

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 表面處理對牙科鈦-陶瓷修復體鍵結強度之影響(I) 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 97-2221-E-040-010-  
執行期間：97年08月01日至98年07月31日  
執行單位：中山醫學大學口腔生物暨材料科學研究所

計畫主持人：燕敏  
共同主持人：丁信智

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 98 年 10 月 30 日



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

表面處理對牙科鈦-陶瓷修復體鍵結強度之影響

Effect of surface treatments on the bond strength of titanium-ceramic dental restoration

計畫編號：NSC 97-2221-E-040-010

執行期限：97年8月1日至98年7月31日

主持人：燕敏 中山醫學大學口腔材料科學研究所

共同主持人：丁信智 中山醫學大學口腔材料科學研究所

## 一、中文摘要

本研究試圖改變鈦表面的氧化性質，期望能增強鈦金屬與牙科陶瓷之間的鍵結強度，藉以增加鈦陶瓷 PFM 補綴物的臨床治療成效作為目標。選用純鈦金屬以及市售鈦專用燒融陶瓷作為實驗材料，對鈦進行浸泡和熱處理，使用 XRD 分析試片表面氧化物成分，利用 SEM 觀察表面結構、成分及鍵結以及破斷面之破壞模式，藉由 GDOS 推估鈦氧化層厚度，通過三點彎曲試驗測試鈦-陶瓷試片的鍵接強度，實驗數據使用 One-way ANOVA 和 Tukey test 進行統計分析。實驗結果經 XRD 分析顯示高溫處理後的鈦表面發生氧化生成物為  $\text{TiO}_2$ ，GDOS 元素分佈的結果呈現熱處理溫度在  $800^\circ\text{C}$  以下即使增加溫度，氧化膜的厚度變化也非常少。鈦基材經過熱處理後的鍵結強度值明顯高於對照組的強度 ( $25.9 \text{ MPa}$ ) ( $p < 0.05$ )，經熱處理  $600$  至  $800^\circ\text{C}$  的鈦-陶瓷鍵結強度值為  $30.2$  至  $33.2 \text{ MPa}$ ，與對照組比較浸泡處理對於鈦-陶瓷鍵結沒有明顯的效果 ( $p > 0.05$ )。結論是本研究的結果證明對鈦基材實施熱處理對於增強鈦-陶瓷的鍵結強度是有效的。

**關鍵詞：**鈦、熱處理、鍵結強度、燒瓷

## Abstract

In an attempted to improve the surface property of titanium and increase bonding strength between titanium and dental ceramic for enlarging clinical success of the porcelain fused to titanium restoration in this research. The pure titanium as metal substrate of PFM and a commercial dental ceramic product for titanium as the porcelain bonding was used. Titanium was subjected to immerse treatment and preheating temperatures. The treated surfaces of titanium such as internal structure, composite distribute and bonding was analyzed by using X-ray diffraction, SEM observation, and glow discharge optical spectrometer (GDOS). The bond strength of titanium-dental ceramic was measured by the three-point bending test. The results were statistically analyzed using one-way ANOVA and Tukey test. The results of this study showed that the oxide as a result of high temperature oxidation was rutile phase ( $\text{TiO}_2$ ) by XRD. Additionally, GDOS analysis exhibited that increasing treatment temperature within the limits of  $800^\circ\text{C}$  caused only a slight change of the thickness of oxide layer. The cp titanium

substrate treated by pre-heated treatment had statistically significantly higher value than untreated sample (25.9 MPa) ( $p < 0.05$ ). The bond strength of titanium-porcelain for 600 to 800°C pre-heated treatment ranged from 30.2 to 33.2 MPa. Immersed treatment alone provided no beneficial effect to the titanium-porcelain system in term of bond strength compared to control ( $p > 0.05$ ). The results therefore suggested that the pre-heat treatment for titanium substrates has a superior effect on the bonding strength of the titanium-porcelain bonding system.

