1 ASD至20 ASD的直流電10分鐘。
- (2)用去離子水清洗並濕潤。
- (3)置於去離子水中利用超音波(ultrasonic bath)震盪5分鐘。
- (4)置於丙酮中利用超音波震盪5分鐘。
- (5)置於去離子水中利用超音波震盪5分鐘。
- (6)置於酒精中利用超音波震盪5分鐘。



3.2 試片分析與量測

● 抗拉鍵結強度測試：

薄片狀試片噴塗處理好之後，在其表面塗上一層膠，與另一未噴塗處理但經吹砂處理且亦塗上膠的乾淨面，置於特殊夾具上對黏，並加予7N*M的扭力。此特殊夾具可使對黏的圓棒狀試片保持在一直線上，確保對黏面完全密合連接。裝置好後，放進180°C的烘箱中2~2.5小時讓膠硬化(curing)然後取出烘箱，待冷卻至室溫時再將試片卸

下，並以180號砂紙小心地將鍵結面積(bond area)附近多餘的膠除去，以免影響測試之強度。

②鍵結強度測試：

依據ASTM C-633的規範，試片之製作，首先將鎳基合金試片用丙酮清洗乾淨，再將相同規格的圓桿表面經吹砂處理與清潔後，以熱固膠對黏並置於180°C的烘箱加熱2hr.使其固化(Curing)。對黏後的圓桿利用扭伸試驗機 Autograph(AG-5000A)進行測試，拉伸速率為0.02mm/sec，最大荷重5000kg，試片拉斷後，取破斷時的最大荷重為鍵結強度值，之後將其換算為最大應力值。



③XPS分析：

當X光束照射物質時，物質原子的內層電子會被激發游離，接近物體表面的游離電子可逃逸進入真空中，此為光電效應，這光電子將因物質元素成份及化學態的不同而具有特定的動能，因此可藉以判定物質表面的元素成份與化學態，一般ESCA的X光源為鎂或鋁的K α X光，能量分別為1253.6 及1486.6 eV，故其所產生之光電子動能皆小於1500 eV，所以能脫離試品的光電子多來自表面50 Å 內的原子。而本實驗以鋁的K α 為光源，進行全區能譜及局部能譜鎳基合金的元素

化學鍵結分析，以判別鎳基合金與陶瓷的鍵結情形。

④ TEM觀察：

以高倍率、高解析穿透式電子顯微鏡觀察陶瓷燒節後與鎳基合金介層之間界面的形態，及電子繞射分析，並以TEM-EDS分析鎳基合金與陶瓷介層界面附近元素的變化情形。

⑤ 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)

SEM主要是用來查看物質表面的影像 (topography)，解析度可達15Å。本實驗使用場發射電子顯微鏡，加速電壓20kV來觀察經由陽極處理之鎳基假牙合金與陶瓷鍵結之表面形態。

⑥ 低掠角X光繞射儀(GIXRD)

本實驗利用XRD來鑑定經由陽極處理之鎳基假牙合金表面上之成分結構。

⑦ 光學顯微鏡OM(Optical Microscope)

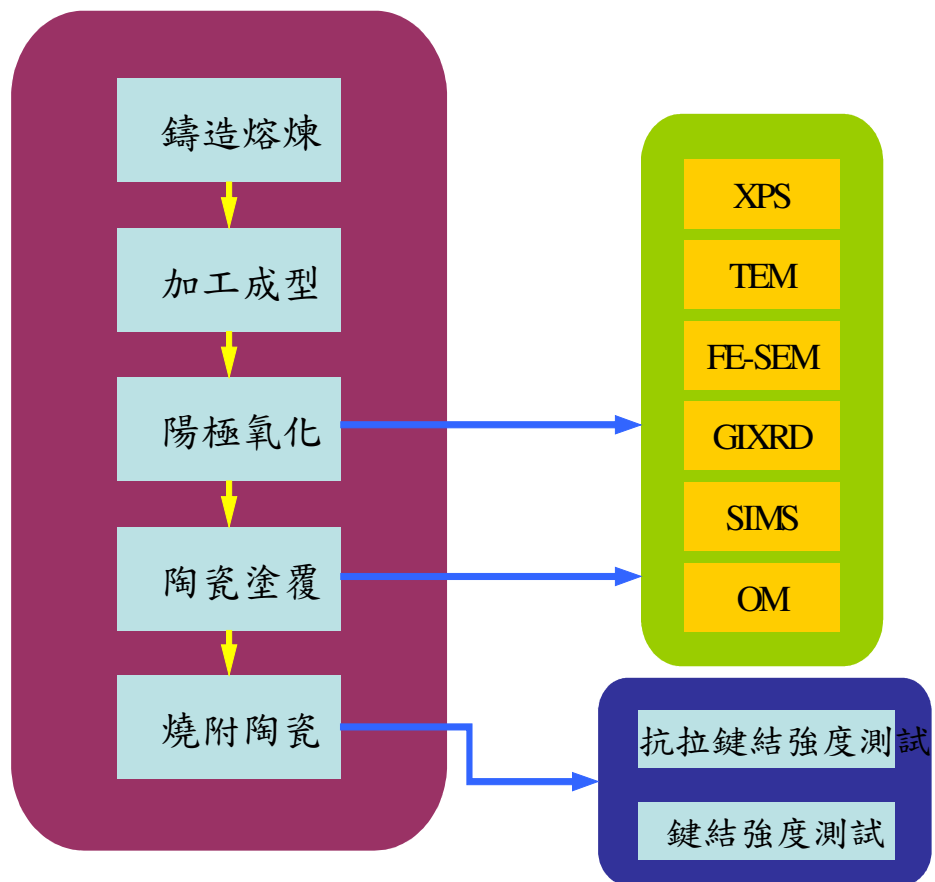
本計畫將以光學顯微鏡進行陽極處理後的鎳基假牙合金表面的金相顯微組織的改變。

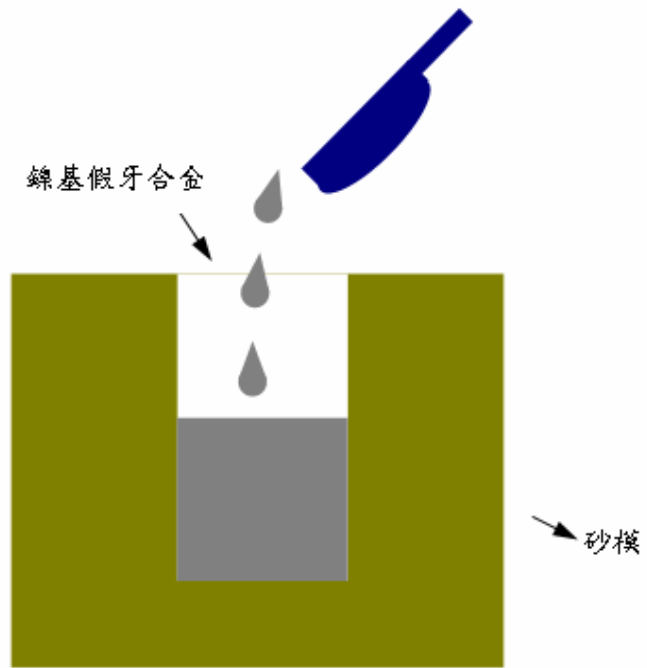
③ 二次離子質譜儀SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometer)

