

國立勤益科技大學
機械工程系碩士班
碩士論文

生醫陶瓷 ZrO₂ 在齒科
Abutment 之研究

A Study On The Zirconia Bio Ceramic Dental Abutment

研究生：李茂全

指導教授：鄭文達博士

中華民國 102 年 1 月 10 日

生醫陶瓷 ZrO₂ 在齒科 Abutment 之研究

A Study On The Zirconia Bio Ceramic Dental Abutment

研究生：李茂全

指導教授：鄭文達博士

國立勤益科技大學

機械工程系碩士班

碩士論文

A Thesis Submitted to
Department of Mechanical Engineering
National Chin-Yi University of Technology
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

January 2013

Taiping, Taichung, Taiwan, Republic of China

中華民國 102 年 1 月

國立勤益科技

博碩士論文全文上網授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之論文為授權人在國立勤益科技
機械工程系_____組 101 學年度第一學期取得碩士學位之論文。

論文題目：生醫陶瓷ZrO₂在齒科Abutment之研究
指導教授：鄭文達

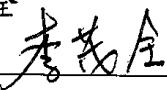
■ 同意

本人具有著作權之論文全文資料，非專屬、無償授予本人畢業學校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化等各種方式重製與利用，提供讀者基於著作權法合理使用範圍內之線上檢索、閱覽、下載及列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

校內區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 立即公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 立即公開

授權人：李茂全

簽名：_____ 

中華民國 102 年 / 1 月 15 日

國立勤益科技大學
研究所碩士班
論文口試委員會審定書

本校 精密機械產業研發 碩士班 李茂全 君

所提論文：生醫陶瓷 ZrO₂ 在齒科 Abutment 之研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：

陳建仲

鄭文達

陳紹明

指導教授：

鄭文達

系(所)主管：



中華民國 一〇二 年 一 月 十 日

生醫陶瓷 ZrO₂ 在齒科 Abutment 之研究

學生：李茂全

指導教授：鄭文達 博士

國立勤益科技大學機械工程系碩士班

摘要

近年來，生醫材料已廣泛應用於醫療器材及組織工程等新興生物技術產業上，亦屬政府推動「兩兆雙星」重點產業之要項。近年來更大力推動台灣生技起飛鑽石行動方案，將醫療器材及生醫材料列為未來重點扶持之產業。現正值半導體，TFT-LCD，LED，Solar 台灣引以為傲的四大產業面臨新的衝擊與挑戰之際，創新，研發與改良成為維持既有實力與提昇產品競爭力之利基。

生醫材料一般而言可區分為金屬，陶瓷，高分子及複合材料等四大類。現今生醫金屬材料衍生之醫療產品，在臨床上應用上多以手術器械及骨科內外固定裝置等醫療器材為主；陶瓷材料則以植入式骨科填補材料牙科醫材為主要應用。

目前全球大部份國家進入高齡老年化，先進國家中，日本的高齡人

口比例成長最快速，到了 2030 年，其老年人口比例將超過 30%。在開發中國家部分，以俄羅斯的老年人口比例最高；不過若從成長速度來看，中國，巴西，及墨西哥的高齡化比例幾乎呈倍數成長。

近來由於全球經濟產業進步與發展，醫療品質及保健觀念也相對提升，使得個人壽命延長，對於齒科補綴物之需求量日益增加。由國民健康局調查，12 歲以上國人平均缺牙顆數高達 5.6 顆，而 65 歲以上，缺牙顆數平均為 14.8 顆。整體而言，老化造成的牙齒損壞與脫落促使牙齒修復的需求增加。

目前全球牙科耗材市場為 150 億美元，且自 2000 年以來，台灣國內齒科醫材產品進口金額大幅成長，2009 年進口值約 28 億元新台幣，近十年年均複合成長率達 13.5%。所以口腔醫療及修復是一個在目前未來所要面對之重要問題。

氧化鋯 (Zirconia, ZrO₂) 陶瓷屬於生物惰性陶瓷，因具有

- ①Bio - compatibility 生物兼容性
 - ②Corrosion resistance 耐腐蝕性
 - ③Electrical insulation 電子絕緣
 - ④Wear resistance 耐磨性
 - ⑤Quality of finish (e.g., polished, net shape) 品質處理
 - ⑥Thermal stability 耐熱性
 - ⑦High modulus of elasticity with low weight 低重量的高彈性模量
- 等優良的機械性能和不可比擬的美學效果而成爲口腔修復領域最適合的陶瓷材料。

近 10 年來應用 CAD/CAM 技術製作的氧化鋯全瓷冠，橋已廣泛應用於臨床，其效果十分理想。隨著牙種植技術的日益成熟和人們生活水平及審美要求的不斷提高，人們對牙種植材料的性能提出了更高的要求，氧化鋯材料以其優良的特性備受關注。”以恢復最大的功能和最佳的美觀”已成爲現代牙科修復學追求的目標，上頷前牙醫由於其高度可視性和影響面型，常被稱爲”美學區域”，在此區域種植修復不僅功能良好，而且追求義齒在色澤方面的仿真性和個性美。

目前氧化鋯基台材料的燒結工藝和加工車削方法尚不成熟，並且國內臨床使用的氧化鋯 abutment 多數皆爲進口且被國外陶瓷大廠所壟

斷，價格昂貴，這無疑阻礙了全瓷基台在種植修復臨床的使用和推廣。為解決上述問題，本實驗擬採用日本製與中國製納米氧化鋯粉體，利用等均壓成型方式(C.I.P)&精密射出成型(C.I.M)之不同成型方式,藉由成型&燒結之參數之控制,最後再依” SEM 圖” &” ISO6872、ISO13356 之物化性分析驗證，尋找出最適合製作 ZrO₂ Abutment 之製程參數。

關鍵詞：生醫陶瓷，氧化鋯

全瓷基台

等均壓成形

陶瓷射出成型



A Study On The Zirconia Bio Ceramic Dental Abutment

Student : Mao-Chuan Lee

Advisors : Dr. Wern Dare Jehng

Department of Mechanical Engineering,
National Chin-Yi Institute of Technology

Abstract

In recent years, biomedical materials and medical instrument industry has been considered a future key industry and thus receiving a special focus with the Taiwan government funding program “Two Trillion& Twin star”. There are several efforts to support and promote Taiwan's biotechnology sector. The government declared the medical equipment and biomedical material sector a primary focus for future industry support. Taiwan is most proud of its four traditional main industry fields; namely semiconductor, TFT-LCD, LED and solar sector, that are now facing serious challenges. So innovation, research and development and improvement of new fields are vital to maintain the existing strength and enhance product competitiveness of Taiwan's industry.

In general, biomaterials are divided into four categories: metals, ceramics, polymers and composite materials. Current biomedical metallic materials are mostly used in surgical instruments, orthopedic external fixation devices and medical equipment. For ceramic materials dental fillings and implanted orthopedic devices are the main application.

Most countries are now facing a shift in population pyramid towards higher number of older people. In highly developed countries, such as Japan the elderly population is the fastest growing share. In 2030, the proportion of elderly population will exceed 30%. Developing countries, such as Russia, also have a very high percentage of elderly population. The growth rate of China's, Brazil's

or Mexico's elderly population is almost exponentially.

Recently, due to the global economic progress and industrial development, the quality of medical care is substantially improved, increasing the overall life expectancy. Thus, the demand for dental prosthetic materials is also increasing.

A survey conducted by the National Health Council revealed, that for persons older than 12 years the average number of missing teeth is up to 5.6. For people over 65 years old, this number increases to an average of 14.8 teeth. As a whole, damage to teeth by aging and teeth loss creates an increased demand for dental restorations.

The world market of dental supplies is in the range of 15 billion USD p.a. Since 2000, Taiwan's dental medical material imports are responsible for a substantial amount of growth of import value.

In 2009 imports equal 28 billion NTD. For nearly a decade now the annual compound growth rate is 13.5%. Therefore, oral health and dental prostheses is a very important field that needs to be faced.

Zirconia (ZrO_2) ceramics are bio-inert materials with the following characteristics:

- Bio-compatibility
- Corrosion resistance
- Electrical insulation
- Wear resistance
- Thermal stability
- High modulus of elasticity with low density

Because of its excellent mechanical properties and unmatched aesthetic outcomes Zirconia is the most suitable dental ceramic material.

Over the past 10 years, CAD / CAM technology has been used to

produce Zirconia ceramic crowns and bridges, which have been widely used in clinical practice with very satisfactory outcomes. With the dental implant technology maturing and people's living standards and aesthetic requirements continuing to increase, there will be higher requirements and standards for implant materials. Zirconia material with its excellent properties will be the first choice. To restore maximum functionality and best aesthetics has become a modern dental prosthetics goal. Maxillary dental prostheses due to their high visibility and impact on the face perception, often called the "aesthetic zone", demand not only well-functioning implants or dentures, but also require high standards in terms of color and personalized style.

Current Zirconia abutment sintering technology and manufacture processing has not yet fully matured. Domestic clinical demand of Zirconia abutment is mainly satisfied with imports and thus dominated by foreign ceramic manufacturers leading to a high cost level. This undoubtedly hindered the widespread clinical use of all-ceramic. To solve the above problems, this study was to adopt Japanese and Chinese raw material nano-Zirconia powder applying cold isostatic pressing (CIP) and ceramic injection molding (CIM) process followed by sintering. The scope of this work is to optimize the processing parameters to manufacture Zirconia abutment by determining the mechanical, physical and micro-structural properties following the standards given in ISO6872 and ISO13356, respectively.

Key words : Bio-ceramic, Zirconia (ZrO₂), Ceramic abutment, Cold Isostatic Pressing (CIP), Ceramic Injection Molding (CIM)

誌 謝

本篇論文是由指導教授鄭文達 博士悉心指導下完成的，在其細心指導及修正與方向的導引，使我在研究過程及論文的撰寫期間獲益良多，學生以感恩、惜福的心，永銘在心，在此致上由衷的感激與謝意。

論文定稿之際，感謝口試委員陳紹賢 博士與陳建仲 博士、鄭文達 博士對論文提供許多寶貴的意見，使本論文更加嚴謹完整，在此亦致上由衷之感謝。

從職場回到校園這兩年多的研究生歷程，感謝機械系-陳正和 博士與林金雄博士及管理研究所-許覺良 博士，在各專業領域助我一臂之力，在此致上由衷之謝意。

論文研究過程，特別感謝國立陽明大學牙醫系-黃何雄 博士、國立台灣大學材料系-段為新 博士、中臺科技大學牙體系-鍾啓仁 博士、敏惠醫護管理專科學校-王嘉慶 博士、金屬工業研究發展中心-劉曜嘉 博士&林建彰 博士、鴻君科技(股)公司-鄭鴻君董事長、皇亮生醫科技(股)公司-薛仲貴總經理…，等牙醫業界之前輩，提供世界各國牙醫之發展方向&資訊，使其落定研究發展方向，在此獻上十二萬分謝意！！

求學期間感謝所有同窗好友，在學習過程中的互助&分享經驗，使本人能認識&學習各個領域之菁英，放電加工&線切割專家-“慶鴻”王陳鵬、太陽能設計領域專家-晶城林志鴻、以及自己親弟弟-茂成，一同回學校攻讀研究所，這段共同學習相互勉勵的歷程，珍貴的回憶令人難忘，在此向各位同學致上謝意。

感謝我公司之研發團隊，德國顧問-Dr Kratschmer Tim、日本顧問-久保三喜男、中國顧問-桂文濤、茂成&柏儒&清盛&惠敏&美伶，感謝你們的協助與指導，讓此論文能順利完成，感謝你們，你們是”CTC”最棒的團隊！

最後感謝我的內人-林咬，謝謝妳的鼓勵與支持，及對家與公司之照顧，並體諒我因工作及課業繁忙而疏於相處時間，但僅以此論文獻給我兩個兒子”昌寯”&”俊沅”，雖然父親在工作上非常繁忙，但卻在 40 歲之年紀決定回學校攻讀研究所，是想告訴你們未來知社會是更競爭，唯有不斷充實自己，學無止境，你們才能在這社會立足，並對社會能有所貢獻！！

茂全 謹識

目 錄

摘要	iv
Abstract	vi
誌謝	x
目錄	xi
表目錄	xv
圖目錄	xvii
第一章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	3
第二章 文章回顧與理論基礎	5
2.1 鈦安定氧化鋯材料配方與探討	5
2.1.1 晶相結構分析	7
2.1.2 奈米氧化鋯的微觀組織和收縮率散佈情況	9
2.2 全球知名 Ceramic Abutment 之製造商簡介	10
2.2.1 “3M ESPE” 之簡介	10
2.2.2 “BioHorizons” 之簡介	10
2.2.3 “Zimmer Dental” 之簡介	10
2.2.4 “Dentsply Friadent” 之簡介	10
2.2.5 “Nobel Biocare” 之簡介	10
2.2.6 “BIOMET 3i” 之簡介	10
2.2.7 “Straumann” 之簡介	10
2.2.8 “Bego” 之簡介	10
2.2.9 “Ziterion” 之簡介	10
2.2.10 “Dentsply Implants” 之簡介	10
2.2.11 “Camlog” 之簡介	11
2.2.12 “Z-systems” 之簡介	11
2.2.13 “CeraRoot” 之簡介	11
2.2.14 “Bredent Medical” 之簡介	11
2.3 牙科植體設計要點&Abutment 之種類	18

2.3.1 柱狀植體設計要點-----	18
2.3.2 結構組裝穩定度-----	18
2.3.3 Platform tching-----	19
2.3.4 Abutment 種類-----	20
2.4 Ceramic 等均壓成型(C.I.P)之簡介-----	20
2.5 Ceramic 精密微量射出成型(C.I.M)之簡介-----	21
2.6 外科陶瓷植體材料機械性質評估(ISO 13356)&牙科陶瓷性質評估 (ISO 6872)之標準表-----	25
2.6.1 外科陶瓷植體材料機械性質評估(ISO 13356)標準表---	25
2.6.2 牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表-----	26
第三章 實驗規劃與流程-----	28
3.1 Y2O3-ZrO2 粉體材料選擇-----	29
3.1.1 日本製 Y2O3-ZrO2 , Grade: TZ-3YSB-E ;造粒粉-----	29
3.1.2 日本製 Y2O3-ZrO2 , Grade: TZ-3Y-E ;未造粒粉-----	29
3.1.3 中國製 Y2O3-ZrO2 , Grade: HN-1;未造粒粉-----	29
3.2 粉體成型方式-----	33
3.2.1 等均壓成型方式(C.I.P 成型) -----	33
3.2.1.1 等均壓成型(C.I.P 成型)之加壓、保壓、卸壓之參 數設定-----	33
3.2.1.2 素燒參數設定-----	35
3.2.1.3 燒結參數設定-----	35
3.2.2 精密射出成型(C.I.M 成型)-----	43
3.2.2.1 射出成型流程圖-----	43
3.2.2.2 ”日製原料”與”中國原料”之陶瓷混鍊技術研 究-----	43
3.2.2.3 ”射出成型”參數控制研究-----	44
3.2.2.4 ”溶劑脫脂”參數控制研究-----	44
3.2.2.5 ”熱脫脂”參數控制研究-----	45
3.2.2.6 ”燒結”參數控制研究-----	45
3.3 實驗設備-----	57
3.3.1 等均壓成型(C.I.P)機-----	57
3.3.2 油壓機-----	57
3.3.3 精密高速 CNC 四軸銑削中心機-----	57
3.3.4 精密高速 CNC 車銑複合機-----	57
3.3.5 微型精密射出機-----	57

3.3.6	超音波溶劑脫脂爐-----	57
3.3.7	熱脫脂爐-----	57
3.3.8	高溫燒結爐-----	57
3.4	檢驗儀器一覽表-----	61
3.4.1	掃描電子顯微鏡-----	61
3.4.2	萬能試驗機-----	61
3.4.3	熱分析機-----	61
3.4.4	高溫高壓滅菌鍋-----	61
3.4.5	硬度試驗機-----	61
3.4.6	精密加熱爐-----	61
3.4.7	精密電子天平-----	61
3.4.8	輻射偵測機-----	61
3.4.9	研磨拋光機-----	61
第四章	實驗結果-----	64
4.1	C.I.P 成型壓力對成型密度的影響-----	64
4.2	C.I.P 素燒溫度對收縮率的的影響-----	68
4.3	C.I.P 燒結溫度和成型壓力對素燒密度和收縮率的影響-----	70
4.4	C.I.P 燒結溫度對抗彎強度和斷裂韌性之影響-----	73
4.5	C.I.P 成型&C.I.M 成型氧化鋯之防止老化測試-----	73
4.6	C.I.P 成型&C.I.M 成型之 SEM 圖分析-----	77
第五章	結果討論-----	86
5.1	C.I.P 成型&C.I.M 成型, 鈮安定氧化鋯測試條試驗參數-----	86
5.2	鈮安定氧化鋯陶瓷材料之物化性分析測試方法與結果-----	87
5.2.1	放射性測試分析結果-----	87
5.2.2	化學溶解率測試分析結果-----	88
5.2.3	密度測試分析結果-----	89
5.2.4	撓曲強度測試分析結果-----	90
5.2.5	晶粒大小測試分析結果-----	93
5.2.6	硬度測試分析結果-----	95
5.2.7	老化性測試分析結果-----	96
5.2.8	線性熱膨脹係數-----	100
第六章	結論-----	104
6.1	不同製程 Y2O3-ZrO2 原料對 ZrO2 Abutment 之影響-----	104
6.2	適合生產少量多樣&客製化 ZrO2 Abutment 之” C.I.P 製程” 參數 -----	104

6.3 適合量產型且可降低製造成本-ZrO₂ Abutment 之” C.I.M 製程”
參數-----104

參考文獻 -----105



表目錄

表 2-1. 外科陶瓷植體材料機械性質評估(ISO 13356)	25
表 2-2. 牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表	26
表 2-3. 牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表	27
表 3-1. 日本製 Y2O3-ZrO2, Grade:TZ-3YSB-E 造粒粉	30
表 3-2. 日本製 Y2O3-ZrO2, Grade:TZ-3Y-E 未造粒粉	31
表 3-3. 中國製 Y2O3-ZrO2, Grade:HN-1 未造粒粉	32
表 3-4. C.I.P 升降壓曲線 (200MPa)	37
表 3-5. C.I.P 升降壓曲線 (250MPa)	38
表 3-6. C.I.P 升降壓曲線 (300MPa)	39
表 3-7. C.I.P 升降壓曲線 (350MPa)	40
表 3-8. C.I.P 素燒曲線	41
表 3-9. C.I.P 燒結曲線圖	42
表 3-10. 陶瓷射出成參數-日本料(T)+中國料(H):5%+95%	47
表 3-11. 陶瓷射出成參數-日本料(T)+中國料(H):10%+100%	48
表 3-12. 陶瓷射出成參數-日本料(T)100%	49
表 3-13. 射出初坯參數表	50
表 3-14. C.I.M 溶劑脫脂曲線設定表	51
表 3-15. 溶劑脫脂紀錄表	52
表 3-16. C.I.M 熱脫脂曲線設定曲線表	54
表 3-17. 熱脫脂紀錄表	55
表 3-18. C.I.M 燒結曲線圖表	56
表 3-19. 實驗設備一覽表	58
表 4-1. 不同成型壓力的成型密度(g/cm^3)	67
表 4-2. 在成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對收縮率的影響	68
表 4-3. 在成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對燒結收縮率的影響	69
表 4-4. 在不同燒結溫度與不同壓力對燒結密度(g/cm^3)的影響	70
表 4-5. 在不同燒結溫度與不同壓力對收縮率(%)的影響	72
表 4-6. 在不同溫度、成型壓力為 300MPa 下的性質	73
表 5-1. 放射性測試分析結果	87
表 5-2. 化學溶解率測試分析結果	88
表 5-3. 密度測試分析結果	89
表 5-4. 四款試驗陶瓷塊之四點撓曲強度(MPa; N/mm^2)	93
表 5-5. 晶粒大小測試分析結果	94

表 5-6. 硬度測試分析結果----- 95
表 5-7. 四款試驗陶瓷塊經老化處理後之四點撓曲強度(MPa; N/mm²)-----99
表 5-8. 四款試驗陶瓷塊之熱膨脹係數 α_{25-500} 【1*10⁻⁶/°C】 -----103



