

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

題目:

陶磁燒烤過程中氬氣供應對純鈦金屬/陶瓷系統之影響 (2/2)

- 純鈦金屬在不同氬氣供應條件下燒瓷的機械疲勞研究

The effects of argon application during ceramic firing procedures in ceramic-titanium system (2/2) - *The Fatigue Study of C. P. Titanium under Different Firing Cycles and Argon Applying*

NSC 89-2314-B-040-039

執行期限: 89/08/01 至 90/07/31

計畫主持人: 徐啟智

執行機構: 中山醫學大學口腔醫學院牙醫學系

一、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¹⁻⁴。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後對結合強度所產生之影響。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；每一大組又依氬氣供給的狀況分為三小組：(A) 全程真空燒瓷 (不供應氬氣) (B) 從 750 以上供應氬氣 (C) 全程供應氬氣。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。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，每組各取二片觀察試片縱斷面。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。三點彎曲試驗形成的破斷面使用光學顯微鏡觀察，再利用掃描式電子顯微鏡，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) 使用黏結劑的狀況出現統計學上的顯著差異 ($p < 0.05$)，氬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。使用黏結劑的狀況與氬氣的供應方式有交互作用存在 ($p < 0.05$)。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。不同的氬氣供應條件下燒瓷，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，裂縫的延伸多是從陶瓷層延伸到金屬與陶瓷層交界面。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。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。將本實驗結果與我們先前的研究比較發現，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. 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 the three 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). The fracture surfaces analysis showed that the fracture mode was adhesive or mixing type. It was concluded that ceramic bonder 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.

二、緣由與目的

近年來鈦金屬在牙醫界越來越受到重視。鈦金屬在牙科應用上的優點如下⁵⁻⁶：

(一)優良的生物相容性。(二)絕佳的抗腐蝕性。(三)質量輕，强度高。(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。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⁷。

鑄造過程中，熔融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⁸。

鈦金屬高溫時易與氧、氮、碳或氫產生化學反應，溫度高於800 時氧化層會增厚，使得鈦金屬與瓷的結合變弱⁹，所以鈦金屬需要低溫熔合瓷。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。

有學者認為純鈦金屬燒付陶瓷鑲復物應侷限於單顆牙冠的使用¹⁰。也有學者認為認為單顆純鈦金屬燒付陶瓷鑲復物可取代傳統的陶瓷金屬鑲復物¹¹，甚至可取代陶瓷貴金屬牙橋¹²。在長期臨床研究中，有學者認為純鈦金屬燒付陶瓷鑲復物的表現大致不錯¹³，也有學者¹⁴在五年的追蹤期發現純鈦金屬燒付陶瓷鑲復物的存活率為84%，傳統貴金屬陶瓷鑲復物為

98%，並認為陶瓷與純鈦金屬交界面失敗的風險會隨著時間遽增。

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)，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)⁷。

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。

本實驗的目的就是要研究陶瓷燒付鈦金屬鑲復物，接受疲勞循環應所受到的影響。實驗過程將評估循環疲勞應力(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。

三、材料與方法

利用厚度0.8 mm的聚碳酸酯樹脂(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)。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。將鈦金屬專用包埋材及包埋材特殊配方液體(J. Morita Co., Japan)，依廠商指示，以粉液比13.5ml/100g，在真空調拌機(Vacuum mixer, J. Morita Co., Japan)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。利用石膏刀刮除硬化的包埋材表面之光澤層(glazing layer)後，置入電腦程式控制的高溫爐(Vulcan 3-550,

J.M.Ney Co., Bloomfield CT, USA) 中央進行脫蠟。脫蠟的溫度控制，歷時約三小時五十四分。每個鑄造環使用一個 31g 的商業用純鈦金屬鑄錠 (Pure Ti A, J. Morita Co., Japan) 於電弧式自動鑄造機 (Cyclarc, Osaka, J. Morita Co., Japan) 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。以石膏刀和石膏剪去除大部分的包埋材後，將殘餘包埋材用 50 μm 的氧化鋁 (Al_2O_3) 以噴砂機去除，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，再以碳化矽切盤將試片從鑄道上切下。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，X 光片上出現鑄造缺陷的試片，一律捨棄。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。

在欲燒瓷的金屬表面以 50 μm 氧化鋁，距離十公分，三巴 (bar) 的壓力進行噴砂 (Sandblasting machine, Jelenko Co., NY, USA) 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。經過表面處理的試片，用鈦金屬專用瓷粉 (Tibond ceramic, Dentsply Detrey GmbH, Dreieich)，在電腦程式控制的牙科用瓷爐 (Jelfire VPF, Jelenko Co., Armonk, N.Y., USA) 以不同的燒瓷步驟，在試片的正中央燒製出長 7 mm、寬 7 mm、厚 1 mm 的瓷塊。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。