利用二次離子質譜儀，鑑定鎳基假牙合金的表面化學結構。

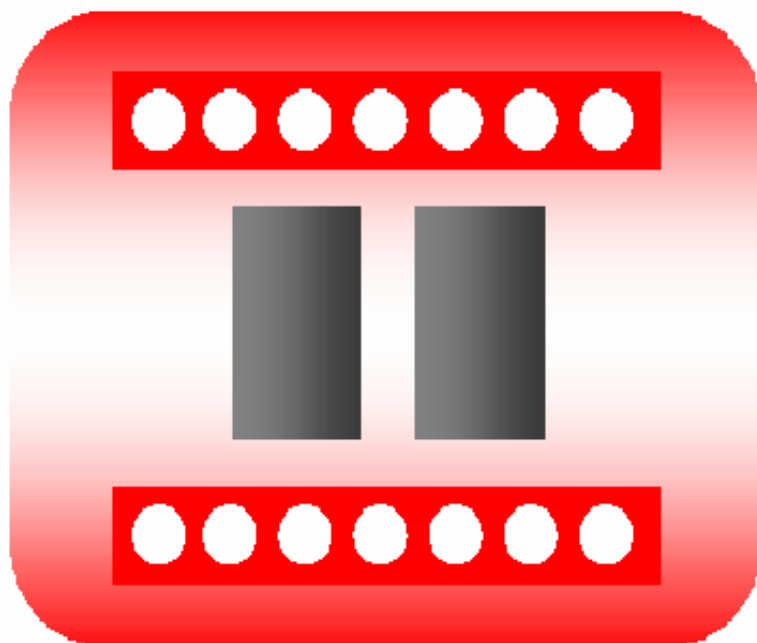


3.3 實驗流程圖

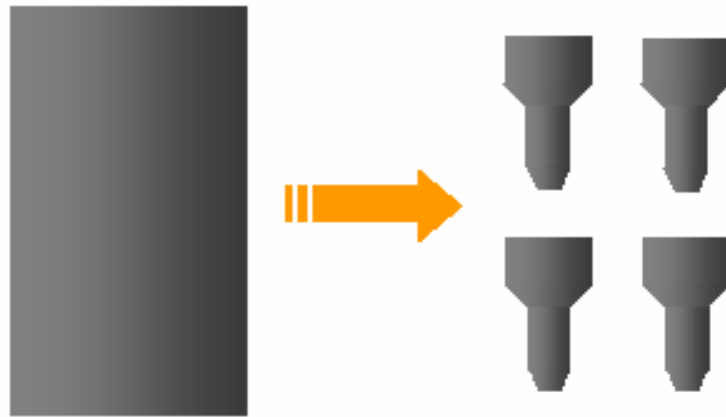




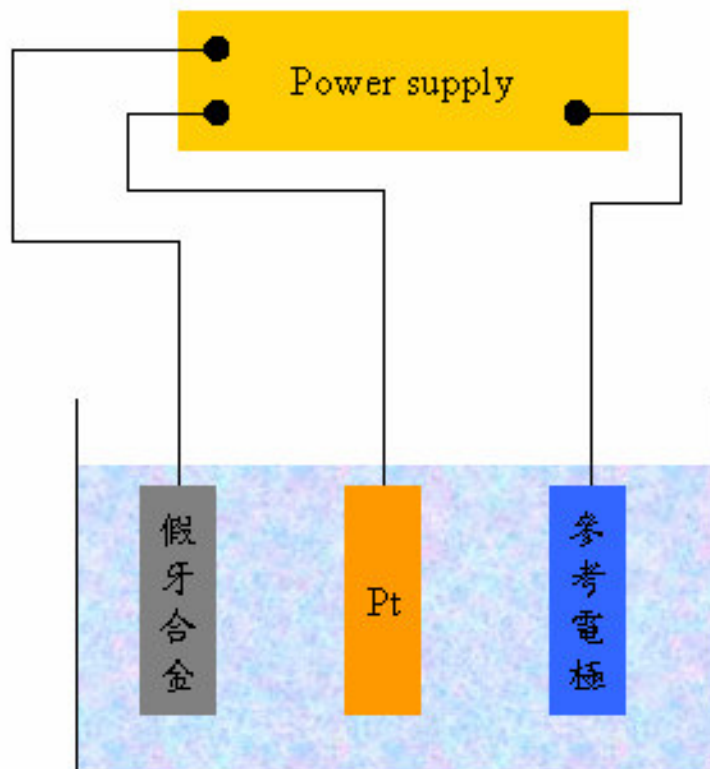
鑄造熔煉



均質化退火



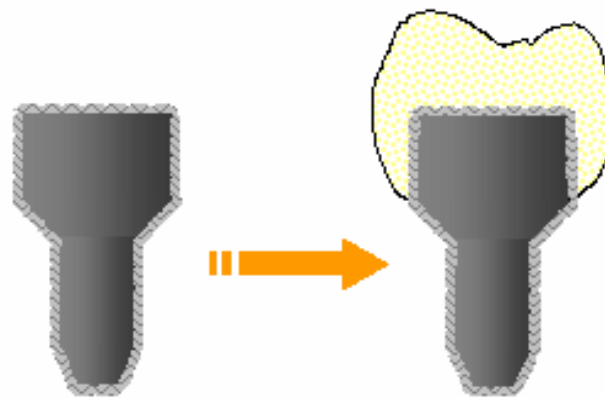
加工成型



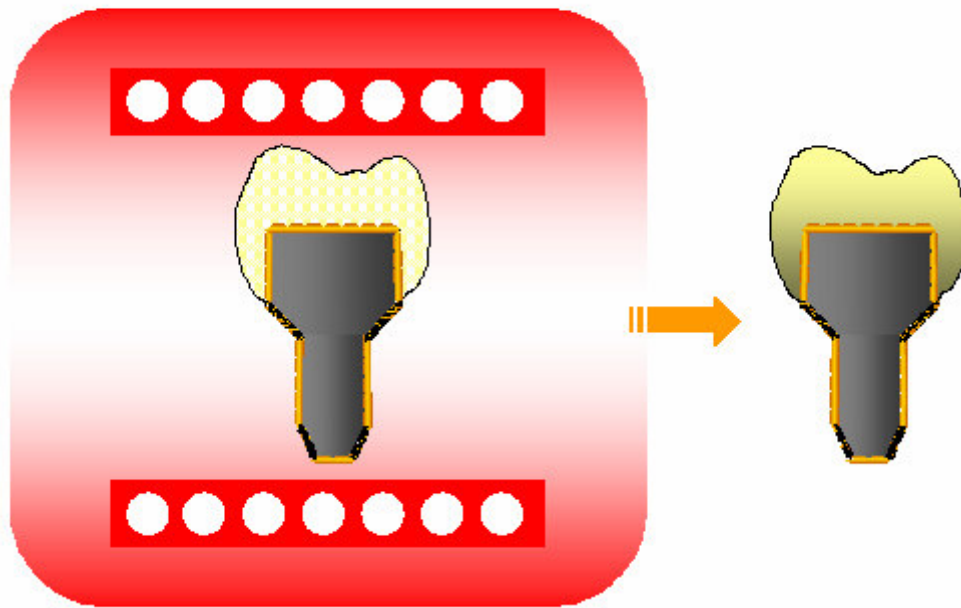
陽極氧化



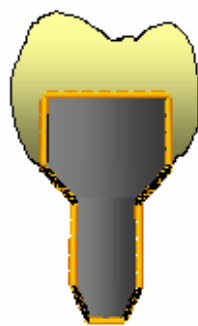
氧化膜之成型



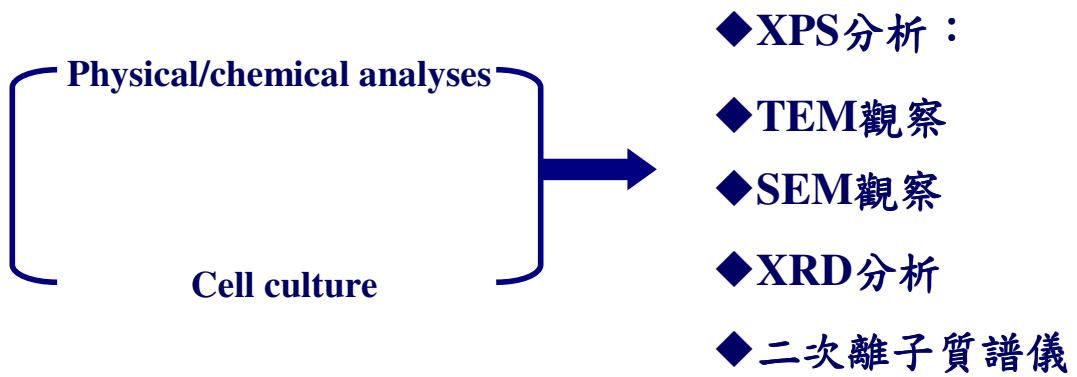
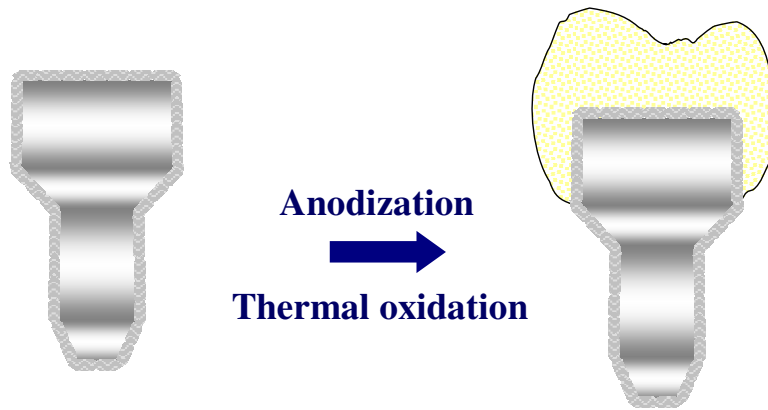
披覆陶瓷粉末



陶瓷燒附



烤瓷成型



第四章 結果與討論

A. 鎳基金屬經陽極處理後特性分析

圖一為鎳基金屬與鎳金屬經過陽極處理經由薄膜式 X 光繞射分析(TF-XRD)利用繞射波峰之半高寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM)判別其晶粒大小，利用 Scherrer 方程式計算晶格大小 D 值。

Scherrer 方程式如下：

$$D = \frac{0.94\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$

是 X 光的波長， θ 是繞射角

鎳金屬之晶格大小比經過 0.1 ASD 電流密度的陽極處理之鎳金屬晶格較小，鎳金屬之晶粒大小約 54 μm 。經過 1 ASD 電流密度陰極處理之鎳金屬其晶格繞射圖呈現環狀散佈，因此可以得知其形成的氧化物的薄膜為多晶結構。此外，經 5 ASD 電流密度陽極處理的鎳金屬表層氧化膜其晶粒大小約 41 μm ，而經 10 ASD 及 20 ASD 陽極處理後晶粒大小分別約為 32.5 μm 及 28.7 μm ，此結果顯示鎳金屬於陽極處理時有產生奈米相或結構，並且表面有融出反應使得寄生氧化層會被移除，進而達表面拋光的功能。由薄膜式 X 光繞射分析得知經陽極處理氧化後的表面有氧化鉻及氧化鎳繞射峰存在，此顯示經陽極處理後的鎳基金屬是存在有氧化現象。綜合以上所述，陽極處理氧化後的鎳基金屬表層氧化膜其晶粒大小與陽

極處理時電流密度有正相關性。

圖二顯示X光光電子能譜儀檢測不同電流密度之陽極處理鎳基金屬O 1s光電子能譜圖。經XPS分析顯示，氧化層內測出主要成分為Ni, O, Cr, Mo元素存在，經不同電流密度之陽極處理後的試片表面於O 1s的束縛能有明顯的偏移，當陽極處理電流密度提昇時波峰逐漸趨近於O 1s 531電子伏特，而此波峰位於531電子伏特歸咎於氧原子或分子的出現，這類似鎳金屬表層經過丙烯胺電漿處理後表層的氮¹⁰。當電流密度提昇至5 ASD 時，O 1s的波峰則遷移至530電子伏特，此結果顯示在鎳金屬氧化過程中，部分氧原子並非形成較強的共價鍵與離子鍵，因為部分的氧被插入晶粒邊界的空隙。經不同電流密度的陽極處理可以增加鎳與氧的鍵結，顯示出鎳金屬表層呈現出氧化鎳。相同的結果亦呈現於Huang的研究當中，四價與三價的鎳於鎳金屬的表層，因此聯想到置於表層下方氧的空腔存在¹¹。相對的，晶粒的變小與氧化鎳的形成，是因為先前的電化學處理所造成的，並且確定奈米多孔與奈米結構的氧化層由此處理所形成的。相較於鎳基金屬經陽極處理後的結果，是具相似的結果。而SIMS分析中結果顯示，在一定作用時間內電流密度-氧化膜厚度之關係成一線性正相關。此外，亦以SIMS分析測經以5 ASD、10ASD、15ASD、20ASD電流密度陽極處理的鎳基金屬所造成之氧化膜厚度

分別呈遞升的趨勢。

在不同厚度氧化膜層的電子顯微鏡觀察下，由外觀上顯示，鎳基金屬陽極氧化表面處理後，會隨氧化膜厚度不同而在表面並不會呈現明亮的紫灰色或金黃色，此表示鎳基金屬陽極氧化表面處理後並不會因不同氧化層而呈現不同的光線繞射。切割後鎳基金屬表面顯示有寬度約 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ ，深度在 $2\ \mu\text{m}$ 以下的細溝紋，更高倍下可見細溝紋間有小凹陷出現。研磨至 $R_a = 1.24\ \mu\text{m}$ 鎳基金屬片仍可見細溝紋，寬度不變但深度較淺。相較於上述試片，陽極氧化處理過的鎳基金屬片則顯得更為平滑，細溝紋幾乎不見。

不同孔徑鎳基金屬片的觀察，在施予不同電流密度及不同時間 (time interval) 所造成之不同大小孔徑，有如下特點：

- ❶ 孔洞的大小、形狀、分布會隨著電化學條件設定、多晶型鎳基試片本身的晶粒大小 (grain size)、晶界 (grain boundary) 及加工條件而有所不同。
- ❷ 所形成孔洞大小並非均質一致，而是呈現鐘形分佈型式。
- ❸ 形成之孔洞並非正圓形狀，其長徑及寬徑非等長。
- ❹ 較大孔徑處顯示孔洞間是相互連通的，亦即形成孔中有孔洞中有洞表面。

在EDS分析中顯示，不同厚度氧化膜層的氧鎳原子組成比(O/Ni)

各不相同。電流密度較低及電流密度較高之O/Ni比(分別為23.14 wt%及48.58 wt%皆較控制組(machined surface, 9.54 wt%)為高, 而當電流密度為1 ASD時, 其O/Ni比值最低(8.46 wt%), 此結果顯示除控制組及電流密度為1 ASD時之氧化膜層 O/Ni比因標準差較大而無統計上意義, 其餘各組之間有統計上差異。顯示隨著氧化膜層厚度增加, 其結構內之各原子組成也會隨之改變。