圖目錄

圖 2-1. 共沉澱法-----	6
圖 2-2. 微乳法-----	6
圖 2-3. 採用共沉澱法製備奈米氧化鋯 XRD 圖-----	8
圖 2-4. 採用微乳法製備奈米氧化鋯 XRD 圖-----	8
圖 2-5. 採用共沉澱法製備奈米氧化鋯的 SEM 照片-----	9
圖 2-6. 採用微乳法製備奈米氧化鋯的 SEM 照片-----	9
圖 2-7. 兩種製程方法在 1360°C 和 300MPa 下燒結收縮率的散佈圖-----	10
圖 2-8. ” 3M ESPE” 之簡介-----	11
圖 2-9. “BioHorizons” 之簡介-----	11
圖 2-10. “Zimmer Dental” 之簡介-----	12
圖 2-11. “Dentsply Friadent” 之簡介-----	12
圖 2-12. “Nobel Biocare” 之簡介-----	13
圖 2-13. “BIOMET 3i” 之簡介-----	13
圖 2-14. “Straumann” 之簡介-----	14
圖 2-15. “Bego” 之簡介-----	14
圖 2-16. “Ziterion” 之簡介-----	15
圖 2-17. “Dentsply Implants” 之簡介-----	15
圖 2-18. “Camlog” 之簡介-----	16
圖 2-19. “Z-systems” 之簡介-----	16
圖 2-20. “CeraRoot” 之簡介-----	17
圖 2-21. “Bredent Medical” 之簡介-----	17
圖 2-22. 柱狀植體設計要點-----	18
圖 2-23. 結構組裝穩定性-----	19
圖 2-24. Platform Switching-----	19
圖 2-25. Abutment 種類-----	20
圖 2-26. 等均壓成型(C.I.P)加壓原理-----	21
圖 2-27. heating Zone-----	22
圖 2-28. 微型模具-----	23
圖 2-29. ” babyplast” 精密微量射出成型機-----	24
圖 3-1. C.I.P 升降壓曲線(200MPa)-----	37
圖 3-2. C.I.P 升降壓曲線(250MPa)-----	38
圖 3-3. C.I.P 升降壓曲線 (300MPa)-----	39
圖 3-4. C.I.P 升降壓曲線 (350MPa)-----	40

圖 3-5. C.I.P 素燒曲線圖	41
圖 3-6. C.I.P 燒結曲線圖	42
圖 3-7. 燒結四個機構	36
圖 3-8. C.I.M 射出成型流程圖	46
圖 3-9. C.I.M 溶劑脫脂曲線表	51
圖 3-10. 射出初坯密度比較圖	53
圖 3-11. 溶劑脫脂密度比較圖	53
圖 3-12. C.I.M 熱脫脂曲線圖	54
圖 3-13. C.I.M 燒結曲線圖	56
圖 3-14. 等均壓成型(C.I.P)機	59
圖 3-15. 油壓機	59
圖 3-16. 精密高速 CNC 四軸銑削中心機	59
圖 3-17. 精密高速 CNC 車銑複合機	59
圖 3-18. 微型精密射出機	60
圖 3-19. 超音波溶劑脫脂爐	60
圖 3-20. 熱脫脂爐	60
圖 3-21. 高溫燒結爐	60
圖 3-22. 掃描電子顯微鏡(SEM)	62
圖 3-23. 萬能試驗機	62
圖 3-24. 熱分析儀	62
圖 3-25. 高溫高壓滅菌鍋	62
圖 3-26. 硬度試驗機	62
圖 3-27. 精密加熱爐	63
圖 3-28. 精密電子天平	63
圖 3-29. 輻射偵測機	63
圖 3-30. 研磨拋光機	63
圖 4-1. 成型壓力 325MPa 的表面 SEM 照片	64
圖 4-2. 成型壓力 325MPa 的斷面 SEM 照片	64
圖 4-3. 成型壓力 300MPa 的表面 SEM 照片	65
圖 4-4. 成型壓力 300MPa 的斷面 SEM 照片	65
圖 4-5. 成型壓力 250MPa 的表面 SEM 照片	65
圖 4-6. 成型壓力 250MPa 的斷面 SEM 照片	66
圖 4-7. 成型壓力 200MPa 的表面 SEM 照片	66
圖 4-8. 成型壓力 200MPa 的斷面 SEM 照片	66
圖 4-9. 不同成型壓力的成型密度(g/cm^3)	67

圖 4-10. 成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對收縮率的影響-----	68
圖 4-11. 在成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對燒結收縮率的影響-----	69
圖 4-12. 在不同燒結溫度與不同壓力對燒結密度(g/cm^3)的影響-----	71
圖 4-13. 在不同燒結溫度與不同壓力對收縮率(%)的影響-----	72
圖 4-14. 老化測試前-----	74
圖 4-15. 老化測試後-----	75
圖 4-16. 添加微量 Al_2O_3 之 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 老化測試之 X-Ray 結晶分析-----	75
圖 4-17. 未添加微量 Al_2O_3 之 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 老化測試之 X-Ray 結晶分析---	75
圖 4-18. 添加微量 Al_2O_3 之 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 老化測試之 SEM 圖-----	76
圖 4-19. 未添加微量 Al_2O_3 之 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 老化測試之 SEM 圖-----	76
圖 4-20. “C.I.P” 200MPa,素燒 & 燒結 ” SEM” -----	79
圖 4-21. “C.I.P” 250MPa,素燒 & 燒結 ” SEM” -----	80
圖 4-22. “C.I.P” 300MPa,素燒 & 燒結 ” SEM” -----	81
圖 4-23. “C.I.P” 350MPa,素燒 & 燒結 ” SEM” -----	82
圖 4-24. CIM 5% Japanese / 95% Chinese Powder,素燒 & 燒結 “SEM” -	83
圖 4-25. CIM 10% Japanese / 90% Chinese Powder,素燒 & 燒結 “SEM” -----	84
圖 4-26. CIM 100% Japanese,素燒 & 燒結 “SEM” -----	85
圖 5-1. 撓曲強度測試之力-位移曲線(C.I.P.) -----	91
圖 5-2. 撓曲強度測試之力-位移曲線(100% Japan) -----	91
圖 5-3. 撓曲強度測試之力-位移曲線(10% Japan)-----	92
圖 5-4. 撓曲強度測試之力-位移曲線(5% Japan) -----	92
圖 5-5. 四款試驗陶瓷塊之晶粒金相及尺寸圖-----	94
圖 5-6. 經老化進行撓曲測試之力-位移曲線(C.I.P)-----	97
圖 5-7. 經老化進行撓曲測試之力-位移曲線 (100% Japan)-----	97
圖 5-8. 經老化進行撓曲測試之力-位移曲線 (10% Japan)-----	98
圖 5-9. 經老化進行撓曲測試之力-位移曲線 (5% Japan)-----	98
圖 5-10. ISO6872:2008 規範典型陶瓷材料熱膨脹曲線-----	100
圖 5-11. 熱膨脹曲線(C.I.P)-----	101
圖 5-12. 熱膨脹曲線(C.I.M-100% Japan) -----	101
圖 5-13. 熱膨脹曲線(C.I.M-10% Japan) -----	102
圖 5-14. 熱膨脹曲線(C.I.M-5% Japan)-----	102

第一章 緒論

1.1 研究背景：

種植牙是 20 世紀牙科領域最偉大的成就。自瑞典教授 Per-Ingvar Branemark 發現“鈦”能與骨組織整合成一體到現在，現代種植牙僅 20 餘年歷史，但種植牙在牙科領域的發展卻速度驚人。目前種植牙(Implant)就是將純鈦的人工牙根植入患者的頷骨內，以骨整合(Osseous-integration)的方式與頷骨融合在一起，通過一種叫基台(上 Abutment)的結構與上部的假牙(Crown)連接在一起而行使功能。

但近年來口腔臨床醫生和患者對修復美學有著越來越高的要求。傳統之鈦 Abutment 在牙齦較薄或種植體肩部位置過高的患者會有不同程度金屬顏色的暴露而影響美觀，而 ZrO₂ Abutment 因其具有良好的半透光性和美學性能更受口腔修復醫生和患者的歡迎。

以下為 ZrO₂ abutment & Ti abutment 之比較：

1、美觀

近年來，鈦金屬植體在齒周牙齦部容易產生暗沉色的問題，隨著病患在美觀上的要求日漸提高，而開始被廣泛討論。

(1)ZrO₂ abutment 顏色接近天然牙，對全瓷冠的顏色不產生任何不良影響；

(2)當種植區附著齦為薄型牙齦或種植體肩部位置過高時，不會因基台透色而影響美觀。

2、生物相容性好

全瓷基台具有更好的生物相容性，對人體無毒、無刺激，而且沒有金屬邊緣的暴露，避免了金屬離子的溶解和釋放，不會引起牙齦的刺激、過敏和染色等問題。Degidi 等對鈦愈合帽和氧化鋯愈合帽周圍的軟組織進行了免疫組化分析後發現，炎性介質在鈦愈合帽周圍的軟組織中高度達，在氧化鋯愈合帽周圍的軟組織中低表達，而且炎性浸潤主要出現在鈦愈合帽周圍的軟組織中，其浸潤的程度遠大於氧化鋯愈合帽周圍的軟組織。

在一連串的动物實驗中顯示，氧化鋯亦可達到堅實的骨整合(Osseointegrate)效果。當然，氧化鋯植體表面處理的方式是相當大的影響因子。所以，ZrO₂ abutment 是解決對金屬植入物過敏的病患很好之解決之道。

3、細菌附著量少

Rimondini 等的一項體外研究結果表明，鈦安定氧化鋯基

台 Abutment 與鈦 Abutment 表面相比有較少細菌堆積。Scarano 等的研究報導，在銦瓷表面的細菌覆蓋率為 12.1%，而鈦表面的細菌覆蓋率為 19.3%。Bindl 等報導，銦基台和修復體周圍較患者口腔內的天然牙有更健康的牙周，即使患者的口腔衛生不好，種植牙周圍仍較其它的天然牙有較少的出血、菌斑和炎症。

4、機械強度之比較

與鈦基台相比，銦基台的強度低、脆性高且易於崩斷折裂。Att 等體外測得鈦、氧化鋁和氧化銦基台的抗折強度分別是 1454、422.5 和 443.6 N。Gehrko 等的研究表明，Cercon 氧化銦基台在靜態負重時的最大抗折強度是 672N，在 80~500 萬次周期負重後的斷裂值是 269N，在 1 萬次週期負重後的斷裂值是 403N；旋松基台螺絲所需的力矩在負重前是 $(20.86 \pm 1.07) \text{ N}^\circ \text{cm}$ ，在負重 500 萬次後是 $(19.71 \pm 1.11) \text{ N}^\circ \text{cm}$ ，差異有統計學意義。

Yildirim 等研究表明，氧化鋁和氧化銦基台在非疲勞樣本中的抗折強度分別是 280 和 738N。全銦基台的抗折強度低於鈦基台，氧化銦的彎曲強度是鈦的 3 倍，也是氧化鋁的 2 倍，而彈性系數卻在鈦及氧化鋁之間。這表示氧化銦具有高於鈦的穩定性，卻不像氧化鋁一般脆而易裂。氧化銦結晶的“抗損結構”亦可避免超微裂隙的擴大。但前牙區的最大咬合力值範圍是 150~235N，因此全銦基台可以用於承受輕到中度咬合力前牙美觀區域的種植修復。

5、耐消毒滅菌性能

ZrO₂ 陶瓷完全可耐受常見消毒滅菌。

6、X-射線阻射性

對 X 線阻射比骨強，便於術後觀察，同時又不影響患者進行顱 x 線、CT、核磁成像檢查。

7、導電、導熱性

傳統的合金離子釋放可引起流電效應，可使病人感到極不舒服，且會引起金屬電化學腐蝕。Schultze 認為在臨床應用中，ZrO₂ 對鈦的優勢之一在於它的電中性，不會形成電偶，不會產生流電現象，具有更好耐腐蝕性，利於骨融合。

縱觀氧化銦在物理特質上的表現，此種材質用於牙科植體上幾近完美。絕佳的長期穩定性質，讓氧化銦在牙科植體上運用效益，是非常值得信賴與期待的。

1.2 研究目的:

目前國內以” 3D 齒雕技術” 或” 射出成型” 製作陶瓷補綴物所應用之 ZrO₂ Abutment 皆仰賴國外進口，且長期被國外陶瓷大廠所壟斷，因此造成牙材成本居高不下，故本研究之目的是應臨床考量而開發齒科用 ZrO₂ Abutment 之製程技術，本研究將使用日本製(T 公司)&中國製(H 公司)之 Y2O₃-ZrO₂;利用(1)等靜壓成型(C.I.P)-適合少量&客製化(2)精密射出成型-適合量產化;目的希望能找出最適合之製造參數，且能符合 ISO 6872& ISO13356 標準測驗氧化鋯材料之斷裂韌性、撓曲強度、燒結密度、硬度、線性熱膨脹係數、老化測試…，期許能開發較經濟實惠之 ZrO₂ Abutment。

1、等靜壓成型(C.I.P) 方式-採用日本(T 公司)Y2O₃-ZrO₂

一般燒結後之 ZrO₂ 其硬度可達到 > 13 Gpa; Flexural Strength > 900 Mpa; Compressive Strength > 2500 Mpa，因此只能選擇用” 高速機” 或 ” 超音波加工機” 且需用鑽石磨棒加工，因為硬脆材料之加工每次之進刀量只能幾 μm ，否則容易破裂，所以加工速度慢，加工時間長，成本高；為了解決加工時間過長之問題因此有另外之加工程序，首先將陶瓷造粒粉利用 C.I.P 成形 “Green Body” 然後先期加工，由於” Green Body” 未經高溫燒結，因此其最大優點加工較容易，待初步加工成半成品就可先高溫燒結成陶瓷產品，再最後精加工到所需之尺寸，此方法最大優點可大舉降低加工成本，可是其缺點為 C.I.P 後之” Green Body” 硬度&抗彎強度較不足，很容易在” 運送” 或加工時之” 加工參數” 不對(例，轉數&進刀量…)很容易造成加工後之” Green Body” 容易因為素胚加工時應力殘留而有暗裂現象，而使再經高溫燒成之成品破裂，另外之問題，由於加工後之” Green Body” 其成品收縮率變形較大，而使精加工時所費佳工時間較長！

因此，半成品之良率不高，為解決此問題，此研究擬採用在試件的製作過程中即採用兩次燒結法，將成形後的生坯經初步燒結後(素燒)得到疏鬆多孔的氧化鋯試件，然後按照成比例放大後的尺寸進行磨削得到試件的初形，再進行二次燒結，使材料完成緻密燒結得到最終的實驗試件。

在本實驗設計中，燒結溫度的確定基於以下幾方面考慮：

- (1)由於 ZrO₂ 的 t 相 \rightarrow m 相的相變轉換是 t-ZrO₂ 在冷卻到大約 950 ° C 的溫度下發生的，故預燒溫度應略高於此溫度，但

- 又不能過高，防止切削困難。因此本研究擬用
- (2) 200Mpa/250Mpa/300Mpa/325Mpa 不同成型壓力；
 - (3) 950 ° C / 1000 ° C / 1050 ° C / 1100 ° C / 1150 ° C 不同之素燒溫度；
 - (4) 1310 ° C/1330 ° C/1350 ° C/1370 ° C/1390 ° C 不同之燒結溫度。然後再做加工切銷性比較，擬希望尋找出依最適合之素燒溫度，對後續之素燒材料加工性&陶瓷之燒結收縮率&高溫燒結之穩定度，希望尋找出最合適之等靜壓成型(C.I.P)方式。

2、精密射出成型(C.I.M)

C.I.M 為製造 ZrO₂ Abutment 量產時最適合之方式，但由於不同之原料成本&模具成本&脫酯成本&燒結成本…會造成每顆之 ZrO₂ Abutment 製造成本&良率落差甚至超過 10-20 倍！

因此本研究將從

(1)原料段-採用

- <1>日本 T 公司 5%+中國 H 公司 95%；
- <2>日本 T 公司 10%+中國 H 公司 90%；
- <3>日本 T 公司 100%利用” Kneader Machinery” 將 Y2O₃-ZrO₂ 原料與 Binder 做混煉與造粒。

(2)設備段-

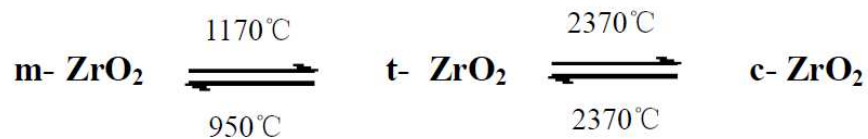
- <1>精密微量射出機-選擇使用目前世界上體積最小的液壓式射出機，其除了本身設備是為醫療用 C.I.M 專用外，因無傳統螺桿式設計，所以沒有螺桿因陶瓷磨損而有金屬污染，造成陶瓷燒成物有金屬污染問題。另外其微型模具設計，不只安裝容易，且減少許多"模具費"。
- <2>超音波溶劑脫酯設備：自行研發設計，利用超音波加快溶劑脫酯速度。
- <3>燒結爐-選用德國"Nabertherm" 醫療等級之燒結爐，以尋求燒結穩定，希望尋找出最合適之射出成型(CIM) 參數！

第二章 文章回顧與理論基礎

2.1 鈮安定氧化鋯材料配方與探討

氧化鋯 (ZrO_2) 陶瓷材料之所以具有優良的力學特性，被稱為“陶瓷鋼”，是因為它具有獨特的相變增韌現象，在常壓及不同的溫度下，具有單斜相 (m- ZrO_2)、四方相 (t- ZrO_2) 及立方相 (c- ZrO_2) 3 種不同的同素異型結構，其晶型分別存在于不同的溫度範圍內，在一定條件下可以互相轉化。(相變轉換過程見下圖) 在室溫條件下，氧化鋯 m- ZrO_2 的形式存在。當材料燒結到 1150 度至 1170 度左右，則出現 t- ZrO_2 形式。反之，當材料冷卻時即發生 t- $ZrO_2 \rightarrow$ m- ZrO_2 的轉變，該過程是 t- ZrO_2 在冷卻到大約 950 度的溫度下發生的，它具有變溫馬氏體相變特徵，還是目前實現陶瓷增韌的一項重要手段。同時，相變過程中伴隨有大約 0.16 的剪切應變及 3%-5% 的體積膨脹。因此 t 相數量對陶瓷韌性的提高有直接影響。

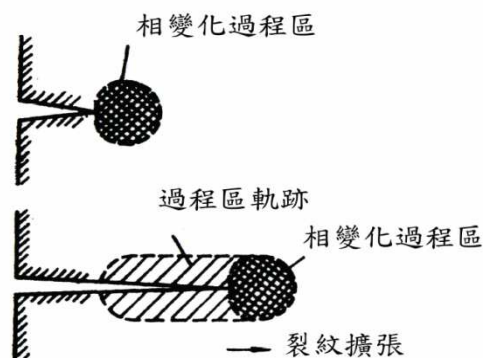
氧化鋯晶體轉化和穩定化處理

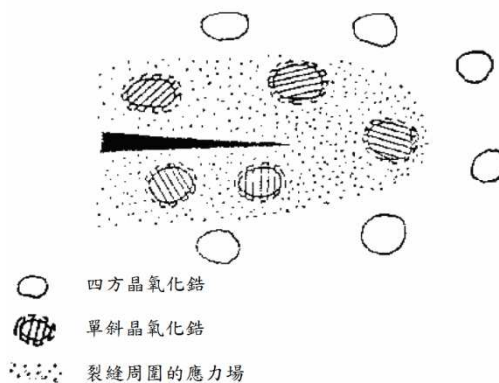


加入 Y_2O_3 、 CeO_2 、 MgO_2 、 CaO 做為穩定劑穩定氧化鋯使立方晶、四方晶穩定在室溫下。

四方晶氧化鋯馬氏體相變韌化

- 當材料受力產生裂縫張時會移除對氧化鋯有效束縛，使四方晶氧化鋯轉換成體積大的單斜晶
- 此相變化會在裂縫附近形成壓力區，阻止裂縫成長來達到提高韌化的效果





目前市售之鈮安定氧化鋯有許多廠商，且單價成本若差約 3-5 倍，本實驗將針對市售之鈮安定氧化鋯之兩種不同製程：1. 共沉澱法；2. 微乳法，做材料特性比較。

1、共沉澱法(圖 2-1)