將試片陶瓷面朝上，置於動態疲勞測試機 (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，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。

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，拋光後在表面鍍鉑，以掃描式電子顯微鏡 (SEM, SJ-4000, Shimadzu, Japan) 觀察。

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) 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，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)。

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。

將三點彎曲試驗得到的數值進行雙因子變異數分析 (Two-way ANOVA)，及涂凱氏事後比較 (Tukey HSD comparison)。

四、實驗結果

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。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（圖 1）。

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 2）。

縱切面觀察 (Cross sections observation)

不同的氫氣供應條件下燒瓷，有不同的氣泡產生率（圖 3）。真空燒瓷（不供應氫氣），陶瓷層中的氣泡較少（圖 3a）從 750 供應氫氣的燒瓷條件下，陶瓷層中的氣泡略多，且氣泡略大（圖 3b），而全程供應氫氣燒瓷，陶瓷層的氣泡不但多而且較大（圖 3c）。

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）。

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。

經由二因子變異數分析（two-way ANOVA）得到的統計結果摘要於表 1。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 .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。

第一變因（使用黏結劑的狀況）進行涂凱氏事後比較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，在嚴謹的涂凱氏事後比較中都沒有達到顯著水準，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涂凱氏事後比較的摘要如表 2，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（ $p < 0.05$ ）。

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。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，以 EDS 分析，顯示其中有鈦、鋁、氧和矽元素，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，而矽元素則局限於部分區塊，較少而分散；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，以 EDS 分析，顯示其中有矽、鈦、鋁和氧等元素，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，而鈦元素的分佈與 SEM 圖形的黑色區域相似，且密度較低。綜合以上可知破斷面的模式為 adhesive/mixing 形式。

五、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，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)，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低的，且與 B 和 A 有顯著差異 ($p < 0.05$)，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，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，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。

檢視破壞應力值的二因子變異數分析和涂凱氏事後比較的結果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¹⁵。

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的交界面 (Interfaces between metal and ceramic layers)。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。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) 的 1.988 kgf。

以二因子變異數分析配合涂凱氏事後比較，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 (Hsu, 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（ $p > 0.05$ ，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（ $p > 0.05$ ）。

而在先前對氧化層的研究中，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，所得到的結果應與先前研究一致，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，經過涂凱氏事後比較，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。

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，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，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。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。

六、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. 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。
6. 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。
10. Kaus T. , Probster L. and Weber H. Clinical follow-up study of ceramic veneered titanium restorations- three-year results. *International Journal of Prosthodontics* 1996; 9(1): 9-15.
11. Milleding P. , Haag P. , Neroth B. and Renz I. Two years of clinical experience with Procera titanium crowns. *International Journal of Prosthodontics* 1998; 11(3): 224-232.

七、參考文獻

1. Bergman B, Bessing C, Ericson G, Lundquist P, Nilson H. Anderson M. A 2-year follow up study of titanium crowns. *Acta Odontologica Scandinavica* 1990; 48 : 113-117.
2. Lautenschlager E. P. and Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *International Dental Journal* 1993; 43: 243-253.
3. Ida K, Tani Y, Tautsumi S, et al. Clinical application of pure titanium for cast plate denture. *Dental Material Journal* 1988; 7: 39-47.
4. Wang R.R., and Fenton A. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. *Quintessence International* 1996; 27: 401-408.
5. Könönen M. and Kivilahti. Bonding of low fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *Journal of Biomedical Materials Research* 1994; 28: 1027-1035.
6. Pang IC, Jeremy L. Gilbert, John Chai and Lautenschlager E P. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *Journal Prosthetic Dentistry* 1995; 73: 17-25.
7. Phillips RW. *Skinner's science of dental materials*, 9th rev. ed. Philadelphia, PA: WB Saunders, 1991.
8. Dérand T, HerØ H. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. *Scandinavian Journal of Dental Research* 1992; 100: 184-8.
9. Adachi M., Mackert JR., Parry EE. Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Dental Research* 1990; 69:1230-1235.
12. Smedberg JI. , Ekenback J. , Lothigius E. and Arvidson K. Two-year follow-up study of Procera-ceramic fixed partial dentures. *International Journal of Prosthodontics* 1998; 11(2): 145-149.
13. Bergman B. Nilson H. Andersson M. A longitudinal clinical study of Procera ceramic-veneered titanium copings. *International Journal of Prosthodontics*. 12(2):135-9, 1999
14. 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. *Journal of Oral Rehabilitation* 1999; 26(2): 91-96.
15. Shigh J.P. Effect of flaws on the fracture behavior of structure ceramics: A review. *Advanced Ceramic Materials* 1988; 3(1): 18-27.