接觸角的測試方面, 各種不同氧化膜厚度鎳基試片在清洗前後之接觸角分別是: 原切割後鎳試片接觸角為54度, 1 ASD電流密度的鎳基試片接觸角為45度, 5 ASD電流密度的鎳基試片接觸角為31度及電流密度10 ASD、15 ASD、20 ASD的鎳基試片接觸角分別為36度、18度、16度。經分析顯示, 各組不同氧化膜厚度之鎳基試片其清洗前後之接觸角並無統計上顯著差異, 而其中以電流密度20 ASD的鎳基試片的厚氧化膜之接觸角值最小, 而以原切割後之鎳試片值最大。此外, 原切割後之鎳試片粗糙度Ra為25.4 μm , 研磨後之Ra為0.48 μm , 電流密度所造成之氧化膜厚度分別呈遞升的趨勢的試片之Ra, 電流密度愈大, 粗糙度也隨之增加。圖三為利用光學顯微鏡及掃描式電子顯微鏡分析鎳金屬表面經陽極處理前後之表面形貌, 圖三(a)為鎳基金屬未經過任何處理之表層, 表面除了拋光痕跡外亦存在鑄造成形的雜質孔洞。圖三(b)為鎳基金屬經過熱氧化處理後之表面形貌, 表面

有明顯的結晶性出現，經分析得知，此表面結晶性析出物為金屬氧化物。圖三(c)為鎳基金屬經過1 ASD電流密度陽極處理後之表面形貌，圖中顯示表面結晶性析出物明顯消失且表面有線狀紋路缺陷存在，缺陷大小為2~4 μm 之紋路孔洞，圖三(d)為鎳基金屬經過5 ASD電流密度陽極處理後之表面形貌，圖中顯示表面結晶性析出物明顯仍無出現於表面，然而表面有線狀紋路缺陷明變多且缺陷深度亦變深，缺陷大小變為4~8 μm 之紋路孔洞，圖三(e)為鎳基金屬經過10 ASD電流密度陽極處理後之表面形貌，圖中顯示表面結晶性析出物明顯出現，然而表面有線狀紋路缺陷孔洞明顯消失，圖三(f)為鎳基金屬經過15 ASD電流密度陽極處理後之表面形貌，圖中顯示表面明顯有層狀出現，且表面有大量線狀紋路缺陷孔洞明顯出現，圖三(g)為鎳基金屬經過20 ASD電流密度陽極處理後之表面形貌，圖中顯示表面明顯有層狀結構更顯著，且表面具多孔性而孔洞周圍及表面具表面結晶性析出物。經以上分析結果得知，經熱氧化處理後表面因氧的擴散致使金屬氧化物的生成，而因高溫熱氧化使得表面具結晶性析出物。相較經陽極處理的表面分析結果顯示，隨陽極處理的電流密度增加，表面溶出致使表面寄生氧化層移除，隨陽極處理的電流密度再增加，陽極處理氧化反應生成，使得表面具結晶性析出物再次生成且有多孔性生成。鈦金屬長時間浸泡於高溫的氫氧化鈉亦可以產生此微米孔洞結構¹⁶⁻¹⁸。圖三

顯示鎳基金屬經過電流密度改變之陽極處理後之表面形貌，顯示類似多層狀之微結構，並有較厚之氧化層，植體擁有較厚且多孔的氧化層促使真骨於植體上的附著能力已經被廣泛的認同，因此鎳基金屬經過此製程可以得到較佳的骨接觸度。

B. 生物相容性分析

圖四分別以SEM觀察NIH3T3類骨母細胞培養於(a)未處理之鎳基金屬、(b)經過熱氧化後之鎳基金屬、(c)經過陽極處理之鎳基金屬，以及(d)經過陽極處理及熱氧化之鎳基金屬後其細胞生長之情形，觀察後發現不論經過表面處理與否，細胞皆能有攀附於鎳基金屬表面之能力。細胞批覆鎳金屬表面情形於培養1小時後已開始附著於鎳金屬片上，並且細胞觸角已開始向外伸長，8小時後附著情形更為良好並且已有細胞重疊交錯於鎳金屬片上，而到了24小時後所附著的細胞數量更是明顯增多，且細胞重疊交錯情形更為明顯。NIH3T3類骨母細胞活性測試結果，顯示鎳金屬片經陽極處理後披覆上一層氧化層，亦即具備良好的生物相容性。而未經陽極處理之鎳金屬，細胞活性較低，為進一步證實陽極處理後鎳金屬片上細胞的披覆數量，利用細胞計數器(Cell counting chamber)置於光學顯微鏡下計數細胞數量，得知經陽極處理之鎳金屬片較未處理的純鎳金屬之披覆數量較多，顯示經

陽極處理披覆之氧化膜確實有助於細胞的附著。

不同氧化膜厚度

在不同氧化膜厚度4小時的觀察中，切割後鎳試片由於有較明顯的細溝紋(寬度小於3 μm)，可見拉長的細胞形態，且有沿著細溝紋方向排列之傾向。而陽極氧化所造成不同氧化膜厚度的試片上，雖然細溝紋深度較淺，仍可見細胞沿著此痕跡排列之傾向。

兩天的細胞觀察數目則顯示增加。切割後鎳試片表面上，細胞仍維持拉長形態，而研磨鎳試片及三種不同氧化層增厚試片的細胞形態則呈現較不規則或多角形。八天的細胞觀察中，原切割後試片組、研磨組及三種不同厚度試片都呈現覆蓋滿細胞，且是被連續細胞層所覆蓋。



不同孔徑細胞形態的觀察，4小時的觀察，可見附著到具孔性 (porous) 表面之細胞形態迥然不同於切割後試片組、研磨組及氧化層增厚組。孔性表面上的細胞數目可能由於本身地形的影響或由於細胞隱匿於孔洞之中，使得細胞在SEM下並非十分明顯。不同孔徑中，以小孔洞的細胞數顯得最為稀少。兩天的觀察，孔性表面上的細胞均呈現三度立體形態。小孔洞孔徑表面清楚地呈現長條形，且可橫跨孔徑大小。大孔徑(μm)上的細胞形態則顯得細長且成多角形，可見攀附或陷入整個孔洞內，最顯著的特徵是：可見有延伸程度最長的偽足

(filopodia)。大孔洞的孔徑，則顯示細胞無法完全貼附在整個孔洞中，且所延展的偽足也不如中孔洞中明顯。第八天的細胞形態基本上和第二天的形態相去不遠，只是細胞數目增加許多，尤其是小孔徑組甚至表面的小裂隙也被細胞或其分泌的基質所覆蓋。

細胞附著及增殖測試，實驗中以24格細胞培養盤(polystyrene)細胞培養作為鎳試片實驗組之對照，結果顯示細胞在24格細胞培養盤呈現正常的生長型態，並以此比較各鎳基試片實驗組間細胞生長的情形。

文獻上指出，在粗糙的鎳金屬表面 MG-63細胞形態呈現近立方形，並有像樹枝狀的延伸，此一形態被認為是形成一更分化的骨母細胞^{37,38}，而在平滑的鎳金屬表面，MG-63細胞則顯得更為扁平，且更像纖維母細胞的形態，此結果與本實驗中所觀察到的情況類似。然而孔性表面上的細胞則呈現三度多角形的立體形態，且攀附於孔洞壁上，伸出許多細長的偽足，尤其在50 μm 孔徑最明顯，可見得材料表面構造地形的變異對細胞形態及行為有相當大影響。

實驗結果亦顯示，接觸角最大的是表面不處理的粗糙面及120 nm厚度的鎳試片，最小的則是40 nm厚度試片。相較於最初4小時細胞濃度的吸光值，以原切割試片組、研磨組及40 nm厚度的吸光值最高，其次為80 nm厚度，最低為120 nm厚試片，顯示接觸角對於本實驗細

胞之初步附連並無太大關連。然而若將表面結構較為不相似的原切割試片和研磨試片兩控制組排除，只比較經陽極氧化處理的三種膜厚度之實驗組，則顯示隨著接觸角度的減少，細胞濃度吸附值也隨之增加，顯然細胞的附連和氧化膜之表面接觸角有相當程度關連。

針對此一現象，Walivaara在其研究中指出，欲探討材料表面的接觸角或表面親潤性(surface wettability)對蛋白質及細胞吸附行為的影響，必須同時考慮兩種因素：粗糙度及擴大的表面積(enlargement surface area)³⁹。當表面積增加時，表面親潤性及蛋白質吸附之關係並不顯著。對照本實驗，原切割組、研磨組及陽極氧化試片之表面結構有差異，且表面不處理試片 R_a 值為 $1.9\ \mu\text{m}$ ，而三種不同膜厚度試片之 R_a 為 $0.26\ \mu\text{m}$ 左右，其表面積因素即可造成重大差異。當只比較三種不同膜厚度試片時，由於三者粗糙度值相近($< 0.02\ \mu\text{m}$)，可標準化或校正表面積增加此一因素，使得表面的接觸角/氧化膜厚度和細胞的初步附連存在著關連性。

不少研究指出，一旦鎳金屬表面氧化層有所改變會牽動表面許多因子的改變⁴⁰⁻⁴³，如氧化膜的組成、固定的原子組成比(stoichiometry)、結晶構造、表面地形及氧化膜厚度的改變，因此在探討氧化膜厚度對細胞行為影響時並無法明確指出是單純由氧化膜層厚度所造成或是由其所牽動的其他因子所致。而過去學者亦對不同

氧化膜厚度的鈦金屬作檢測顯示，一旦氧化膜厚度增加，其O/Ti比值也隨之改變，顯示在一定厚度範圍內，其O/Ti比值會隨著厚度的增加而增加，然而超過一定厚度（如本實驗之120 nm）後，O/ Ti比值反而減小。顯然鎳氧化膜厚度在超過一定範圍後，其TiO₂結構可能變得比較鬆散甚至被破壞。另外由X-ray繞射也得知，隨著氧化膜厚度的增加，其結晶結構也有所差異，尤其是較厚(120 nm)的氧化膜，其結構差異性更大。

關於細胞增殖的影響，Martin¹²及Boyan³⁷的研究都顯示，增加表面孔徑/粗糙度，類骨母細胞越會表現出分化的形態，這些行為表現包括：減少細胞的增生數目。Boyan指出，相較於細胞在培養盤中，粗糙鎳金屬表面的MG-63細胞減少36%，而平滑的鎳表面細胞數目則僅減少20%³⁷。本實驗中，在細胞增殖的後期（8，12天），則顯示原切割組、研磨組及10 μm孔徑（R_a= 2.5 μm）表現較50（R_a= 4.8 μm）及100 μm孔徑（R_a= 8.3 μm）更佳，雖然第8及12天細胞濃度吸光值無統計上差異。這樣的結果似乎符合粗糙度增加，細胞增殖或細胞數目反而減少的相同結果^{12,37}。另一方面，不同孔徑/粗糙度對細胞初步附連的實驗，4小時時以100 μm孔徑（R_a=8.3 μm）之細胞濃度吸光值最高，並和細胞濃度最低的10 μm孔徑（R_a= 2.5 μm）有統計上差異。因此細胞初步附連似乎和細胞增殖對孔徑/粗糙度的反應不同，此顯示在細胞