優點：設備工藝簡單，生產成本低廉，且較易製成純度較納米級 ZrO_2 ，因此廣泛被採用，目前市面上中國製之 $Y_2O_3-ZrO_2$ 大都為此製程製造。

缺點：(1) 容易產生粉體團聚，分散性差；

(2) 粉體粒度分布較大，造成每批次燒結後收縮率不穩定。

2、微乳法(圖 2-2)

優點：(1) 可製得 <40nm 之 $Y_2O_3-ZrO_2$ 原料

(2) 粉體分散性好；

(3) 粉體粒徑分佈窄，因此每批次燒結後之收率相對穩定。

缺點：生產過程較複雜，成本較高。

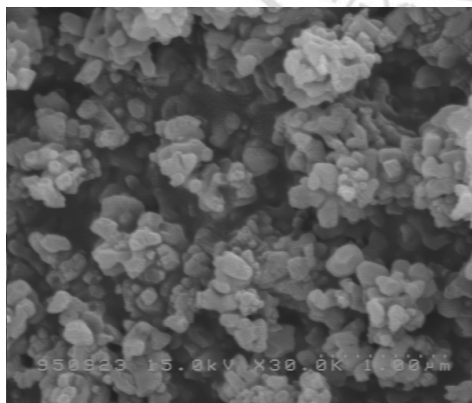


圖 2-1. 共沉澱法

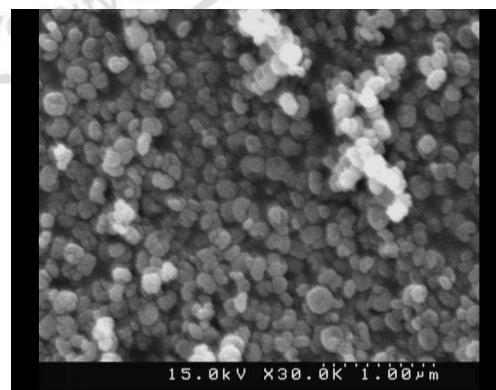


圖 2-2. 微乳法

本研究將選擇(1)“日本-T公司”-微乳法；(2)“中國-H公司”-共沉澱法 Y2O3-ZrO2。

兩種 Type 之鈮安定氧化鋯均將微量氧化鋁($Al_2O_3 > 99.99\%$)均勻混合於氧化鋯之中，製備 Y-TZP/ Al_2O_3 奈米複合粉末，添加微量(0.25wt%)氧化鋁有抑制鈮安定正方晶相氧化鋯晶粒成長及促進燒結體緻密化的功效。在粉末煨燒過程中，由於氧化鋁和氧化鋯之間的交互作用，減緩了氧化鋯的晶粒成長，且在燒結過程中，氧化鋁會促使氧化鋯產生氧空缺而有促進燒結的功效，當燒結溫度超過 1275 度時，氧化鋁傾向偏析至晶界，且隨著燒結溫度的升高，偏析的現象愈顯著；剛從氧化鋯中偏析之氧化鋁是以非晶質相(Amorphous phase)的型態存在於於晶粒之交界處，而且氧化鋁的偏析也導致燒結過程中晶界的遷移速率降低，進而減緩氧化鋯晶粒之成長。

但是，奈米陶瓷由於顆粒表面能大，晶粒生長迅速，即使在快速燒結的條件下或很低的溫度下(1200 度)，也很容易長大到 100nm 以上。因此，如何控制晶粒的長大，如何在陶瓷晶粒不長大或長大很少的前提下實現其緻密化，是奈米陶瓷燒結研究的核心問題。

以下是本實驗共沉澱法與微乳法製備的氧化鋯粉，材料特性分析：

2.1.1.1 晶相結構分析：(圖 2-3&圖 2-4)

1. 從 XRD 圖看來，兩種製程方法都可成功製備含有少量單斜晶(M)和大量四方晶(T)的奈米氧化鋯結構(測試設備：PANalytical X' PERT PRO、測試條件：角度： $10^\circ \sim 70^\circ$ 、每分鐘 3°)。

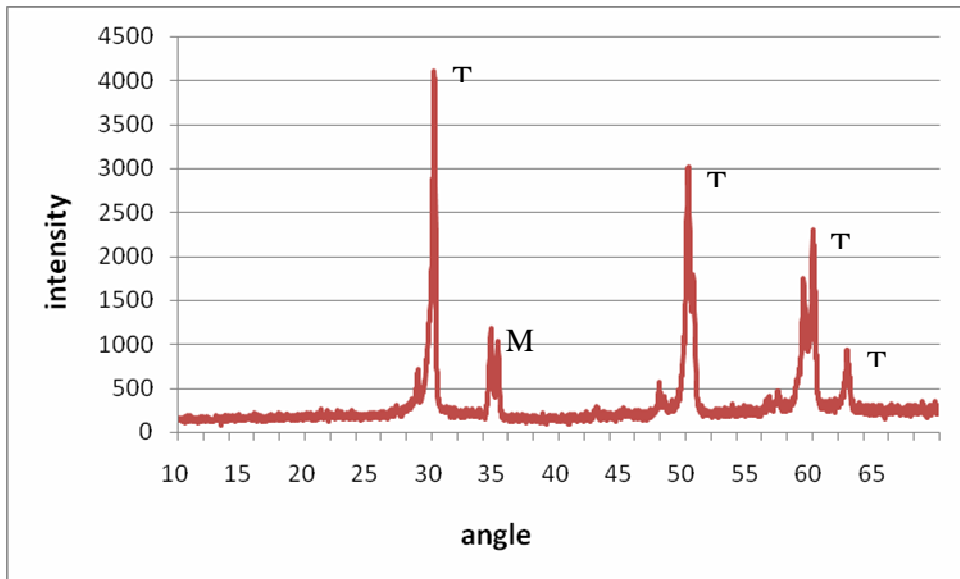


圖2-3. 採用共沉澱法製備奈米氧化鋅XRD圖

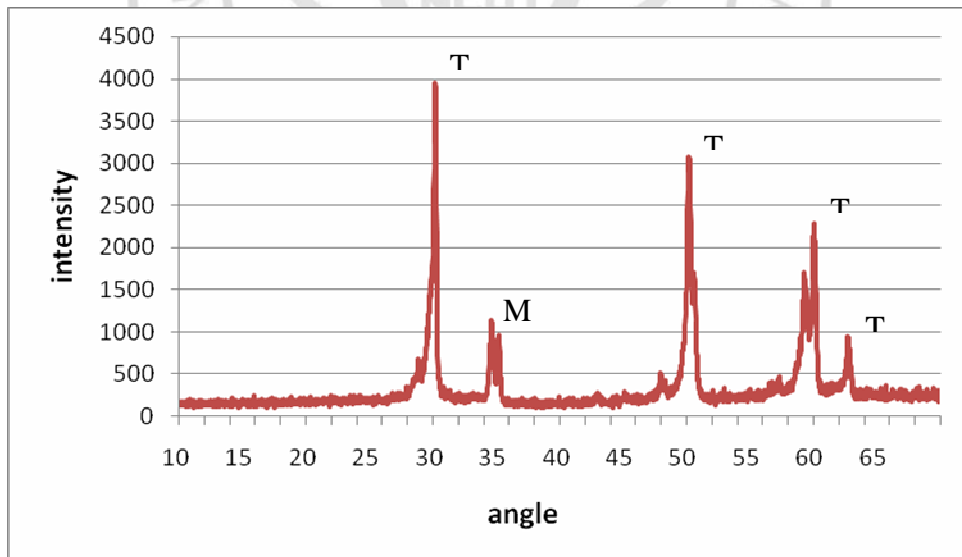


圖2-4. 採用微乳法製備奈米氧化鋅XRD圖

2.1.2、奈米氧化鋯的微觀組織和收縮率散佈情況：

1. 從圖 2-5 和圖 2-6 的 SEM(Hitachi-4700)圖觀察到，共沉澱法的粒徑因粉末團聚的關係其分佈約在 400~700nm，而微乳法的粒徑分佈在 100~150nm 之間，相比之下微乳法的粒徑分佈窄了許多，且無粉末團聚的現象。

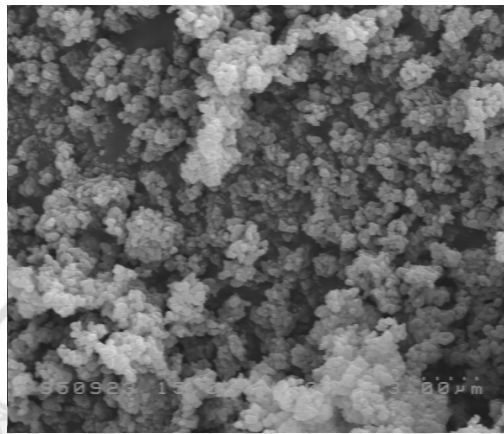


圖 2-5. 採用共沉澱法製備奈米氧化鋯的 SEM 照片

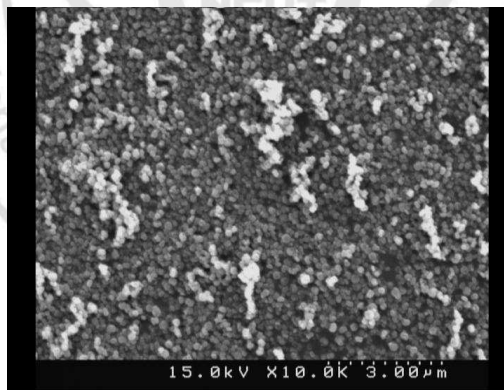


圖2-6. 採用微乳法製備奈米氧化鋯的SEM照片

2. 比較共沉法 and 微乳法所製作的粉末，共沉澱法製作的粉末燒結收縮率飄移較大（如圖 2-7 所示）。

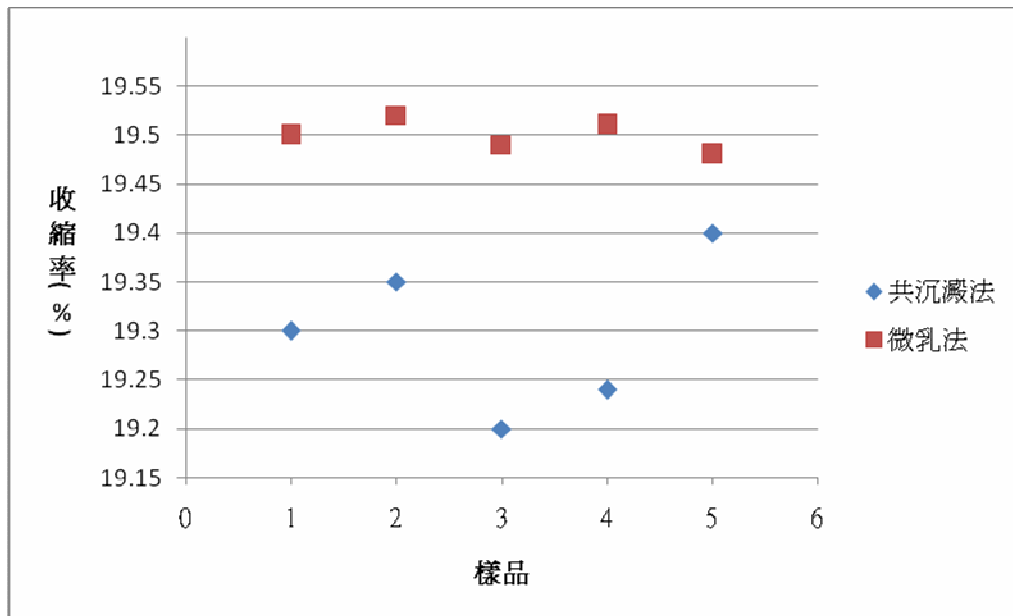


圖 2-7. 兩種製程方法在 1360°C 和 300MPa 下燒結收縮率的散佈圖

由於牙胚的材料強度要求較一般工業用品嚴格，且牙胚於燒結後的成品尺寸必須達到 0.02mm 的公差範圍內，無法如一般工業品可以由後加工再進行尺寸修整，因此粉末燒結的收縮率必須非常穩定，但由以上微觀組織和收縮率散佈圖(見圖 2-5、圖 2-6、圖 2-7)來看，單獨共沉澱法的團聚現象嚴重加上收縮率飄移較大，將無法達到牙胚所需的公差要求。但以下實驗將用 C.I.P 製程測微乳法，但在 C.I.M 製程擬將共沉澱法與微乳法做不同比例混練製作的材料進行討論與測試。

2.2 全球知名之 Ceramic Abutment 之製造商簡介

- 2.2.1 “3M ESPE” 之簡介，見圖 2-8。
- 2.2.2 “BioHorizons” 之簡介，見圖 2-9。
- 2.2.3 “Zimmer Dental” 之簡介，見圖 2-10。
- 2.2.4 “Dentsply Friadent” 之簡介，見圖 2-11。
- 2.2.5 “Nobel Biocare” 之簡介，見圖 2-12。
- 2.2.6 “BIOMET 3i” 之簡介，見圖 2-13。
- 2.2.7 “Straumann” 之簡介，見圖 2-14。
- 2.2.8 “Bego” 之簡介，見圖 2-15。
- 2.2.9 “Ziterion” 之簡介，見圖 2-16。
- 2.2.10 “Dentsply Implants” 之簡介，見圖 2-17。

- 2.2.11 “Camlog” 之簡介，見圖 2-18。
- 2.2.12 “Z-systems” 之簡介，見圖 2-19。
- 2.2.13 “CeraRoot” 之簡介，見圖 2-20。
- 2.2.14 “Bredent Medical” 之簡介，見圖 2-21。

3M ESPE	
Website	http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/3M-ESP-E-NA/
Country	USA
Trade Name	Lava™ Zirconia
Abutment System	Zirconia with Ti seating ring/post
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	whitish
Comments	Standardized abutments



圖 2-8. “3M ESPE” 之簡介

BioHorizons	
Website	http://www.biohorizons.com/laserlok-abutments.aspx
Country	USA
Trade Name	Laser-Lok®
Abutment System	All Zirconia/Zirconia with Ti seating ring
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	whitish
Comments	Standardized abutments



圖 2-9. BioHorizons” 之簡介

Zimmer Dental	
Website	http://www.zimmerdental.com/eblast/may07contourceramicabut2.htm
Country	USA
Trade Name	Zimmer® Contour
Abutment System	Zirconia with Ti seating ring
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	whitish
Comments	Standardized abutments



圖 2-10. “Zimmer Dental” 之簡介

Dentsply Friadent	
Website	http://www.dentsply-friadent.com/692.htm
Country	Germany
Trade Name	Cercon® Balance, Friadent Cercon®
Abutment System	All Zirconia
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	whitish, dentin
Comments	Standardized abutments



圖 2-11. “Dentsply Friadent” 之簡介

Nobel Biocare	
Website	http://www.nobelbiocare.com/en/products-solutions/abutments/final-individualized-abutments/default.aspx
Country	USA/Sweden
Trade Name	NobelProcera Abutment Zirconia
Abutment System	“MZ” = Metal in Zirconia
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	white, light, medium, intense
Comments	Standardized and individualized CAD/CAM abutments



圖 2-12. “Nobel Biocare” 之簡介

BIOMET 3i	
Website	http://biomet3i.com/Index.cfm?PageId=619381328071&CFID=15918368&CFTOKEN=98830259
Country	USA
Trade Name	ZiReal®
Abutment System	Ti seating post
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	white
Comments	Standardized abutments



圖 2-13 . “BIOMET 3i” 之簡介

Straumann	
Website	http://www.straumann.ca/ca-index/products/products-crown-bridge-prosthetics/products-rn-wn-synocta.htm
Country	Switzerland
Trade Name	RN synOcta® custom abutments
Abutment System	Ti seating post
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	white
Comments	Individualized CAD/CAM abutments



圖 2-14. “Straumann” 之簡介

Bego	
Website	http://www.bego-implantology.com/de/produkte/cadcam-loesungen/
Country	Germany
Trade Name	BeCe® CAD Zirkon XH
Abutment System	Ti seating post
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	Five colors available
Comments	Individualized CAD/CAM abutments



圖 2-15. “Bego” 之簡介

Ziterion → belongs now to Dentsply

Friident

Website	http://www.ziterion.com/
Country	Germany
Trade Name	Zit-vario Z
Abutment System	All Zirconia
Connection with implant	Interlocking connection
Ceramic Material	HIP Y-PSZ
Color	White
Comments	Only system without internal screw

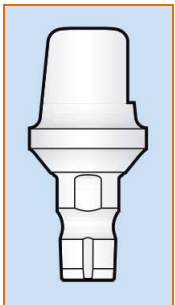


圖 2-16. “Ziterion” 之簡介

Dentsply Implants

Website	http://www.dentsplyimplants.com/Digital-solutions/Discover-ATLANTIS/Introduction
Country	USA
Trade Name	Atlantis™, ZirDesign™
Abutment System	All Zirconia
Connection with implant	Internal screw
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	White, four different shades
Comments	Atlantis™ is an individualized CAD/CAM and ZirDesign™ a standardized abutment




圖 2-17. “Dentsply Implants” 之簡介

Camlog	
Website	http://www.camlogus.com/professionals/products/ceramic_abutment.php
Country	USA
Trade Name	Camlog®
Abutment System	Ti base (Tube in Tube®)
Connection with implant	Screw retained
Ceramic Material	Y-PSZ
Color	white
Comments	Standardized abutments



圖 2-18. “Camlog” 之簡介

Z-systems	
Website	http://www.z-systems.biz/de/ceramic-implants/produkte.html
Country	Switzerland
Trade Name	Z-look3 evo, Z-look3 evo rapide
Abutment System	One piece system
Connection with implant	-
Ceramic Material	HIP Y-PSZ
Color	white
Comments	Implants with different shaped abutment



圖 2-19. “Z-systems” 之簡介

CeraRoot	
Website	http://www.ceraroot.com/products/
Country	Spain
Trade Name	CeraRoot 11 (12, 14, 16, 21)
Abutment System	One piece system
Connection with implant	-
Ceramic Material	HIP Y-PSZ
Color	White, A1
Comments	Five different implant types

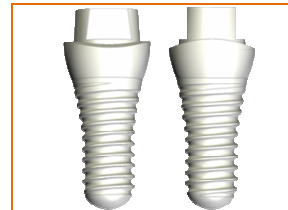


圖 2-20. “CeraRoot” 之簡介

Bredent Medical	
Website	http://www.bredent-medical.com/en/medical/product-information-v2/20007/
Country	Germany
Trade Name	whiteSky
Abutment System	One piece system
Connection with implant	-
Ceramic Material	HIP Y-PSZ (?)
Color	White
Comments	-



圖 2-21. “Bredent Medical” 之簡介

2.3 牙科植體設計要點&Abutment 之種類

2.3.1 柱狀植體設計要點

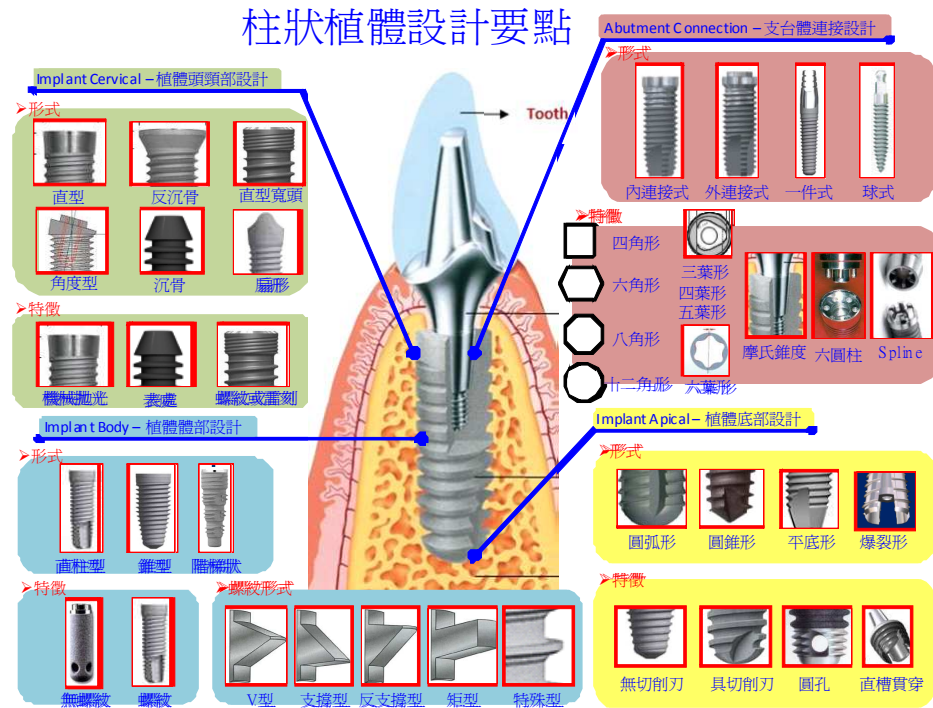


圖 2-22. 柱狀植體設計要點

2.3.2 結構組裝穩定性

結構組裝穩定性

	Nobel	Straumann	Astra	Biomat / 3i	Zimmer
結構型態					
植體系統					
結構名稱	外六角· 三葉片式 雙重密封	錐度面配合	12角+錐度配合	彈性夾頭	錐度內六角
專利號碼	6,626,991 6,733,291 6,447,295	4,484,570	無	5725375 5879161 5984680 6217331 6287116 6394809	5,449,291 4,960,381

