牙科用鑄造 Ti-Cr 合金之金屬燒付陶瓷鍵結與熱膨脹係數研究

何文福 ¹ 姜宗佑 ² 許學全 ^{3,4} 吳世經 ^{3,4} 林錫禛 ³
¹大葉大學材料科學與工程學系
彰化縣大村鄉山腳路 112 號
²大葉大學機械與自動化工程學系
彰化縣大村鄉山腳路 112 號
³中臺科技大學牙體技術系
台中市北屯區廍子里廍子巷 11 號
⁴中臺科技大學醫學工程暨材料研究所
台中市北屯區廍子里廍子巷 11 號

摘要

關鍵詞: 鈦合金, 牙科合金, 鍵結強度, 熱膨脹係數

Metal-Porcelain Bonding and Thermal Expansion Coefficients of Ti-Cr Alloys for Dental Casting

WEN-FU HO¹, TSUNG-YU CHIANG², HSUEH-CHUAN HSU^{3,4}, SHIH-CHINNG WU^{3,4} and HSI-CHEN LIN³

¹Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

No. 112, Shanjiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

² Department of Mechanical and Automation Engineering, Da-Yeh University

No. 112, Shanjiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

³Department of Dental Laboratory Technology, Central Taiwan University of Science and Technology No. 11, Buzih Lane, Beitun District, Taichung, Taiwan 40605, R.O.C.

⁴Institute of Biomedical Engineering and Material Science, Central Taiwan University of Science and Technology No. 11, Buzih Lane, Beitun District, Taichung, Taiwan 40605, R.O.C.

ABSTRACT

Titanium and its alloys have widespread use in implants and prostheses due to their excellent biocompatibility, high strength-to-weight ratio, corrosion resistance and low cost. Problems with casting and porcelain bonding are encountered when titanium is used in metal-porcelain restorations. The bonding mechanisms in titanium-porcelain systems are complex and poorly understood. The purpose of this study was to evaluate the bonding strength between porcelain and cast Ti-Cr alloys by using a three-point bending test in accordance with ISO 9693. The results showed that the bonding strengths of the Ti-Cr alloys were all higher than that of c.p. Ti (commercially pure titanium). Specifically, the strengths of Ti-20Cr and Ti-30Cr alloys were higher than the minimum value in the ISO 9693 standard for the three-point bending test (25 MPa). The coefficients of thermal expansion of the Ti-Cr alloys were higher than that for c.p Ti. The difference in these coefficients between Ti-30Cr alloy and porcelain is lowest among all the Ti-Cr alloys, being less than 1×10-6 /°C. Therefore, the Ti-30Cr alloy can be used for prosthetic dental applications if other properties necessary for dental castings are obtained.

Key Words: Ti alloy, dental casting alloy, bonding strength, thermal expansion coefficient

一、前言

目前最普遍使用之人工假牙(denture teeth)主要是以金屬燒付陶瓷所製作而成,稱之爲金屬-陶瓷復形體(metal-ceramic restorations)[5]。其製作方式一般是以高溫熱處理的方式將牙科瓷粉燒付在金屬基材上使其結合,因此金屬-陶瓷復形體又被稱爲金屬燒付陶瓷屬於永久性的牙科復形體,在補綴牙醫學上主要目的是以補綴材料來修復牙齒的功能及美觀,以替代蛀蝕或有缺損的牙齒組織[20]。

過去幾十年以來,金屬-陶瓷牙冠廣泛應用在牙科復形體中,因爲金屬-陶瓷牙冠結合了美觀及高抗腐蝕性 [15,21]。早期金屬-陶瓷復形體以貴金屬爲主,但因較高的費用、生物相容性較差、低耐蝕性及容易褪色,逐漸被賤金屬所取代 [1,14]。最早使用之賤金屬爲鈷-鉻合金(Co-Cralloy)[2,4],之後有鎳-鉻合金(Ni-Cralloy),由於賤金屬具有較低的比重及成本,因此漸漸取代貴金屬 [3],但這些金屬中,某些金屬元素在人體體內會釋出金屬離子,長期對人體可能造成不良影響 [7]。一些文獻報告指出,賤金屬中的鎳(Ni)及鈹(Be)等元素對人體可能會有過敏性及致癌的發生 [6,13]。Anusavice 在臨床報告中提出,患者裝戴金屬-陶瓷牙冠後,發現造成牙齦變色的問題,推測可能因金屬基材釋放出金屬離子所造成,因此金屬基材的選用上,減少金屬離子釋出也將是美觀方面之重要考量 [3]。