初步附連階段，表面積增加的因素可能扮演相當重要的角色。進一步分析顯示，雖然細胞初步附連之濃度吸光值以100 μm 孔徑($R_a= 8.3 \mu\text{m}$)最高，並和最低的10 μm 孔徑($R_a= 2.5 \mu\text{m}$)有統計上差異，然而在增殖後期已無差異。此現象另一層意義顯示，孔徑較小/較平滑之表面其細胞增殖速率較大孔徑 /粗糙表面更加快速。以鎳基與鎳基比較得知，顯示二者具相關性。

C. 界面分析

圖五以SEM觀察陶瓷燒附後貼附於陽極氧化處理後的氧化膜上的情形，並以維氏硬度分析表面及界面硬度。分析結果顯示，經陽極處理後的表面與陶瓷存在反應層，此反應層厚度為1 μm 。此反應層扮演著黏附陶瓷及鎳金屬間的重要因素。經在EDS分析中顯示，該反應層為陶瓷鋁元素擴散與鎳金屬形成的附合成，此層具較高的硬度值，故經陽極處理之鎳金屬較未處理的純鎳金屬因具表面多孔性及氧化膜厚度，顯示經陽極處理披覆之確實有助於陶瓷的附著。

第五章 結論

本研究結果如下:

- ①陽極氧化所造成之氧化膜厚度增加，氧化膜結晶結構、氧鎳原子組成比及表面特性亦隨之改變。
- ②於比較細胞初步連附對於鎳金屬表面接觸角之影響時，表面積及粗糙度之因素是必須同時加以考慮的。
- ③鎳基金屬表面之氧化膜層在一定厚度的範圍內對細胞的附連及增殖是有利的，太厚的氧化膜層在本實驗中並不有利於細胞的附連及增殖行為。
- ④細胞增殖後期，在控制組及不同孔徑組別間的細胞濃度吸光值無統計上差異。但相較於較粗糙/孔徑較大之表面，較平滑/孔徑較小的鎳金屬表面之細胞濃度吸光值之增殖速率較快。
- ⑤經陽極氧化處理及熱氧化後會改變鎳基金屬表面的表面能。

參考文獻

1. G. R. Baran, "The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics", *Journal of Prosthetic Dentistry*, 50, 5, 369 (1983).
2. Ferguson A. B., Laing M. B., and Hodge E. F., *Journal of Bone Joint Surgery*, 42, 77 (1960).
3. Pugh J., Jaffe W. L., and Jaffe F., *Surg. Gynecol. Obstet*, 141, 199 (1975).
4. Coben J. and Hammond G. *Journal of Bone Jt. Surg.*, 41, 524 (1959).
5. Ferguson A. B., Laing M. B., and Hodge E. F., *Journal of Bone Joint Surgery*, 42A, 77 (1960).
6. Dube V. E. and Fisher D. E., *Cancer* 30, 1260, (1972).
7. Dennis C. Smith, David F. Williams, *Biocompatibility of Dental Material*, 4, 38 (1982).
8. ASM Handbook committee, "Metallography Structure and Phase Diagrams", *Metals Handbook*, 8, (1976).
9. Civjan S., Huget E. F., Reinkei P. E., and Pierce S. W., *I. A. D. R. Program and Abstracts*, Int. Assoc. Dent. Res. Chicgao (1971).
10. Civjan S., Huget E. F., Lichtenberger H., *I. A. D. R. Program and*

- Abstracts, Paper No.540, Int. Assoc. Dent. Res. Chicgao (1970).
11. Civjan S., Huget E. F., Diveidi N. N., I. A. D. R. Program and Abstracts, Paper No.733, Int. Assoc. Dent. Res. Chicgao (1974).
 12. E. A. Gulbransen and S. A. Jansson, Oxidation of Metals and Alloys, p.76, American Association of Metals, Metal park, Ohio (1971).
 13. 日本熱處理技術協會, “高Ni-高Cr系耐熱鋼及超高合金鋼,” 特殊鋼之熱處理, p.275, 昭和45年.
 14. G. C. Wood, Oxidation of Metals and Alloys, p.228, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio (1971).
 15. R. G. Graig and F. A. Peyton, Restorative Dental Material(5th edn.), p.363. Mosby, St. Louis (1975).
 16. R. P. Whhitlock, R. W. Hinman, G. T. Eden, J. A. Tesk, G. Dickson and E. E. Parry, Journal of Dental Research, 60, 404 (1981).
 17. K. J. Anusavice(ed), “Report on base metal alloys for crown and bridge applications: benefits and risks”, J. American Dental Association, 11, 479 (1985).
 18. C. S. Barret and T. B. Massalski, “structure of Metals” (Plenum Press), New York, p.628 (1970).
 19. J. P. Moffa, W. A. Jenkins, J. A. Ellison and J. C. Hamilton, J.

Prosthet Dent, 52, 491 (1984).

20. Tuccillo J. J., Cascone P. J., : The evolution of Porcelain-fuse-to-metal (PFM) alloy systems. In : Dental Ceramics-Proceedings of the first international symposium on ceramics. (Mclean J. W. eds.), Quintessence Publishing Co., Inc., Chicago, 366 (1983).
21. Dudek R. P. : Nonprecious alloys : An update : Perspectives in dental ceramics-Proceedings of the fourth international symposium on ceramics. (preston J. D. eds.), Quintessence Publishing Co., Inc., Chicago, :85 (1988).
22. Mclean JW: Ceramics in clinical dentistry. Br dent J 164, 187 (1988).
23. Hammad IA, Goodkind RJ, Gerberich WW, “A shear test for the bond strength of ceramometals.” J prcsthet Dent 58, 4, 431 (1987).
24. Pask J. A., Fulrath R. M. “Fundamentals of glass-to-metal bonding” VIII nature of wetting and adherence. J Am Ceram Soc. 45, 592 (1962).
25. Carpenter MA, Goodkind RJ, “Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious

creamo-alloy. J Prosthet Dent 42, 86 (1979).

26. Cater JM, Al-Mudafar J, Sorensen SE, "Adherence of a nickel-chromium alloy and porcelain.", J Prosthet Dent 41, 2, 167 (1979).

27. McLean JN, Sced IR "Bonding of dental porcelain to metal I the gold alloy-porcelain bond.", Trans Br Cream Soc 5, 229 (1973).

28. McLean JW, Secd IR "Bonding dental porcelain to metal II the base-metal alloy/porcelain bond.", Trans and J Brit Cer Soc 72, 235 (1973).

29. Lubovich RP, Goodkind RJ, "Bond strenght studies of precious, semiprecious and nonpresious ceramic-metal alloys with two porcelain.", J Prosthet Dent 37 288 (1977).



30. Gavelis JR, Lim SB, Guckes AD, MOrency JD, Sozio RB, "A Comparson of the strenghtof two ceramometal systems.", J Prosthet Dent 46, 424 (1982).

31. Vickery RC, Bandinelli LA "Nature of attachment forces in porcelain gold system." J Dent Res 47, 683 (1968).

32. O'Brien WJ, Ryge G, "Relation between molecular force calculations and observed strength of enamel interfaces.", J Am

ceram Soc 47, 5 (1964).

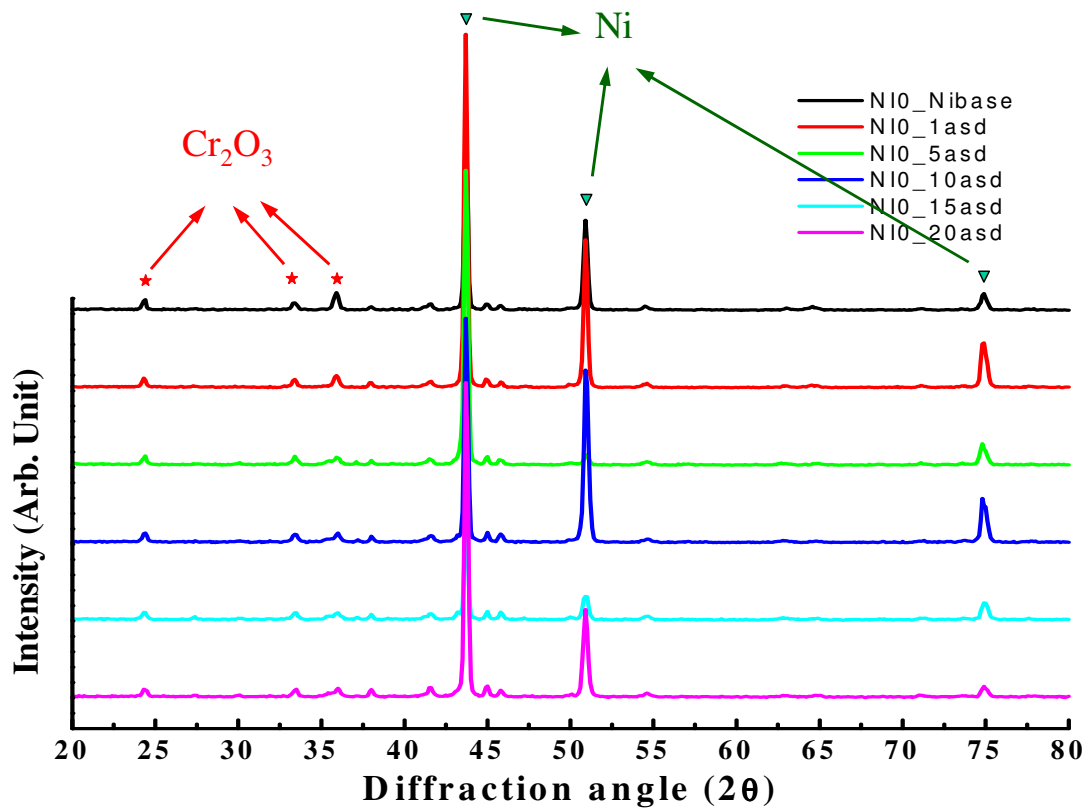
33. Borom MP, Pask JA, "Role of Adherence oxide in the development chemical bonding at glass-metal interfaces.", J Am Ceram Soc 49, 1 (1966).

34. Anusavice KJ, Horner JA and Fairhurst CW, "Adherence of a nickel-chromium alloy and porcelain. Part I precious alloys.", J Dent Res 56, 1045 (1977).

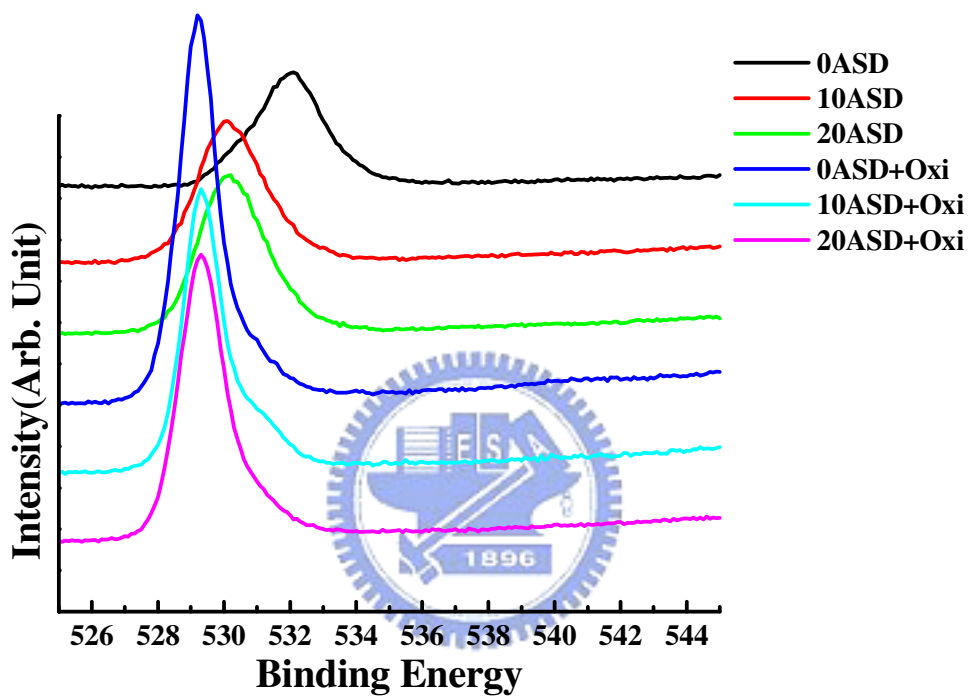
35. Kautz K, "further data on enamel adherence." J Am ceram Soc 19, 93 (1936).