4

圖 2-23. 結構組裝穩定性

2.3.3 Platform Switching

Platform Switching

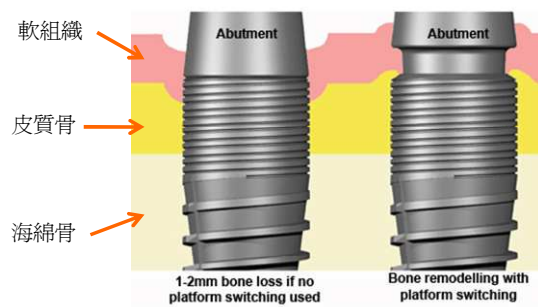


圖 2-24. Platform Switching

2.3.4 Abutment 種類

Abutment 種類

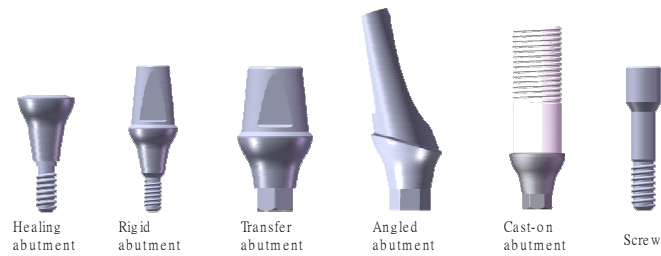


圖 2-25. Abutment 種類

2.4 Ceramic 等均壓成型 (C.I.P)之簡介

C.I.P(Cold Isostatic Press)，又被稱為 rubber press。將陶瓷粉末充填至橡砂膠模具中，並放置入高壓容器內(見圖 2-26)，利用最高壓力可至 400 Mpa 的水壓以壓縮成型，此時容器中的粉體在各個方向上受到的壓力大小是一致的。利用等靜壓產生作用，該技術有以下特點：

- 1、製得的生坯密度高、均勻性好，內部不存在氣泡，燒結後的產品晶粒間顯微孔隙率很低，力學性能比其他成型方法好；
- 2、製得的生坯幾乎無內應力，可直接進行燒結，較少產生形變；
- 3、能夠壓制形狀複雜的製品；
- 4、製得的生坯燒結溫度比其它成型方法製得的低。

因此得到的陶瓷材料的微觀構更加均勻。坯體的成型效果好，提高了陶瓷的成型效率和燒結體的致密性，減少了陶瓷製品的尺寸收縮

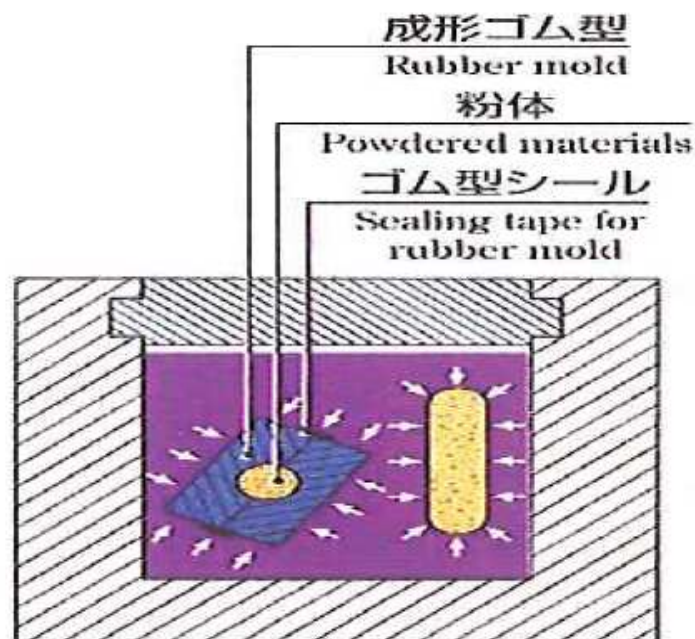


圖 2-26. 等均壓成型(C.I.P)加壓原理

2.5 Ceramic 精密微量射出成型 (C.I.M)之簡介

射出成型的優點是能產製高密度、高精度、形狀複雜的工件，公差小，密度梯度很小，坯體晶粒結構細密，在大量生產的情況下則合乎經濟成本。

本研究將使用目前世界上體積最小的液壓式射出機”babyplast” (見圖 2-29)，其有以下之優點：

- 活塞式注塑系統設計，包括獨立的預塑化裝置和注射裝置，確保微量注塑（即使注射量少於 0.1 克）的最高精度，亦克服了傳統螺桿式射出單元在微量注塑過程的不穩定性
- 5 種規格活塞直徑（最小活塞直徑為 10mm）可供選擇
- 活塞更換成本低、壽命長、並可實現快速更換
- 注塑單元可以偏離模板中心 25mm 注射入水
- 自動擠膠程序使炮筒清洗更簡單
- 無需使用特殊微型膠料
- 適合所有熱塑性塑料，更有利於加纖和高溫材料的塑化成型
- 也適合彈性體，陶瓷，金屬，PLA 等材料的塑化成型
- 每顆粒料都是通過金屬球的直接傳熱而熔膠(見圖 2-27)，塑化系統

無螺桿式的旋轉動作，塑化時對原料無剪切作用，最大地保護了原料（如含玻纖材料和透明材料）的原有特性

- 避免了傳統成型機螺桿易斷的問題，無需更換螺桿，且更不會有螺桿因陶瓷磨損而有金屬污染，造成陶瓷燒成物有金屬污染
- 微量注射料筒設計，減少了熔膠在料筒的停留時間過長而降解的機率
- 縮短清洗和更換原料的時間（更換和清洗時，僅需消耗 100-150 克的新料）
- 炮筒的升溫快速，僅需 3-5 分鐘
- 射出行程電子尺精確控制
- 微型模具(見圖 2-26)

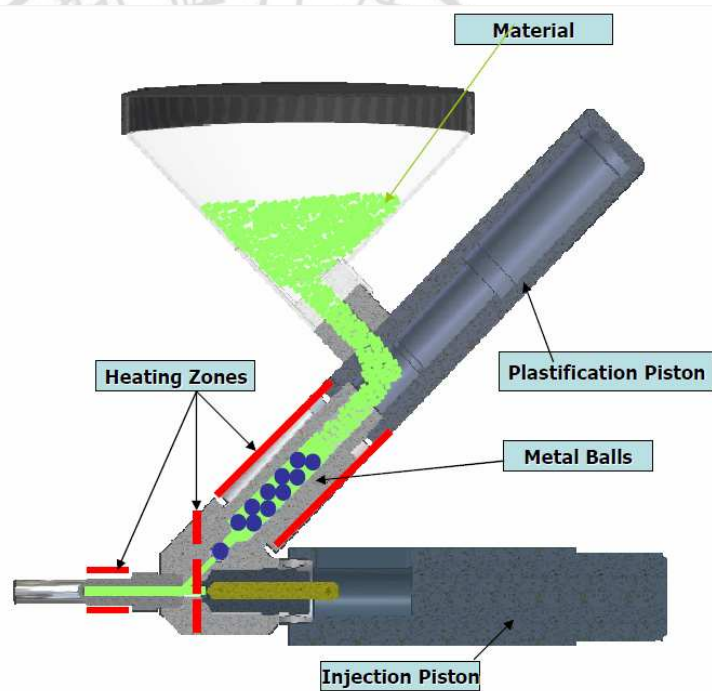


圖 2-27. heating Zone

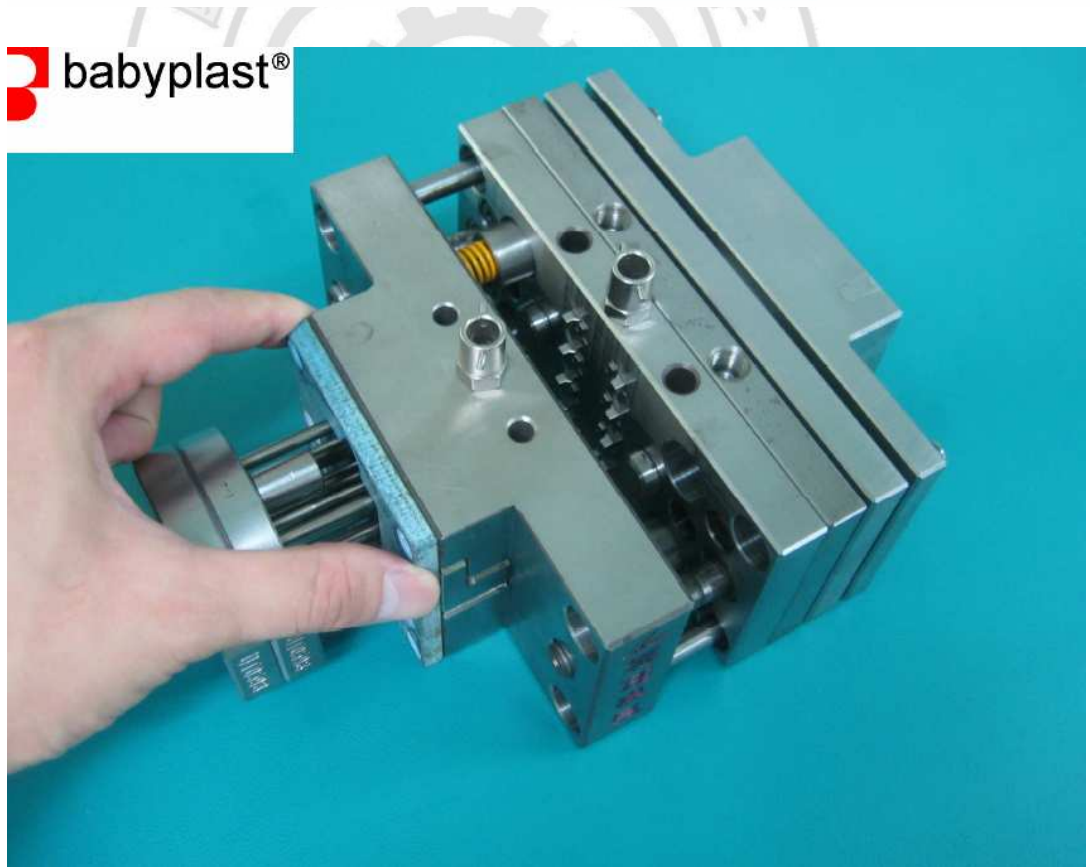
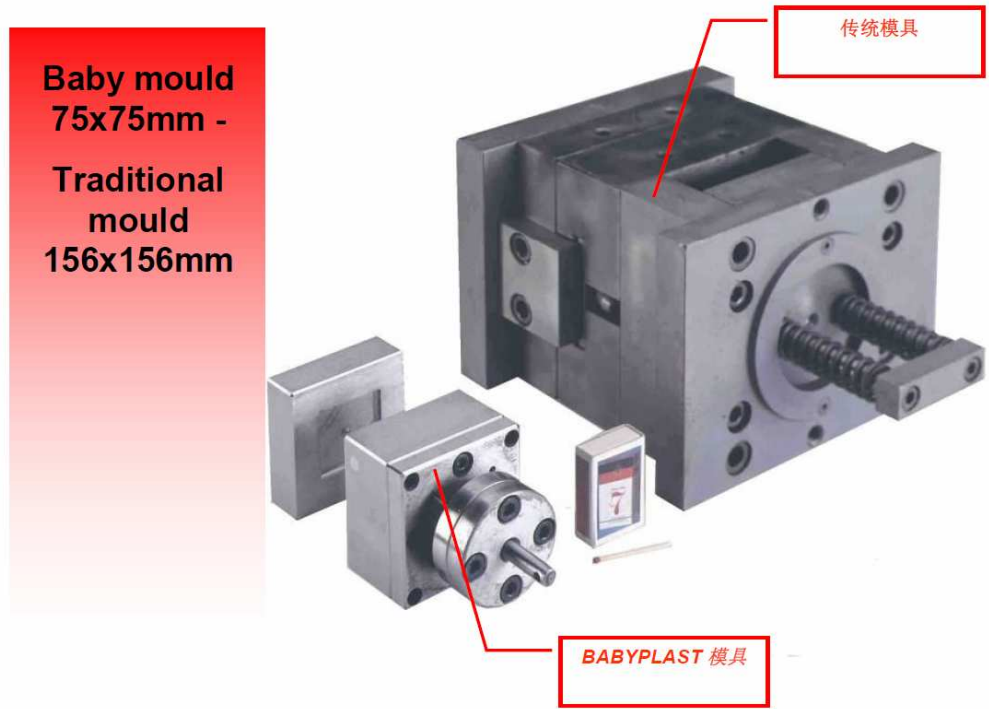
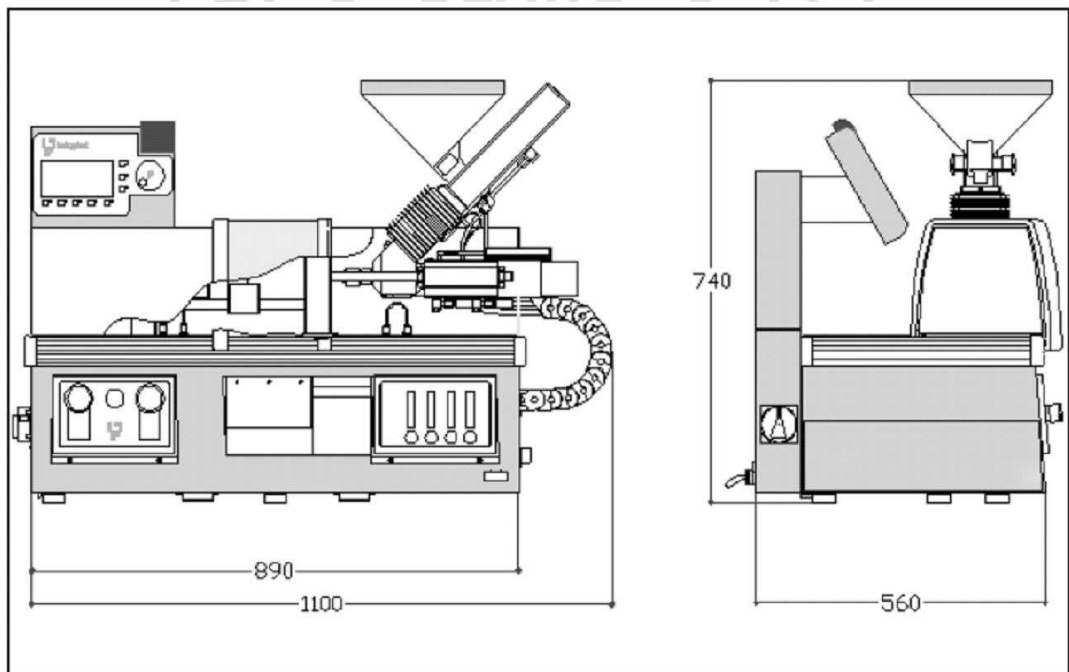


圖 2-28. 微型模具



All dimensions are in mm.

圖 2-29. ”babyplast” 精密微量射出成型機

2.6 外科陶瓷植體材料機械性質評估(ISO 13356)&牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表

2.6.1 外科陶瓷植體材料機械性質評估(ISO 13356)之標準表，見表 2-1

表 2-1. 外科陶瓷植體材料機械性質評估(ISO 13356)

Table 1 — Limits for material properties

Property	Unit	Requirement	Test method according to subclause
Bulk density	g/cm ³	≥ 6,00	4.1
Chemical composition: ZrO ₂ + HfO ₂ + Y ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ HfO ₂ Al ₂ O ₃ Other oxides	percent mass fraction	≥ 99,0 > 4,5 to ≤ 6,0 ≤ 5 ≤ 0,5 ≤ 0,5	4.2
Microstructure: grain size	µm	Intercept distance ≤ 0,4	4.3
Microstructure: amount of monoclinic phase		Standard deviation < 0,18 ≤ 20 %	4.3.7
Strength ^a : biaxial flexure or 4-point bending	MPa	≥ 500 ≥ 800	4.4 4.5
Cyclic fatigue limit stress at 10 ⁶ cycles	MPa	≥ 320	4.6
Radioactivity ^b	Bq/kg	≤ 200	4.7
Accelerated aging: maximum amount of monoclinic phase after accelerated aging residual biaxial flexure strength residual 4-point bending strength		≤ 25 % ≥ 500 MPa, and decrease not more than 20 % ≥ 800 MPa, and decrease not more than 20 %	4.8

^a Measured on a minimum of 10 samples.

^b The radioactivity, defined as the sum of the mass activity of ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th and determined by gamma spectroscopy on the ready-to-use powder, should be equal or less than 200 Bq/kg. This value will be reviewed at the next revision of this International Standard and will be based upon the radioactivity data from implant ceramic manufacturers.