二、材料與實驗方法

(一) 試料準備

本實驗所選用的材料分別爲商業用純鈦(Grade II, c.p. Ti)及純度 99.3% 的鉻(Cr)。將合金元素依其比例(10、20、30 wt% Cr)以三位數電子天秤配料,調配好之 c.p. Ti 與 Cr 元素,置於酒精中以超音波振盪機清洗三十分鐘去除油汙。本實驗結果將與 c.p. Ti 做比較。

(二)熔煉及鑄造

將上述配置完成之合金成份以真空電弧殼式熔融機

(1000, Miller Dimension, U.S.A.)熔煉並鑄造成合金。鈦合金熔鑄程序爲將配置之合金成分置於熔煉用銅坩堝中,熔煉室以高純度氫氣爲保護氣體,避免合金於高溫產生氧化,最後再將金屬液倒入鑄模中成型。

(三)試片製備及表面處理

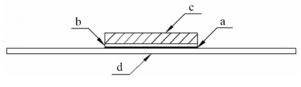
將鑄造好的 Ti-Cr 合金鑄件以 CNC 線切割機切成尺寸 爲 25×3×0.5 mm³之平板狀試片,將欲燒瓷之基材表面以碳 化矽砂紙研磨至 # 400,另一反側面以碳化矽水砂紙研磨至 # 1000。接著將欲燒瓷表面再以 120 μm 氧化鋁粉噴砂,噴 嘴與試片距離保持在 15 cm。噴砂後之試片立即以蒸氣洗淨 器 (3000, FU MING, Taiwan)將表面清洗乾淨備用。

(四)瓷粉之堆築

本實驗所採用的陶瓷燒付瓷粉爲鈦金屬專用之低熔點瓷粉(Duceratin Plus, Rosbach, Germany),燒付於金屬表面之瓷塊尺寸(8×3×1 mm³)參考德國 Pröbster 等研究者 [19]的實驗,使用自行設計的特殊裝置來控制各層陶瓷的長度、寬度及厚度,試片表面中央留下長爲 8 mm 的區域做後續堆瓷,如圖 1 所示,依照燒付程序先在此區域塗上厚度 < 0.05 mm 的鍵結層陶瓷(bonding porcelain),接著再燒付厚度 0.2 mm 的不透光陶瓷(opaque porcelain),最後再堆築燒付上厚度 0.8 mm 的象牙質陶瓷(dentin porcelain),使其總厚度約爲 1 mm 的陶瓷層。

(五)陶瓷燒付參數

在本實驗中,以牙科專用之陶瓷燒付爐(Multimat 99, DENTSPLY, U.S.A.)進行陶瓷燒付,鍵結層陶瓷於陶瓷燒 付爐中之參數設定爲預熱時間 2 分鐘,起始溫度爲 450°C, 升溫速率爲 55°C/min,最終燒結溫度爲 725°C,冷卻時間爲 6 分鐘。不透光陶瓷參數設定爲預熱時間 4 分鐘,起始溫度、 升溫速率、最終燒結溫度及冷卻時間皆與鍵結層陶瓷之參數 相同。象牙質陶瓷預熱時間爲 7 分鐘,起始溫度爲 450°C, 升溫速率 55°C/min,最終燒結溫度爲 713°C,冷卻時間爲



a: bonding porcelain;

b: opaque porcelain;

c: dentin porcelain;

d: alloy

圖 1. 瓷粉堆築順序示意圖

5 分鐘。

(六) 鍵結強度測試

將已完成陶瓷燒付之各組試片使用萬能試驗機(AG-IS, Shimadzu, Japan)進行三點彎曲測試,如圖 2 所示。進行彎曲測試時,試片放置於測試裝置上,燒付陶瓷的表面背對施力桿,施力桿的圓形頂端垂直作用在試片的正中央,施力持續至應力-應變曲線驟降停止。負載下壓速率爲 0.5 mm/min,跨距 L 爲 20 mm,試片寬度 b 爲 3 mm,厚度 d 爲 1 mm,並記錄荷重 P(N)。以下列公式計算其鍵結強度(bonding strength) [8]。