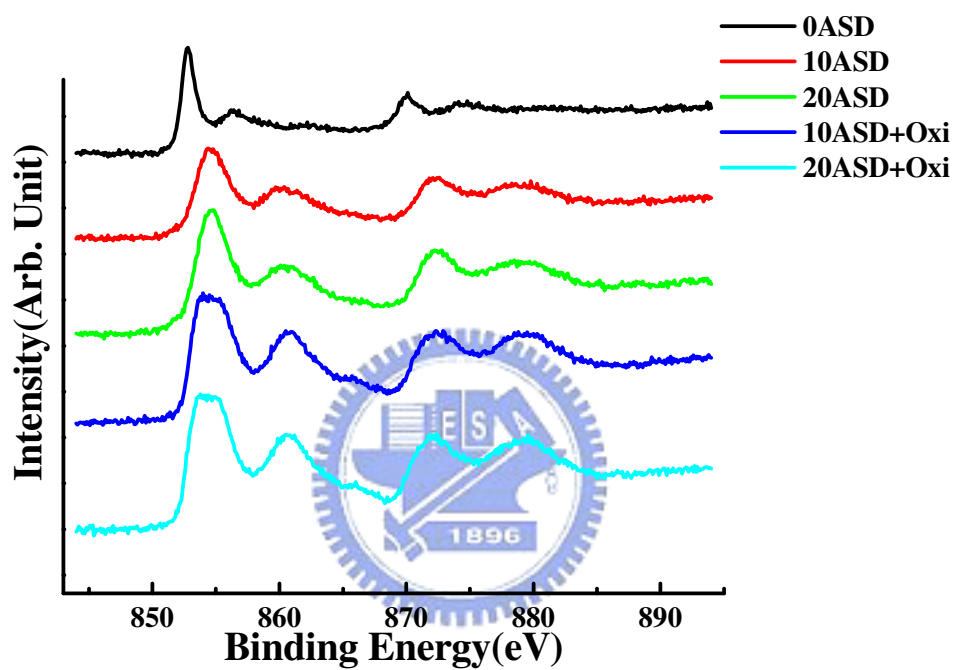
圖表目次



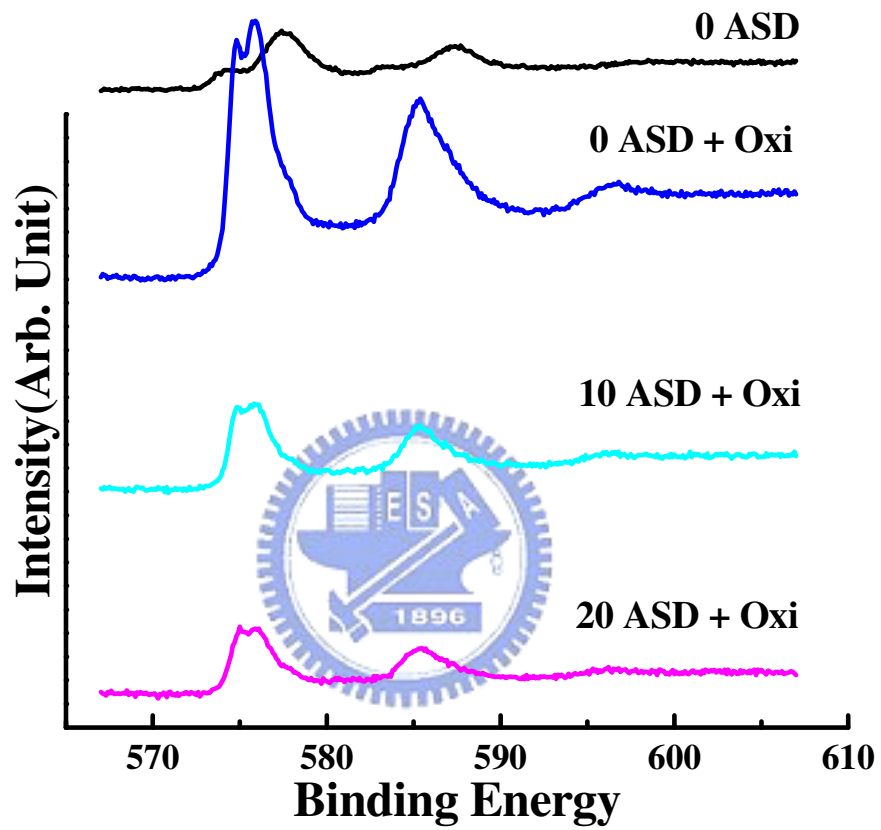
圖一、鎳基金屬經過陽極處理經由薄膜式 X 光繞射分析



圖二(a)、不同電流密度之陽極處理鎳基金屬 O 1s 光電子能譜圖

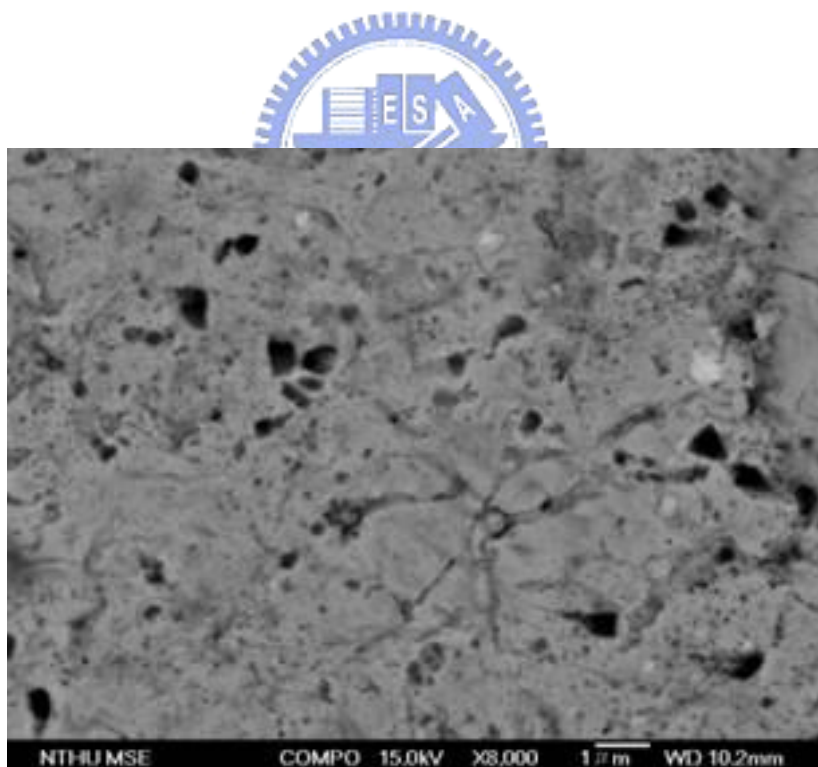
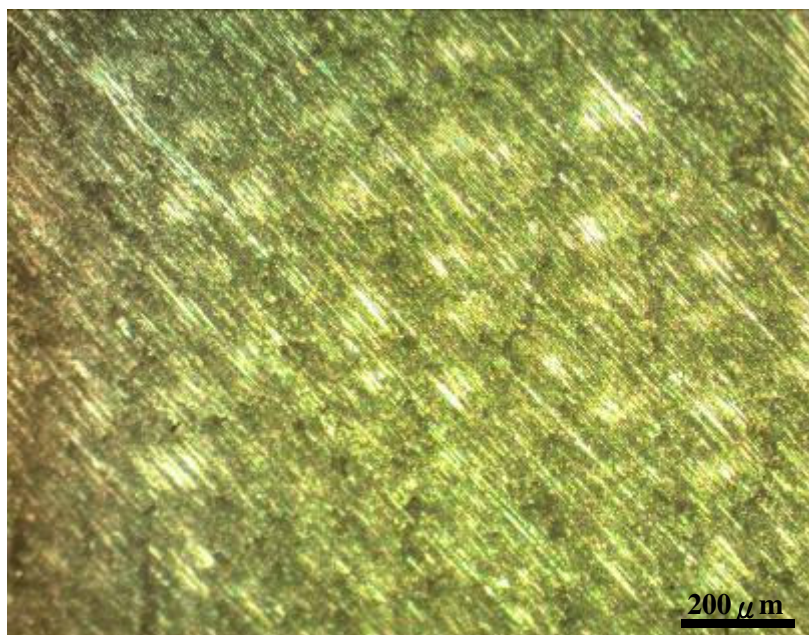