2.6.2 牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表，見表 2-2&2-3

表 2-2. 牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表

Table 1 — Classification of ceramics for fixed prostheses by intended clinical use

Class	Recommended clinical indications	Mechanical and chemical properties	
		Flexural strength minimum (mean) MPa	Chemical solubility maximum $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	a) Aesthetic ceramic for coverage of a metal or a ceramic substructure. b) Aesthetic-ceramic: single-unit anterior prostheses, veneers, inlays, or onlays.	50	100
2	a) Aesthetic-ceramic: adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	100	a) 100
	b) Adhesively cemented, substructure ceramic for single-unit anterior or posterior prostheses.	100	b) 2 000
3	Aesthetic-ceramic: non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	300	100
4	a) Substructure ceramic for non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	300	2 000
	b) Substructure ceramic for three-unit prostheses not involving molar restoration.		
5	Substructure ceramic for three-unit prostheses involving molar restoration.	500	2 000
6	Substructure ceramic for prostheses involving four or more units.	800	100

表 2-3. 牙科陶瓷性質評估(ISO 6872)之標準表

Table A.1 — Classification of ceramics for fixed prostheses by intended clinical use, with recommended fracture toughness values

Class	Recommended clinical indications	Fracture toughness MPa \sqrt{m} (minimum)
1	a) Aesthetic ceramic for coverage of a metal or a ceramic substructure. b) Aesthetic-ceramic: single-unit anterior prostheses, veneers, inlays or onlays.	0,7
2	a) Aesthetic ceramic: adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses. b) Adhesively cemented, substructure ceramic for single-unit anterior or posterior prostheses.	1,0
3	Aesthetic ceramic: non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	2,0
4	a) Substructure ceramic for non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses. b) Substructure ceramic for three-unit prostheses not involving molar restoration.	3,0
5	Substructure ceramic for three-unit prostheses involving molar restoration.	3,5
6	Substructure ceramic for prostheses involving four or more units.	5,0



第三章 實驗規劃與流程

本研究採用日本知名品牌之 Y2O3-ZrO2①TZ-3YSB-E(造粒粉)；
②TZ-3Y-E(未造粒粉)以及③中國知名之 Y2O3-ZrO2-HN-1(未造粒粉)。以上兩種不同製造商所產生之 Y2O3-ZrO2 均為目前全球業界專門生產生醫陶瓷等級之原料。

本實驗擬採用

(1)等靜壓成型(C.I.P)方式，採用日本製之” TZ-3YSB-E” ，利用不同之成型壓力、素燒溫度、燒結溫度，最後藉由” SEM 圖” 及” 依 ISO 6872 & ISO13356” 之物化性分析，尋找出最適合 ZrO2 Abutment 用之等均壓成型(C.I.P)製造參數。

(2)精密射出成型(C.I.M)擬採用日本製之 Y2O3-ZrO2-TZ-3Y-E 及中國製之 Y2O3-ZrO2-HN-1，利用①5%+95% ②10%+90% ③100%不同之混鍊，藉由①陶瓷混鍊 ②射出成型 ③溶劑脫脂 ④熱脫脂 ⑤燒結等參數控制，最後再藉由” SEM” 及依 ISO 6872 & ISO 13356 之物化性分析，尋找出最適合 ZrO2 Abutment 用之精密射出(C.I.M)之製造參數。

本實驗設定達成下列目標：

A：C.I.P 成型之加壓、保壓、卸壓之參數設定

B：C.I.P 素燒參數設定。

C：C.I.P 燒結參數設定

D：C.I.P 成型，成型壓力對成型密度的影響。

E：C.I.P 成型，素燒溫度對收縮率的影響。

F：C.I.P 成型，燒結溫度和成型壓力對素燒密度和收縮率的影響。

G：C.I.P 成型，燒結溫度對抗彎強度和斷裂韌性之影響。

H：C.I.M 成型，” 日製原料” 與” 中國原料” 之陶瓷混鍊技術研究。

I：C.I.M 成型，” 射出成型” 參數控制研究。

J：C.I.M 成型，” 溶劑脫脂” 參數控制研究” 。

K：C.I.M 成型，” 熱脫脂” 參數控制研究” 。

L：C.I.M 成型，” 燒結” 參數控制研究” 。

M：C.I.P 成型 & C.I.M 成型氧化鋁之防止老化測試 。

N：C.I.P 成型 & C.I.M 成型之 SEM 圖分析。

O：C.I.P 成型 & C.I.M 成型，依 ISO 6872& ISO 13356 之物化性分析。

3.1 Y2O3-ZrO2 粉體材料選擇

3.1.1 日本製 Y2O3-ZrO2，Grade: TZ-3YSB-E

造粒粉，如附表 3-1

3.1.2 日本製 Y2O3-ZrO2，Grade: TZ-3Y-E

未造粒粉，如附表 3-2

3.1.3 中國製 Y2O3-ZrO2，Grade: HN-1

未造粒粉，如附表 3-3



Certificate of Analysis

Commodity : Y2O3-ZrO2

Grade : TZ-3YSB-E

表 3-1. 日本製 Y2O3-ZrO2 , Grade: TZ-3YSB-E 造粒粉

	Unit	Specification	Result of Analysis
Zr(Hf)O2	%	: >94	94.2
Y2O3	%	: 4.95 < = ~ < = 5.35	5.30
Al2O3	%	: 0.15 < = ~ < = 0.35	0.247
SiO2	%	: < 0.02	0.002
Fe2O3	%	: < 0.01	0.002
Na2O	%	: < 0.04	0.014
Ig-loss	%	: 2.7 < = ~ < = 3.9	3.43
Crystallite Size	Å	:	370
D50(Before spray-drying)	um	: < 0.04	0.03
BET Surface Area	m ² /g	: 7±2	8



Certificate of Analysis

Commodity : Y2O3-ZrO2

Grade : TZ-3Y-E

表 3-2. 日本製 Y2O3-ZrO2 , Grade: TZ-3Y-E 未造粒粉

	Unit	Specification	Result of Analysis
Zr(Hf)O2	%	> 90	94.1
Y2O3	wt%	: 4.95 < = ~ < = 5.35	5.36
Al2O3	wt%	: 0.15 < = ~ < = 0.35	0.28
SiO2	wt%	: < 0.02	< 0.002
Fe2O3	wt%	: < 0.01	< 0.002
Ig-loss	wt%	: 3.7 < = ~ < = 4.3	3.83
D50(Before spray-drying)	um	: < 0.04	0.03
BET Surface Area	m ² /g	: 16±3	18



Certificate of Analysis

Commodity : Y2O3-ZrO2

Grade : HN-1

表 3-3. 中國製 Y2O3-ZrO2 , Grade: HN-1 未造粒粉

Item	Unit	Specification	Result of Analysis
Zr(Hf)O2	%	: >94	94.3
Y2O3	%	: 5.3±0.2	5.4
Al2O3	%	: 0.25±0.05	0.27
SiO2	%	: <0.02	0.005
Fe2O3	%	: ≤0.002	0.002
Na2O	%	: ≤0.005	0.005
TiO2	%	: ≤0.002	0.002
D50(Before spray-drying)	um	: 0.1-0.2	0.1
BET Surface Area	m ² /g	: 14-18	16



3.2 粉體成型方式

3.2.1 等均壓成型方式(C.I.P 成型)

3.2.1.1 陶瓷等靜壓(C.I.P)成型之加壓、保壓、卸壓之參數設定

在等靜壓(C.I.P)壓製過程可分為①加壓 ②保壓 ③卸壓三個階段，其簡述如下：

1、加壓過程

升壓過程可分為三個階段，對應於粉料壓縮：

(1)在第一階段，密度隨壓力的增生而急速增加，這是由於在第一階段內粉料的致密化主要是以孔隙充填為主。

(2)在第二階段，隨著壓力增加，密度增加較慢。這是由於在第一階段後期孔隙充填結束後，顆粒間孔隙變小，若要進一步消除孔隙，必然要通過顆粒的變形或碎裂充填到孔隙中去。隨著壓力的升高，顆粒的接觸處產生變形，顆粒間形成了一定的面接觸。

(3)在第三階段，密度幾乎不隨壓力增加而變化，這是因為，成型壓力升高到一定程度時，顆粒間的孔隙大大減少，顆粒的塑性變形受到限制，而且顆粒加工硬化嚴重，顆粒更難進一步變形。唯一的方式是顆粒碎裂以便進一步消除殘存孔隙，提高密度。

升壓過程的三個階段，沒有明顯的界限，而且致密化方式(孔隙充填、顆粒變形、顆粒碎裂)並非各階段獨有，實際上，這些變形過程往往是同時進行的，不過在成型初期是以顆粒的位移為主，而成型後期則主要是顆粒的變形、碎裂為主。

當成型壓力升高到一定程度時，坯體體積基本不會發生變化，這時升高壓力只會引起坯體內壓增加，對坯體致密化沒有用，反而會在卸壓的彈性後效時使坯體出現層裂、掉角等副作用。

2、保壓過程

在冷等靜壓成型過程中，應力的傳遞需進行充分。如果升壓過快，並且達到最高成型壓力後立即卸壓，則粉料可能得不到充分的壓實，往往使壓胚芯部較外層鬆軟得多。保壓可增加顆粒的變形，從而可提高粉料壓胚得密度，一般可提高 2-5%。

3、卸壓過程

在冷等靜壓成型工藝中，卸壓速度是一個十分重要的工藝參數。如果卸壓速度控制不當，就可能導致坯體產生開裂。

主要原因如下:

(1) 壓胚中的氣體膨脹

如果塑性包套內的粉料在壓前沒有除氣,則在成型期間,被截留在粉料顆粒之間的氣體隨著粉料顆粒間孔隙體積的減小,壓力逐漸升高,一般可達 0.5-1MPa。在卸壓過程中,若壓力介質的壓力高於粉胚顆粒間孔隙中的氣體壓力,這些被截留的氣體不會逸出坯體的表面,而當壓力介質的壓力降到低於壓坯殘留孔隙中的氣體壓力時,壓坯中的氣體壓力就會由表及里趨於與外界壓力達到平衡,從而形成氣體從壓坯內部的孔隙向壓坯表面遷移的趨勢。如果塑性包套外面壓力介質的壓力突然大幅度降低,壓縮在粉料壓坯孔隙內的氣體也就會隨之突然膨脹。這種突然膨脹過程,往往會導致強度低的粉料壓坯出現開裂現象。如果在壓前將模具內粉料顆粒之間的氣體抽空,不但可以縮短成型後的卸壓時間,而且也可以避免因其突然膨脹而引起的壓坯開裂現象。

(2) 壓坯的彈性後效

C.I.P 橡膠模具的粉料成型成坯體後,在卸壓過程中,由於內應力的作用,會導致坯體積的彈性脹大,即稱之為彈性後效。當卸壓速度合理,最終使壓坯體積各向均勻脹大。如果卸壓速度過快,壓坯的彈性後效在瞬間迅速發生,容易失去平衡,導致坯體薄弱的地方出現分層或開裂。為了避免因彈性後效而引起的壓坯裂紋和分層現象,在卸壓中,控制卸壓速度,使彈性後效發生的過程盡量緩慢而均勻。

(3) C.I.P 橡膠模具的彈性回復

C.I.P 橡膠模具的彈性回復在升壓過程中,隨著粉料的壓縮,處於壓縮或拉伸狀態,從而儲有一定彈性能,其大小與模具壁厚薄和彈性變形成正比。這種彈性能是導致壓坯開裂的主要動力之一。在壓卸過程中,隨著壓力的降低,儲存在模具中的彈性能必然被釋放出來,要避免壓坯在卸壓時發生層裂,就應使卸壓期間 C.I.P 橡膠模具與壓坯的分離過程緩慢進行,應充分放慢卸壓速度。

通過調整適當之升壓、保壓、卸壓之壓力&時間&速度之參數可得到較無暗裂,且密度分佈均勻之生坯。從以上冷等靜壓技術的成型機理可以看出,升壓、保壓、卸壓等三個過程直接影響坯體冷等靜壓技術成型

的質量和性能。

本實驗將依 ①200Mpa(如圖 3-1) ②250Mpa(如圖 3-2) ③300Mpa(如圖 3-3) ④350Mpa(如圖 3-4) 依次做加壓、保壓、卸壓三種階段之測試比較。

3.2.1.2 C.I.P 成型素燒參數設定

二次燒結法，是將成型後的生坯經初步燒結後得到疏鬆多孔的瓷塊，然後對瓷按照材料放大後得尺寸進行磨削得到修復體的初形，再燒結到終燒溫度使材料完全致密得到最終修復體。

素燒可得到多孔四方多晶氧化鋁陶瓷，即氧化鋁陶瓷生坯先進行較低溫燒結，形成氣孔率為 30~50%的低密度疏鬆結構瓷塊，然後根據臨床所需形態進行 CNC 輔助放大加工，最後進行高溫燒結以達到完全致密的狀態，使材料的三點彎曲強度超過 1000Mpa。這種加工方式具有加工時間短、機械及鑽石磨棒損耗小的優點，CNC 加工工藝保障了加工的精確性。

素燒之溫度設定取決於得到”加工性好”，且”不易崩角、碎裂”之燒結溫度。本次實驗之素燒曲線圖見表 3-8&圖 3-5。

3.2.1.3 C.I.P 燒結參數設定

藉著加熱使壓粉體收縮、緻密化之過程稱為燒結。燒結工藝主要是控制陶瓷晶粒尺寸長大，獲得所需要的相態材料，並保證得到高的燒結密度和致密陶瓷燒結體。燒結工藝兩個重要的參數：燒結溫度和燒結時間。

以下為燒結四個機構的介紹(見圖 3-7)：

- (1) 黏性流動是經由拉力與壓力所生的剪應力，而使物質粒子朝其方向移動。是一種物質與分子的流動。
- (2) 表面擴散：原子沿著粒子之表面朝頸部移動。(發生在燒結初期、較低溫度)
- (3) 內部擴散：原子通過粒子之內部朝頸部移動。
- (4) 蒸發凝著：物體凸面的壓力大於凹面。凸面的分子流向凹面。

本次實驗之燒結曲線圖見(表 3-9)&(圖 3-7)。

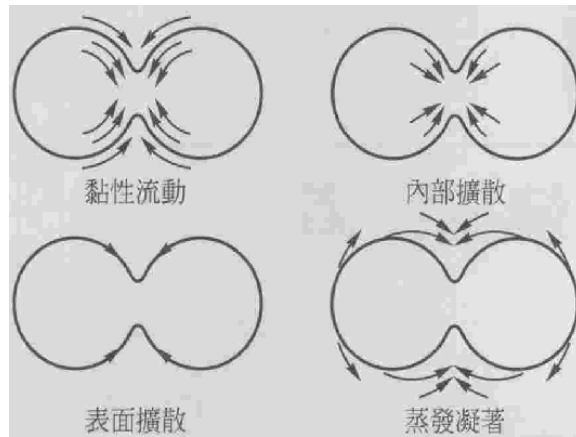


圖 3-7. 燒結四個機構



表 3-4. C.I.P 升降壓曲線 (200MPa)

Step	升降壓區域(Mpa)	時間(Sec)	累計時間(Sec)
1	0 →100	30	30
2	100 keep	10	40
3	100 → 0	15	55
4	0 keep	10	65
5	0 → 200	40	105
6	200 keep	10	115
7	200 → 0	30	145
8	0 keep	10	155

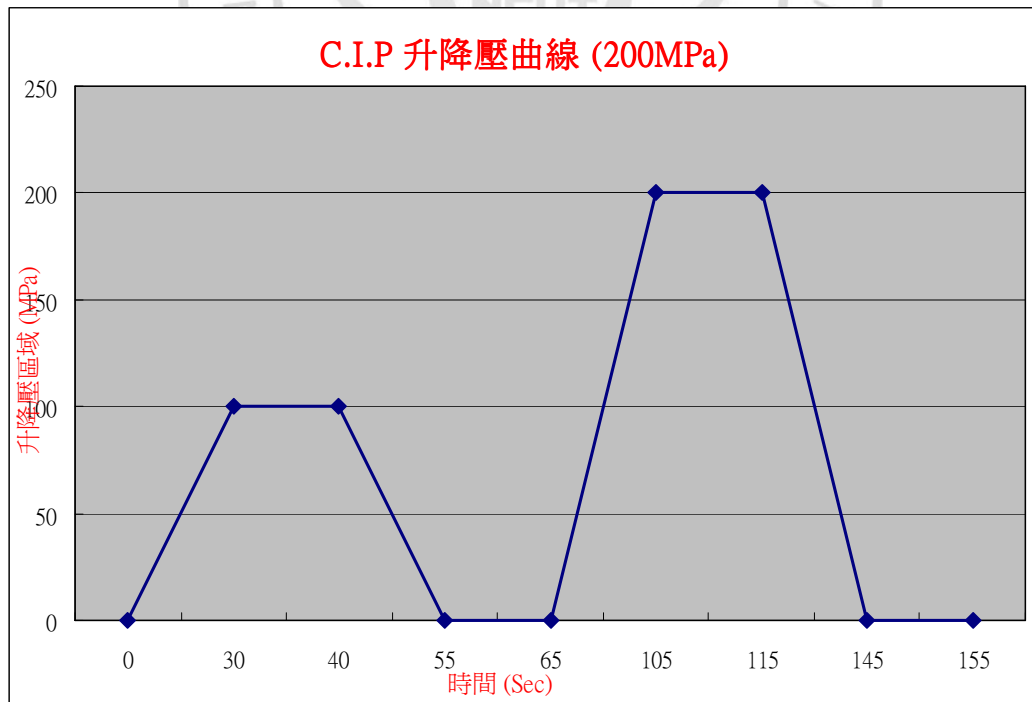


圖 3-1. C.I.P 升降壓曲線(200MPa)

表 3-5. C.I.P 升降壓曲線 (250MPa)

Step	升降壓區域(Mpa)	時間(Sec)	累計時間(Sec)
1	0 → 100	30	30
2	100 keep	10	40
3	100 → 0	15	55
4	0 keep	10	65
5	0 → 250	50	115
6	250 keep	45	160
7	250 → 0	100	260
8	0 keep	10	270

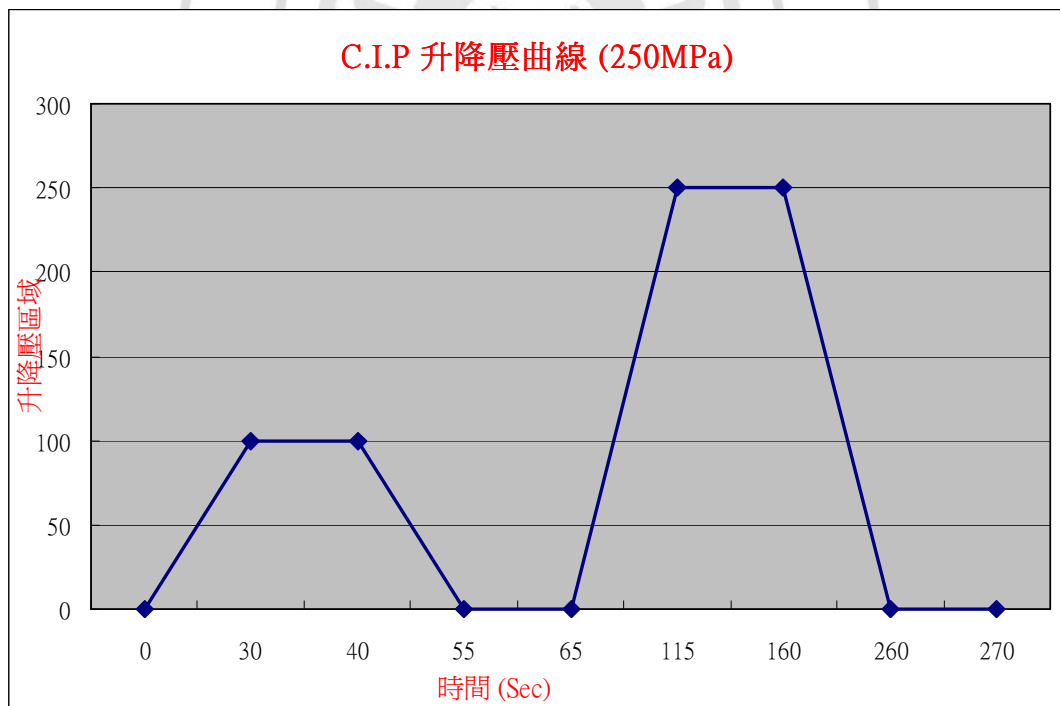


圖 3-2. C.I.P 升降壓曲線(250MPa)

表 3-6. C.I.P 升降壓曲線 (300MPa)

Step	升降壓區域(Mpa)	時間(Sec)	累計時間(Sec)
1	0 → 100	30	30
2	100 keep	10	40
3	100 → 0	15	55
4	0 keep	10	65
5	0 → 200	40	105
6	200 keep	10	115
7	200 → 0	30	145
8	0 keep	10	155
9	0 → 300	60	215
10	300 keep	45	260
11	300 → 0	120	380
12	0 keep	10	390

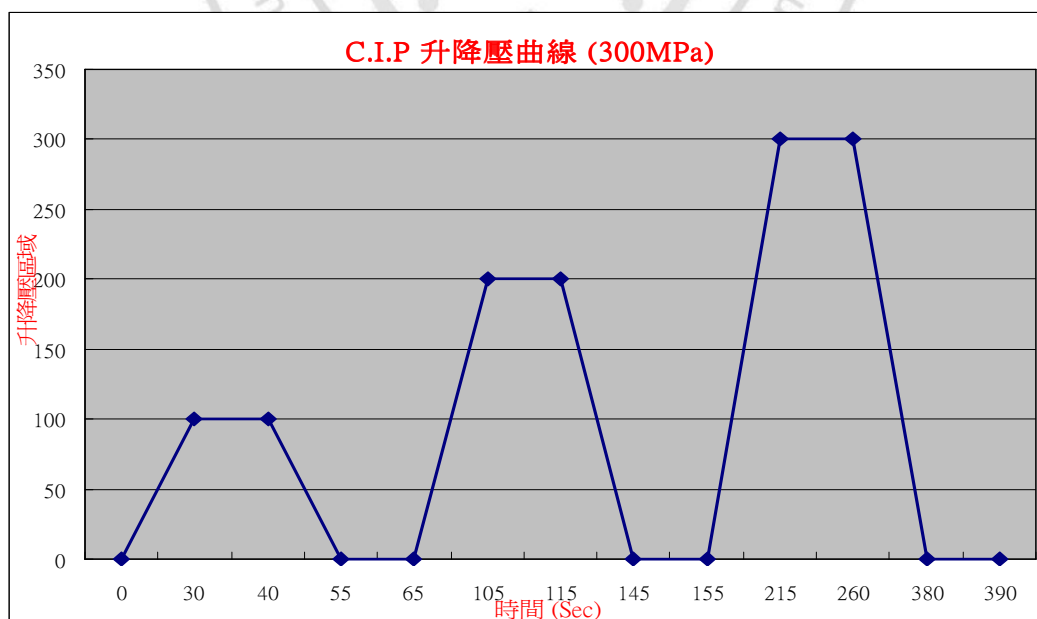


圖 3-3. C.I.P 升降壓曲線 (300MPa)