**Keywords:** Titanium, Heat treatment, Bond strength, Porcelain firing

## 二、緣由與目的

在牙科鑲復治療中，牙冠、牙橋是常見的治療方法之一，隨著醫療技術不斷的發展和進步，應用於牙科臨床的材料也日新月異，牙冠、牙橋材料從早期的單一金屬牙冠材料、逐漸發展出多種可應用的材料，如樹脂牙冠、瓷金融合牙冠 (Porcelain fused to metal, PFM) 以及全陶瓷牙冠。

PFM 的基底金屬最初主要是貴金屬合金，1970 年代開始使用鎳鉻合金，目前相關製作技術和臨床應用均已經成熟，為牙科臨床最常用的修復物，但美中不足的是在牙科臨床病例中發現以 Ni-Cr 合金作為基底金屬的 PFM 的生物相容性不佳，可引起患者過敏，皮疹、口腔黏膜發炎不適等。一些研究報告[1]指出：大部分的牙科金屬材料都有引起身體過敏的危險性，此外長期在口腔內濕潤的環境中，由於一些金屬耐腐蝕性能差，金屬離子游離滲入到牙齒周圍組織中，導致牙齦黏膜變色變黑的現象[2-5]。

鈦金屬的性質具有貴金屬及非貴金屬的多項優點，比重輕、高比強度、良好的

機械性質，此外在鈦金屬表面有一厚度約 10 nm 的  $\text{TiO}_2$  鈍態氧化膜，使鈦金屬擁有絕佳的抗變色與耐腐蝕能力和優秀的生物相容性，鈦與鈦合金現在已經廣泛地應用於牙醫學領域，鈦作為金屬基材也被應用於 PFM 方面，到目前沒有引起不良反應、過敏的臨床病例報告。

鈦的缺點是融點高，在高溫時的性質活躍，易與 O、H、C 和 N 等元素反應，使用一般牙科瓷爐因真空度不足在鈦表面無法避免形成氧化物。一些研究指出：當燒瓷溫度高於 750°C 時，在鈦金屬中氧的溶解度會急遽增加[6,7]，使得鈦金屬基材表面形成一過厚，且質地鬆散、脆弱、多孔結構，屬於非保護性和非黏結性的  $\text{TiO}_2$  氧化層，導致鈦金屬融合陶瓷的鍵結失敗。對未經過表面改質的鈦金屬鑲復物行使咀嚼壓力後，容易發生鈦金屬與陶瓷分離，鑲復物破損的情形，破裂部位通常發生在鈦金屬與陶瓷的界面上，臨床報告證實以商業用純鈦為基材的陶瓷金屬補綴物的成功率明顯低於以貴金屬合金及其它非貴金屬合金為基材的補綴物[8]。

為了克服燒結陶瓷時鈦表面產生過厚的氧化膜問題，大部分的研究集中在改善或控制鈦金屬表面形成的氧化層與殘留應力方面[9-14]，使用不同方法進行表面處理，部分的研究結果證實有增加金屬基材與陶瓷的鍵結強度的效果[15,16]。但一些研究指出目前牙科用鈦陶瓷融合冠的鍵結強度仍低於其他金屬基材的鍵結強度，僅有 25 MPa [10,17,18]。

本研究選用市售鈦金屬融合冠專用陶瓷材料及商業用 II 級純鈦作為金屬基材，對鈦表面進行浸泡處理及熱處理，經三點彎曲試驗評估鈦與陶瓷間的鍵結強度，並使用 XRD、SEM 及 GDOS 評估材料的表面的結構、破壞樣式及氧化層厚度，探討鈦表面的處理方法對處理鈦-陶瓷鍵結強

