

**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**

**指導教授：徐啟智博士**

**Advisor: Chii-Chih Hsu, DDS, and DSc**

**機械疲勞效應對純鈦金屬在不同  
氬氣供應條件下燒瓷之影響**

**Effects of Different Ceramic Firing Cycles on cp  
Titanium-ceramic Under Cyclic Fatigue Loading**

**研究生：李彛邦 撰**

**Name : Yi-Pang Lee**

**中華民國九十年七月**

**July 2001**

# 目錄

目錄	1
表目錄	3
圖目錄	4
照片目錄	5
中文摘要	7
Abstract	9
第一章 緒論	10
前言	10
研究動機與目的	13
第二章 文獻回顧	14
純鈦金屬	13
牙科用瓷	21
瓷 - 鈦金屬系組	24
週期性疲勞應力	30
第三章 材料與方法	34
實驗流程示意圖	34
純鈦金屬試片製備	35
燒瓷	37
週期性疲勞應力試驗	38
裂縫觀察	38

三點彎曲試驗	38
破斷面分析	39
統計分析	39
第四章 結果	40
裂縫觀察	40
統計分析	41
破斷面分析	44
第五章 討論	45
第六章 結論	49
第七章 參考文獻 (54)	50
表格 (6)	55
圖片 (7)	61
照片 (14)	68
附錄	69
附錄 1 (2)	69
附錄 2 (10)	71
附錄 3 (4)	81

# 表次目錄

表 1	ASTM 一級鈦至四級鈦的組成資料和強度。	55
表 2	鈦金屬及其他牙科合金的機械和物理性質。	55
表 3	部分市售陶瓷成分表。	56
表 4	各組的燒瓷條件。	56
表 5	燒瓷完成並接受疲勞試驗後的各組試片，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值 ( fracture loads )、受試試片個數、破壞應力平均值以及標準差。	57
表 6	燒瓷完成並接受疲勞試驗後的九組試片，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值 ( fracture loads )，以二因子變異數分析 ( two-way ANOVA ) 得到的統計結果摘要。	57
表 7	九組試片針對黏結劑的使用狀況 ( factor I ) 所做的涂凱氏事後比較簡表。	58
表 8	九組試片針對氫氣的供應狀況 ( factor ) 所做的涂凱氏事後比較簡表。	58
表 9	燒瓷完成並接受疲勞試驗後的九組試片，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值 ( fracture loads )，以雙因子變異數分析後，進行涂凱氏事後分析的摘要表。	59
表 10	燒瓷完成並接受疲勞試驗後的六組試片 ( A、B、C、A、B、C )，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值 ( fracture loads )，以二因子變異數分析 ( two-way ANOVA ) 得到的統計結果摘要。	59
表 11	燒瓷完成並接受疲勞試驗後的六組試片 ( A、B、C、A、B、C )，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值 ( fracture loads )，以雙因子變異數分析後，進行涂凱氏事後分析的摘要表。	60

# 圖次目錄

圖 1	我國鈦金屬進口應用市場分佈 ( 1999 年 )	61
圖 2	瓷 - 金屬黏結失敗模式圖。	61
圖 3	軟襯墊緊貼於鑄造環內側面。	61
圖 4	脫蠟溫度控制圖，最後的模具溫度保持在 650 。	61
圖 5	鈦金屬試片( 20mm x 7mm x 0.7mm )上燒製(7mm x 7mm x 1mm ) 的瓷塊的示意圖。	61
圖 6	三點彎曲試驗的示意圖。	61
圖 7	各組試片接受疲勞試驗後，在陶瓷表面出現裂縫的百分比。	61
圖 8	不同氫氣供應條件燒瓷的試片接受疲勞試驗後，在陶瓷表面出現 裂縫的百分比。	61
圖 9	各組試片接受三點彎曲試驗後，所得到的破壞應力平均值及其標 準誤長條圖。	61
圖 10	不同黏結劑的使用狀況及不同的氫氣供應條件這兩個因子的交 互作用圖示。	61
圖 11	不同的氫氣供應條件及不同黏結劑的使用狀況這兩個因子的交 互作用圖示。	61
圖 12	不同黏結劑的使用狀況 ( 使用和不用黏結劑 ) 及不同的氫氣供應 件這兩個因子的交互作用圖示。	61
圖 13	不同的氫氣供應條件及不同黏結劑的使用狀況( 使用和不用黏結 劑 ) 這兩個因子的交互作用圖示。	61

# 照片目錄

- 照片 1 上完鑄道的蠟型，試片的材質是透明的聚碳酸脂樹脂。 61
- 照片 2 (a) 鈦金屬專用包埋材及包埋材特殊配方液體，在真空調拌機調拌一分鐘後於 (b) 震盪器上將包埋材倒入鑄造環內。 61
- 照片 3 電腦程式控制的高溫爐。 61
- 照片 4 電弧式自動鑄造機。 61
- 照片 5 鑄造完成尚未除去包埋材的成品。 61
- 照片 6 去除包埋材後的純鈦金屬鑄造物。 61
- 照片 7 X光片上出現鑄造缺陷的試片，一律捨棄。 61
- 照片 8 欲燒瓷的金屬表面以  $50\ \mu\text{m}$  氧化鋁，距離十公分，三巴 (bar) 的壓力進行噴砂處理。 61
- 照片 9 噴砂後的試片用蒸汽機以大於三巴的壓力清潔已噴砂的金屬表面。 61
- 照片 10 電腦程式控制的牙科用瓷爐。 61
- 照片 11 鈦金屬專用瓷粉及堆瓷工具。 61
- 照片 12 堆瓷過程的尺寸由特製的尺寸控制器具(分為厚度 0.3 mm及 1.0 mm兩種)來控制(右 0.3mm，左 1.0mm)。 61
- 照片 13 (a) 動態疲勞測試機 (b) 試片陶瓷面朝上置於夾具平台上，試片中心線對準並輕觸施力圓桿。 61
- 照片 14 試片以環氧樹脂包埋，以慢速切割機將試片縱切。 61
- 照片 15 萬能測試機。 61
- 照片 16 萬能測試機進行三點彎曲試驗的夾具。 61
- 照片 17 (試片切面)在不同黏結劑的使用下，陶瓷層有不同的層次。(a) 使用結合劑 (b) 不用結合劑 (c) 不透明瓷粉與黏結劑一比一混合。 61

- 照片 18 (試片縱切面觀) 不同的氫氣供應條件下燒瓷, 陶瓷層有不同的氣泡產生率。(a) 真空 (不供應氫氣)(b) 從 750 供應氫氣 (c) 全程供應氫氣。 61
- 照片 19 試片接受疲勞試驗後, 不同倍數下觀察到的典型陶瓷層裂縫發生及其延伸狀況。箭頭所指之處為陶瓷產生的裂縫。 61
- 照片 20 三點彎曲試驗後, 各組試片的破斷面 (fracture surfaces) (10x) 61
- 照片 21 典型鈦金屬破斷面(a)SEM 100x (b)EDS 分析(c)Ti mapping(d)Si mapping。 61
- 照片 22 典型陶瓷破斷面(a)SEM 100x (b)EDS 分析(c)Si mapping(d)Ti mapping。 61
- 照片 23 疲勞應力產生的裂縫通過陶瓷層中的氣孔。 61

# 中文摘要

近年來鈦金屬在牙醫界越來越受到重視。牙醫師除了將鈦金屬應用於牙科植體外，也利用鈦金屬來製作活動假牙支架、固定牙橋及牙冠。但是鈦金屬應用於牙科的過程並非全然沒有問題。本實驗的目的就是要研究陶瓷燒付鈦金屬贗復物在不同燒瓷方式下，接受週期性疲勞應力所受到的效應。燒瓷步驟依黏結劑的使用狀況分為三大組：(I) 使用黏結劑 ( ) 不用黏結劑 ( ) 黏結劑與不透明陶瓷等比例混合；每一大組又依氫氣供給的狀況分為三小組：(A) 全程真空燒瓷 (不供應氫氣) (B) 從 750 以上供應氫氣 (C) 全程供應氫氣。共計 9 小組試片，每組依不同燒瓷條件製作 12 片，總數為 108 片。將試片陶瓷面朝上，置於動態疲勞測試機，試片中心線對準並輕觸施力圓桿。接觸應力大小為 40Kgf，振幅為 5Kgf，頻率為 10Hz，應力週期次數為  $10^4$  次。週期性疲勞應力試驗後，觀察並記錄試片表面裂縫發生情形。再將各組剩餘的十片試片在萬能測試機接受三點彎曲試驗。施力圓桿背對試片的陶瓷面並對準試片的中心線，兩支點之間的距離為 18mm，施力桿壓縮速率為 0.5mm/min。施力持續至應力-應變曲線 (stress-strain curve) 驟降亦即陶瓷黏結失敗 (debond) 而發生剝離現象時，計錄下此時的荷重 (loads)。破斷面使用光學顯微鏡觀察，再利用掃描式電子顯微鏡檢測，並進行 EDS (Energy dispersive spectrometer) 定性分析。將三點彎曲試驗得到的數值利用統計軟體 (JUMP 4.0, SAS Institute, USA) 進行雙因子變異數分析 (two-way ANOVA)，及涂凱氏事後比較 (Tukey HSD comparison)。

各組試片接受疲勞試驗後，在陶瓷表面都有百分之十至百分之六十左右的裂縫發生。而且不同的氫氣供應條件下燒瓷，有不同的氣泡產生率。試片接受週期數為  $10^4$  次的疲勞應力試驗後，利用掃描式電子顯微鏡觀察發現裂縫的延伸多是從陶瓷層延伸到金屬與陶瓷層的交界面 (metal and

ceramic layers interfaces )。三點彎曲試驗後，透過掃描電子顯微鏡的觀察及 EDS 分析，可知破斷面的模式為 adhesive 或 mixing 形式。使用黏結劑的狀況出現統計學上的顯著差異 ( $p < 0.05$ )，氫氣的供應狀況亦有差異 ( $p = 0.0482 < 0.05$ )，但其  $p$  值與 0.05 顯著水準相當接近。另一方面，使用黏結劑的狀況與氫氣的供應方式有交互作用存在 ( $p < 0.05$ )。在週期性疲勞應力作用下，陶瓷表面裂縫的發生率與陶瓷層氣泡的發生率相似，而裂縫的發生率與瓷 - 鈦金屬試片的破壞應力值可能有關。裂縫的延伸狀況可能使得陶瓷與金屬的交界面失去黏結力，所以對於試片破壞應力的大小產生了負面的影響。將本實驗結果與我們先前的研究 (Hsu et al., 2000) 比較發現，氧化的程度與疲勞試驗後的破壞應力值可能有關，氧化程度愈高，則瓷 - 鈦金屬試片在週期性疲勞應力作用後的破壞應力值愈低。由統計結果也可看出，在週期性疲勞應力作用下，氧化層厚度對於破壞應力的影響遠比陶瓷本身的缺陷 (氣泡和氣孔) 來的重要，但燒瓷過程中所形成的氣泡對於破壞應力的影響也不容忽視。

# Abstract

Titanium is getting more and more interests in dentistry. However, the bonding of ceramic to titanium is still remaining problems. The purpose of this study was to evaluate the flexural bond strength of titanium-ceramic system under different firing cycles (or different bonding agents applying) after cyclic fatigue loading and compare the result of our previous study (Hsu et al., 2000). The fired square-shaped (7mm x7mm) porcelain layer covered an area of central portion of one side of a metal specimen (0.7 x 7 x 20 mm) for a total thickness of 1.0 mm ceramic thickness achieved. In total, 108 specimens were divided into three groups as follows: **Group I** - applied bonder, opaque and body porcelain; **Group II** - applied opaque and body porcelain; **Group III** - applied bonder/opaque mixed and body porcelain. And then each group was divided into three subgroups for different argon supplied: **A**) no argon supplied; **B**) argon supplied from 750°C; **C**) argon supplied from the beginning. All the specimens were submitted to  $10^4$  fatigue cycles under 40Kgf at a 10Hz frequency loading. Cross-section of two tested specimen in each subgroup were examined by SEM. After that the rest 10 specimens in each subgroup were subjected to a three-point bending test, and the load of bond failure, called “fracture loads” in this study were recorded. A two-way ANOVA followed by a Tukey posterior multiple comparisons were used to analyze the data. And both optical microscope and SEM with EDS examined the fracture surfaces. The cracking incidence of each subgroup was different between 10% and 60%. The incidences of bubbles in the ceramic layer were different under 3 argon supplied firing schedules. The fracture loads of bonder/opaque mixed together (Group III) did show a statistically significant higher than applied bonder and opaque (Group I) ( $p < 0.05$ ) or no bonder group (Group II) ( $p < 0.05$ ), and there was statistically significant difference among the different argon supplied firing schedules ( $p = 0.048 < 0.05$ ) but close to the p level (0.05). There were interaction between the different bonders application and different argon supplying. The fracture surfaces analysis showed that the fracture mode was adhesive or mixing type. It was concluded that ceramic bonders or firing times could be the most important factor of the fracture loads of titanium-ceramic under cyclic fatigue loading due to reduce the oxide layer because of less damage under cyclic fatigue loads and incidence of ceramic cracking related to bubbles formation ratio under different argon supplying that could be a factor of the fracture loads.