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \tag{1}$$

(七)金屬-陶瓷破壞面觀察

經三點彎曲測試後的金屬-陶瓷燒付試片,將陶瓷已剝落的破壞面使用場發射掃描式電子顯微鏡(JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan)之減低二次電子影像(lower secondary electron image, LEI) 進行試片表面觀察,並配合場發射掃描式電子顯微鏡所附設之 X 光能量分散光譜儀(energy dispersive spectroscope, EDS)進行元素定性檢測。

(八) 熱膨脹係數量測

本實驗的 Ti-Cr 合金之線性熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion)使用熱膨脹分析儀 (push-rod dilatometer) (DILAMATIC II E, theta, U.S.A.) 進行量測,試片規格爲 $15\times5\times5$ mm³,以每分鐘 5° C 之加熱速率,加熱溫度範圍爲 25° C 至 800° C。

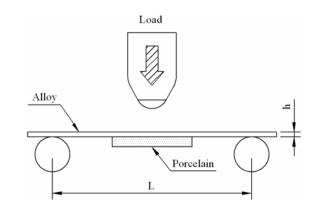


圖 2. 鍵結強度測試示意圖

三、結果與討論

(一) 鍵結強度測試

c.p. Ti 及一系列 Ti-Cr 合金與陶瓷間之鍵結強度示於表 1。結果發現 Ti-30Cr 合金具有最高之鍵結強度(27.1 MPa),而 c.p. Ti 則有最低之鍵結強度(21.1 MPa)。此外,隨著 Cr 元素含量增加,鍵結強度有增高的趨勢,當 Cr 元素含量在 20 wt% 及以上時,鍵結強度皆在 25 MPa 以上。根據 ISO 9693 規範之金屬-陶瓷鍵結強度的最低標準為 25 MPa [11],本實驗中 Ti-20Cr 及 Ti-30Cr 合金皆符合 ISO 9693 之規範標準。

(二)金屬-陶瓷破壞面觀察

金屬-陶瓷試片經三點彎曲試驗後,界面的破壞形態主要是藉由場發射掃描式電子顯微鏡 SEM 表面形態觀察爲主。圖 3 是以 SEM 所拍攝的試片表面破壞面形態,結果發

表 1. c.p. Ti 及 Ti-Cr 合金與陶瓷間之鍵結強度

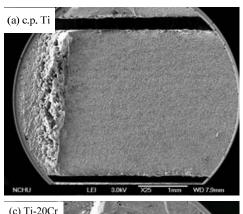
Metal	c.p. Ti	Ti-10Cr	Ti-20Cr	Ti-30Cr
Bonding	21.1±2.7a	23.3±2.5	25.1±2.8	27.1±3.7
strength (MPa)	21.1-2.7	23.3-2.3	23.1-2.6	27.1±3.7

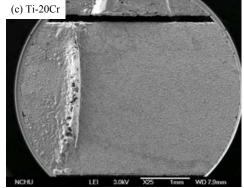
a鍵結強度數值爲平均值±標準差

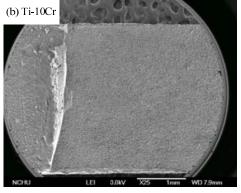
現 c.p. Ti 及一系列 Ti-Cr 合金大都呈現同樣裸露的鈦金屬表面,且不同試片之表面無明顯的差異。圖 4 是較高倍率 c.p. Ti 與一系列 Ti-Cr 合金破壞面之 SEM 照片(500 倍),結果顯示 c.p. Ti 與所有 Ti-Cr 合金試片表面均爲噴砂後所造成的高低起伏結構,而斷面也觀察到噴砂用之 Al₂O₃ 顆粒微量殘留在鈦合金表面。Johnson 等學者提到,Ni-Cr 合金表面經噴砂處理後,也可觀察到有少量 Al₂O₃ 顆粒嵌入在金屬表面上,他們推測可能是噴砂後未清洗乾淨而使合金受到汙染[12]。其他文獻中 [16, 18] 對於鈀合金及鈦合金也曾觀察到Al₂O₃ 顆粒嵌入金屬表面造成殘留的情形,但他們都不能確切證實這些 Al₂O₃ 顆粒是否會影響金屬一陶瓷間的鍵結強度。