度的影響。

### 三、結果與討論

#### 表面處理

試片表面經過磷酸-矽酸鈉溶液 (PA-SS) 浸泡和熱處理後，通過 XRD 分析鈦表面成分的變化，結果由圖 1 顯示與對照組未經浸泡的試片比較，浸泡後的鈦試片除了與鈦基材相同的繞射峰之外未觀察到新的化合物，而在經過熱處理後的試片有二氧化鈦繞射峰出現，並且鈦基材的繞射峰的強度有明顯減弱，證明經熱處理使鈦試片表面生成氧化層。這一結果在 SEM 也被證實，在加熱後的試片表面有明顯的生成物產生。經 GDOS 元素分佈的結果由圖 2 顯示雖然在鈦表面氧的濃度隨熱處理溫度增高稍有增加，但是氧的濃度非常低，形成的鈦氧化層厚度很薄且具有安定性，經過 750°C 熱處理後的鈦氧化層厚度約為 2 μm，這應是在熱處理過程中所產生的鈦氧化層。

#### 鈦-陶瓷鍵結強度

為了判斷鈦基材與陶瓷間的結合狀況藉由 SEM 觀察試片的橫截面 (圖 3)，結果顯示鈦基材與陶瓷間具有良好的結合性，結合非常緻密，且無法清楚判定鈦表面的氧化層厚度。一般認為陶瓷與金屬的結合主要依賴於機械的嵌合及金屬表面產生的氧化物使金屬與陶瓷的結合，一些研究[19-22]認為在熱處理過程中鈦金屬表面會發生氧化，是藉由氧向鈦晶格內部擴散的原因，本研究結果證明通過熱處理方式使鈦金屬表面形成了穩定的、緻密的有黏著性效果的氧化物。

在本研究中，對於各種試片暨經過浸泡及熱處理後的鈦基材實施融合陶瓷，利用三點彎曲試驗測試各種試驗條件的試片的鍵結強度，在圖 4 中的實驗結果顯示經

過 PA-SS 溶液浸泡處理的試片的鍵結強度為 26.6MPa 與對照組無顯差異 ( $P > 0.05$ )，而在經過不同溫度 (600~800°C) 熱處理的各種試片之鍵結強度 (30.2~33.2 MPa) 都顯著高於未經熱處理試片的強度 ( $P < 0.05$ )，有隨熱處理的溫度增加，鍵結強度也稍有增強的傾向，但在各試片間沒有統計學上的差異 ( $P > 0.05$ )。本研究結果證明熱處理對於鈦金屬與陶瓷的鍵結強度有顯著的影響，可以提昇鈦金屬與陶瓷的鍵結強度，而 PA-SS 浸泡處理對提昇鈦金屬與陶瓷的鍵結強度沒有太大的效果。文獻[20]指出，鈦在高溫氧化時，在初期氧化階段時，一層附著性強，具有保護性作用的氧化層會不斷的成長，而到達臨界厚度以後，使氧化膜內部產生很高的拉應力，如繼續氧化會導致氧化層與金屬基材剝離。本研究的結果證實熱處理溫度限定在一定範圍內對於鈦表面形成適當的鈦氧化層及增加鈦金屬與陶瓷之間的鍵接強度有正面性作用。

#### 破壞結構觀察

使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察鈦陶瓷試片的破斷面的破壞結構，在未經熱處理試片的破斷面上大都呈現裸露的鈦金屬表面為典型的黏著性破壞結構 (圖 5)，暨破壞發生在鈦與陶瓷的界面上。而在經過熱處理的試片可見在鈦金屬基材上有殘留的陶瓷層，為混合破壞結構，隨熱處理的溫度增加，殘留的陶瓷量也稍有增加，這點同鍵結強度的結果相同，本研究的結果與其他文獻一致[9, 16]。

### 四、計畫成果自評

根據上述的實驗結果，可以瞭解到鈦的表面處理對於鈦-陶瓷的鍵結強度特性之影響，評估實驗結果後，結論為：

1. 磷酸-矽酸鈉溶液浸泡處理對於鈦-陶瓷的鍵結強度沒有顯著的影響。

2. 鈦基材經熱處理後，鈦-陶瓷的鍵結強度有顯著的增加，最大值為 33.2MPa。

3. XRD 分析結果證明在鈦表面生成二氧化鈦物質。

4. 熱處理有對於鈦表面形成適當的氧化層及增加鈦金屬與陶瓷之間的鍵接強度有正面性作用。

本研究的成果，對於瞭解牙科鈦陶瓷融合冠的鍵結強度的特性，熱處理對金屬機械性質的影響，今後鈦-陶瓷冠的材料性質的研究將有很大的幫助，同時對於口腔臨床鈦-陶瓷層覆物在製作設計，使用注意事項方面均有參考價值。

## 五、參考文獻

[1]佐藤溫重. 齒科材料の副作用と安全性. 學建書院出版, 1999.