# 第一章 緒論

## 一、前言

銀白色的鈦是二十世紀最引人注目的新型工業金屬，是優質輕型結構材料、也是新型的功能材料和重要的生醫材料。鈦兼具有合金鋼、不銹鋼及鋁材的許多優點，是一種可在太空、陸地、海洋及人體中廣泛應用的「全能金屬」，可說是當代最具技術魅力的金屬材料，被喻為二十一世紀金屬（劉文海，2000）。

近年來鈦金屬在牙醫界越來越受到重視。牙醫師除了將鈦金屬應用於牙科植體外，也利用鈦金屬來製作活動假牙支架、固定牙橋及牙冠（Lautenschlager et al., 1992; Boening et al., 1992）。因為其兼具貴金屬及賤金屬的優點，所以被廣泛應用於牙科領域。鈦金屬在牙科應用上的優點如下：

- （一）優良的生物相容性。
- （二）絕佳的抗腐蝕性。
- （三）質量輕，強度高。
- （四）機械性質優良。
- （五）熱傳導度低。
- （六）價格合理。

但是鈦金屬應用於牙科的過程並非全然沒有問題。鈦金屬的鑄造物在牙科上雖有許多理想的性質，但是比起一般牙科合金卻較難鑄造。因為鑄造鈦金屬必須面對兩個問題：（一）高熔點（1670℃）。商用純鈦金屬的熔點為1667℃，而賤金屬為1300至1500℃，金合金融點甚至更低。（二）鈦金屬高溫時易與氧、氮、碳或氫產生化學反應。因此熔融態鈦金屬易遭受污染吸收許多氣體。如果吸收的氣體是氫，氮和氧，機械性質會受到不良的影響（Craig, 1993），故鑄造鈦金屬需要較複雜和昂貴的設備。因為這

個原因，現在鑄造鈦金屬的技工所較少。

鑄造過程中，融熔的鈦金屬表面會與大氣及鑄模內壁發生反應，在鑄造物表面會形成所謂的 殼層（-case layer）。殼層呈現非均質性，脆性及多孔性，包含了鈦金屬與包埋材的元素，且與陶瓷不相容。所以燒瓷之前必須將 殼層移除（Dérand et al., 1992）。

傳統牙科用瓷燒瓷溫度多高於 900 °C，而且其熱膨脹系數與牙科用貴金屬或基底金屬相配合，卻與鈦金屬相去甚遠。因此鈦金屬專用瓷必須是低溫瓷且熱膨脹系數與鈦金屬相近。鈦金屬需要低溫熔合瓷是因為溫度高於 800 °C 時，鈦金屬的氧化層會增厚使得鈦金屬與瓷的結合變弱（Adachi M et al., 1990）。另外，瓷的熱膨脹係數必須接近並稍微低於鈦金屬（ $8-10 \times 10^{-6}$ ，Low et al., 2001），最好是略低於鈦金屬  $0.5 \times 10^{-6}$ （Craig, 1993）。現在市面上已有數種鈦金屬專用瓷粉（如 TiBond, Duceratin 和 Vita titanium ceramics 等）提供給牙醫師選擇。

O' Brien 指出，瓷 - 金屬系組若使用的是賤金屬合金，其最常出現的失敗模式是陶瓷從金屬的氧化物破裂。不過對於瓷 - 鈦金屬系組而言，所有的樣本皆顯示出破裂發生於鈦金屬本身。O' Brien 認為此現象的發生是氧化物過度生成的結果，而鈦金屬對氧的高活性是導致氧化物過度生成的原因（O' Brien, 1997）。

大部分匱復物和復形物的破壞（fracture）都是經過無數次的應力週期（stress cycles）逐漸發展而成。一開始裂縫從缺陷（flaws）產生，接著裂縫增加變大（propagation），直到突然發生的沒有警訊的破壞（sudden and unexpected fracture）為止。因為微結構缺陷（microscopic flaws）在多次的應力週期作用下會緩慢成長，所以遠低於極限張力強度（ultimate tensile strength）的應力能產生牙科匱復物的破壞。這種現象就叫做疲勞破壞（fatigue failure）（Phillips, 1991）。

一天中口腔內正常的咀嚼運動可在牙科匱復物上產生數以千計的應

力週期 ( thousands of cycles )。對於玻璃陶瓷和含有玻璃的陶瓷鑲復物而言，其承受的張應力和所處的水性環境會因為水分子的化學攻擊( chemical attack )而使微結構缺陷生長延伸，且進一步降低引起動態疲勞破壞所需的應力週期數。牙科鑲復物或牙科材料表現出的是靜態疲勞或是動態疲勞破壞取決於所受應力的本質如何。但是兩者的破壞都是源自於既存的缺陷並且在無預警的破壞發生之前都是緩慢地進行著 ( Phillips, 1991 )。

所以陶瓷與金屬材料的疲勞在實際應用上有其重要性，在相關的文獻中對於陶瓷的疲勞機轉尚未有一致結論，故對於陶瓷 - 金屬複合材仍有很寬廣的研究空間，所以仍需要更多的疲勞行為資料作為發展脆性材料或複合材料設計模式及製程的基礎，以提供臨床的應用參考。

## 研究目的

純鈦金屬燒付陶瓷贗復物承受週期性的咬合力量之後，對於陶瓷-純鈦金屬交界面或結合強度是否會有所影響?純鈦金屬燒付陶瓷贗復物在臨床上的應用是否能令人滿意?

本實驗的目的就是要研究陶瓷燒付鈦金屬贗復物，接受週期性疲勞應力所受到的影響。

本實驗將利用評估週期性疲勞應力(cyclic fatigue loading)對於陶瓷-鈦金屬系統在不同燒瓷條件下產生的效應，並將結果與先前的研究做比較。

## 第二章 文獻回顧

### 一、純鈦金屬 ( pure titanium )

二百年前鈦金屬第一次被分離純化且命名，但我們今天所熟悉的鈦金屬卻不會超過四十年。鈦金屬是地殼中藏量第四豐富的金屬，僅次於鋁、鐵和鎂。因為其優良的機械性質和抗腐蝕能力，鈦金屬已成為最重要的工業金屬之一。而主要的刺激是來自於航太和軍事工業的發展，因為鈦金屬的強度高且重量輕，使飛行器引擎設計的諸多難題迎刃而解。

鈦是高活性的金屬。鈦礦砂和金紅石 ( rutile,  $TiO_2$  ) 因為有穩定的鈦氧化物所以很難從中提煉出純鈦金屬。Dr. Wilhelm Kroll 發展了實用的冶金學方法使得鈦金屬生產商業化並被譽為鈦金屬工業之父。他成功地將礦石中的鈦轉變成四氯化鈦 ( titanium tetrachloride )，而四氯化鈦被鈉和鎂還原後可萃取出海綿鈦。根據 Gegel 和 Hoch 這兩位學者研究，在這個階段，海綿鈦可在電弧真空爐 ( vacuum electric arc furnace ) 中熔解，鑄成合金，並製成鑄塊。( 賴耿陽，1994 )

鈦金屬在近年來受到各方廣泛的注意，世界各國在航太工業、重工業、醫學工業、民生工業等領域都有相當的應用。鈦為一高熔點( 1668 )，耐腐蝕且強度佳的金屬，其強度可維持至 500 而不墜，且生物的相容性優良，另外由於其比重輕 (  $4.5\text{gm/cm}^3$  )，如以單位重量考慮材料強度及韌性時，則鈦合金超越鋁合金及鋼而為最佳的結構材料。因此使用範圍極為廣泛，如：航太工業的渦輪引擎壓縮段葉片，擴散機匣等，軍事工業的潛水艇、飛彈，一般石化業的閥門，醫療工業的人工骨骼、人工關節及民間電廠的熱交換器，近年來亦被大量用於運動器材上，如高爾夫球頭及腳踏車各式接頭等用途。

鈦金屬在近年來在我國也受到極大的重視，不管在航太、電子、石化、

電力、運動器材（高爾夫球頭）、電器、民生用品、生醫等領域都有相當的應用。1999年我國鈦金屬進口總值約23億元新台幣，而前三大應用市場為電子業、高爾夫球頭及石化/電力業。（劉文海，2000）（圖1）。

## 純鈦金屬特性

銀白色的鈦是二十世紀最引人注目的新型工業金屬，是優質輕型結構材料、是新型的功能材料和重要的生醫材料。鈦兼具有合金剛、不銹鋼及鋁材的許多優點，是一種可在太空、陸地、海洋及人體中廣泛應用的「全能金屬」，可說是當代最具技術魅力的金屬材料，被喻為二十一世紀金屬（劉文海，2000）。

鈦的原子序22，原子量47.9，屬過渡元素，密度 $4.54\text{g/cm}^3$ ，熔點1668，熱傳導係數 $0.16\text{cal cm/sec}$ 。

鈦有兩種同素異構狀態，即結晶結構分為 $\alpha$ 相及 $\beta$ 相兩種。純鈦金屬在833以上時為體心立方堆積結構（Body Center Cubic）之 $\beta$ 相，當溫度低於833時其結構轉為六方最密堆積（Hexagonal Close Packed）之 $\alpha$ 相。兩相的轉變溫度（transus temperature）為833。

## 鈦合金

由於不同合金元素的添加，可將鈦合金大致分為以下四種，其物理與機械性質各有不同：

- （一）**商業純淨（cp）級**，此種純鈦主要優點為抗蝕性強，但強度較差。
- （二） $\alpha$ 或近 $\alpha$ 相合金，此種合金抗高溫潛變性強且焊接性好，但鍛造性差。
- （三） $\beta$ 相合金，此種合金主要是加入了多量之 $\beta$ 相穩定元素而造成，其鍛造性良好，但密度較高且韌性及抗潛變性差。

(四) 、 混合相合金，此類合金含有 相及 相穩定元素。此種合金可經由固溶時效處理來增加強度。由於強度好所以被採用的程度也最為廣泛。

至於添加不同的合金元素對於相轉換溫度有著不同的影響，一般可將所添加的合金元素分為  $\alpha$ -stabilizers， $\beta$ -stabilizers 和 eutectoid-system 元素三種：

(一)  $\alpha$ -stabilizers：是指提高 到 的轉換溫度，如此將有利於  $\alpha$ -Ti 合金的形成，此類元素包括：Al，Ga，Ge，C，N，O 等。