(三)熱膨脹係數量測

圖 5 爲 c.p. Ti 及 Ti-Cr 合金之熱膨脹率對溫度的關係圖。各圖中之下曲線爲升溫曲線,上曲線爲降溫曲線。圖 5(a) 顯示 c.p. Ti 的熱膨脹率在測試的 25° C~800 $^{\circ}$ C 溫度範圍有均勻的膨脹率。圖 5(b) 顯示 Ti-10Cr 合金在測試的 25° C~800 $^{\circ}$ C 升溫過程間有三個不同的膨脹率變化,約可區分成 25° C~360 $^{\circ}$ C (I)、360 $^{\circ}$ C~520 $^{\circ}$ C (II) 及 520° C~800 $^{\circ}$ C (III) 三個階段。圖 5(c) 爲 Ti-20Cr 合金之熱膨脹率關係







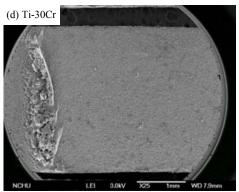


圖 3. c.p. Ti 與 Ti-Cr 合金試片經三點彎曲試驗後,界面破壞形態之 SEM 照片(倍率:×25)

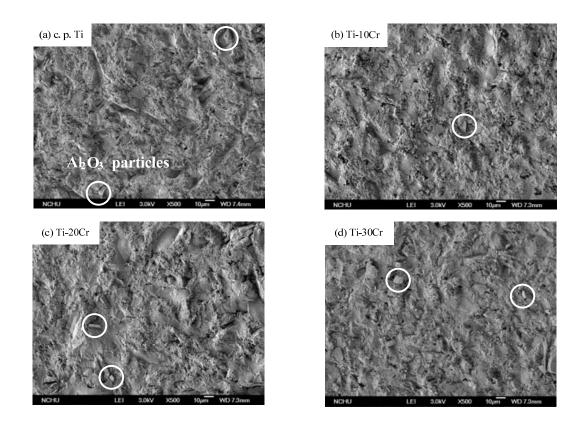


圖 4. c.p. Ti 與 Ti-Cr 合金試片經三點彎曲試驗後,界面破壞形態之 SEM 照片(倍率:×500)

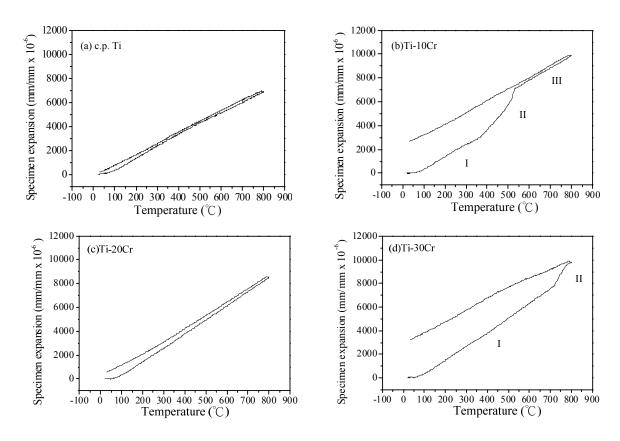


圖 5. c.p. Ti 及 Ti-Cr 合金之熱膨脹率對溫度的關係圖

圖,與圖 5(a) 相似在測試的 $25^{\circ}\text{C}~800^{\circ}\text{C}$ 之間有均勻的膨脹率。圖 5(d) 顯示 Ti-30Cr 合金在測試的 $25^{\circ}\text{C}~800^{\circ}\text{C}$ 升溫過程間有兩個不同的膨脹率變化,約可分成 $25^{\circ}\text{C}~730^{\circ}\text{C}$ (I) 及 $730^{\circ}\text{C}~800^{\circ}\text{C}$ (II) 二個階段。