[2]Anusavice KJ. Phillips' science of dental materials, 11<sup>th</sup> ed, WB Saunders Co, Philadelphia, 2003.

[3]McLean JW. The science and art of dental ceramics, vol 1. The Nature of dental ceramics and their clinical use. Chicago: Quintessnce, 1979.

[4]McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. J Prosthet Dent 2001; 85:61-66.

[5]Wildgoose DG, Johnson A, Winstanley RB. Glass / ceramic / refractory techniques, their development and introduction into dentistry: A historical literature review. J Prosthet Dent 2004; 91:136-143.

[6]Kononen M, Kivilahti J. Fusing of dental ceramics to titanium. J Dent Res 2001; 80(3): 848-854.

[7]Murray JL, Wriedt HA. The O-Ti (oxygen-titanium) system. Bull Alloy Ph 1987; 8: 211-229.

[8]Walter M, Reppel PD, Boning K, and Freesmeyer WB. Six-year follow-up of titanium and high-gold porcelain-fused-to-metal fixed partial dentures. J Oral Rehabil 1999; 26: 91-96.

[9]Wang RR, Fung KK. Oxidation behavior of surface-modified for titanium – ceramic restorations. J Prosthet Dent 1997; 77:

423-434.

[10] Saadet A, Semih B. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres. J Prosthet Dent 2000; 84:567-574.

[11]Oshida Y, Hashem A. Titanium-porcelain system. Part I: Oxidation kinetics of nitrided pure titanium, simulated to porcelain firing process. Biomed Mater Eng 1993; 3(4): 185-198.

[12] Suansuwan N, Swain MV. Adhesion of porcelain to titanium and a titanium alloy. J Dent 2003; 31: 509-518.

[13] Lee KM, Cai Z, Griggs JA, Guiatas L, Lee DJ, Okabe T. SEM/EDS evaluation of porcelain adherence to gold-coated cast titanium. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 2004; 68B: 165-173.

[14] Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. Biomaterials 2001; 22: 979-986.

[15] Wang RR., Welsch GE, Monteiro O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. J Biomed Mater Res 1999; 46: 262-270.

[16] Ozcan I, Uysal H. Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium. Dental Materials 2005; 21: 773-779.

[17] Tróia Jr. MG, Henriques GE.P, Nóbilo MA.A, Mesquita MF. The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium aluminium vanadium alloy. Dent Mater 2003; 19: 790-797.

[18] Yilmaz H, Dincer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain. J Dent 1999; 27: 215-222.

[19] Adachi M, Mackert Jr. JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. J Dent Res 1990; 69: 1230-5.

[20] 邱智彥. 熱成長鈦氧化膜對鈦金屬氫脆及腐蝕特性之研究, 碩士論文, 台中: 國立中興大學材料工程學研究所, 民國83年。

[21]Andreeva VV. Corrosion, 1964; 20(2): 354

[22]Loren C. Covington, Metal progress, 1977, February, pp. 38-45.