(二)  $\beta$ -stabilizers：會降低 到 的轉換溫度，如此將有利於  $\beta$ -Ti 合金的形成，包括 Mo，V，Ta，Co 等元素。

(三) Eutectoid-system elements：會和 Ti 形成共晶系統，大大地降低純鈦的相轉換溫度 (883 )，此類元素包括 Mg，Fe，Ni，Cu，Si 等。

根據 ASTM ( American Society for Testing and Materials ) 的分類，商業用純鈦金屬因所含微量成分元素的種類及百分比而分為四級 ( ASTM grades to )，這是根據純化步驟中所添加的微量氧、鐵、氮、氫和碳元素所含的量來區分。表 1 詳列一級鈦至四級鈦的強度和組成資料。商業用的純鈦金屬 ( commercial pure titanium ) 氧含量介於 0.18 - 0.40 %，氮含量介於 0.13 - 0.05 %，碳含量為 0.10 %，氫含量介於 0.0125 - 0.015，鐵含量介於 0.2 - 0.5 %。由表 1 中可知，些許微量成分的變化就會使其機械性質與物理性質相差甚多，而不純成分愈多，其強度越高 ( 尤以氧為最 )，但延展性愈差 ( Langerhan et al.,1993； Wang, et al.,1996 )

## 牙科應用

金屬被用來當作生物材料已經有好幾個世紀。曾經有病例報告使用金箔 ( gold plate ) 來修復 (ref)。金合金是利用 Taggart 在 1907 發展的

鑄造法來成形 (ref)。從此之後，金鑄造復形物就常被應用於臨床牙醫學。

1960 年代牙科陶瓷的進步和 1970 年代金價的飆漲，使得許多替代性的合金被發展應用，如鈦合金及賤金屬合金。由於貴金屬合金高居不下的價格及低抗彎曲能力 (low sag resistance)，賤金屬合金成了貴金屬合金外的另一種選擇。

雖然賤金屬合金有很多優良的機械性質，但也有以下缺點：

- (一) 生物相容性較差。
- (二) 抗腐蝕性不良。
- (三) 易造成瓷的變色。

所以牙醫師一直在找尋一種完美的金屬，一方面能夠恢復口腔的功能並與組織調和，另一方面可以達到美觀的要求，且能使病人滿意。近年來鈦金屬引起牙醫師的極大興趣，因為其兼具貴金屬及賤金屬的優點。鈦金屬在牙科應用上的優點如下：

- (一) 優良的生物相容性。
- (二) 絕佳的抗腐蝕性。
- (三) 質量輕，強度高。
- (四) 機械性質優良。
- (五) 熱傳導度低。
- (六) 價格合理。

#### (一) 優良的生物相容性。

於牙科使用方面，鈦金屬及鈦合金最吸引牙醫師的莫過於優異的生物相容性，不容置疑地，這個特性主要來自極佳的抗腐蝕性和無毒性 (non-toxicity)。鈦金屬及其合金在大氣中能生成鈍態的緻密氧化層。新鮮的純鈦表面能於 1 奈秒 (nanosecond,  $10^{-9}$  second) 內形成 2-5 奈米 (nanometer,  $10^{-9}$  meter) 厚的氧化層。這種以二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 為主的氧化層，之所以

能這麼快速與立即地產生，主要是因為其具有極高的反應熱（ $H = -912$  KJ/mole），並且緊密地附著在鈦金屬母材上。因為鈦原子直徑約為 0.29 奈米，而初生成的緻密氧化層約為 5-20 個原子厚（2-5 奈米），所以能阻止氧原子穿透，使外來的氧原子不能與鈦金屬母材接觸，造成進一步的氧化，並且維持氧化層的厚度（Craig, 1993）。

由於鈦金屬表面氧化膜具有良好的化學鈍性，因此製成的牙科植體抗腐蝕能力優良。又因為氧化層可使體液、蛋白質、硬、軟組織直接沉澱附著及其上（可能是二氧化鈦有較高的電介質常數，而形成較強的凡得瓦鍵（Van der Waal's bond），在接觸這些生化分子時活化，並使分子附著其上），故鈦金屬植體在正確操作下，會形成與骨頭相容性最好的骨整合作用（osseointegration）。

牙科植體需要的材料除了生物相容性之外，強度水準要高於骨頭，而彈性模數要接近於骨頭。純鈦金屬和 Ti-6Al-4V 合金的最小降伏強度介於 240 和 890MPa 之間，而骨頭的極限強度是 83 MPa（海綿骨）到 117MPa（皮質骨）。在體內，植入物要與所植入部分的機械性質相近，而鈦金屬的低彈性模數符合這個需求，能產生最小的額外應力且具有最長的存活時間，表二顯示鈦金屬與一般牙科合金的物理及機械性質。

## （二）絕佳的抗腐蝕性。

近年來鈦金屬在牙醫界越來越受到重視。牙醫師除了將鈦金屬應用於牙科植體外，也利用鈦金屬來製作活動假牙支架、固定牙橋及牙冠。

金屬復形物，如金屬牙冠、活動假牙金屬支架等，在口腔環境中行使功能，同時也與體液接觸，在此種環境下，金屬離子釋出於體液的機會增加。而賤金屬的致過敏性及致癌性質便是因離子釋出導致，但其效應令人爭議。有些學者認為鎳沒有致過敏性，有些學者卻報告，在相似的研究對象中發現高頻率的過敏反應。基於健康的安全考量和暴露於含有這些元素

的生物材料可能引起的不良健康反應，近年來已引起相當的重視。

所以鈦金屬革命性的應用於醫療和牙科植體，在過去短短的幾年中戲劇性地增加。這是因為鈦金屬的優良生物相容性、抗腐蝕和其他優越的性質所致。

### (三) 質量輕，強度高/機械性質優良/熱傳導度低/價格合理

鈦金屬的密度低，為  $4.5 \text{ gm/cm}^3$ ，相較於金合金的  $18.3\text{-}19.3\text{gm/cm}^3$  及鎳鉻合金的  $4.47\text{-}9.5\text{gm/cm}^3$ ，比牙科金合金和鎳鉻合金小很多，密度為金合金的  $1/3$  或鎳鉻合金的  $1/2$  (表 2)。理論上，鈦金屬的質輕和其強度-重量比 (strength-to-weight ratio)，高延展性，和低熱傳導性 (Ti=0.16cal/cm/sec, and gold=0.71cal/cm/sec) 能幫助發展出更具功能性和舒適的固定復形物和活動贖復物。而且鈦原料的低價格 (平均每公斤 22-27 U.S. \$, 1996) 和其不磨耗對咬牙的理想的微硬度 (鈦=210 VHN, 牙釉質=330 VHN, & 牙科陶瓷=600VHN) 使得鈦金屬材料對於牙科贖復更有吸引力。

### 鑄造

但是鈦金屬應用於牙科的製造過程並非全然沒有問題。鈦金屬的鑄造物在牙科上有許多理想的性質，但是比起一般牙科合金卻較難鑄造。純鈦金屬應用於牙科必須克服的困難點如下：

- (1) 高熔點 (1670 )。
- (2) 高溫時易與氧、氮、碳或氫產生化學反應。

故鑄造鈦金屬需要較複雜和昂貴的設備。因為這個原因，現在鑄造鈦金屬的技工所較少。鑄造鈦金屬必須面對的兩個問題是：(1) 熔點高。商用純鈦金屬的熔點為 1667，而賤金屬為 1300 至 1500，金合金融點甚至更低。(2) 熔融態鈦金屬易遭受污染。鈦金屬會在熔融態吸收許多氣體。

如果吸收的氣體是氫，氮和氧，機械性質會受到不良的影響。

為了防止吸收氣體，鈦金屬必須在真空或是氬氣保護下進行鑄造，且因為鈦金屬具高熔點，必須在石墨坩堝或水冷式坩堝以電弧進行熔融（arc melting）。鑄造系統再以壓力或離心鑄造術，使熔融金屬進入鑄模。

而鈦金屬鑄造設計與一般牙科合金相似，也有學者建議以雙鑄道設計來減少鑄造成品的表面粗糙度及氣孔（Chan Det al.,1997）蠟型完成後接上鑄道，但只能使用耐高溫的包埋材，磷酸鹽結合矽和鎂包埋材能產生良好的鑄造成品並給予鑄造成品可接受範圍的尺寸、精密度（Craig,1993）。

所以鑄造鈦金屬需要特殊的鑄造機和氣體保護以防止鈦金屬氧化。因為活性大，當溫度超過 800 時，暴露在大氣中的鈦金屬會吸收空氣中的氧氣及氮氣，使得吸收氣體的鈦金屬物理性質改變，並在表面形成厚重的氧化層（主要是二氧化鈦）而此時的氧化層並非結實地附著在金屬表面，當其厚度達到  $1\mu\text{m}$  時就會自動剝落（delimitation）。

#### -殼層（-case layer）

鑄造過程中，融熔的鈦金屬表面會與大氣及鑄模內壁發生反應，在鑄造物表面會形成所謂的 -殼層（-case layer）。-殼層呈現非均質性，脆性及多孔性，包含了鈦金屬與包埋材的元素，且與陶瓷不相容。所以燒瓷之前必須將 -殼層移除。

因為精密鑄造中陶模常用之氧化矽（ $\text{SiO}_2$ ）系列（如矽磷酸鹽包埋材）耐火材料，其化學安定性比鈦氧化物差，高溫時一有足夠之能量，包埋材  $\text{SiO}_2$  之部分氧元素會成為游離狀態，（亦即所謂的固溶氧），並有自然固溶至鑄件鈦金屬基材之現象發生，而此現象對於一般 + 型之鈦合金，如 Ti-6Al-4V 等，由在鑄件表面上，因屬 相之元素增加（氧為鈦的 -stabilizers），凝固時會形成表面某一厚度中全部為 相之硬化層，亦即所謂之 -case，造成材料組織局部不均，性質大受影響。

也就是說，鑄造過程中，融熔的鈦金屬表面會與大氣及鑄模內壁發生反應，於是鑄造物表面會形成所謂的 殼層 (oxide case layer)。殼層呈現非均質性，脆性及多孔性，包含了鈦金屬與包埋材的元素，且與陶瓷不相容，所以燒瓷之前必須將 殼層移除。有學者指出 (Dérand T, HerØ H, 1992) 燒瓷之前必須移除鑄造物表面 50-100  $\mu$  m 的厚度，將雜質去除 (impurities) 以利燒瓷。

## 二、牙科用瓷 (dental ceramics)

### 陶瓷基本特性

陶瓷材料為人類最早使用的材料之一。遠在石器時代，人類的祖先就已經先懂得利用燒製黏土的方法做斧或水缸等工具，隨後發現陶瓷硬而耐熱的特性，也將其應用於建材及耐火材料等。

隨著科技的發展，原料合成技術的進步，製程設備的改善，製程控制技術的精確 (例如：溫度、壓力等)，大幅提高了陶瓷製品的性能與穩定性，進而擴展了陶瓷材料更寬廣的用途。

陶瓷材料的主要特性有以下三點：

1. 高熔點，耐高溫。
2. 高硬度，耐磨耗。
3. 化學安定性佳，耐腐蝕。

而陶瓷的高脆性，則是應用上致命的缺點。

### 牙科應用

Ceramics 最先指的是陶瓷 (pottery) 的製造，此字是源於希臘文的 "Keramos"，原意是指 "a pottery 或 pottery"。

自從 1960 年代陶瓷 - 金屬系組發展之後，瓷牙補綴的需求便愈來愈多。瓷牙仍為前牙補綴的主要潮流，原因是因為它的表現與牙齒最接近，不論是色澤、生物相容性及美觀都有一定的水準。