Ti-10Cr 及 Ti-30Cr 合金的曲線呈現幾個不同階段的熱 膨脹率,其原因可能與合金的相變化有關。根據先前的實驗 結果 [9],鑄造 Ti-30Cr 合金為 β 相之結構,依據 Ti-Cr 相圖 [17] 可知在室溫下 β 相爲非穩定相,其平衡相是 α ,因此在 熱膨脹分析測試的加熱過程中,於730℃左右出現熱膨脹率 曲線的變化,推測與 β 相變化爲 α 相的過程有關。而Ti-20Cr合金在室溫下也是β相結構,但並未觀察到在加熱過程中出 現熱膨脹率曲線的變化,推測可能受β相變化爲α結構的起 始溫度(Ms)不同之影響,因隨著合金含量增加其 Ms 溫度 會降低,使得 Ti-30Cr 合金較 Ti-20Cr 合金有較低的相變化 溫度。此外,鑄造 Ti-10Cr 合金為 $\beta + \omega$ 之結構 [9],而在室 溫下這兩個相都是非穩定相,因此在熱膨脹分析測試加熱過 程約 360°C~520°C 間的曲線變化主要可能與 ω 相變化為 α 結構過程有關。鑄造得到的 c.p. Ti 試片爲穩定相 α 結構,在 加熱過程中並不會出現相變化,因此 25°C~800°C 之間有均 勻的膨脹率。

合金之熱膨脹率對溫度的關係圖中(圖5)曲線的斜率 代表合金的熱膨脹係數。結果指出 c.p. Ti 有最小的熱膨脹係 數 (10.1×10⁻⁶/°C)。Ti-10Cr 合金三個溫度階段 (I、II 及 III) 之熱膨脹係數分別為 10.0×10-6 /°C、21.2×10-6 /°C 及 10.3×10⁻⁶ /°C。 Ti-20Cr 合金平均熱膨脹係數為 11.5×10⁻⁶ /°C。Ti-30Cr 合金二個溫度階段(Ⅰ及Ⅱ)之熱膨 脹係數分別爲 11.8×10⁻⁶ /°C 及 33.5×10⁻⁶ /°C。爲了探討金屬 -陶瓷之鍵結強度與金屬熱膨脹係數間的關係,因此主要討 論 25°C~500°C 溫度區間之熱膨脹係數。結果發現隨著 Cr 元素含量增加,熱膨脹係數也隨之增高。本實驗之 Ti-Cr 合 金皆低於鍵結層陶瓷之熱膨脹係數(12.5×10⁻⁶/°C),然而 Ti-20Cr 及 Ti-30Cr 合金之熱膨脹係數較接近鍵結層陶瓷之 熱膨脹係數。相關文獻中 [9,21] 指出合金與瓷粉的熱膨脹 係數小於 1×10-6/°C 時,有較佳的界面結合相容性,本實驗 中 Ti-20Cr 合金(11.5×10⁻⁶/°C)與鍵結層陶瓷之熱膨脹係數 差值接近 1×10⁻⁶ /°C, 而 Ti-30Cr 合金(11.8×10⁻⁶ /°C)之差 值更小於 1×10-6 /°C,根據上述鍵結強度測試的結果也得到 這兩個合金有較佳的鍵結強度且均達到 ISO 9693 規範的最 低標準(25 MPa),特別是 Ti-30Cr 合金與陶瓷間有最高的 鍵結強度。

四、結論

c.p. Ti 及 Ti-Cr 合金系統中,Ti-Cr 合金與陶瓷間的鍵結 強度均高於 c.p. Ti(21.1 MPa),而隨著 Cr 元素含量越多, 鍵結強度也隨之提高,以 Ti-30Cr 合金有最高與陶瓷間之鍵 結強度(27.1 MPa)。金屬-陶瓷間的斷裂面觀察,c.p. Ti 與 Ti-Cr 合金均呈現粗糙的表面,並且觀察到微量的 Al_2O_3 顆粒殘留在鈦合金表面。對於 c.p. Ti 及 Ti-Cr 合金之熱膨脹係數,結果發現 Ti-30Cr 合金之熱膨脹係數(11.8×10-6/°C)最接近鍵結層陶瓷(12.5×10-6/°C),且熱膨脹係數值差異遠小於 1×10^{-6} /°C,因此熱膨脹係數的結果也可說明具有最高 與陶瓷間鍵結強度的 Ti-30Cr 合金最適合作爲牙冠的燒瓷使用。