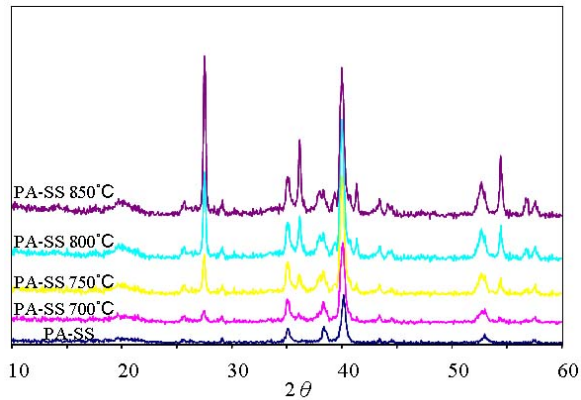


圖 1. 各試驗條件下鈦基材表面的 XRD 圖。

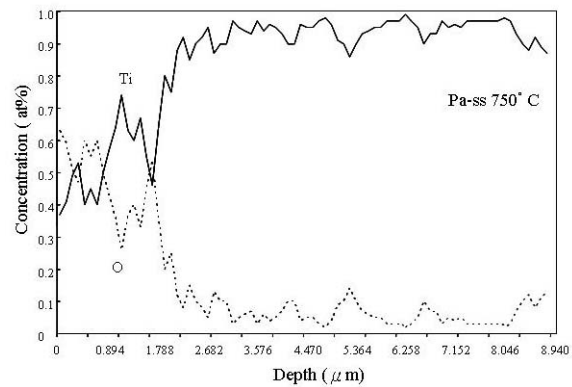
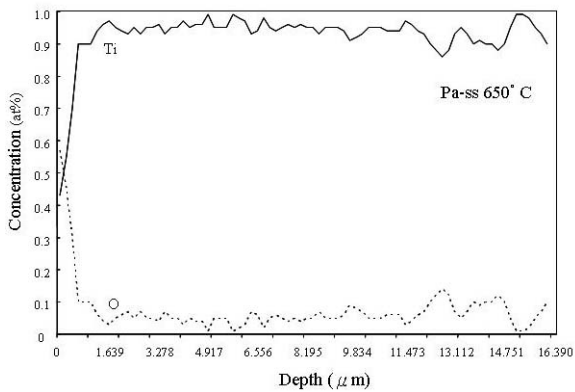