大部分的牙科用瓷是以矽土 (silica) 為主，以結晶型態，如石英 (quartz) 存在或是以非晶形玻璃 (amorphous glass)，如熔融矽土 (fused silica) 存在。牙科用的陶瓷與一般陶瓷製品不同之處在於成分比例。陶瓷通常的主要成分為長石 (feldspar)、矽土以及高嶺土 (Kaolin, or clay)。牙科用瓷以長石為主要成分，而一般裝飾性的陶瓷成分則以高嶺土為主。

目前牙科用瓷若依燒製溫度 (firing temperature) 可分為三類：

- (1) 高熔點瓷：1290 - 1370 。
- (2) 中熔點瓷：1095 - 1260 。
- (1) 低熔點瓷：870 - 1065 。

事實上，牙科用瓷的熔點會因添加玻璃變性劑而繼續下降，但此時的化學穩定性反而變得較不穩定，若於口腔中往往容易發生陶瓷分子滲漏於口腔環境的現象，使其實用性降低。

### 牙科用瓷成分

牙科陶瓷若細分其主要成分可以發現包括有長石 (Feldspar,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )、石英 (Quartz,  $\text{SiO}_2$ )、瓷土 (Kaolin,  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_5$ )、玻璃變性劑 (glass modifier) 及其他添加物 (表 3)。

(1) 長石：一種天然礦物質，內含鉀長石、鋁土和矽土，是燒製瓷金屬融合牙冠的主要成分之一。主要特性是能夠降低熔點，增加熱膨脹係數及提高陶瓷透明度。

(2) 石英：是陶瓷耐高溫的成分之一，提供瓷在高溫燒製時型態的穩定

性，並作為其他成份的成形支架，其特點是增加強度及提高熔點。

(3) 瓷土 (高嶺土): 特性是降低透明度，加水後可提供堆積塑形。

(4) 玻璃變性劑：通常是金屬離子鈉、鉀或鈣的碳酸鹽化合物，特性是降低熔點及增加流動性。

(5) 添加物：添加金屬氧化物幫助成色，以模仿自然牙齒的色澤。如：添加氧化銅或氧化鉻燒製後呈綠色，添加氧化鎂燒製後呈紫色，氧化鐵呈褐色，，氧化鈦呈黃褐色，氧化鈷呈藍色，添加氧化鎳呈褐色，若添加氧化錫或氧化鋁燒製後呈褐白色。

牙科用陶瓷的橫向強度 ( transverse strength ) 約在 62-90MPa 之間，剪力強度 ( shear strength ) 則為 110MPa，抗壓強度 ( compressive strength ) 約為 172MPa，而其洛氏硬度值 ( Knoop Hardness Value ) 約為 460。

### 鈦金屬專用瓷

傳統牙科用瓷燒瓷溫度多高於 900 ，而且其熱膨脹系數與牙科用貴金屬或基底金屬相配合，卻與鈦金屬相去甚遠。因此鈦金屬專用瓷必須是低溫瓷且熱膨脹系數與鈦金屬相近。( 14 )

鈦金屬燒瓷需要低溫瓷，因為溫度高於 800 會使氧化層增厚使得瓷與鈦金屬的鍵結變弱。而且低溫瓷的熱膨脹係數必須接近或稍低於鈦金屬的熱膨脹係數 (  $8-10 \times 10^{-6}/$  )。

## 三、瓷 - 鈦金屬系組 ( Ceramic-titanium system )

瓷金屬融合冠 ( porcelain fused to metal crown ) 的歷史要追溯到西元十

九世紀 (Hobo S et al., 1973), 1887 年一位學者 Land 為了防止瓷套冠在加熱過程中產生裂痕, 利用鉑來加強陶瓷冠的硬度, 因此他被認為是瓷金屬融合贗復物的濫觴。1956 年 Brecker 發展出第一個瓷 - 金屬融合冠 (West AJ et al., 1985), 而 1962 年 M. Weinstein 等學者提出金合金與陶瓷結合的技術之後 (尹西安和葉聖威, 1992), 金屬與陶瓷結合的贗復方式成為固定贗復牙科中的主流, 因為其結合了陶瓷自然美觀的色澤與金屬精密堅硬的特質。

此種贗復物歷經四十年的臨床應用雖已受到廣泛的肯定, 卻也出現了不少問題。其中最常見的莫過於兩種材料 (瓷與金屬) 間的結合常常失敗, 造成陶瓷的剝落及金屬的外露, 嚴重影響贗復物的美觀與功能。

### 瓷-金屬系組

全瓷前牙復形物, 可以看起來很自然, 但瓷卻具脆性且容易因為較高或較強應力而破裂。相對地, 全金屬復形物堅固且強韌, 但就美觀而言, 只適合作為後牙復形物。瓷金屬復形物結合了陶瓷的美觀及金屬堅固強韌的優點, 有牙齒的自然顏色, 兼具良好的機械性質。瓷金屬復形是將冠蓋體鑄造出來後再燒製上一層瓷 (veneer)。時至今日, 瓷-金屬復形物廣受歡迎, 多用於牙冠及牙橋的設計。

成功的瓷-金屬復形物, 建立於下列的發展基礎上:

- (1) 瓷與合金產生強力鍵結 (a strong bond)
- (2) 瓷與合金有相近的熱膨脹係數
- (3) 低溫熔合瓷材的發展 (low fusing ceramic material)
- (4) 在瓷熔合溫度可抵抗變形的合金

瓷必須熔合並鍵結 (fuse and bond) 在合金上且不使合金變形, 冷卻時瓷和金屬必需收縮一致, 這樣瓷才不會產生裂縫而與金屬分離。當以上

條件達成，就可產生高強度兼具美觀的復形物。( Craig,1993 )

## 瓷與金屬的結合

瓷與金屬的結合機轉歷經多年的研究，可分類為機械性結合、化學性結合、壓縮結合及凡得瓦爾力結合。

### (一) 機械性結合

金屬表面的粗糙結構愈多、愈均勻，則瓷與金屬的機械結合力就愈愈高。有的學者這種結合現象為機械性互鎖 ( mechanical interlocking )。打磨和噴砂可以獲致此種均勻的粗糙表面，以增加機械性的結合力。微觀上，金屬表面的氧化層也可視為是一種不規則表面。

### (二) 化學性結合

金屬本身的微量元素如錫、銻及鐵等金屬經過氧化處理之後，會在金屬表面形成氧化物，然後在陶瓷熔融的時候，這些氧化物便會融入陶瓷的結構之中並與氧化矽中的氧型成鍵結，產生化學性的結合力。

現行陶瓷的烘烤步驟是先做金屬表面氧化的處理( degassing )，在此步驟作用下，金屬表面就產生了微量元素的的氧化物；而下一步驟烘烤各類陶瓷，此時金屬表面的氧化物便和陶瓷發生化學性的鍵結。

### (三) 壓縮結合

此種結合方式是利用陶瓷與金屬熱膨脹係數的差異而產生。由於陶瓷的抗壓能力遠大於抗張能力，因此選擇熱膨脹係數略小於金屬的陶瓷來搭配燒瓷，使燒結冷卻後的陶瓷因金屬略高的收縮量而承受少量的壓縮應力，而非張應力。

此外，壓縮結合力也可藉由陶瓷對金屬超過 180 度的覆蓋而產生。當陶瓷冷卻收縮後，這種圍繞的力量 ( wrap around ) 便使得陶瓷與金屬間產生壓縮結合力。

#### (四) 凡得瓦爾力結合

此結合力是原子間相互的靜電引力，發生於化學鍵形成之前，雖然這種引力在陶瓷與金屬間的結合力遠不及化學鍵，但原子得先透過凡得瓦爾力的作用，彼此拉到一定距離，才可能有化學鍵的形成。

#### 瓷與金屬的熱膨脹係數

陶瓷在物理性質上表現最差的就是張力的承受，僅約為抗壓能力的五分之一，因此在鑲復物的材料使用與整體設計上必須避免陶瓷受到張力的作用。因此為避免金屬與陶瓷在冷卻的過程中因收縮量的不同，造成殘餘的應力過大，有學者（）建議兩者的熱膨脹係數差異不要大於  $0.5 \times 10^{-6}/$

。而且為了使陶瓷受到的力殘餘應力是壓縮應力而非張應力，陶瓷的熱膨脹係數要低於金屬。

總而言之，瓷必須熔合並鍵結（fuse and bond）在合金上且不使合金變形，冷卻時瓷和金屬必需收縮一致，這樣瓷才不會產生裂縫而與金屬分離。當這些條件達成，就可產生高強度兼具美觀的復形物。

#### 瓷與金屬的調和

瓷 - 金屬鑲復物的成功與否取決於瓷與金屬間的結合強度是否足夠。合適的瓷 - 金屬鑲復物必須在化學（chemically）、熱能（thermally）、機械（mechanically）及美觀（esthetically）四個方面調和（compatible）。化學調和，意指擁有足夠的結合強度以抵抗殘餘的熱應力和咬合的機械應力。熱能與機械調和，包含陶瓷的燒結溫度（fusing temperature）不會造成金屬變形且與熱膨脹係數有某些程度的契合。美觀的調和使鑲復物比自然牙更接近自然牙，將鑲復的科學與藝術之美結合。因此，在化學、熱能、機械與美觀四方面調和的瓷 - 金屬鑲復物能夠提供令牙科患者滿意的醫療品質。

美國牙醫學會在 1981 年的牙科材料，器械與設備會議上建議，瓷 - 金屬的調和度 (compatibility) 可用熱膨脹試驗 (thermal expansion test) 配合以下二或三種試驗來評估：

- (1) 熱震試驗 (thermal shock test)
- (2) 長牙橋多次燒結實驗 (multiple firing of long-span bridge test)
- (3) 結合特徵試驗 (bond characterization): 三點負重或彎曲試驗 (three-point loading or flexure test)

彎曲試驗 (flexural test) 法常用來量測陶瓷或金屬的機械強度，乃是因為其所需的試片形狀較簡單容易準備、較經濟且測試容易進行，本研究計劃將採行此種試驗方法來執行強度實驗。彎曲試驗可分三點與四點兩種模式，本次實驗將使用三點彎曲試驗。

### 瓷 - 金屬系組的黏結失敗

O' Brien 指出，瓷 - 金屬系組若使用的是賤金屬合金，其最常出現的失敗模式是陶瓷從金屬的氧化物破裂。不過對於瓷 - 鈦金屬系組而言，所有的樣本皆顯示出破裂發生於鈦金屬本身。O' Brien 認為此現象的發生是氧化物過度生成的結果，而鈦金屬對氧的高活性是導致氧化物過度生成的原因。

根據瓷與金屬斷裂面的位置來推測兩者的黏結關係，可將黏結失敗的模式歸納為六大類 (圖 ×)(Craig,1993):

第一類失敗：黏結失敗界面出現在瓷和金屬之間，無氧化膜的生成(圖 × A)。

第二類失敗：黏結失敗界面出現在氧化膜與瓷之間，可能的原因是氧化膜受污染或陶瓷材料與氧化膜相容性不佳 (圖 × B)。

第三類失敗：黏結失敗界面出現於瓷內部，主要是瓷內部應力有集中

現象或者存在著雜質、氣泡等缺陷，造成瓷本身的破壞與強度的減弱（圖×C）。

第四類失敗：黏結失敗的界面出現於金屬與氧化膜之間，這種現象表示瓷與氧化膜之間的黏結強度較金屬與氧化膜之間的黏結強度為佳（圖×D）。

第五類失敗：黏結失敗界面單純出現於氧化膜內，此現象多見於瓷 - 賤金屬合金系組，此乃由於賤金屬氧化程度較高，結果形成的氧化膜不易控制而導致氧化層過厚，且氧化膜本身的結構就較脆弱，容易產生化學或機械性的破壞（圖×E）。