表 3-7. C.I.P 升降壓曲線 (350MPa)

STEP	升降壓區域(Mpa)	時間(Sec)	累計時間(Sec)
1	0 → 100	30	30
2	100 keep	10	40
3	100 → 0	15	55
4	0 keep	10	65
5	0 → 200	40	105
6	200 keep	10	115
7	200 → 0	30	145
8	0 keep	10	155
9	0 → 350	70	225
10	350 keep	45	270
11	350 → 0	140	410
12	0 keep	10	420

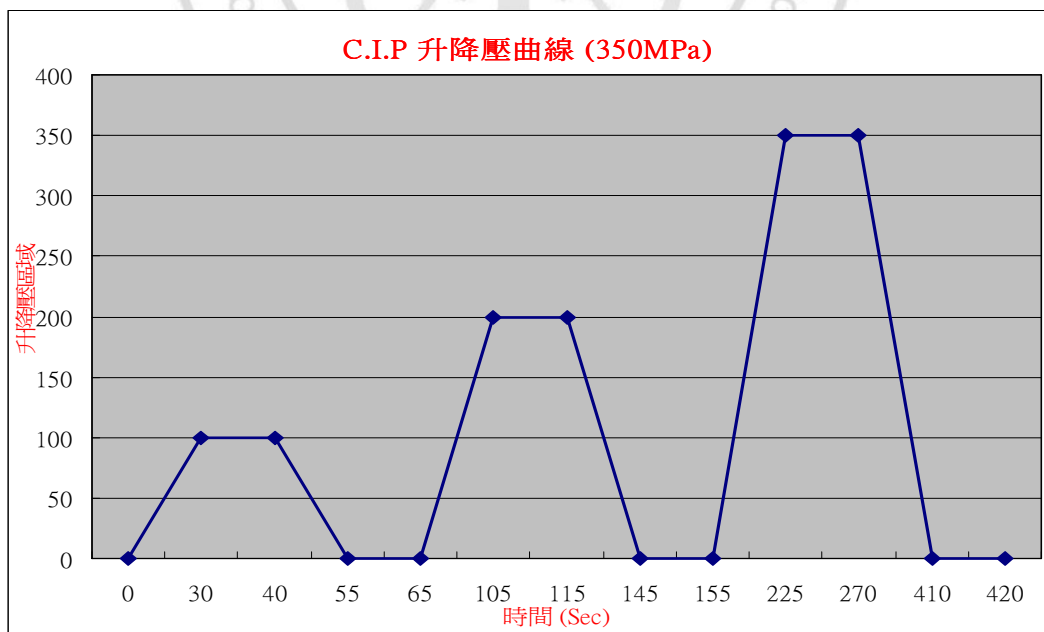


圖 3-4. C.I.P 升降壓曲線 (350MPa)

表 3-8. C.I.P 素燒曲線

STEP	溫度區域(°C)	時間(Min)	累計時間(Min)
1	RT 150°C	150	150
2	150°C 380°C	1500	1650
3	380°C 450°C	240	1890
4	450°C Keep	120	2010
5	450°C 700°C	360	2370
6	700°C 850°C	120	2490
7	850°C Keep	120	2610
8	850°C 1100°C	120	2830
9	1100°C Keep	120	2950
10	1100°C RT	Natural	

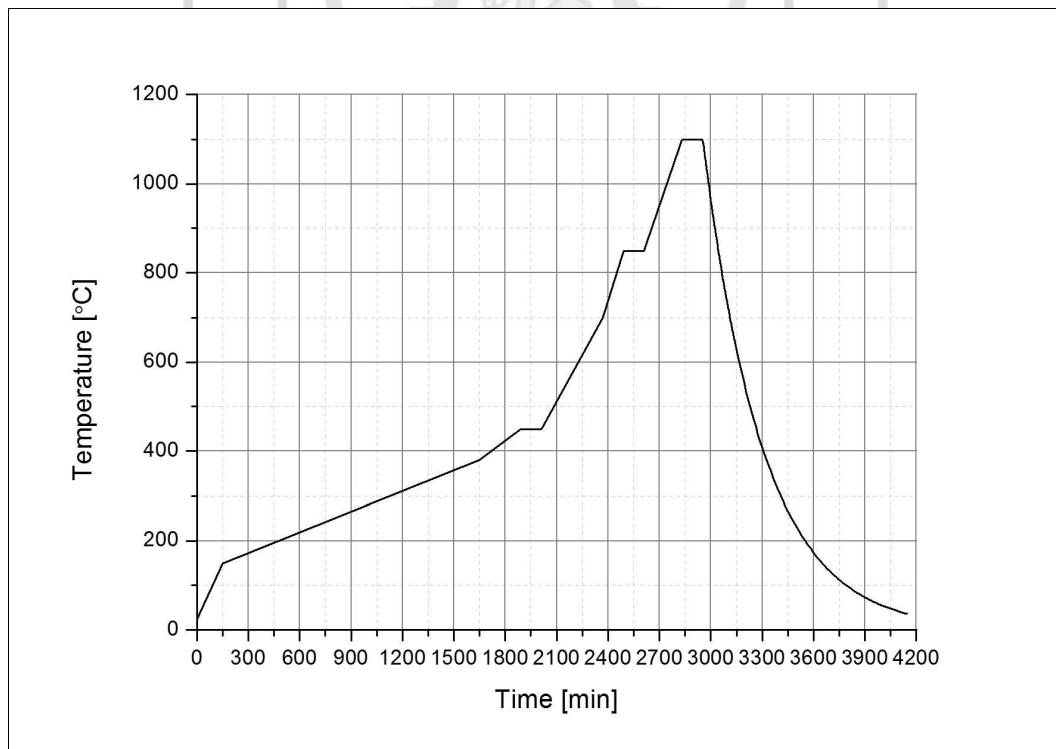


圖 3-5. C.I.P 素燒曲線圖

表 3-9. C.I.P 燒結曲線圖

STEP	溫度區域(°C)	時間(Min)	累計時間(Min)
1	RT 800°C	480	480
2	800°C Keep	60	540
3	800°C 1000°C	120	660
4	1000°C 1350°C	540	1200
5	1350°C Keep	120	1320
6	1350°C RT	Natural	

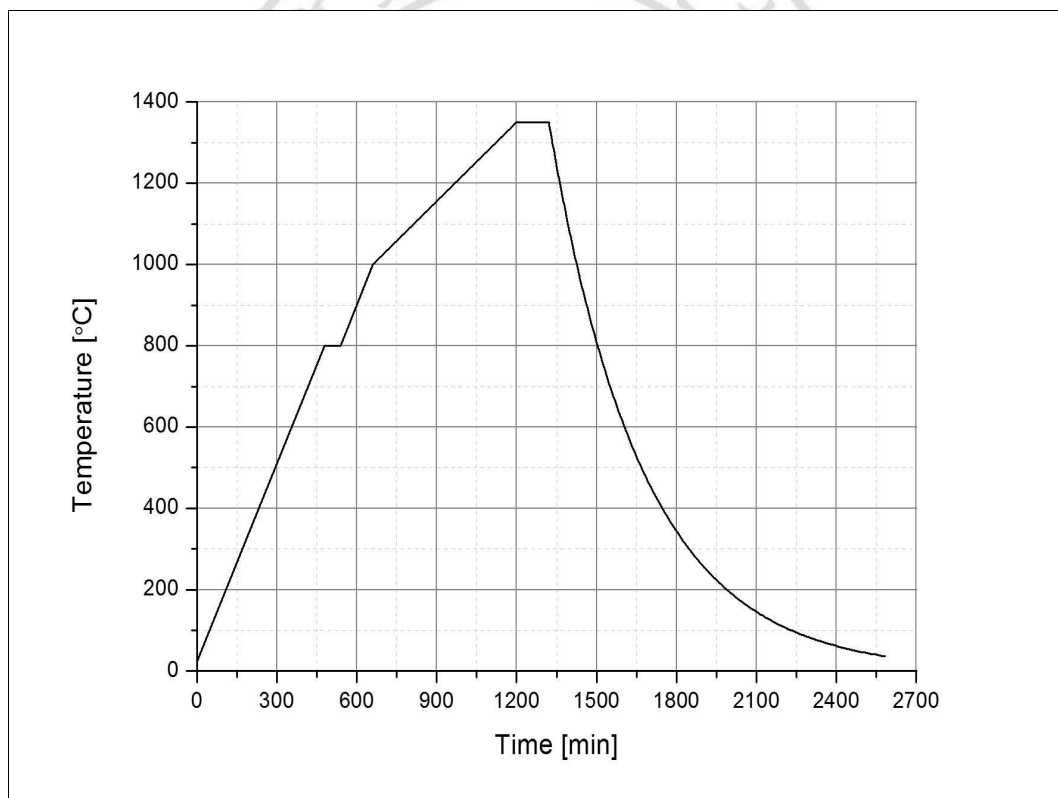


圖 3-6. C.I.P 燒結曲線圖

3.2.2. 精密射出成型(C.I.M 成型)

3.2.2.1 (C.I.M)射出成型流程圖(見圖 3-8)

3.2.2.2 ”日製原料”與”中國原料”之陶瓷混鍊技術研究

目的在使高熔點與低熔點黏結劑成分能與陶瓷均勻混合，含量低的聚合物均勻分散在含量高的臘基成分中。經過”KNEADER”，使 ZrO₂ 粉體表面均勻包覆黏結劑，過程加溫至 150°C，混鍊時間 1.5 小時。混鍊過程有以下尚需注意部分：

1、粉末乾燥：

乾燥的目的是爲了去除粉末裡的水分，否則由於水分包覆粉末，降低了粉末同黏結劑之間的濕潤性，使混合變得困難。一般 Y₂O₃-ZrO₂ 要在 200°C 條件下乾燥 2 小時。

2、混鍊”KNEADER”溫度：

必須選擇合適的混鍊溫度。在高溫混鍊過程中，溫度過低，胚料(feedstocks)的黏度急劇增大，導致胚料和擠出機之間的磨損而帶入染質，此外還可能導致在胚料中夾入氣體，帶入注射成型生坯中產生孔隙。溫度太高會引起黏結劑中低分子量成分的揮發，惡化黏結劑性能並導致粉末同黏結劑的分離。

3、陶瓷注射成型黏結劑必須具備的條件：

注射成型中的黏結劑有兩個基本的功能。首先在注射成型階段能夠和粉末均勻混和，加熱後能夠使得粉末具有良好的流動性；其次，黏結劑能夠在注射成型後和脫脂期間起到維持坯體形狀的作用。因此，作爲陶瓷注射成型黏結劑，必須具備以下條件：

(1)好的流動特性。對注射成型黏度要適中，黏度太高，粉料不能在黏結劑中有效分散，不僅混鍊困難，而且很難得到混合均勻的坯料，容易產生成型缺陷；黏度太低，會造成陶瓷粉體和黏結劑的分層。另外黏度不能隨溫度的波動太大，否則會產生缺陷。

(2)黏結劑必須能很好地潤濕粉體，並對粉體有效好的黏附作用。

(3)黏結劑由多組份有機物組成。單一有機黏結劑很難滿足流動性要求，且多組份中的某一組份被脫脂移出後，形成開口氣孔，有利於剩餘的黏結劑的排除。

(4)黏結劑具有較高的導熱性和較低的熱膨脹系數。這樣不僅避免因熱應力而產生缺陷，且可以減少坯體所受熱衝擊，減少缺陷。

本製程目的預定分三種 TYPE 之混鍊:

- 日本料 TZ-3Y-E(5%)+中國料 HN-1 (95%)
- 日本料 TZ-3Y-E(10%)+中國料 HN-1(90%)
- 日本料 TZ-3Y-E(100%)

依多年之陶瓷混鍊技術，將三種混料，製作出最佳之胚料 (Feedstocks)。

3.2.2.3 射出成型參數控制研究：

過程：將造料後的射出粒加熱至熔融，由金屬球通過 Heating Zones 將素料再做混合，施與足夠之壓力，經由料管射入模具中，成品冷卻後從模穴中頂出，所得之成品：『生胚』。

目的：藉由控制參數如注射溫度、模具溫度、注射壓力、保壓時間、射出時間、注射量等參數對減少生胚重量波動，提高產品成功率至關重要，以達到生產速度快、成品精密度高、成品內部壓力減少及節省成本的目標。

本製程目的預定分三種 TYPE 之射出成型參數:

- 日本料 TZ-3Y-E(5%)+中國料 HN-1(95%) (見表 3-10)
- 日本料 TZ-3Y-E(10%)+中國料 HN-1(90%) (見表 3-11)
- 日本料 TZ-3Y-E(100%) (見表 3-12)

依多年之陶瓷射出經驗,設定三種 TYPE 之最佳射出參數,可得到最佳狀況之生胚體積、重量、密度之記錄表(見表 3-13),且可得到射出初胚密度之比較圖(圖 3-10)

3.2.2.4 溶劑脫脂參數控制研究

溶劑脫脂首先是溶劑分子擴散進入 CIM 成型坯，然後黏結劑溶解於溶劑中形成黏結劑－溶劑溶體，黏結劑分子在成型坯內通過黏結劑－溶劑溶體擴散至成型坯表面，擴散到成型坯表面的黏結劑分子脫離成型坯進入溶劑溶液中。溶劑脫脂的特點是效率高，脫脂時間短，同時，由於其中聚合物不溶解，脫脂時仍可保持坯體不變形，但它易產生溶脹現象，造成坯體開裂。

本實驗設定之溶劑脫脂曲線見(圖 3-9&表 3-14),見表(3-15)溶劑脫脂後之體積、重量、密度之紀錄表,亦可得到溶劑脫脂之密度

比較圖(見圖 3-11)。

3.2.2.5 熱脫脂參數控制研究

熱脫脂是指將成型坯體加熱到一定溫度，使黏結劑蒸發或者分解生成氣體小分子，氣體分子通過擴散或滲透方式傳輸到成型坯體表面。熱脫脂過程十分緩慢，對厚壁產品更是如此，因為脫脂時間與制品厚度平方成正比。對熱脫脂工藝產生影響的因素眾多：黏結劑特性，粉末的形狀和粒度，脫脂升溫速度，脫脂分段保溫溫度的選擇，分段保溫時間等，須綜合考慮，才能得到合適的脫脂工藝。

本實驗設定之熱脫脂曲線見(圖 3-12&表 3-16)，見表(3-17)熱脫脂後之體積、重量、密度之紀錄表。

3.2.2.6 燒結

燒結工藝主要是控制陶瓷晶粒尺寸長大，獲得所需要的相態材料，並保證得到高的燒結密度和致密陶瓷燒結體。燒結工藝兩個重要的參數：燒結溫度和燒結時間。燒結樣品中 ZrO₂ 的主晶相為四方相，但也有少量單斜相。隨著燒結溫度升高，晶粒尺寸變大，促使四方相在低溫下轉變成單斜相。因此過高的燒結溫度儘管增加了樣品的致密度，但不利於獲得細晶粒，保持四方相穩定。

本實驗設定之燒結曲線見(圖 3-13&表 3-18),最後可得到結果之平均密度為：

- 1、 日本料 TZ-3Y-E(5%)+中國料 HN-1(95%)；密度為 6.0881 g/cm³
- 2、 日本料 TZ-3Y-E(10%)+中國料 HN-1(90%)；密度為 6.00714g/cm³
- 3、 日本料 TZ-3Y-E(100%)；密度為 6.0897 g/cm

3.2.2.精密射出成型(C.I.M 成型)

3.2.2.1 (C.I.M)射出成型流程圖(見圖 3-8)

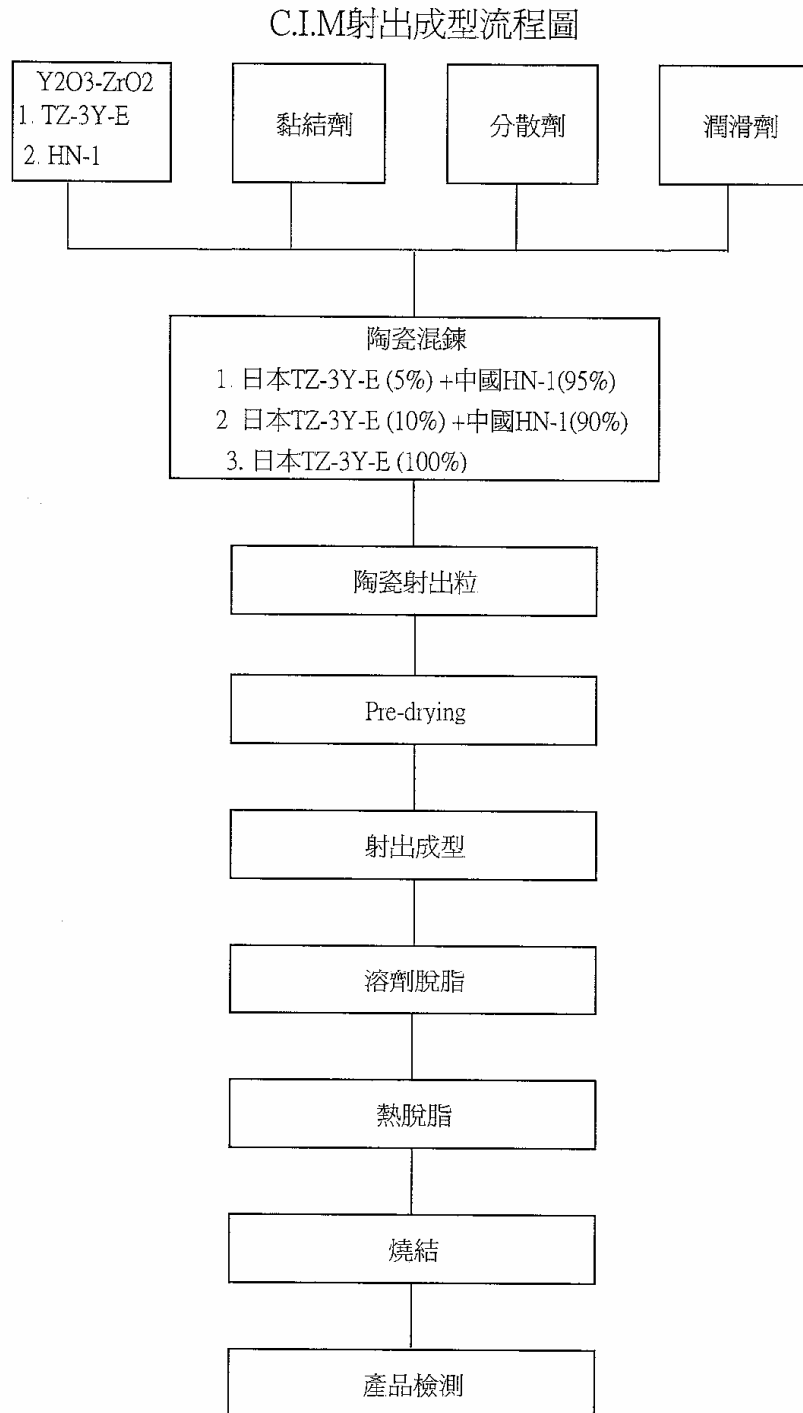


圖 3-8. C.I.M 射出成型流程圖

陶瓷射出成型參數

- ★ 產品名稱：氧化鋯測試條
- ★ 產品尺寸：3.5 x 4.5 x 35 mm
- ★ 原料規格：日本料(T) + 中國料(H)：5%：95%
- ★ 射出機成型試模條件：