圖二(b)、不同電流密度之陽極處理鎳基金屬 Ni 1s 光電子能譜圖

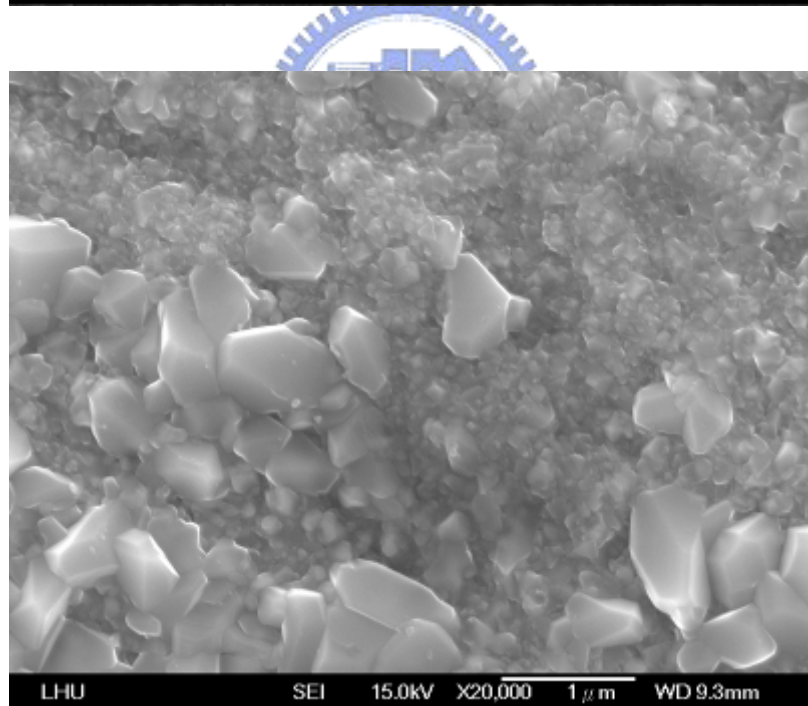
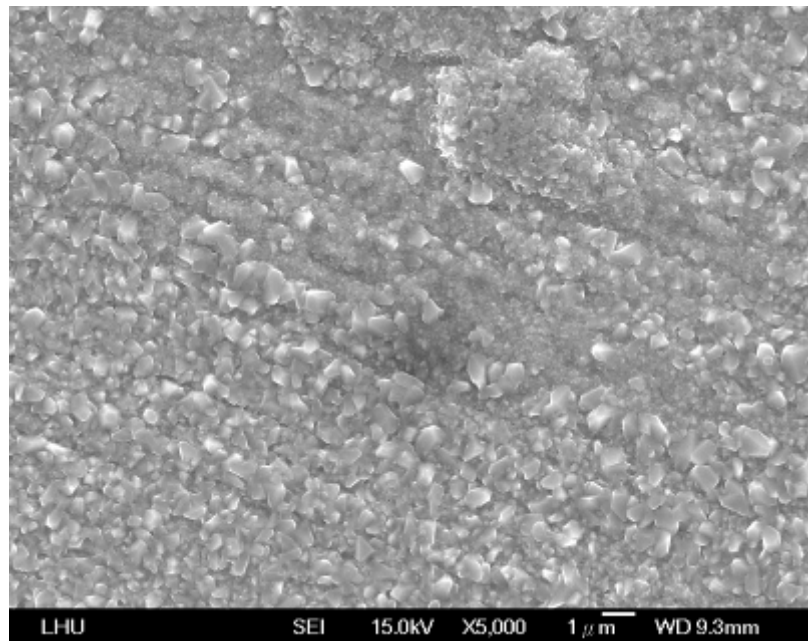


圖二(c)、不同電流密度之陽極處理鎳基金屬 Cr 1s 光電子能譜圖

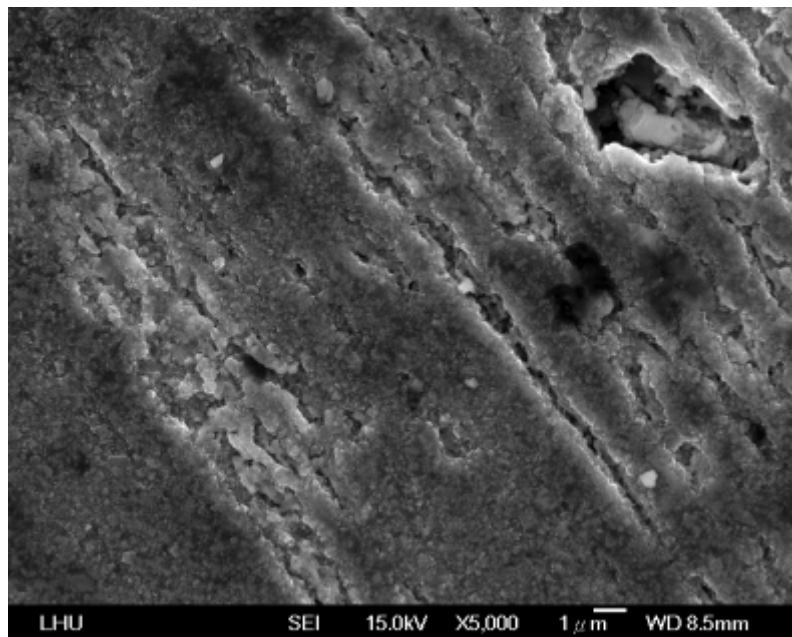
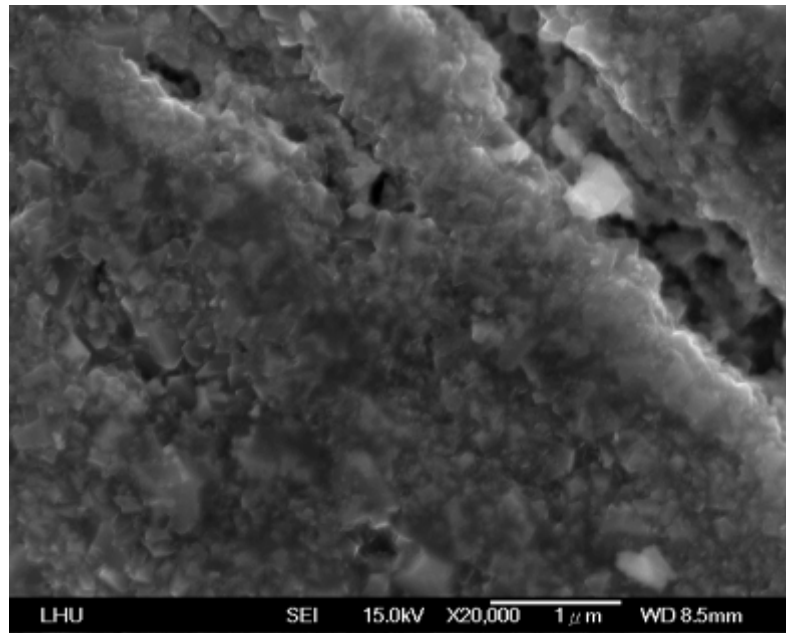
5M-NaOH 1ASD 10MINS



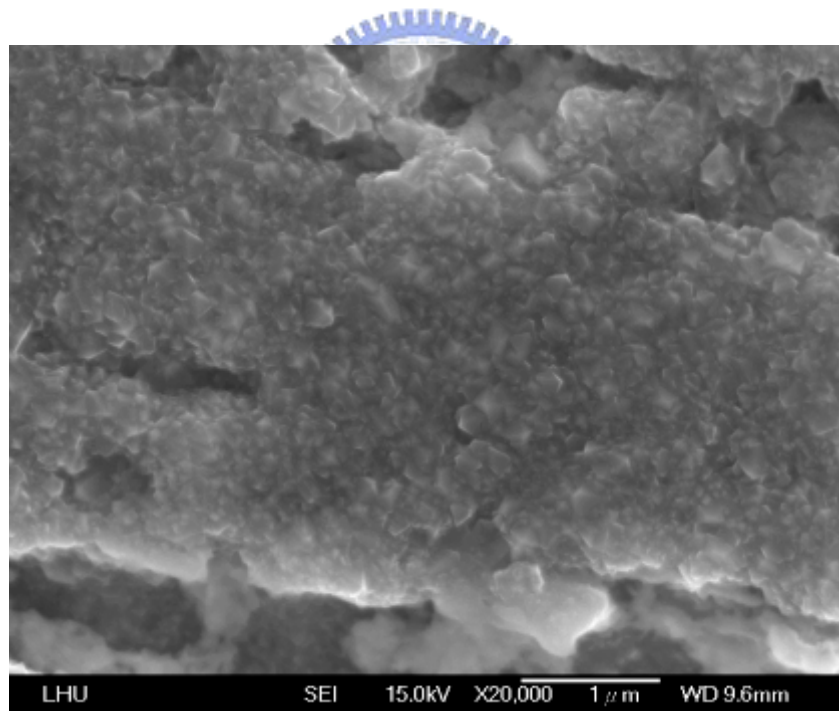
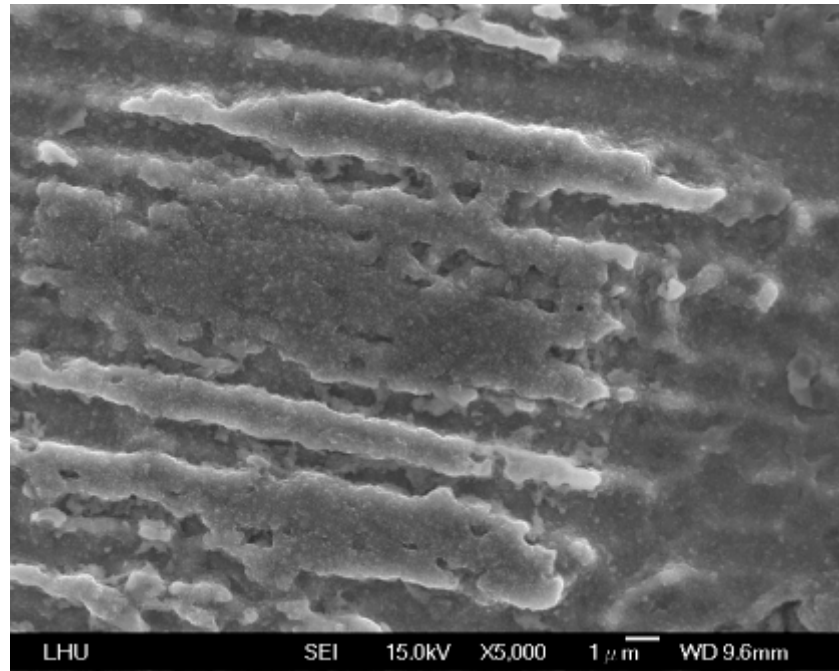
圖三(a)、鎳基金屬未經過任何處理之表層



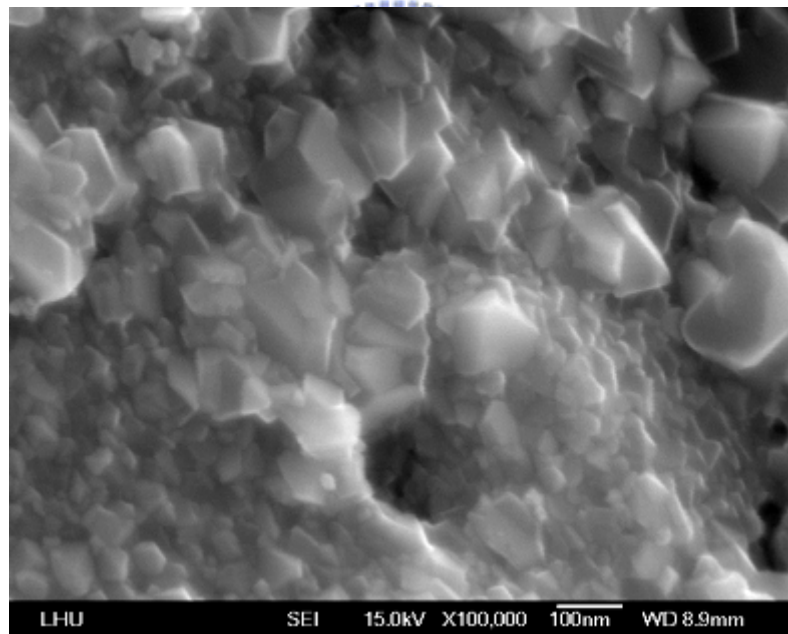
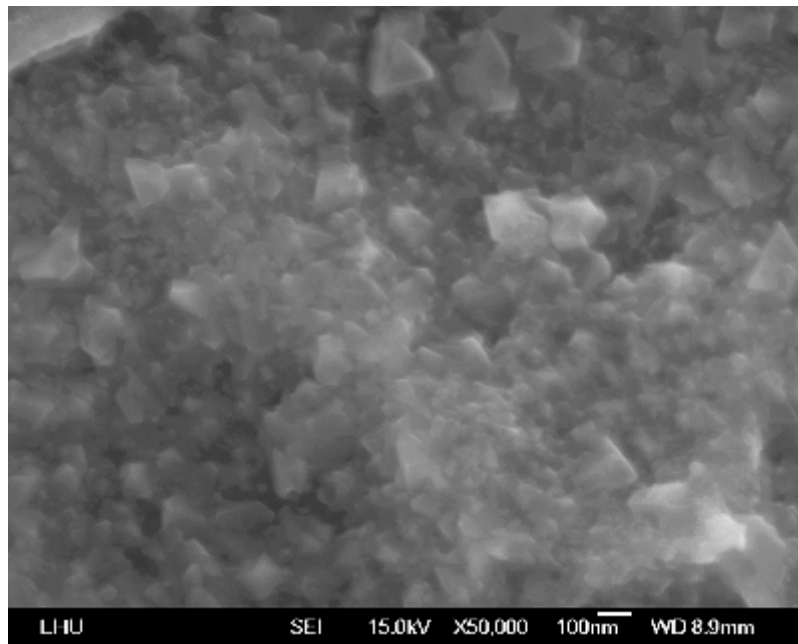
圖三(b)、鎳基金屬經過熱氧化處理後之表面形貌