第六類失敗：屬於與第三類相似的內聚性失敗，其原因也是金屬內部結構有缺陷、雜質和氣泡等造成結構的不完整而破壞（圖×F）。

## 除氣

在金屬燒付上陶瓷之前進行除氣（degassing）的動作，可達到幾個目的：

- （一）去除雜質、不潔物
- （二）釋放殘餘應力
- （三）加強金屬表面氧化程度

當使用貴金屬合金來製作瓷 - 金屬贖復物時，因貴金屬本身的氧化能力較差，所形成的氧化層厚不足，容易造成金屬與瓷之間的不良黏結，所以一般建議貴金屬合金在燒瓷前進行除氣的步驟，以增加金屬氧從的厚度。反之，若使用賤金屬來製作瓷 - 金屬贖復物時，因賤金屬的氧化能力極佳，在燒瓷過程中所產生的氧化層就足夠黏結所需，為了避免過厚的氧化層產生而影響瓷與金屬的黏結，學者（Craig,1993）建議不須針對燒瓷前的賤金屬進行除氣步驟。

## 瓷 - 鈦金屬系組（Ceramic-Titanium system）

近年來鈦金屬引起牙科鑲復學者的極大興趣。因為鈦金屬諸多的優良性質，所以將其應用於金屬 - 瓷鑲復物。

金屬 - 瓷復形物已成功地使用了多年 (Phillips RW, 1991)。最初使用的金屬材料是金合金，近年來替代的半貴金屬及賤金屬合金逐漸普遍。過去的數十年中，學者專家努力地研發以純鈦金屬及其合金製作牙冠及牙橋的技術以及製程，其技術已經純熟。

現今，鈦金屬已能應用於鑄造，但需要特殊的機器和氣體保護以防止金屬在鑄造過程中氧化。也有其他學者使用電極腐蝕或研磨方式來製造鈦金屬復形物 (Andersson, 1989)，並將之應用於臨床。

鈦金屬需要低溫熔合瓷，因為溫度高於 800 時鈦金屬的氧化層會增厚使得鈦金屬與瓷的結合變弱 (Adachi M et al., 1990)。另外，瓷的熱膨脹係數必須接近並稍微低於鈦金屬 ( $8-10 \times 10^{-6}$ ，D. Low, 2001)。現在市面上已有數種鈦金屬專用瓷粉 (如 TiBond, Duceratin，和 Vita titanium ceramics 等) 提供給牙醫師選擇。

## 氧化層

瓷 - 鈦金屬鑲復物最重要的是瓷與金屬的黏結，鈦金屬因為活性大而易與氧作用產生過厚的氧化層，影響瓷與金屬的黏結。在製作瓷 - 金屬鑲復物時，影響氧化層的主要因素有：

- (一) 包埋材的種類
- (二) 陶瓷燒製的時間與溫度
- (三) 金屬表面處理
- (四) 其他

Mori 等人研究包埋材對鈦金屬鑄造所產生的影響，發現傳統包埋材與鈦金屬會有激烈的反應，而且在建議的鑄造溫度無法提供適當的膨脹來

補償金屬的收縮，反觀以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{MgO}$  為主的包埋材與鈦金屬之間只有少許的反應，所以如果在鑄造時使用此類包埋材，則在鈦金屬表面比較不會形成  $\gamma$ -case，而且還可提供適當的膨脹來補償金屬的收縮，本實驗使用的包埋材即屬此類。

#### 四、週期性疲勞應力 (cyclic fatigue loading)

大部分鑲復物和復形物的破壞 (fracture) 都是經過無數次的應力週期 (stress cycles) 逐漸發展而成。一開始裂縫從缺陷 (flaws) 產生，接著裂縫增加變大 (propagation)，直到突然發生的沒有警訊的破壞 (sudden and unexpected fracture) 為止。因為微結構缺陷 (microscopic flaws) 在多次的應力週期作用下會緩慢成長，所以遠低於極限張力強度 (ultimate tensile strength) 的應力值能產生牙科鑲復物早期的破壞 (premature fracture)。這種現象就叫做疲勞破壞 (fatigue failure) (Phillips RW, 1991)。

一天中口腔內正常的咀嚼運動可在牙科鑲復物上產生數以千計的應力週期 (thousands of cycles)。對於玻璃陶瓷和含有玻璃的陶瓷鑲復物而言，其承受的張應力和所處的水性環境會因為水分子的化學攻擊 (chemical attack) 而使微結構缺陷生長延伸，且進一步降低引起動態疲勞破壞所需的應力週期數。

可藉由讓材料接受一個未知的最大週期應力，並決定產生破壞所需的週期數而確定材料的疲勞行為 (fatigue behavior)。一般都是利用 S - N 圖 (Stress - cycles of Number figure) 來解讀材料的疲勞行為。

某些材料或鑲復物會表現出靜態疲勞 ( static fatigue ) , 這是一種張應力與結構缺陷之間的交互作用所造成的現象 , 如陶瓷矯正器與矯正線之間的應力機構就是一種靜態疲勞。若材料內部的缺陷較大 , 動態疲勞造成材料破壞所需的應力值會比靜態疲勞的應力值小。白齒的牙冠鑲復物由於常用於研磨食物所受的應力形式便是一種動態的疲勞機構。

所以牙科鑲復物或牙科材料表現出的是靜態疲勞或是動態疲勞破壞取決於所受應力的本質如何。但是兩者的破壞都是源自於既存的缺陷並且在無預警的破壞發生之前都是緩慢地進行著 ( Phillips RW,1991 )。

### 陶瓷和金屬的強度與疲勞性質

金屬的材料可藉由塑性變形使內部缺陷形成之應力集中效應降低 , 並且讓應力分布趨於均一 , 故金屬材料會有較均一的機械性質。

陶瓷等脆性材料因為缺乏塑性變形 , 造成對內部缺陷的高度敏感性 , 所以陶瓷的強度測試具有很大的離散度。由於脆性材料對缺陷的高敏感性 , 當一試片受力體積 ( 或面積 ) 愈大時 , 找到能夠造成破壞的缺陷機會愈多 , 因而易於破壞 , 強度值也較低。

一般陶瓷材料的內部缺陷可分為夾雜物 ( inclusion ) 空孔 ( pore ) 大晶粒與晶界 ( large grain & grain boundary ) 及表面缺陷 ( surface flaw ) 四大類型 ( 江建民,1994 ; Singh ,1988 )。夾雜物會造成應力集中 , 或由於熱膨脹係數的不同會造成殘留應力。空孔的多寡會影響材料的強度值。大晶粒可視為夾雜物的一種 , 除了造成應力集中因素之外 , 亦會影響材料的均質性 , 而且在大晶粒的晶界上缺陷成長所需的能量亦較低。陶瓷在製程上常需要添加劑 , 添加劑可在晶界上形成不同的相 , 進而影響材料機械性質。表面缺陷則主要是機械加工所殘留的一些刀痕或殘留應力 , 造成應力集中等不利於強度的效應。

## 靜態及週期疲勞

在實際應用上，材料常須承受靜態或週期或兩者兼有之負荷形成，因此瞭解陶瓷疲勞的現象與機構在實際應用上有其重要性。一般金屬的疲勞是指承受週期性負荷下，在塑性變形區中，差排的移動、集中而造成材料的破壞。在陶瓷材料的術語中，則以靜態疲勞 (static fatigue)，表示元件承受定量載重之破裂。並以週期疲勞 (cyclic fatigue) 表示元件承受週期性載重之破裂。由於陶瓷材料缺乏明顯的塑性變形 (金屬疲勞的本源)，因此，尚無法確定是否存在真的週期疲勞機構，週期疲勞下的破壞有可能純粹只是靜態疲勞的累積而已，所以有必要釐清這兩種不同的機構。

關於陶瓷的疲勞，Williams 證實除了靜態負荷的效應之外，在週期負荷下，強度更低於靜態負荷。後續更多的研究則得到不同的結論，有的材料確實有週期疲勞的效應，但有的研究卻得到相反的結論，以下分別舉例說明。

Lathabai 等人以氧化鋁製成碟狀試片，分別作靜態及週期負荷的測試，比較其壽命時間並未發現明顯差異。

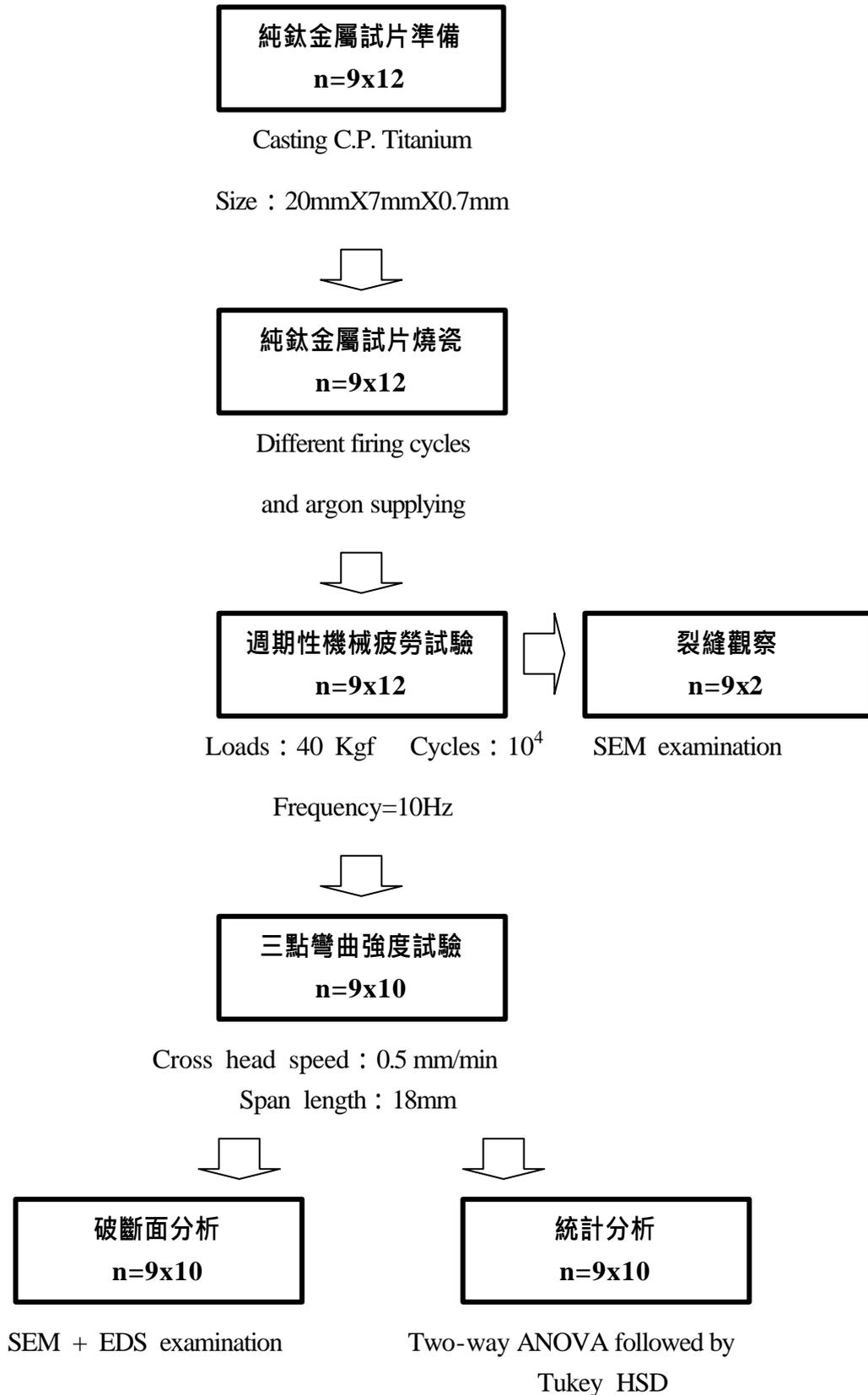
Kawakubo 以四點彎曲針對多種材料施予靜態及週期負荷，測得應力-壽命時間 (S-T) 曲線，一發現純度 99.5 % 的氧化鋁及碳化矽材料無週期效應。Horibe 等顯示出確有週期疲勞效應的存在。Guiu 以氧化鋁陶瓷製成拉伸試棒，分別承受週期及靜態負荷並繪製 S-N 曲線，實驗結果顯示週期疲勞強度小於靜態疲勞強度。Ewart 在真空環境下進行實驗，顯示在週期壓應力負荷下會有裂縫成長。在破壞力學理論中，當裂縫成長至臨界應力強度因子值 (critical stress intensity factor)，裂縫成長速度急遽升高，而當起始裂縫長度愈小時，壽命時間愈長。