圖 2.GDOS 元素分佈圖。

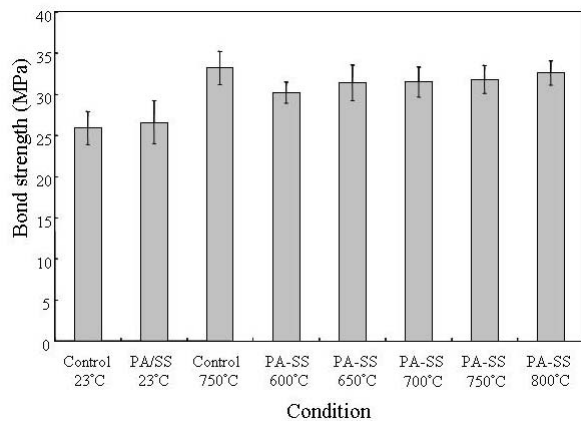


圖 4 各種鈦-陶瓷試片之鍵結強度。

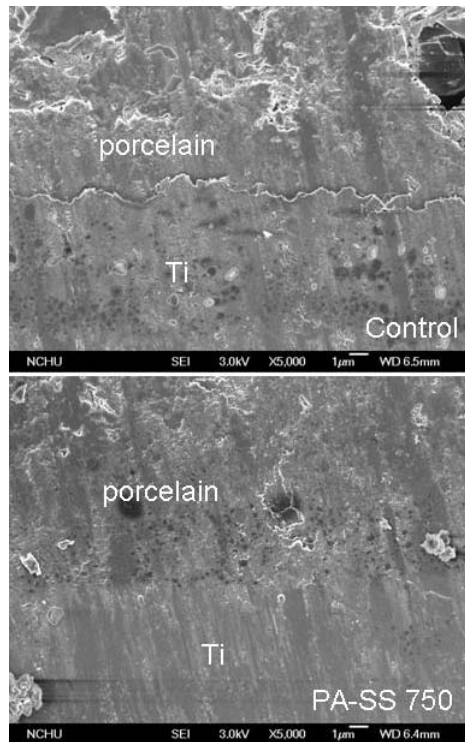


圖 3. 燒瓷後試片橫截面之 SEM 像。

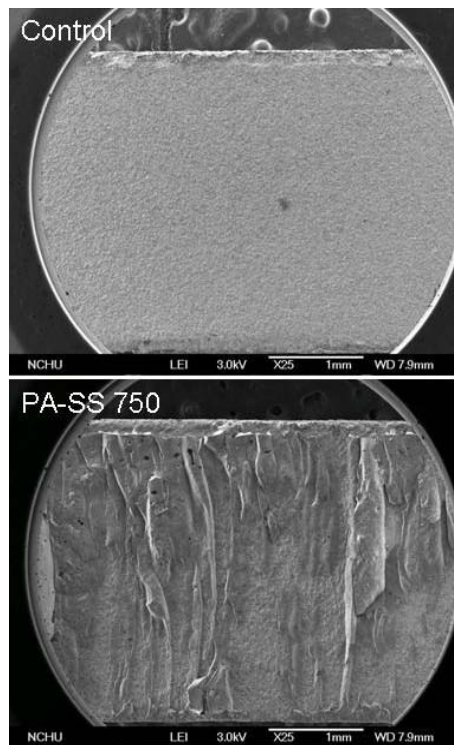


圖 5 三點彎曲試驗後鈦試片之表面破斷形態。

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

成果報告  
 期中進度報告

表面處理對牙科鈦-陶瓷修復體鍵結強度之影響

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-040-010

執行期間：97 年 8 月 1 日至 98 年 7 月 31 日

計畫主持人：燕敏

共同主持人：丁信智

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：中山醫學大學口腔生物醫學暨材料科學研究所

中 華 民 國 98 年 10 月 30 日



# 行政院國家科學委員會補助國內專家學者出席國際學術會議報告

98 年 4 月 14 日

附件三

報告人姓名	燕 敏	服務機構 及職稱	中山醫學大學 副教授
時間 會議 地點	2009 年 4 月 11-12 日本、東京	本會核定 補助文號	97-2221-E-040-010-
會議 名稱	(中文)第 53 屆日本齒科理工學會研討會 (英文) The 53rd General Session of the Japanese Society for Dental Materials and Devices		
發表 論文 題目	(中文) 用於 CAD/CAM 牙科全瓷材料的衝擊強度 (英文) Impact strength of dental all-ceramics for CAD/CAM		
<p>報告內容應包括下列各項：</p> <p>一、參加會議經過</p> <p>本人於 98 年 4 月 10 抵達日本、東京，在 4/11 -12 期間參加、出席了今年第 53 屆日本齒科理工學會研討會一般會議，於 4 月 12 日以壁報形式發表個人近期的研究成果，之後平安返國。</p> <p>二、與會心得</p> <p>今年的第 53 屆日本齒科理工學會學術大會在東京都江戶川區船堀舉辦。在本次大會上兩天時間中，共有 106 篇論文發表，同時也有牙科器材儀器的展示。會中舉辦了題目為「correlation of surface characteristics of dental materials and its application in dentistry」及「韓國齒醫學教育の現狀」等 4 個的特別演講。今年的發表題目以探討複合樹脂與陶瓷相關技術、材料研發為多，其他也有對於牙科材料如合金、鈦；腐蝕；臨床應用以及牙科用雷射、機械、技術等方面有很多篇的研究報告發表。本人近年主要研究方面是對牙科用全瓷材料及玻璃離子黏合劑的研究，因此對於這些相關的課題內容、試驗方法很感興趣，一些資訊將對本人今後的研究有很大的幫助和啟發。出席今年在日本齒科理工學會學術會議，也使本人能遇見在日本留學時代的指導老師和同學、以及有與日本的研究者相互交流的機會，獲得很多收穫。</p> <p>三、考察參觀活動(無是項活動者省略)</p> <p>四、建議</p> <p>五、攜回資料名稱及內容</p> <p>六、其他</p>			