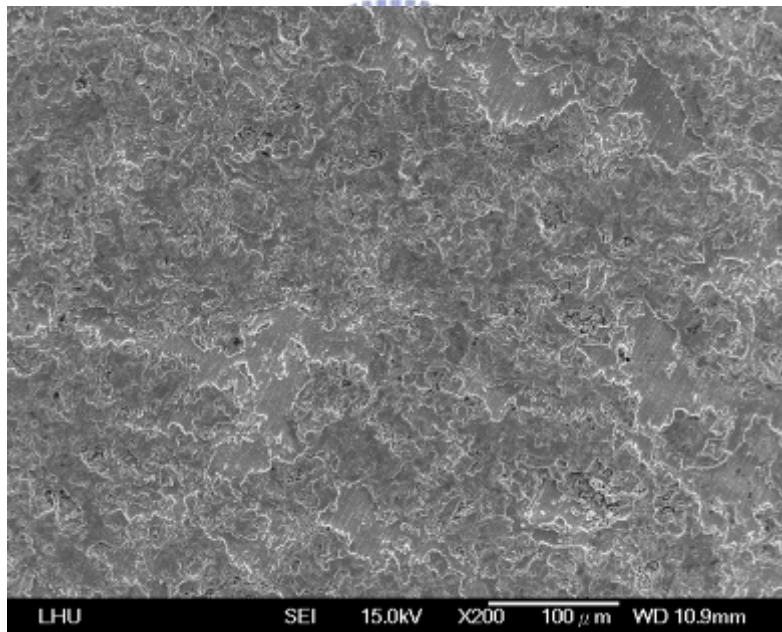
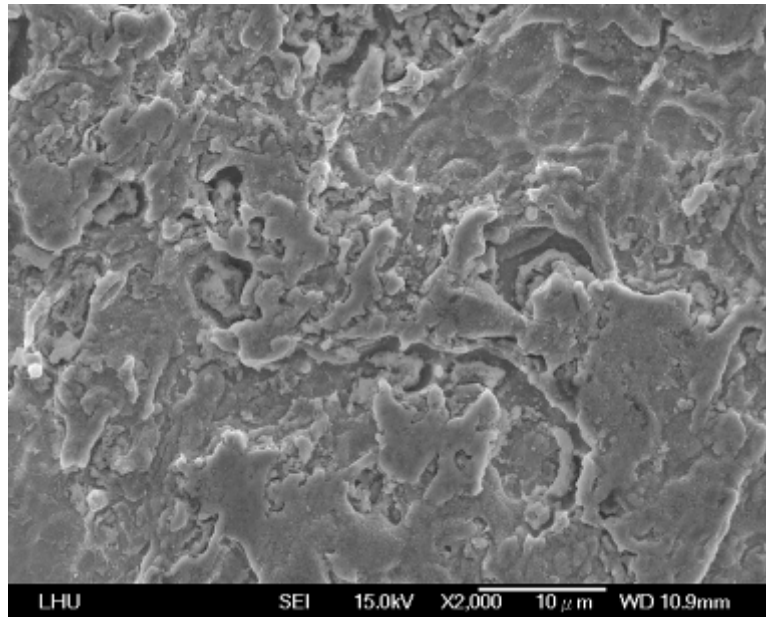
圖三(c)、鎳基金屬經過 1 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌



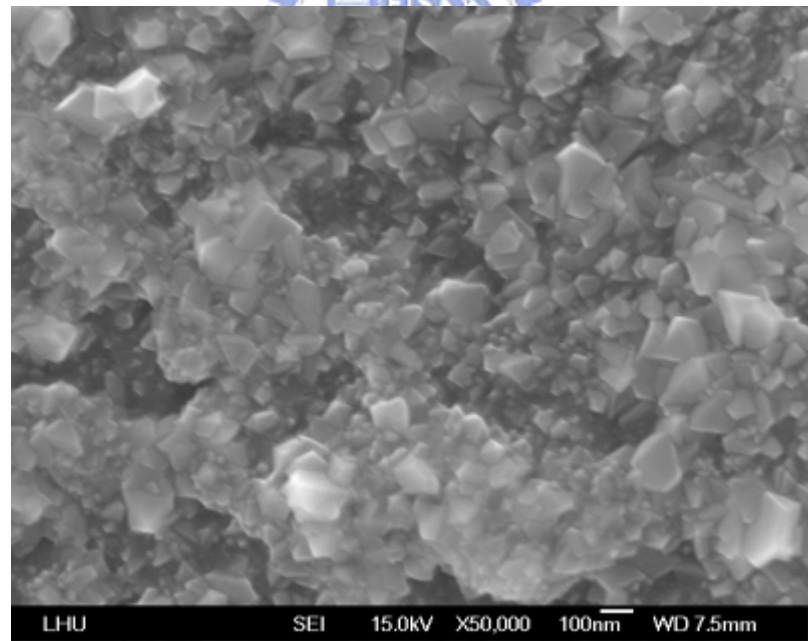
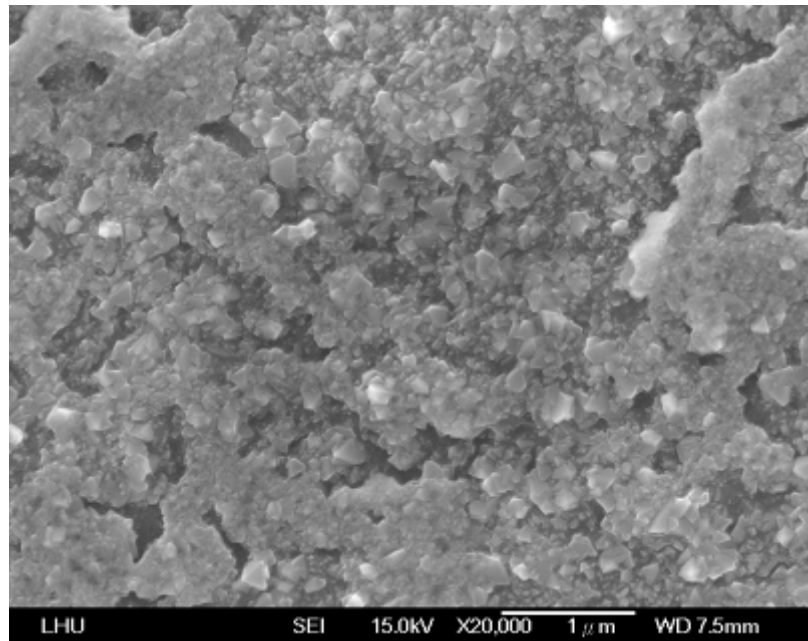
圖三(d)、鎳基金屬經過 5 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌



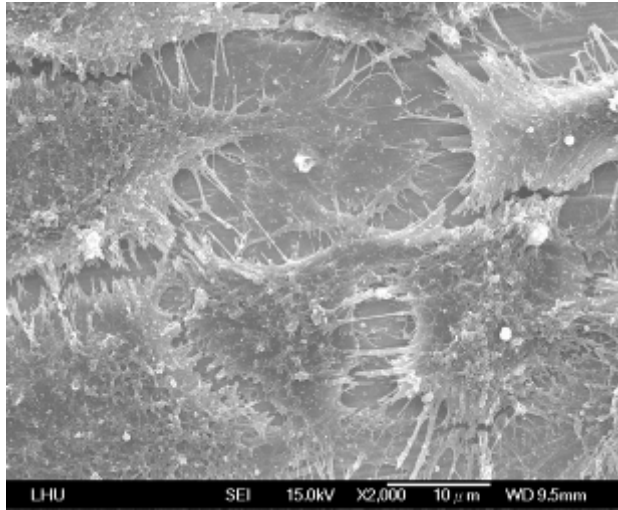
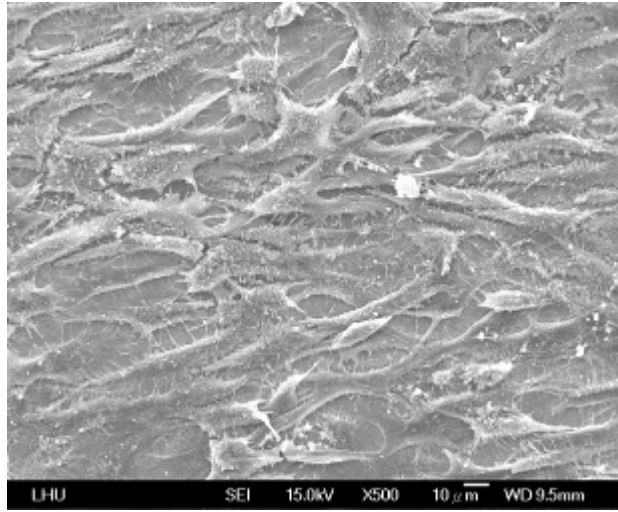
圖三(e)、鎳基金屬經過 10ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌



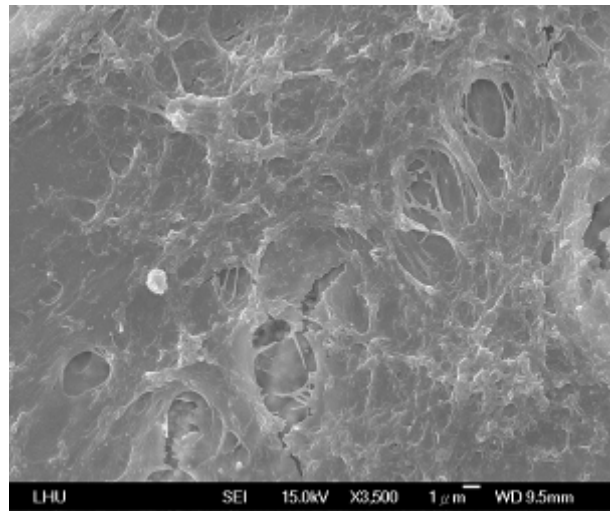
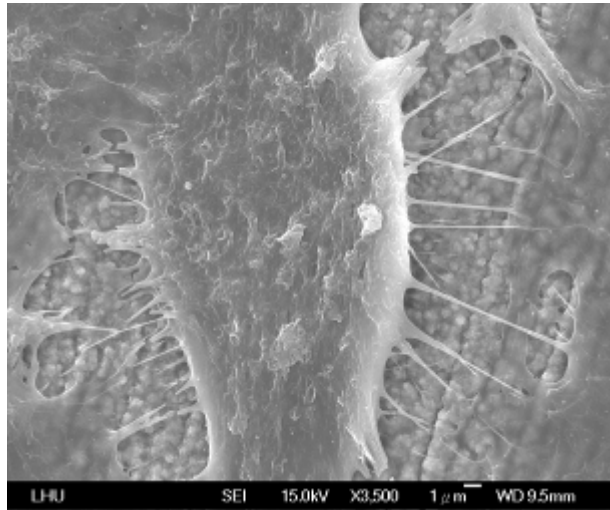
圖三(f)、鎳基金屬經過 15 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌



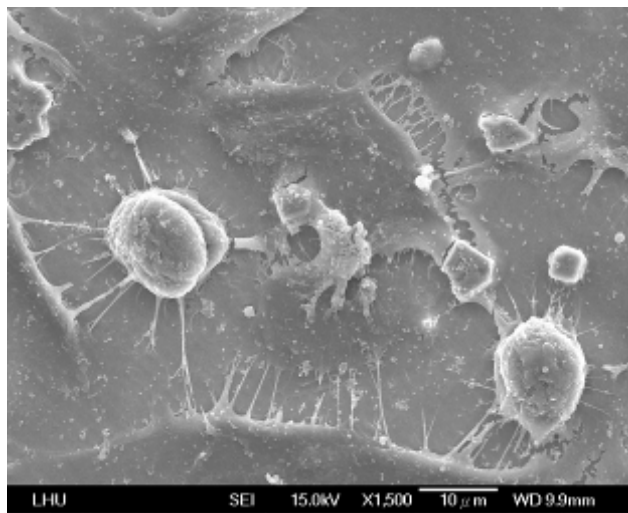
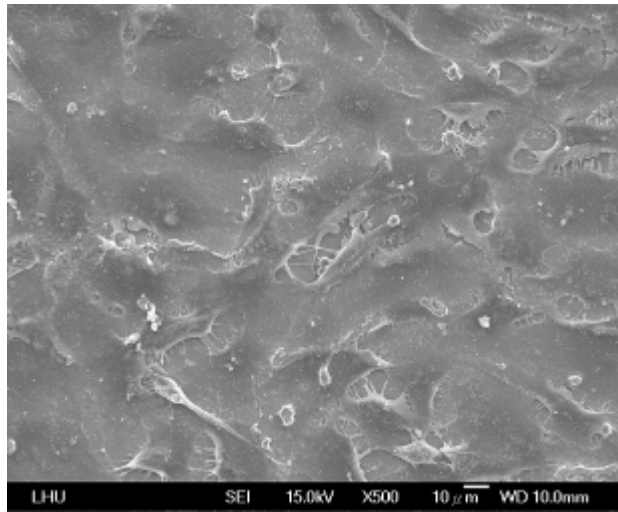
圖三(g)、鎳基金屬經過 20 ASD 電流密度陽極處理後之表面形貌



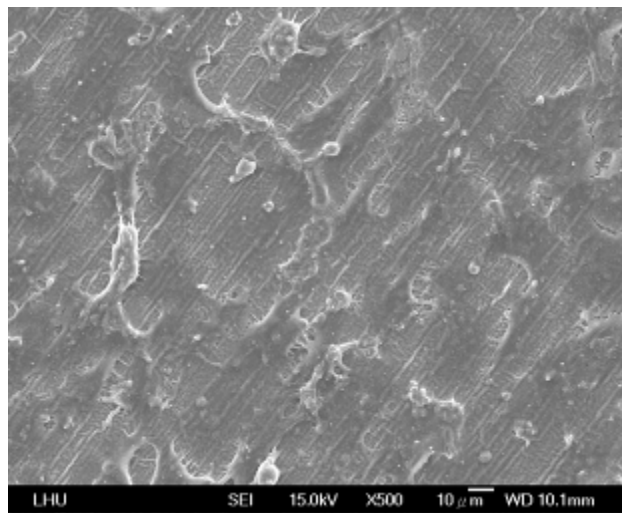
圖四(a)、SEM觀察未處理之鎳基金屬細胞培養情形



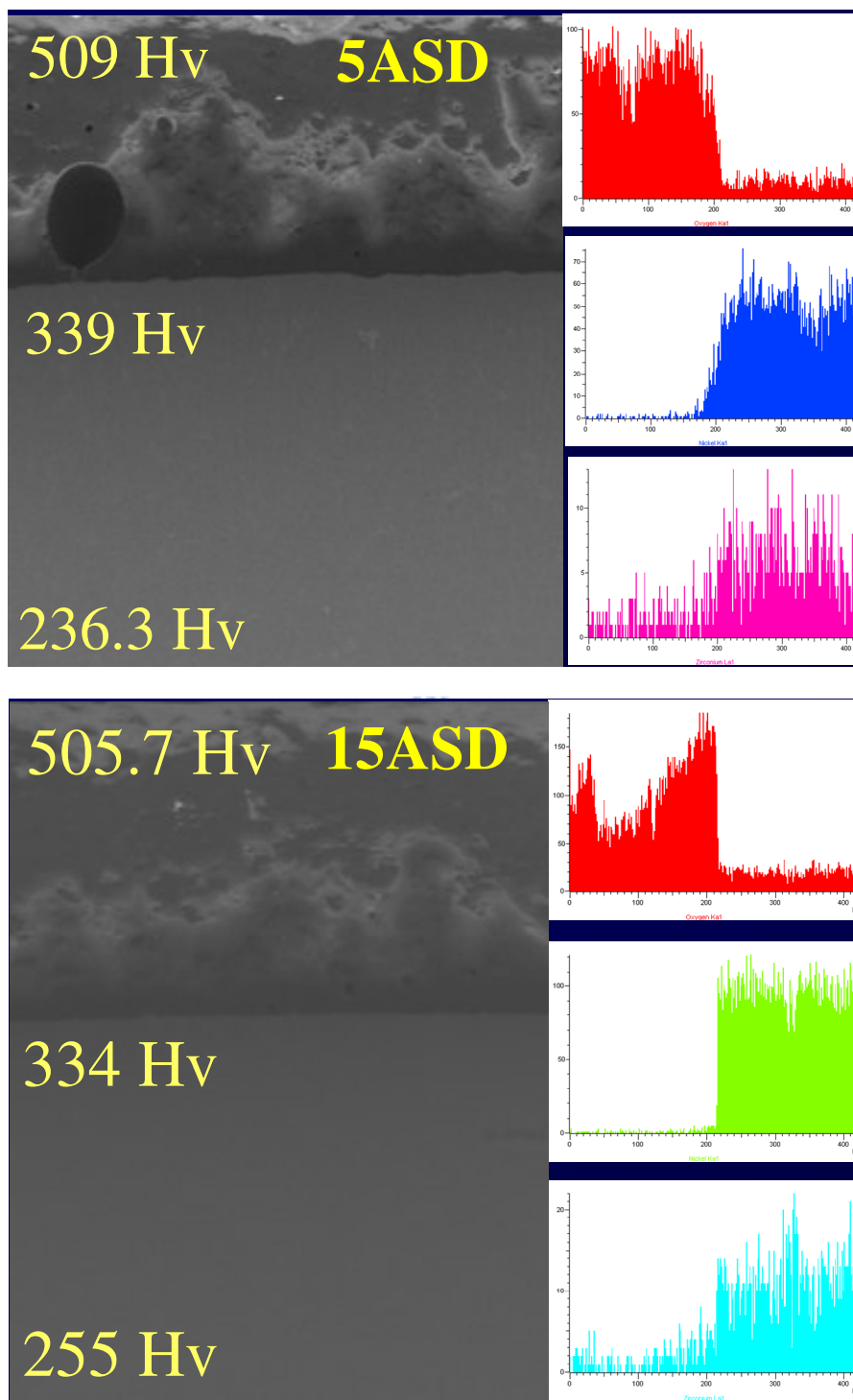
圖四(b)、SEM觀察經熱氧化處理之鎳基金屬細胞培養情形



圖四(c)、SEM觀察經陽極處理之鎳基金屬細胞培養情形



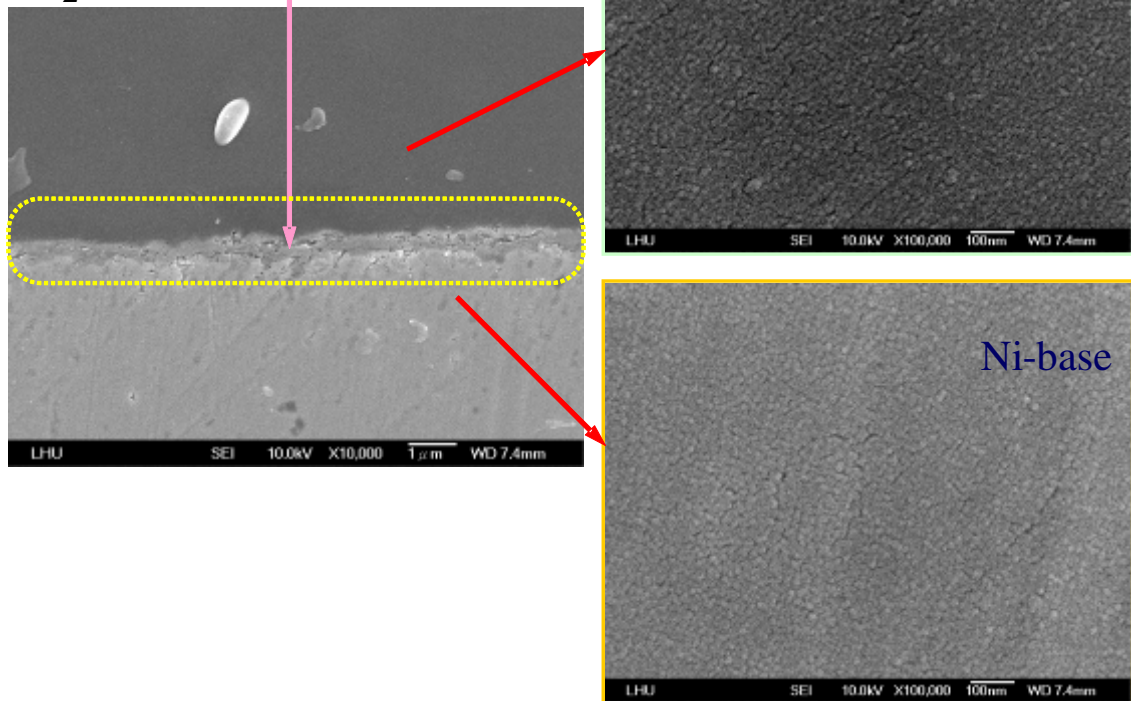
圖四(d)、SEM 觀察經陽極處理及熱氧化處理之鎳基金屬細胞培養情形



圖五(a)、EDS 及硬度觀察陶瓷燒附後貼附於 5ASD 及 15ASD 電流密度

陽極氧化處理後的氧化膜

ZrO₂/compound layer/Ni -based alloy



圖五(b)、SEM 觀察陶瓷燒附後貼附於陽極氧化處理後的氧化膜