陶瓷與金屬材料的疲勞在實際使用上有其重要性，在相關的文獻中對於陶瓷的疲勞機轉尚未有一致結論，對於陶瓷 - 金屬複合材仍有很寬廣的研究空間，所以仍需要更多的疲勞行為資料作為發展脆性材料或複合材料

設計模式及製程的基礎。

### 第三章 材料與方法

#### 實驗流程示意圖



## 一、純鈦金屬試片製備

### 蠟型 ( Wax pattern )

利用厚度 0.8 mm 的聚碳酸脂樹脂 (Polycarbonate ,Lexan ,General Electric ,USA ) 裁成長度 20 mm 、寬度 7 mm 的尺寸 , 每十至十二片樹脂片用鑄道蠟條 ( Rewax ,Renfert Gmbh ,Hilzingen ,Germany ) 固定於鑄道成形體上 ( former )( 照片 1 )。

### 包埋 ( Investing )

使用浸濕的單層石綿襯墊 ( CYCLARC Ceramic liner, J.Morita Co., Japan ) 貼在圓形金屬鑄造環 ( Casing ring 5054 ,J. Morita Co., Japan ) 內側 ( 圖片 3 )。將鈦金屬專用包埋材 ( Titavest CB, J. Morita Co., Japan ) , 及包埋材特殊配方液體 ( Specially formulated liquid, J. Morita Co., Japan ) , 依廠商指示 , 以粉液比 13.5ml/100g ( 熱膨脹率 1.5% ) , 在真空調拌機 ( Vacuum mixer, J. Morita Co., Japan ) ( 照片 2 ) 調拌一分鐘後於震盪器上將包埋材倒入鑄造環內。包埋後置於室溫下四十分鐘 , 待其硬化。

### 脫蠟 ( Burn out )

利用石膏刀刮除硬化的包埋材表面之光澤層 ( glazing layer ) 後 , 將一至三個金屬鑄造環鑄道口朝下 , 置入電腦程式控制的高溫爐 ( Vulcan 3-550, J.M.Ney Co., Bloomfield CT, USA ) ( 照片 3 ) 中央進行脫蠟。脫蠟的溫度控制 ( 圖片 4 ) , 歷時約三小時五十四分。

### 鑄造 ( Casting )

脫蠟後，隨即進行鑄造。每個鑄造環使用一個 31g 的商業用純鈦金屬鑄錠 ( Commercial pure titanium ,ASTM grade ; Pure Ti A, J. Morita Co., Japan )於電弧式自動鑄造機( arc-type automatic casting machine; Cyclarc , Osaka, J. Morita Co., Japan )( 照片 4 ) 依廠商指示進行鑄造。鑄造完成後立即放入冷水中驟冷 ( quenching ) 二十分鐘。

### 去包埋 ( Divesting )

以石膏刀和石膏剪去除大部分的包埋材後 ( 照片 5 ) , 將殘餘包埋材用 50  $\mu$  m 的氧化鋁 (  $Al_2O_3$ , Aluminum oxides ) 以噴砂機 ( sandblasting machine, Jelenko Co., NY, USA ) 去除 , 接著以超音波震盪器 ( Quantrex 140, L & R Manufacturing Co., Kearny , N.J., USA ) 震盪清潔 15 分鐘 ( 照片 6 )

### 切割 ( Cutting )

以碳化矽切盤 ( Silicon carbide ; Ultra-.009' S No. 5185, Dedeco International Inc., LONG eddy, N.Y. 12760, USA ) 配合慢速手機將試片從鑄道上切下。

### 篩選 ( Screening )

先以目視觀察 , 捨棄表面出現鑄造缺陷 ( 氣泡 , 鑄巢, etc. ) 的試片。再將試片黏貼在 X 光片 ( Ultra-speed , DF-50, film speed D, Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y., USA ) 表面 , 利用 X 光機 ( Heliodent DS, Sinora, West Germany ) 於 0.20kvp, X 管距離試片 20cm 的條件下 , 拍攝試片的檢驗 X 片 ( 照片 5 ) ( ref ) , X 光片上出現鑄造缺陷的試片 , 一律捨棄。

### 修磨與尺寸控制 ( Finishing and dimensional preparing )

依序利用 180 度 , 320 度及 600 度的碳化矽水砂紙於研磨機

( Grinder-polisher; Metaserv, Buehler UK Ltd., Coventry, England ) 上 , 將試片研磨成長 20 mm、寬 7 mm、厚 0.7 mm 的尺寸。研磨過程中 , 以數位游標尺 ( Digimatic Caliper, Mitutoyo, Japan ) 控制試片的尺寸。

## 二、燒瓷 ( Firing ceramic )

### 試片表面處理 ( Specimens surfaces treatment )

在欲燒瓷的金屬表面以 50  $\mu$  m 氧化鋁 , 距離十公分 , 三巴 ( bar ) 的壓力進行噴砂 ( Sandblasting machine, Jelenko Co., NY, USA ) ( 照片 8 ) 處理。噴砂後的試片浸在去離子水 , 置於超音波震盪器 ( Quantrex 140, L & R Manufacturing Co., Kearny , N.J., USA ) 中十分鐘 , 接著用蒸汽機 ( Steam machine, Jelenko Co., Armonk, N.Y., USA ) 以大於三巴的壓力清潔已噴砂的金屬表面。 ( 照片 9 )

### 燒瓷步驟 ( Ceramic firing schedules )

經過表面處理的試片 , 用鈦金屬專用瓷粉 ( Low-fusing ceramic; Tibond ceramic, Dentsply Detrey GmbH, Dreieich ) ( 照片 11 ) , 在電腦程式控制的牙科用瓷爐 ( Jelfire VPF, Jelenko Co., Armonk, N.Y., USA ) ( 照片 10 ) 以不同的燒瓷步驟 ( 附錄一 ) , 在試片的正中央燒製出長 7 mm、寬 7 mm、厚 1 mm 的瓷塊 ( 圖 5 ) 。其中不透明層陶瓷燒製完成的厚度為 0.3 mm。堆瓷過程的尺寸由特製的尺寸控制器具 ( 分為厚度 0.3 mm 及 1.0 mm 兩種 , 照片 12 ) 來控制。

燒瓷步驟依黏結劑的使用狀況分為三大組 ( I ) 使用黏結劑 ( ) 不用結合劑 ( ) 黏結劑與不透明陶瓷等比例混合 ; 每一大組又依氫氣供給的狀況分為三小組 : ( A ) 全程真空燒瓷 ( 不供應氫氣 ) ( B ) 從 750 以上供應氫氣 ( C ) 全程供應氫氣。共計 9 小組試片 , 每組依不同燒瓷條件製作

12片，總數為 108 片（表四）。

### 三、週期性疲勞應力試驗（Cyclic Fatigue Loading Test）

將試片陶瓷面朝上，置於動態疲勞測試機（照片 13a）（Material testing machine,EHF-F1, Shimadzu , Japan）的夾具平台上，試片中心線對準並輕觸施力圓桿（照片 13b），圓桿長 40.4 mm 直徑 3.8 mm。接觸應力大小為 40Kgf，振幅為 5Kgf，頻率為 10Hz，應力週期次數為  $10^4$  次。

### 四、裂縫觀察（Cracking lines examination）

週期性疲勞應力試驗後，觀察並記錄試片表面裂縫發生情形。接著，每組各挑選出二片試片以環氧樹脂包埋，以慢速切割機（Low speed saw ,Isomet, Buehler UK Ltd., Coventry, England）將試片縱切（照片 14），拋光後在表面鍍鉑，以掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope ,SJ-4000 , Shimadzu , Japan）觀察。

### 五、三點彎曲試驗（Three point bending test）

週期性疲勞應力試驗後，將各組剩餘的十片試片在萬能測試機（Universal testing machine; AG-1000, Shimadzu , Japan）（照片 15）接受三點彎曲試驗。施力圓桿（直徑 3.8mm）背對試片的陶瓷面並對準試片的中心線，兩支點之間的距離為 18 mm（照片 16 及圖片 6），施力桿壓縮速率為 0.5 mm/min。施力持續至應力-應變曲線（stress-strain curve）驟降亦即陶瓷黏結失敗（debond）而發生剝離現象時，計錄下此時的荷重（loads），本實驗稱之為破壞應力（fracture loads）。

### 六、破斷面分析（Fracture surface analysis）

將三點彎曲試驗後產生的破斷面，先使用光學顯微鏡觀察

( NSM-25B,Union ,Japan ), 再利用掃描式電子顯微鏡 ( Scanning Electron Microscope ,SJ-4000 , Shimadzu , Japan ) 觀察 , 並進行 EDS ( Energy dispersive spectrometer ) 定性分析。

## 七、統計分析 ( Statistic analysis )

將三點彎曲試驗得到的數值利用統計軟體 ( JUMP 4.0 ,SAS Institute, USA ) 進行雙因子變異數分析 ( Two-way ANOVA ), 及涂凱氏事後比較 ( Tukey HSD comparison )

## 第四章 結果

本實驗以不同的黏結劑使用狀況配合不同的氫氣供應條件，在長 20 mm、寬 7 mm、厚 0.7 mm 的純鈦金屬試片中央燒製長 10 mm、寬 7 mm、厚 1 mm 的瓷塊。燒瓷後的試片共分為九組，在室溫下接受週期性的疲勞應力試驗後，觀察陶瓷面裂縫發生的情形並加以記錄。再從每組各挑選二片，以掃描式電子顯微鏡觀察疲勞試驗後的試片縱切面，剩餘的試片進行三點彎曲試驗，記錄試片破壞時的應力值，並以雙因子變異數分析法（two-way ANOVA）及涂凱氏事後比較（Tukey Method）進行統計分析，所得結果如下。

### 裂縫觀察（Cracking lines examination）

#### 表面裂縫發生率

各組試片接受疲勞試驗後，在陶瓷表面都有百分之十至百分之六十左右的裂縫發生，裂縫方向大多與施力撞擊桿與試片的接觸線（即試片中心線）交叉（附錄二及圖 7）。真空燒瓷的試片，不管有沒有使用黏結劑，出現裂縫百分比皆較低，為百分之十至二十間。反觀全程供應氫氣燒瓷的試片，裂縫百分比較高；尤其是全程供應氫氣條件下的組別中且使用黏結劑（IC 組）這一組的試片，百分比高達六十，而同樣的供氫條件下其他二組（C 及 C）則分別為百分之二十及四十。從 750 供應氫氣燒瓷的試片，裂縫發生的情形則介於二十及四十之間。

不管結合劑使用狀況如何，不同氫氣供應條件燒瓷的試片接受疲勞試驗後，可以很明顯地看出，全程供應氫氣的試片出現裂縫的百分比最高，約為百分之四十一點四；真空燒瓷的試片裂縫發生率最低，約為百分之十三點三；從 750 供應氫氣的試片裂縫發生率介於兩者之間，約為百分之二十三點三（圖 8）。