八、研究成果自評

由文獻報告得知, 在製作金屬陶瓷修復體時, 影響氧化層厚度之因素包括有陶瓷燒付的時間與溫度, 包埋材的種類, 金屬表面處理等⁵。由實驗結果發現在陶瓷燒付過程中, 而一般商業用鈦金屬在低於 800 的溫度下進行氧化反應時, 會形成紮實且有黏結性的氧化物, 而在較高溫或氧化時間較長的情形下會有氧化物剝離現象。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。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係。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, 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。本實驗結果提供了臨床醫師或技工在使用鈦金屬與陶瓷系統時另一個改善鈦金屬與陶瓷間黏結強度的方式及氫氣的供應的適當性。

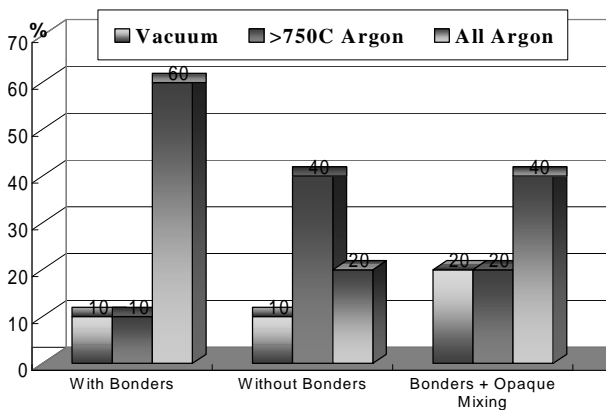


圖 1: 各組試片接受疲勞試驗後, 在陶瓷表面出現裂縫的百分比。

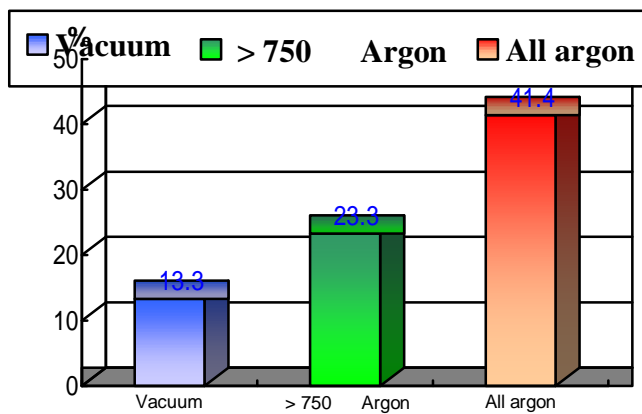


圖 2: 不同氬氣供應條件燒瓷的試片接受疲勞試驗後, 在陶瓷表面出現裂縫的百分比。

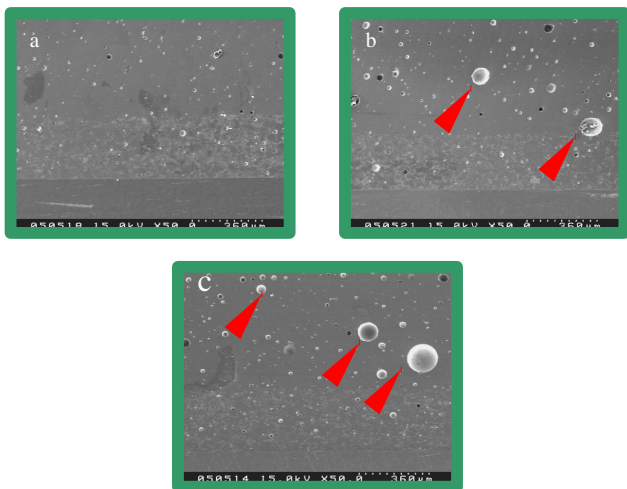


圖 3: (試片縱切面觀) 不同的氬氣供應條件下燒瓷, 陶瓷層有不同的氣泡產生率。(a) 真空 (不供應氬氣)(b) 從 750 供應氬氣 (c) 全程供應氬氣 (Ti=titanium, and C = ceramic), (IIIA, IIIB, and IIIC)

Source	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Factor	2	2.466	5.63	0.0051 **
Factor	2	1.379	3.15	0.0482 *
Interaction	4	2.341	2.67	0.0378 *
Error	80	17.516		
C. Total	88	23.440		0.0022 **

* $p < .05$ ** $p < .01$

表 1: 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。

燒瓷條件	Tukey Grouping
B: 黏結劑與不透明瓷粉一比一混合, 從 750 供應氬氣	A
A: 黏結劑與不透明瓷粉一比一混合, 不供應氬氣	A
C: 黏結劑與不透明瓷粉一比一混合, 全程供應氬氣	A
B: 使用黏結劑, 從 750 供應氬氣	A
A: 不用黏結劑, 不供應氬氣	A
A: 使用黏結劑, 不供應氬氣	A B
C: 不用黏結劑, 全程供應氬氣	A B
B: 不用黏結劑, 從 750 供應氬氣	A B
C: 使用黏結劑, 全程供應氬氣	B

表 2: 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。