誌謝

本研究承蒙國科會之研究經費補助, 謹此誌謝 (NSC94-2622-E-166-003-CC3)。

參考文獻

- Akagi, K., Y. Okamoto, T. Matsuura and T. Horibe (1992) Properties of test metal ceramic titanium alloys. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 68(3), 462-467.
- Allan, F. C. and K. Asgar (1966) Reaction of cobalt-chromium casting alloy with investment. *Journal of DentalResearch*, 45(5), 1516-1528.
- 3. Anusavice, K. J. (2003) *Philips' Science of Dental Materials*, 11th Ed., W. B. Saunders, Philadelphia.
- 4. Asgar, K. and F. A. Peyton (1961) Effect of microstructure on the physical properties of cobalt-base alloys. *Journal of Dental Research*, 40(1), 63-72.
- Christensen, G. J. (1986) The use of porcelain-fused-to-metal restorations in current dental practice: A survey. The Journal of Prosthetic Dentistry, 56(3), 1-3.
- Fenton, A. H. and J. D. Jeffrey (1978) Allergy to a partial denture casting: Case report. *Dental Journal*, 44(10), 466-468.
- Geurtsen, W. (2002) Biocompatibility of dental casting alloys. Critical Reviews in Oral Biology and Medicine, 13(1), 71-84.

- 8. Guha, A. (1985) *ASTM Metals Handbook*, 9th Ed., 8, 133-136. ASM International, Ohio.
- Hsu, H. C., W. F. Ho, S. Y. Cheng, Z. Y. Jiang and S. C. Wu (2007) Microstructures and mechanical properties of Ti-Cr alloys for fental vast applications. 6th International Symposium on Titanium in Dentistry, Kyoto, Japan.
- İnan, Ö., A. Acar and S. Halkacl (2006) Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 78(2), 393-400.
- ISO 9693 (1999) Metal-ceramic dental restorative systems.
 2nd Ed., *International Organization for Standardization*,
 Switzerland.
- 12. Johnson, T., R. Noort and C. W. Stokes (2006) Surface analysis of porcelain fused to metal systems. *Dental Materials*, 22(4), 330-337.
- 13. Jones, T. K., C. A. Hansen, M. T. Singer and H. P. Kessler (1986) Dental implications of nickel hypersensitivity. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 56(4), 507-509.
- Kimura, H., C. J. Horng, M. Okazaki and J. Takahashi (1990) Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dental Materials Journal*, 9(1), 91-99.
- Könönen, M. and J. Kivilahti (2001) Fusing of dental ceramics to titanium. *Journal of Dental Research*, 80, 848-854.

- Kurisaki, Y. and K. Nagayama (1990) Influence of metal elements in Pd alloys on the bonding to porcelain. *Shika Zairyo Kikai*, 9, 11-29.
- Murray, J. L. (1987) Binary alloy phase diagrams. In: *Alloy phase diagrams*, 69. H. Baker, Ed. ASM International, Ohio.
- 18. Papadopoulos, T., A. Tsetsekou and G. Eliades (1999) Effect of aluminium oxide sandblasting on cast commercially pure titanium surfaces. *The European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry*, 7(1), 15-21.
- Pröbster, L., U. Maiwald and H. Weber (1996) Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium. *European Journal of Oral Sciences*, 104(3), 313-319.
- Craig, R. G., J. M. Powers and J. C. Wataha (2003) *Dental materials: Properties and manipulation*, 8th Ed., Mosby, St. Louis.
- 21. Yilmaz, H. and C. Dincer (1999) Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain. *Journal of Dentistry*, 27(3), 215-222.
- 22. Zitter, H. (1988) Corrosion behaviour and biocompatibility of titanium alloys for implants. *Werkstoffe und Corrosion*, 39(12), 574-582.

收件: 97.02.21 修正: 97.03.25 接受: 97.04.18