## 縱切面觀察 ( Cross sections observation )

透過掃描式電子顯微鏡，觀察以環氧樹脂包埋的試片之鍍鉍縱切面發現，在不同黏結劑 ( bonders ) 的使用狀況下，陶瓷層會有不同的層次。( 照片 17 ) 使用黏結劑燒瓷，可以觀察到鈦金屬與不透明陶瓷層 ( opaque porcelain layer ) 間存在著黏結劑層 ( bonders layer )，不透明陶瓷層之上是本體陶瓷層 ( body porcelain ) ( 圖 17a )。不用黏結劑的條件下，鈦金屬之上的陶瓷層只有不透明層及本體陶瓷層 ( 圖 17b )。不透明瓷粉與黏結劑一比一混合燒瓷，混合層存在於鈦金屬與不透明陶瓷層間，但顏色較不明顯，最上層是本體陶瓷層 ( 圖 17c )。

不同的氬氣供應條件下燒瓷，有不同的氣泡產生率 ( 圖 18 )。真空燒瓷 ( 不供應氬氣 )，陶瓷層中的氣泡較少 ( 圖 18a )。從 750 供應氬氣的燒瓷條件下，陶瓷層中的氣泡略多，且氣泡略大 ( 182b )，而全程供應氬氣燒瓷，陶瓷層的氣泡不但多而且較大 ( 182c )。

試片接受週期數為  $10^4$  次的疲勞應力試驗後，利用掃描式電子顯微鏡在不同倍數下觀察陶瓷層裂縫及其延伸狀況，發現裂縫的延伸多是從陶瓷層延伸到金屬與陶瓷層的交界面 ( Interfaces between metal and ceramic layers ) ( 圖 19 )。

## 統計分析 ( Statistic Analysis )

燒瓷完成並接受疲勞試驗後的九組試片，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值 ( fracture loads ) 以 JMP 4.0 統計軟體進行統計分析，初步統計結果發現各組平均破壞應力值 ( mean values of fracture loads ) 約介於 2 至 3Kgf 之間 ( 表 5，及圖 9 )，進一步的分析如下 ( 附錄三 )。

### 全組二因子變異數分析 ( two-way ANOVA of all groups )

經由二因子變異數分析 ( two-way ANOVA ) 得到的統計結果摘要於表 6。整體分析結果，顯示有統計學上的顯著差異 (  $p < 0.05$  )。

主要效應分析時，第一變因 ( 使用黏結劑的狀況 ) 出現統計學上的顯著差異 (  $p < 0.05$  )，第二變因 ( 氫氣的供應狀況 ) 亦有差異 (  $p = 0.0482 < 0.05$  )，但其  $p$  值與 0.05 顯著水準相當接近。

第一變因與第二變因之間交互作用亦達顯著水準 (  $p < 0.05$  )，表示使用黏結劑的狀況與氫氣的供應方式有交互作用存在。

### 全組塗凱氏事後比較 ( Tukey method for posteriori multiple comparison of all groups )

第一變因( 使用黏結劑的狀況 ) 進行塗凱氏事後比較( Tukey Method for posteriori multiple comparison ) ( 表 7 )，發現使用不透明瓷粉與黏結劑一比一混合燒瓷 ( ) 的破壞應力值顯著大於其他二種條件 ( 使用黏結劑燒瓷 ( ) 及不用黏結劑燒瓷 ( ) ) (  $p < 0.05$  )。而使用黏結劑燒瓷及不用黏結劑燒瓷兩個條件間的破壞應力值沒有顯著的差異 (  $p > 0.05$  )。

第二變因 ( 氫氣的供應狀況 ) 的三個條件，( A ) 不供應氫氣 ( 真空 ) ( B ) 從 750 供應氫氣及 ( C ) 全程供應氫氣，在嚴謹的塗凱氏事後比較中都沒有達到顯著水準 ( 表 8 )，也就是不供應氫氣 ( 真空 ) 從 750 供應氫氣及全程供應氫氣三個條件對於破壞應力的影響並沒有顯著差異存在。

兩個變因的交互作用進行塗凱氏事後比較的摘要如表 9，黏結劑與不透明瓷粉一比一混合且從 750 供應氫氣的燒瓷條件( B ) 表現出最高的破壞應力值，反觀使用黏結劑且全程供應氫氣的燒瓷條件 ( C ) 的破壞應力最低，二者之間的差異達顯著水準 (  $p < 0.05$  )。黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件下，不管氫氣的供應狀況如何 ( A, B, and

C), 其破壞應力值都較高, 且與使用黏結劑且全程供應氫氣的燒瓷條件(C) 有顯著差異 ( $p < 0.05$ )。使用黏結劑且從 750 供應氫氣 ( B ) 及不用黏結劑且不供應氫氣 ( A ) 這兩組燒瓷條件, 分別也與使用黏結劑且全程供應氫氣的燒瓷條件 ( C ) 有顯著差異 ( $p < 0.05$ )。

#### 選取組別的二因子變異數分析 ( two-way ANOVA of selected groups )

因為黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件下, 不管氫氣的供應狀況如何 ( A, B, and C ), 其破壞應力值都較高, 所以將第一變因中黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件 ( ) 略去, 只討論使用黏結劑及不用黏結劑 ( and ) 這兩種條件在不同的氫氣供應狀況下燒瓷對於強度的影響, 其二因子變異數分析結果摘要於表 6。

整體考驗結果達顯著水準 ( $p < 0.05$ ) 表示主要效應或交互作用有顯著差異出現, 使用黏結劑及不用黏結劑這兩種燒瓷條件的破壞應力值並無顯著差異 ( $p > 0.05$ ), 而不同氫氣供應的條件間的差異也未達顯著水準 ( $p > 0.05$ ), 但交互作用則達顯著水準 ( $p < 0.05$ )。

#### 選取組別的涂凱氏事後比較 ( Tukey method for posteriori multiple comparison of selected groups )

針對交互作用進行涂凱氏事後比較, 結果摘要於表 7。使用黏結劑且從 750 供應氫氣 ( B ) 的燒瓷條件破壞應力值最高, 而不用黏結劑且不供應氫氣 ( A ) 的燒瓷條件之破壞應力值次之, 但兩者間無顯著差異, 但兩者皆與使用黏結劑且全程供應氫氣 ( C ) ( 最低值 ) 的差異達顯著水準 ( $p < 0.05$ )。使用黏結劑且不供應氫氣 ( A ) 不用黏結劑且全程供應氫氣 ( C ) 及不用黏結劑且從 750 供應氫氣 ( B ) 的破壞應力值較低, 三者之間沒有顯著的差異 ( $p > 0.05$ )。

## 破斷面分析 ( Fracture surfaces Analysis )

各組試片的破斷面經光學顯微鏡 ( NSM-25B, Union , Japan ) 觀察 , 發現破斷面的斷裂模式非常相似。照片 20 顯示各組試片的破斷面觀 , 鈦金屬面多呈現灰黑色及褐色混雜的區塊 , 而陶瓷面多呈現灰黑色及淡黃區塊混雜的情形。

透過掃描電子顯微鏡的觀察 , 可以在典型破斷面之金屬側發現不規則且均質的表面伴隨些許殘餘物 ( 圖 21a ), 以 EDS 分析 , 顯示其中有鈦、鋁、氧和矽元素 ( 圖 21b ), 元素分佈分析 ( elemental mapping ) 的結果 , 顯示鈦元素的分佈較廣泛且密度高 ( 圖 21c ), 而矽元素則局限於部分區塊 , 較少而分散 ( 圖 21d ); 而在典型破斷面之陶瓷側可以發現 , 不規則的表面混雜著二種不同的區塊 ( 圖 22a ), 以 EDS 分析 , 顯示其中有矽、鈦、鋁和氧等元素 ( 圖 22b ), 元素分佈分析 ( elemental mapping ) 的結果顯示矽元素的分佈較廣且密度高 ( 圖 22c ), 而鈦元素的分佈與 SEM 圖形的黑色區域相似 , 且密度較低 ( 圖 22 d )

綜合以上可知破斷面的模式為 adhesive/mixing 形式。



## 第五章 討論

本實驗以週期性應力疲勞試驗，針對瓷 - 鈦金屬系組進行研究。不同的燒瓷條件下，所觀察得到的結果亦有所不同。

各組試片在疲勞試驗後，陶瓷面有不同裂縫發生率出現（圖 7 和附錄二），裂縫方向多橫過試片中心線且兩者相互交叉，其中以 C 組（使用黏結劑且全程供應氫氣）出現裂縫試片的百分比最高，其中更有一試片在疲勞試驗中完全破裂（totally fracture）（表 5 與附錄二），而 A（使用黏結劑且全程供應氫氣） B（使用黏結劑，從 750 供應氫氣）和 A（不用黏結劑，不供應氫氣）出現裂縫試片的百分比最低。

檢視各組三點彎曲試驗所得到的破壞應力平均值可發現，C 組的破壞應力平均值是最底的，且與 B 和 A 有顯著差異（ $p < 0.05$ ，表 9）。這表示裂縫的發生與瓷 - 鈦金屬試片的破壞應力值可能有某種程度的關連，裂縫的出現使得破壞應力值變小。

以不同氫氣供應條件這個因子，將裂縫發生百分比繪製成另一個立體長條圖（圖 8），發現真空燒瓷的條件下，所發生的裂縫百分比是最小的，而從 750 供應氫氣燒瓷，所發生的裂縫百分比次多，裂縫發生百分比最高的是全程供應氫氣燒瓷的條件，多達百分之四十一點四。比照縱斷面的 SEM 照片（照片 18），發現陶瓷層的氣泡產生率與裂縫發生率相似，真空燒瓷的氣泡發生數少，從 750 供應氫氣燒瓷略多，最多的是全程供應氫氣燒瓷的條件，這個結果也與我們先前的研究符合（蘇英芳,1999）。

檢視破壞應力值的二因子變異數分析（two-way ANOVA）和涂凱氏事後比較（Tukey method for posteriori multiple comparison）的結果（表 8）可以發現全程供應氫氣燒瓷的數值最低，其他兩種條件較高，但三者間沒有顯著差異存在。有文獻指出，陶瓷中空孔（pore）的多寡會影響材料的強度值（江建民,1994；Singh,1988）。在掃描式電子顯微鏡的觀察中，我

們也發現了裂縫由空孔經過的現象（照片 23）。

所以由以上我們可以得到幾個重點：全程供應氫氣燒瓷在陶瓷層可能會有較多的氣泡（voids）或空孔（pores）產生，而在週期性疲勞應力作用下，陶瓷表面裂縫的發生率與陶瓷層氣泡的發生率相似。裂縫的發生率與瓷 - 鈦金屬試片的破壞應力值可能有關。

試片接受週期數為  $10^4$  次的疲勞應力試驗後，利用掃描式電子顯微鏡在不同倍數下觀察陶瓷層裂縫及其延伸狀況，發現裂縫的延伸多是從陶瓷層延伸到金屬層與陶瓷層交界面（Interfaces between metal and ceramic layers）（照片 19），裂縫的延伸狀況可能使得陶瓷與金屬的交界面失去黏結力，所以對於試片破壞應力的大小產生了負面的影響。

燒瓷完成並接受疲勞試驗後的各組試片，進行三點彎曲試驗所得到的破壞應力值（fracture loads）受試試片個數、破壞應力值平均以及標準差（表 5）。其中 IC 組（使用黏結劑，全程供應氫氣燒瓷燒瓷）組的一片試片在接受週期性疲勞應力試驗時，瓷塊因碎裂而與鈦金屬分離，故無法測得其破壞應力。各組平均破壞應力約介於 2 與 3 kgf 之間。平均最大值為 B 組（不透明瓷粉與黏結劑一比一混合，從 750 供應氫氣燒瓷）的 2.953 kgf，平均最小值為 IC 組（使用黏結劑，全程供應氫氣燒瓷燒瓷）的 1.988 kgf。圖 9 為上述統計數據的長條圖。