表 3-10. 陶瓷射出成型參數-日本料(T)+中國料(H)：5%：95%

(1)溫度設定:		
H1	加熱塑化	150°C
H2	加熱澀口	148°C
H3	加熱料嘴	145°C
(2)模溫設定:		
定模溫度		模溫機40°C
動模溫度		冷卻水18°C
(3)絞料時間及速度:		
(1)時間		5秒
(2)速度		40%
(4) 射出壓力急速度:		
注量位置		30mm
冷卻時間		35秒
第一段射壓		95bar
第一段時間		3.2秒
第二段射壓		85bar
第二段時間		3.3秒
鬆退		3.0mm
第一段射速		35%
第二段射速		30%
第二段射速		3.3mm
(5)脫模時間及位置		
脫模速度		15%
脫模次數		1次
脫模壓力		25bar
脫模時間		0.50秒
脫模回位時間		0.4秒
(6)鎖模壓力及位置		
開模行程		75mm
高壓		70bar
安全壓力		47bar
低壓位置		23.2mm
合模速度(1)		20%
合模速度(2)		22%
修改合模速度位置		0mm
開模速度		20%

陶瓷射出成型參數

- ★ 產品名稱：氧化鋯測試條
- ★ 產品尺寸：3.5 x 4.5 x 35 mm
- ★ 原料規格：日本料(T) + 中國料(H)：10%：90%
- ★ 射出機成型試模條件：

表 3-11. 陶瓷射出成型參數-日本料(T)+中國料(H):10%:90%

(1)溫度設定:		
H1	加熱塑化	150°C
H2	加熱膛口	148°C
H3	加熱料嘴	145°C
(2)模溫設定:		
定模溫度		模溫機 (1)40°C
動模溫度		冷卻水 (1)18°C
(3)絞料時間及速度:		
(1)時間		5秒
(2)速度		40%
(4) 射出壓力急速度:		
注量位置		30mm
冷卻時間		35秒
第一段射壓		95bar
第一段時間		3.2秒
第二段射壓		85bar
第二段時間		3.3秒
鬆退		3.0mm
第一段射速		35%
第二段射速		30%
第二段射速		3.3mm
(5)脫模時間及位置		
脫模速度		15%
脫模次數		1次
脫模壓力		25bar
脫模時間		0.50秒
脫模回位時間		0.4秒
(6)鎖模壓力及位置		
開模行程		75mm
高壓		70bar
安全壓力		47bar
低壓位置		23.2mm
合模速度(1)		20%
合模速度(2)		22%
修改合模速度位置		0mm
開模速度		20%

陶瓷射出成型參數

- ★ 產品名稱：氧化鋁測試條
- ★ 產品尺寸：3.5 x 4.5 x 35 mm
- ★ 原料規格：日本料(T) 100%
- ★ 射出機成型試模條件：

表 3-12. 陶瓷射出成型參數-日本料(T) 100%

(1)溫度設定:		
H1	加熱塑化	150°C
H2	加熱澗口	148°C
H3	加熱料嘴	145°C
(2)模溫設定:		
定模溫度		模溫機 (1)35°C
動模溫度		冷卻水 (1)18°C
(3)絞料時間及速度:		
(1)時間		5秒
(2)速度		40%
(4) 射出壓力急速度:		
注量位置		30mm
冷卻時間		18秒
第一段射壓		85bar
第一段時間		3.0秒
第二段射壓		65bar
第二段時間		2.3秒
鬆退		3.0mm
第一段射速		28%
第二段射速		22%
第二段射速		3.3mm
(5)脫模時間及位置		
脫模速度		15%
脫模次數		1次
脫模壓力		25bar
脫模時間		0.50秒
脫模回位時間		0.4秒
(6)鎖模壓力及位置		
開模行程		75mm
高壓		70bar
安全壓力		47bar
低壓位置		23.2mm
合模速度(1)		20%
合模速度(2)		22%
修改合模速度位置		0mm
開模速度		20%

★ 射出初坯紀錄表

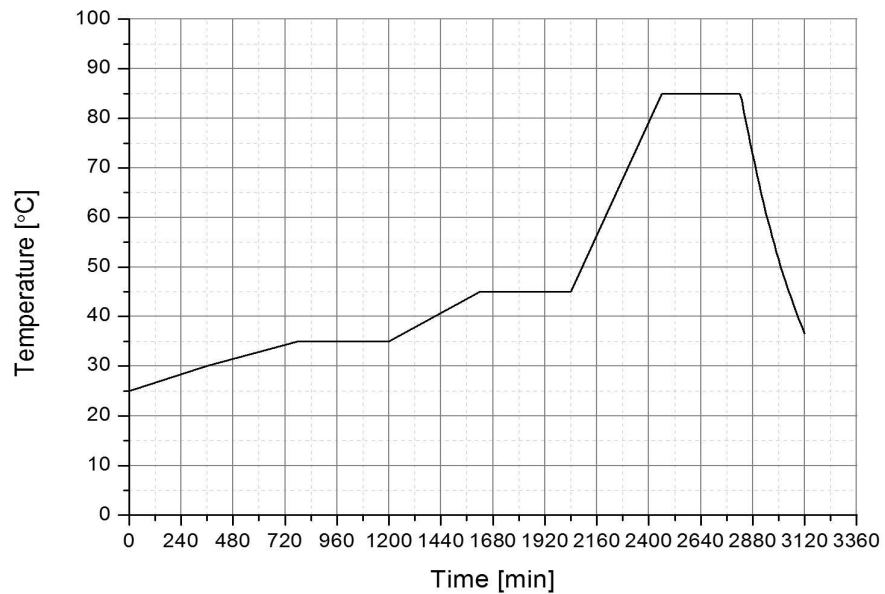
表 3-13. 射出初坯參數表

日本粉100%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm3)
樣品1	47.47	5.98	4.73	3.9515	2.942933371
樣品2	47.41	5.96	4.74	3.9680	2.962627889
樣品3	47.45	5.97	4.73	3.9088	2.917237321
樣品4	47.46	5.96	4.73	3.9000	2.914939012
樣品5	47.45	5.98	4.74	3.9545	2.940192988
樣品6	47.47	5.97	4.75	3.9445	2.930250765
樣品7	47.46	5.96	4.74	3.9573	2.951526180
樣品8	47.45	5.96	4.75	3.9622	2.949580867
樣品9	47.47	5.97	4.76	3.9587	2.934621368
樣品10	47.46	5.95	4.74	3.9451	2.938212196
平均	47.45	5.96	4.74	3.8763	2.938212196
日本粉10%+中國粉90%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm3)
樣品1	47.57	6.01	4.75	3.9494	2.908237625
樣品2	47.57	6.01	4.74	3.9570	2.919981401
樣品3	47.56	6.00	4.74	3.9510	2.921027137
樣品4	47.58	6.02	4.76	3.9535	2.899705294
樣品5	47.56	6.01	4.75	3.9633	2.919086872
樣品6	47.58	6.01	4.74	3.9525	2.916047723
樣品7	47.55	6.02	4.76	3.9600	2.906305212
樣品8	47.56	6.01	4.74	3.9544	2.918676342
樣品9	47.57	6.00	4.75	3.9476	2.911757004
樣品10	47.58	6.02	4.75	3.9433	2.898312969
平均	47.56	6.01	4.74	3.9532	2.911913758
日本粉5%+中國粉95%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm3)
樣品1	47.55	6.01	4.75	3.9700	2.924636555
樣品2	47.56	6.00	4.75	3.9611	2.922328951
樣品3	47.55	6.01	4.74	3.9604	2.923719585
樣品4	47.55	6.02	4.73	3.9673	2.930130000
樣品5	47.56	6.01	4.74	3.9728	2.932257073
樣品6	47.57	6.00	4.75	3.9633	2.923337353
樣品7	47.55	6.02	4.73	3.9715	2.933231996
樣品8	47.56	6.01	4.74	3.9618	2.924138158
樣品9	47.55	6.01	4.75	3.9733	2.927067613
樣品10	47.57	6.02	4.75	3.9670	2.916345329
平均	47.55	6.01	4.74	3.9668	2.925719261

C.I.M 溶劑脫脂曲線設定

表 3-14. C.I.M 溶劑脫脂曲線設定表

STEP	溫度區域 (°C)		時間(Min)	累計時間(Min)
1	RT	30°C	360	360
2	30°C	35°C	420	780
3	35°C	Keep	420	1200
4	35°C	45°C	420	1620
5	45°C	Keep	420	2040
6	45°C	55°C	420	2460
7	55°C	Keep	360	2820
8	55°C	RT	Natural	0



CIM solvent debinding

圖 3-9. C.I.M 溶劑脫脂曲線表

★ 溶劑脫脂紀錄表

表 3-15. 溶劑脫脂紀錄表

日本粉100%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm ³)
樣品1	47.59	6.04	4.73	3.9212	2.884066100
樣品2	47.62	6.04	4.72	3.9255	2.891523015
樣品3	47.60	6.03	4.73	3.9245	2.890672746
樣品4	47.61	6.03	4.73	3.9275	2.892274838
樣品5	47.58	6.02	4.71	3.9285	2.911956757
樣品6	47.59	6.01	4.71	3.9262	2.914481714
樣品7	47.59	6.04	4.73	3.9257	2.887375877
樣品8	47.61	6.03	4.73	3.9252	2.890581081
樣品9	47.61	6.03	4.72	3.9245	2.896188610
樣品10	47.59	6.04	4.72	3.9232	2.891650538
平均	47.59	6.03	4.72	3.9252	2.895771280
日本粉10%+中國粉90%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm ³)
樣品1	47.80	6.09	4.76	3.9255	2.832975637
樣品2	47.78	6.08	4.75	3.9285	2.846973490
樣品3	47.81	6.09	4.74	3.9295	2.847232387
樣品4	47.79	6.07	4.76	3.9275	2.844353168
樣品5	47.79	6.06	4.76	3.9277	2.849191902
樣品6	47.78	6.05	4.75	3.9258	2.859124329
樣品7	47.77	6.08	4.76	3.9266	2.840212857
樣品8	47.78	6.09	4.76	3.9273	2.835461056
樣品9	47.79	6.09	4.74	3.9265	2.846249301
樣品10	47.80	6.08	4.74	3.9279	2.851350494
平均	47.78	6.07	4.75	3.9272	2.845312462
日本粉5%+中國粉95%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm ³)
樣品1	47.79	6.04	4.77	3.9388	2.860695159
樣品2	47.84	6.04	4.77	3.9355	2.855311063
樣品3	47.77	6.06	4.76	3.9338	2.854811633
樣品4	47.85	6.06	4.76	3.9389	2.853733649
樣品5	47.83	6.07	4.75	3.9378	2.855426417
樣品6	47.78	6.08	4.77	3.9366	2.840881930
樣品7	47.79	6.09	4.77	3.9358	2.835047366
樣品8	47.79	6.04	4.74	3.9330	2.874561705
樣品9	47.81	6.04	4.77	3.9399	2.860297046
樣品10	47.76	6.03	4.77	3.9381	2.866729600
平均	47.80	6.05	4.76	3.9368	2.855749557

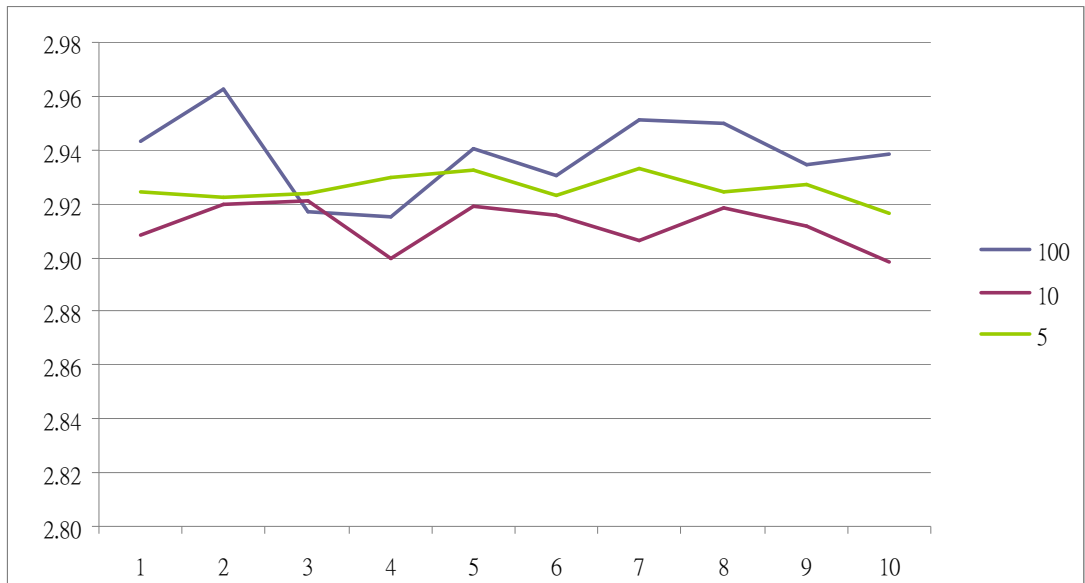


圖 3-10. 射出初坯密度比較圖

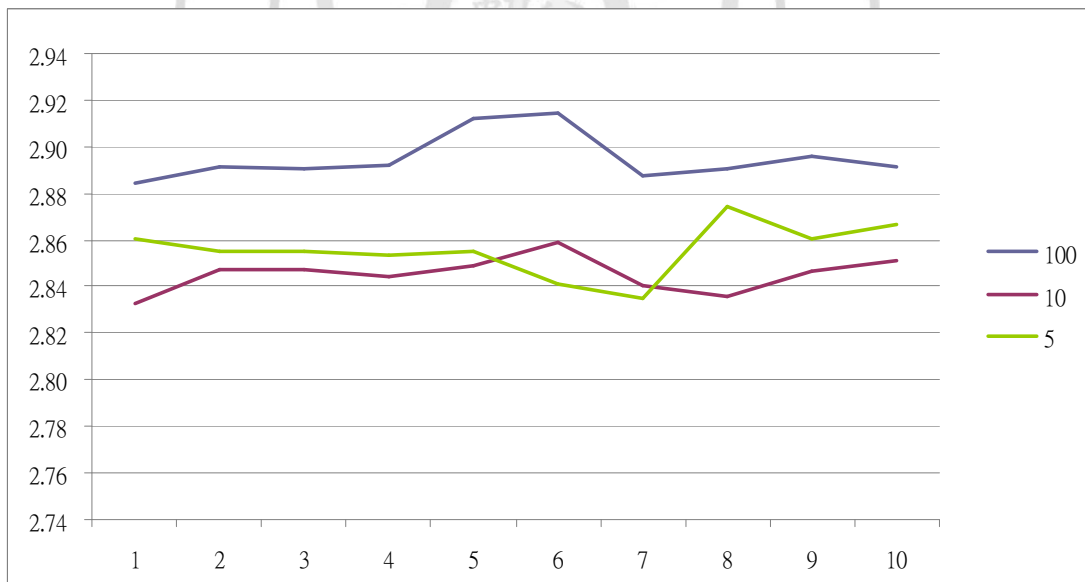
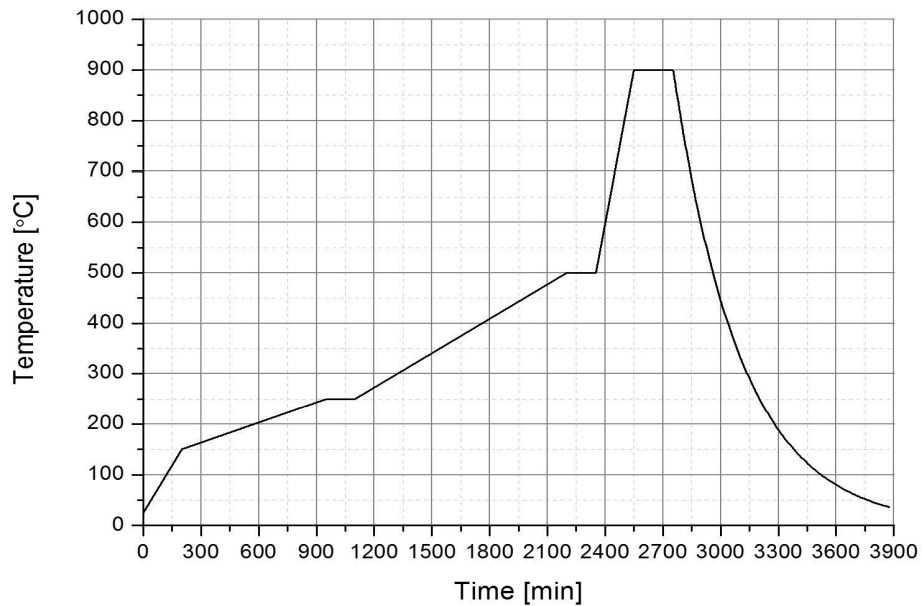


圖 3-11. 溶劑脫脂密度比較圖

C.I.M 熱脫酯曲線設定

表 3-16. C.I.M 熱脫酯曲線設定曲線表

STEP	溫度區域(°C)		時間(Min)	累計時間(Min)
1	RT	100°C	200	200
2	100°C	250°C	750	950
3	250°C	Keep	150	1100
4	250°C	500°C	1100	2200
5	500°C	Keep	150	2350
6	500°C	900°C	200	2550
7	900°C	Keep	200	2750
8	900°C	RT	Natural	



CIM thermal debinding

圖 3-12. C.I.M 熱脫酯曲線圖

★ 熱脫脂紀錄表

表 3-17. 熱脫脂紀錄表

日本粉100%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm ³)
樣品1	44.22	5.96	4.70	3.06	2.470350466
樣品2	44.50	5.98	4.71	3.09	2.465337470
樣品3	44.30	5.97	4.70	3.12	2.510028650
樣品4	44.25	5.97	4.69	3.08	2.485937850
樣品5	44.28	5.96	4.72	3.11	2.496689400
日本粉10%+中國粉90%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm ³)
樣品1	43.22	5.91	4.66	2.99	2.512405468
樣品2	43.50	5.92	4.67	3.02	2.511187250
樣品3	43.40	5.91	4.67	3.01	2.512883780
樣品4	43.30	5.90	4.68	3.02	2.525929240
樣品5	43.60	5.89	4.66	3.01	2.515236310
日本粉5%+中國粉95%					
編號	長	寬	高(mm)	重量(g)	密度(g/cm ³)
樣品1	46.50	5.90	4.64	3.22	2.529489766
樣品2	46.42	5.90	4.63	3.22	2.539321752
樣品3	46.45	5.91	4.64	3.25	2.551480070
樣品4	46.60	5.89	4.65	3.28	2.569920440
樣品5	46.50	5.92	4.64	3.26	2.552260260

C.I.M 燒結曲線圖

表 3-18. C.I.M 燒結曲線圖表

STEP	溫度區域(°C)		時間(Min)	累計時間(Min)
1	RT	1000°C	420	420
2	1000°C	1200°C	210	630
3	1200°C	Keep	90	720
4	1200°C	1400°C	210	930
5	1400°C	Keep	60	990
6	1400°C	1450°C	120	1110
7	1450°C	Keep	150	1260
8	1450°C	RT	Natural	

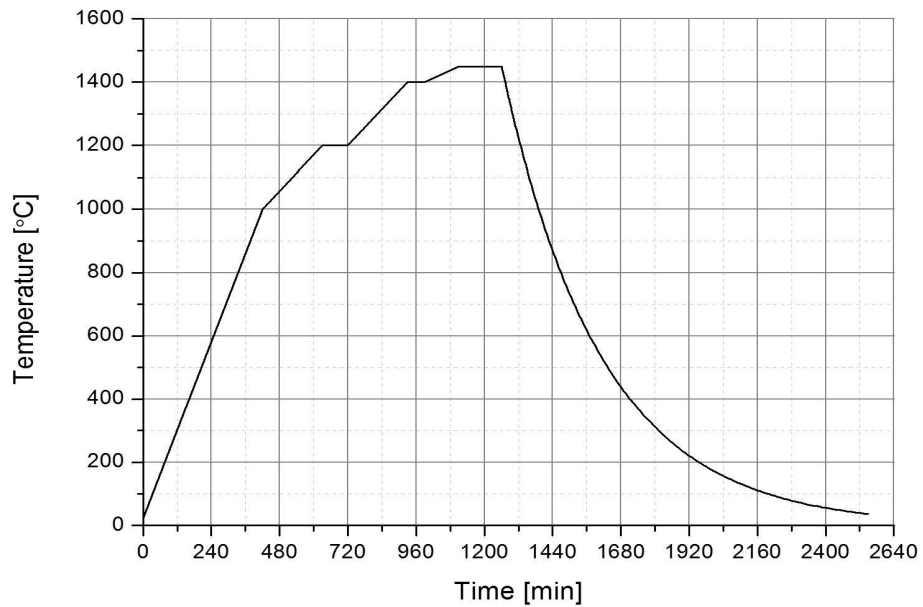


圖 3-13. C.I.M 燒結曲線圖

3.3 實驗設備：

本實驗之設備均為市場上可量產之設備為考量，實驗設備一覽表如(表 3-19)