以二因子變異數分析（two-way ANOVA）配合涂凱氏事後比較（Tukey Method for posteriori multiple comparison），發現使用黏結劑的狀況對於試片接受週期性疲勞應力試驗後的破壞應力有顯著差異。使用不透明瓷粉與黏結劑一比一混合燒瓷（ ）的破壞應力值顯著大於其他二種條件（使用黏結劑燒瓷（ ）及不用黏結劑燒瓷（ ）」（ $p < 0.05$ ）。而使用黏結劑燒瓷及不用黏結劑燒瓷兩個條件間的破壞應力值沒有顯著的差異（ $p > 0.05$ ）。這個結果與我們先前對於氧化層的研究（楊政憲,2000）有相似之

處，使用不透明瓷粉與黏結劑一比一混合燒瓷的鈦金屬氧化程度最低，且顯著低於其他二種條件 ( $p < 0.05$ )，而使用黏結劑燒瓷及不用黏結劑燒瓷兩個條件間的氧化程度沒有顯著差異 ( $p > 0.05$ )。由此可知，氧化的程度與疲勞試驗後的破壞應力值可能有關，氧化程度愈高，則瓷 - 鈦金屬試片在週期性疲勞應力作用後的破壞應力值愈低，可能是週期性疲勞應力對於氧化層產生機械性破壞的影響。

第二變因（氫氣的供應狀況）的三個條件，在嚴謹的涂凱氏事後比較中都沒有達到顯著水準 ( $p > 0.05$ ) (表 8)，也就是不供應氫氣（真空）從 750 供應氫氣及全程供應氫氣三個條件對於經過疲勞試驗後破壞應力的影響並沒有顯著差異。這顯示了氫氣的供應狀況對於疲勞試驗後的破壞應力影響並不顯著 ( $p > 0.05$ )，也就是說不管氫氣的供應條件為何，週期性疲勞應力對於瓷 - 鈦金屬試片的破壞應力值的影響皆無差異。

而在楊政憲對氧化層的研究中，從 750 供應氫氣燒瓷的條件下，在離瓷 - 鈦金屬交界面  $25 \mu\text{m}$  的氧化程度最低，反觀，全程供應氫氣燒瓷的氧化程度最高，兩者有顯著差異 ( $p < 0.05$ )。不供應氫氣（真空）燒瓷的氧化程度居中，但與前述二者無顯著差異。若依照前述所得到的結論，氧化程度愈高，對於疲勞應力的感受度也愈大，所得到的結果應與楊政憲一致，但結果卻沒有顯著差異，這表示可能有其他因子的影響存在。

前面提到氫氣與陶瓷的氣泡產生率的關係，及氣泡的存在對於破壞強度的影響。若將氣泡的因素與氧化程度一起考慮，或許可以解釋為什麼氫氣的供應條件對於接受週期性疲勞應力的瓷 - 鈦金屬試片之破壞應力值皆無顯著影響。

使用黏結劑的狀況及氫氣的供應條件之間存在著交互作用 (圖 10 和圖 11)，經過涂凱氏事後比較 (表 9)，顯示黏結劑與不透明瓷粉一比一混合且從 750 供應氫氣的燒瓷條件 ( B ) 表現出最高的破壞應力值，反觀使用黏結劑且全程供應氫氣的燒瓷條件 ( C ) 的破壞應力最低，二者之間

的差異達顯著水準 ( $p < 0.05$ )。黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件下，不管氫氣的供應狀況如何 ( A, B, and C ), 其破壞應力值都較高，且與使用黏結劑且全程供應氫氣的燒瓷條件 ( C ) 有顯著差異 ( $p < 0.05$ )。這可能是因為黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件，對於氧化層的生成有良好的抑制效果，其抑制的效應遠超過氫氣供應條件這個因子的效應。這也導向另一個結論：在週期性疲勞應作用下，氧化層的厚度遠比陶瓷本身的缺陷 ( 氣泡和氣孔 ) 來的重要。

B 組表現出最高的破壞應力值，因為其具備了兩個抑制氧化層生成的因子：(1) 黏結劑與不透明瓷粉一比一混合 (2) 從 750 供應氫氣的燒瓷。而 C 組 ( 使用結合劑，全程應氫氣燒瓷 ) 的破壞應力值在我們的預期中並非最差的一組，在我們先前的實驗中 ( 楊政憲,2000 ), 氧化程度最高的是 IA 組 ( 使用結合劑，不供應氫氣燒瓷 ), 應當會有最小的破壞應力值，所以全程供應氫氣燒瓷，所形成的氣泡對於破壞應力的影響也不容忽視。

因為黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件下，不管氫氣的供應狀況如何 ( A, B, and C ), 其破壞應力值都較高，所以將第一變因中黏結劑與不透明瓷粉一比一混合的燒瓷條件 ( ) 略去，只討論使用黏結劑及不用黏結劑 ( and ) 這兩種條件在不同的氫氣供應狀況下燒瓷對於強度的影響，其二因子變異數分析結果摘要於表 6。

單獨的因子分析 ( 主要效應分析 ), 都沒有顯著差異出現，反而是交互作用出現顯著差異 ( 圖 12 和圖 13 ), 著表示黏結劑的使用狀況與氫氣的供應條件兩因子之間的搭配很重要。若要使用黏結劑，可以搭配從 750 供應氫氣或真空燒瓷的條件，這樣可以得到較好的結果，而如果不用黏結劑時，最好不要搭配全程供應氫氣燒瓷 ( 圖 12 和圖 13 )。透過掃描電子顯微鏡的觀察及 EDS 分析，不管在任何狀況下，金屬面和陶瓷面都有對方的元素殘餘，可知破斷面的模式為 adhesive/mixing 形式。

## 第六章 結論

1. 全程供應氫氣燒瓷在陶瓷層會有較多的氣泡 (voids) 或空孔 (pores) 產生。
2. 在週期性疲勞應力作用下，陶瓷表面裂縫的發生率與陶瓷層氣泡的發生率相似，而裂縫的發生率與瓷 - 鈦金屬試片的破壞應力值可能有關。
3. 裂縫的延伸狀況可能使得陶瓷與金屬的交界面失去黏結力，所以對於試片破壞應力的大小產生了負面的影響。
4. 氧化的程度與疲勞試驗後的破壞應力值可能有關，氧化程度愈高，則瓷 - 鈦金屬試片在週期性疲勞應力作用後的破壞應力值愈低，可能是週期性疲勞應力對於氧化層產生機械性的影響。
5. 氫氣的供應狀況對於疲勞試驗後的破壞應力影響並不顯著 ( $p > 0.05$ )，也就是說不管氫氣的供應條件為何，週期性疲勞應力對於瓷 - 鈦金屬試片的破壞應力值皆無顯著影響。
6. 在週期性疲勞應力作用下，氧化層的厚度遠比陶瓷本身的缺陷 (氣泡和氣孔) 來的重要，燒瓷過程中所形成的氣泡對於破壞應力的影響也不容忽視。
7. 透過掃描電子顯微鏡的觀察及 EDS 分析，可知破斷面的模式為 adhesive/mixing 形式。

## 第七章 參考文獻

### 中文部分

- 王文中。統計學與 Excel 資料分析之應用，博碩文化股份有限公司，台北縣，1999 年 12 月。
- 朱經明。教育統計學，五南圖書出版有限公司，台北市，1998 年 10 月。
- 林青山。心理教育統計學，東華書局，台北市，1992 年，3 月。
- 汪健民主編。材料分析，中國材料科學學會出版，新竹市，1998 年 10 月。
- 張大敏。鈦金屬與氧化鈮、氧化鋯、氧化鈾的界面微觀結構分析。國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文，1998 年。
- 楊政憲。不同氫氣供應之燒瓷環境對鈦金屬硬度及氧化程度的影響。中山醫學院牙科材料研究所碩士論文，2000 年 6 月。
- 賴耿陽。金屬鈦，復漢出版社，1994 年。
- 蘇英芳。氫氣供應之燒瓷過程與純鈦 - 陶瓷結合強度之探討。中山醫學院口腔醫學研究所碩士論文，1999 年 6 月。
- 劉文海。我國鈦金屬供需分析，鍛造，2000 年第 9 卷第 2 期，12-17。
- 劉文海。全球鈦金屬市場概況，金屬工業，34:6 民 89.11-12 頁 33-38。
- 彭玉秋。純鈦金屬在固定義齒復時的應用。中華牙醫學會訊。100 民 84.08 頁 8-9
- 鍾國雄，牙科材料學，合記圖書出版社，1993 年。

Adachi M., Mackert JR., Parry EE. Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. J Dent Res 1990;69:1230-1235.

Andersson M, Bergman B, Bessing C, Ericson G, Lundquist P, and Nilson H. Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. Acta Odontol Scand, 47:279,1989.

Akagi K, Okamoto Y, Matsuura T. Properties of test metal ceramic titanium alloys. Journal of Prosthetic Dentistry, 1992; 68(3): 462-467.

Chan D. Guillory V. Blackman R. Chung KH. The effects of sprue design on the roughness and **porosity of titanium castings**. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 78(4):400-4, 1997 Oct.

Craig. R. G. Restorative dental materials.9<sup>th</sup> edition, Mosby 1993.

Dérand T, HerØH. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. Scandinavian Journal of Dental Research. 1992;100:184-8.

Low D., T. Sumii, and M. Swain. Thermal expansion coefficient of titanium casting. Journal of Oral Rehabilitation 2001; 28: 239-242.

and Peter Monaghan. Titanium and titanium as dental alloys as dental materials. International Dental Journal 1993;43,245-253.

Hobo S, and Shillingburg HT. Porcelain fused to metal: tooth preparation and coping design. Journal of Prosthetic Dentistry 1973;30:28-35.

Mori T., Jean-Louis M., Yabugami M., and Togaya T. the effect of investment type on the fit of cast titanium crowns. Aus Dent J 1994;39:348-52.

Iok-Chao Pang, Jeremy L. Gilbert, John Chai and Eugene P. Lauten- schlager. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. J Prosthet Dent 1995; 73 : 17-25.

Kirmura H, Horning CJ, Okazak MI. Oxidation effect on porcelain- titanium

interface reaction and bond strength. *Dent Mater J* 1990;9:91-99.

O' Brien WJ. Cohesive plateau theory of porcelain-alloy bonding. Conference proceedings, Univ Southern California. Dental Porcelain-state of art, 1997.

Phillips RW. Skinner's science of dental materials, 9<sup>th</sup> rev. ed. Philadelphia, PA: WB Saunders, 1991.

Pröbster L, Maiwald U, and Weber H. Three-point bending strength of ceramic fused to cast titanium. *Eur J Oral Sci* 1996 ; 104 : 313-319.

R. Poliak-Guberina, A. Catovic, V. Jerolimov, M. Franz, V. Bergman. The fatigue strength of the interface between Ag-Pd alloy hydrothermal ceramic. *Dental Materials* 1999 ; 15 : 417-420.

Wang R.R., and Aaron Fenton. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. *Quintessence International*. 1996; 27: 401-408.

Wang R.R., and Ann M. Boyle. A simple method for inspection of porosity in titanium castings. 1993 Sep; 275-6.

Shane N. White, Ly Ho, Angelo A. Caputo, and Edward Goo. Strength of porcelain fused to titanium beams. *J Prosthet Dent* 1996; 75:640-8.

Shigh J.P.. Effect of flaws on the fracture behavior of structure ceramics: A review. *Advanced Ceramic Materials* 1988;3:1,18-27.

West AJ, Goodacre CJ, Moore BK, and Dykema RW. A comparison of four techniques for fabricating collarless metal-ceramic crowns. *Journal of Prosthetic Dentistry* 1985; 54:636-42.

Yimaz H, and Dincer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain. *J Dent* 1999 Mar; 27(3):215-22.