- 3.3.1 等均壓成型(C.I.P)機,見圖 3-14
“油研工業株式會社” -濕式成型機; 見圖 3-14
- 3.3.2 油壓機,
30T,自行設計製造;見圖 3-15
- 3.3.3 精密高速 CNC 四軸銑削中心機
“ARDENTA” DV250-4A ;見圖 3-16
- 3.3.4 精密高速 CNC 車銑複合機
“ARIX” TAM42C ;見圖 3-17
- 3.3.5 微型精密射出機
“babyplast” The micro injection moulding machine;
見圖 3-18
- 3.3.6 超音波溶劑脫脂爐
“永順超音波機械有限公司” ;見圖 3-19
- 3.3.7 熱脫脂爐
“Nabertherm” ;見圖 3-20
- 3.3.8 高溫燒結爐
“Nabertherm” ;見圖 3-21

表 3-19. 實驗設備一覽表

項次	品名	規格	備註
1	冷等均壓成型機	"油研工業株式會社"	圖3-14
2	油壓機	30T,自行設計製造	圖3-15
3	精密高速CNC4軸銑削中心機	"ARDENTA",DV250-4A	圖3-16
4	精密高速CNC車銑複合機	"ARIX",TAM42CC	圖3-17
5	微型精密射出機	"babyplast"	圖3-18
6	超音波溶劑脫脂爐	"永順超音波機械有限公司"	圖3-19
7	熱脫脂爐	"Nabertherm"	圖3-20
8	高溫燒結爐	"Nabertherm"	圖 3-21



圖 3-14. 等均壓成型(C.I.P)機



圖 3-15. 油壓機



圖 3-16. 精密高速 CNC 四軸銑削中心機



圖 3-17. 精密高速 CNC 車銑複合機



圖 3-18. 微型精密射出機



圖 3-19. 超音波溶劑脫脂爐



圖 3-20. 熱脫脂爐

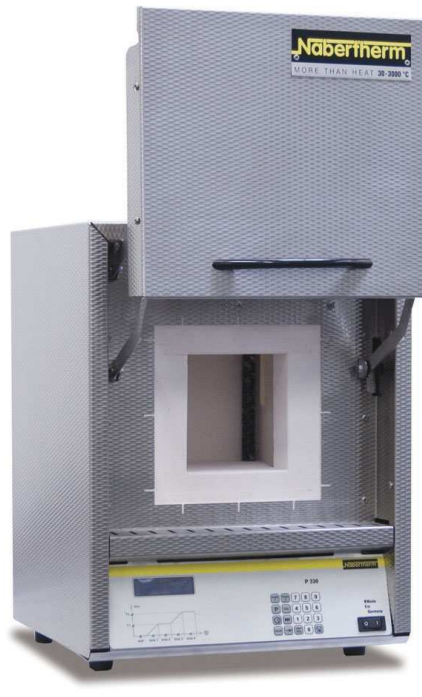


圖 3-21. 高溫燒結爐

3.4 檢驗儀器一覽表

本實驗之檢驗儀器均須符合 ISO6872&ISO13356 之陶瓷材料測試分析暨認證申請規畫之儀器設備,見表 3-20

3.4.1 掃描電子顯微鏡(SEM)

“Hitachi-4700” ;見圖 3-22

3.4.2 萬能試驗機

“Instron” E1000 ;見圖 3-23

3.4.3 熱分析儀

NETZSCH” ;見圖 3-24

3.4.4 高溫高壓滅菌鍋

“Belimed AG ;見圖 3-25

3.4.5 硬度試驗機

“Rockwell ;見圖 3-26

3.4.6 精密加熱爐

“CHANNEL” ;見圖 3-27

3.4.7 精密電子天平

“PRECISA” ;見圖 3-28

3.4.8 輻射偵測機

“RAOEYE” 1320 ;見圖 3-29

3.4.9 研磨拋光機

“BVEHKER” ;見圖 3-30



圖 3-22. 掃描電子顯微鏡(SEM)



圖 3-23. 萬能試驗機



圖 3-24. 熱分析儀



圖 3-25. 高溫高壓滅菌鍋



圖 3-26. 硬度試驗機



圖 3-27. 精密加熱爐



圖 3-28. 精密電子天平

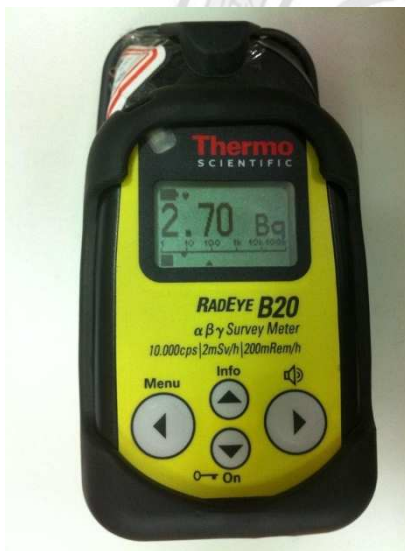


圖 3-29. 輻射偵測機



圖 3-30. 研磨拋光機

第四章 實驗結果

4.1 成型壓力對成型密度的影響：

1. 從圖 4-1 到圖 4-8 的 SEM(Hitachi-4700)圖觀察到，成型壓力越大造粉粒的潰散狀況越好，而當壓力到達 300MPa 時粉粒潰散的狀況已達到非常好的一致性，而未選 325MPa 的原因是因為成型壓力為 300MPa 時已滿足需求，再加大壓力將超過設備能力並使成本提高，所以選定 300MPa 為成型壓力。
2. 從圖 4-1 到圖 4-8 表面和斷面的圖可以明顯看出當成型壓力不足時斷面的潰散狀況比表面差，由此可以了解到當成型壓力不足時，沒有足夠壓力對內部造粒粉施壓，造成內部造粒粉的潰散不良，進而影響燒結的密度及收縮率。

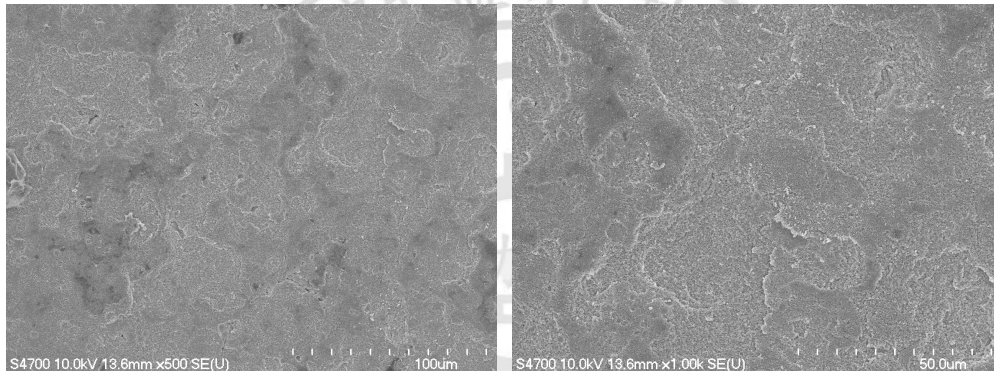


圖 4-1. 成型壓力 325MPa 的表面 SEM 照片

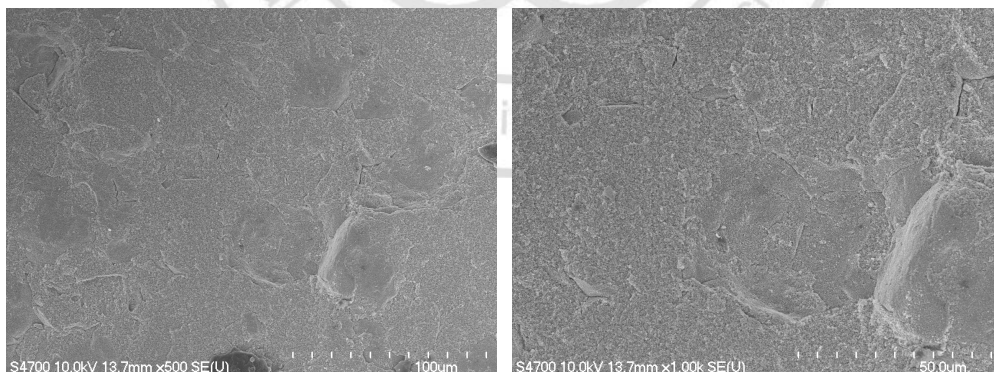


圖 4-2. 成型壓力 325MPa 的斷面 SEM 照片

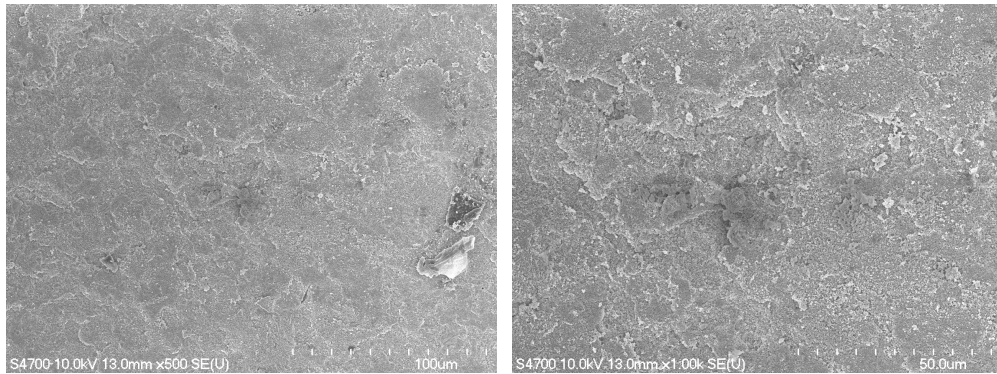


圖 4-3. 成型壓力 300MPa 的表面 SEM 照片

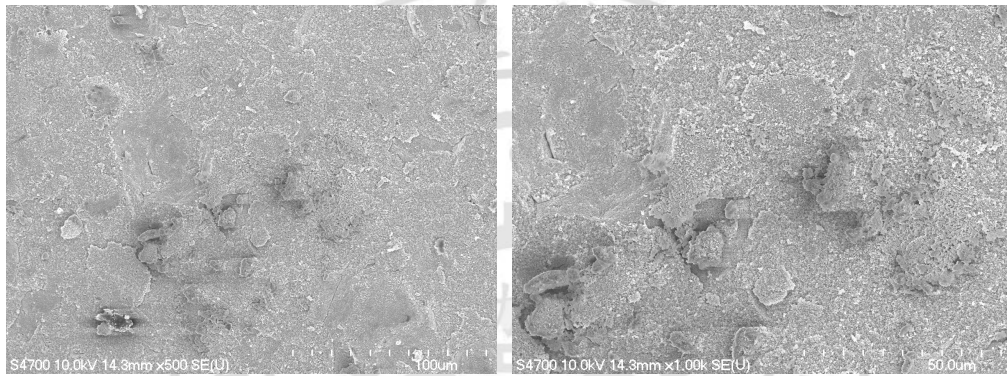


圖 4-4. 成型壓力 300MPa 的斷面 SEM 照片

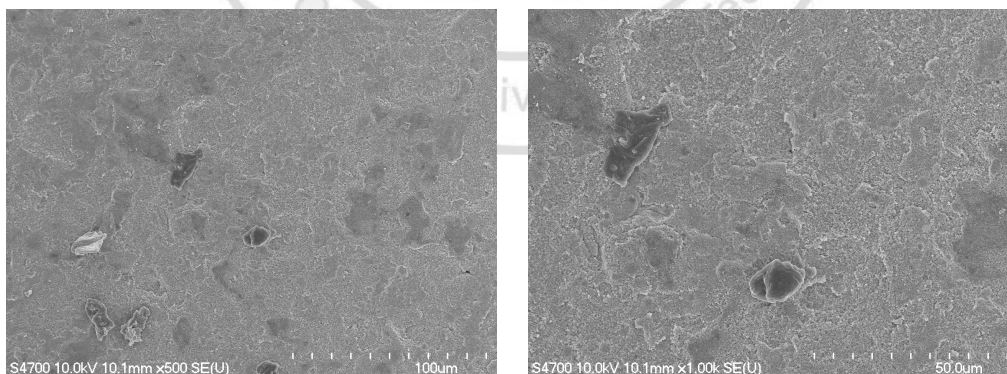


圖 4-5. 成型壓力 250MPa 的表面 SEM 照片

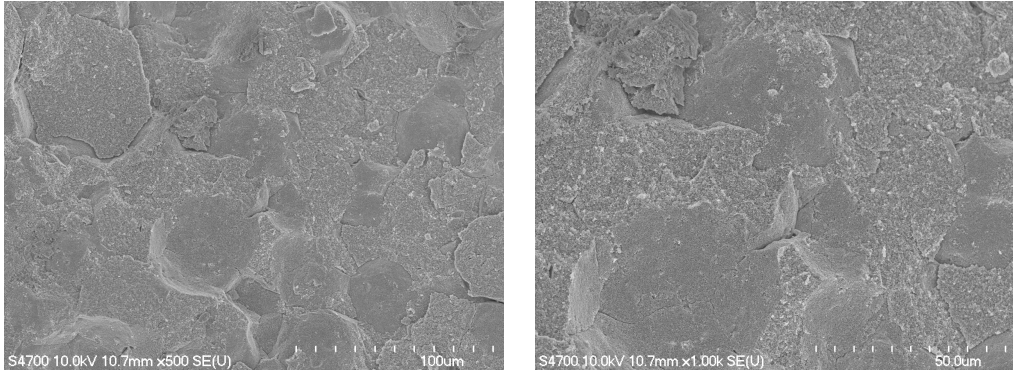


圖 4-6. 成型壓力 250MPa 的斷面 SEM 照片

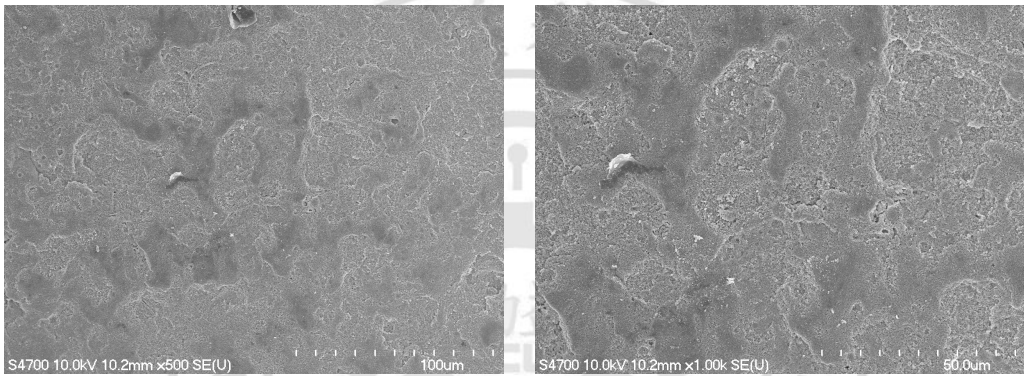


圖 4-7. 成型壓力 200MPa 的表面 SEM 照片

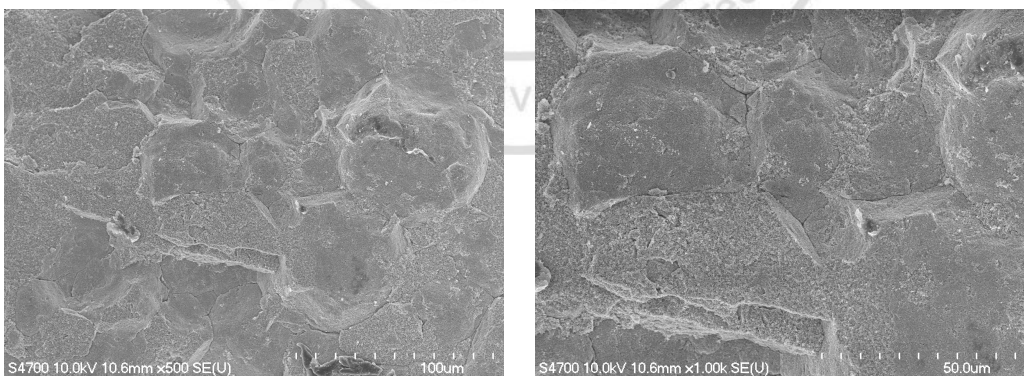


圖 4-8. 成型壓力 200MPa 的斷面 SEM 照片

3. 當成型壓力越大時成型密度越穩定(見表 4-1 和圖 4-9)。

表 4-1. 不同成型壓力的成型密度(g/cm³)

	325MPa	300MPa	250MPa	200MPa
1	3.437	3.418	3.376	3.341
2	3.442	3.413	3.386	3.347
3	3.438	3.412	3.390	3.331
4	3.436	3.419	3.389	3.351
5	3.437	3.419	3.395	3.345
6	3.437	3.416	3.378	3.371
7	3.442	3.415	3.392	3.357
8	3.437	3.418	3.386	3.362
9	3.437	3.420	3.377	3.352
10	3.438	3.415	3.373	3.341
平均	3.438	3.417	3.384	3.350

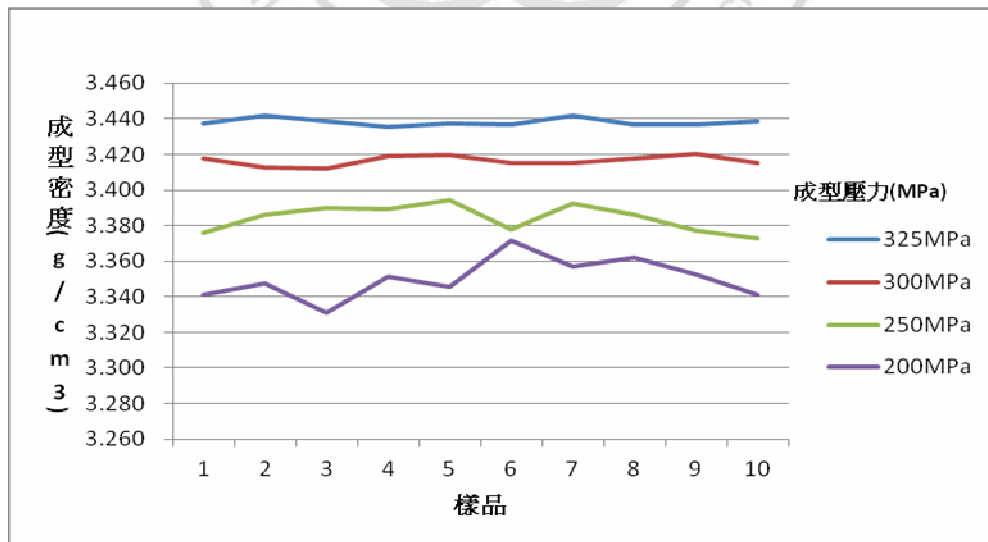


圖 4-9. 不同成型壓力的成型密度(g/cm³)

4.2 素燒溫度對收縮率的影響：

ZrO₂ Abutment 的生產過程必須經過 CNC 機台進行外型的加工，因此素坯在完成 CIP 成型之後，尚需進行素燒來提升結構強度，而素燒的溫度的選擇除了會影響強度之外，亦會改變牙胚於 CNC 加工後的收縮率，因此以下實驗將針對素燒溫度對於牙胚後收縮率的影響進行測試。
(素燒曲線：25°C~250°C 每分鐘 2°C，250°C~400°C 每分鐘 0.83°C，400°C~素燒溫度 每分鐘 2°C，持溫 2 小時，自然降溫)

1、當素燒溫度慢慢升高時，測試片的收縮率也慢慢跟著提升(見表 4-2 和圖 4-10)。

表 4-2. 在成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對收縮率的影響。

素燒溫度(°C)	收縮率(%)
950	0.21±0.02
1000	1.7±0.02
1050	3.39±0.02
1100	5.69±0.02
1150	8.19±0.02

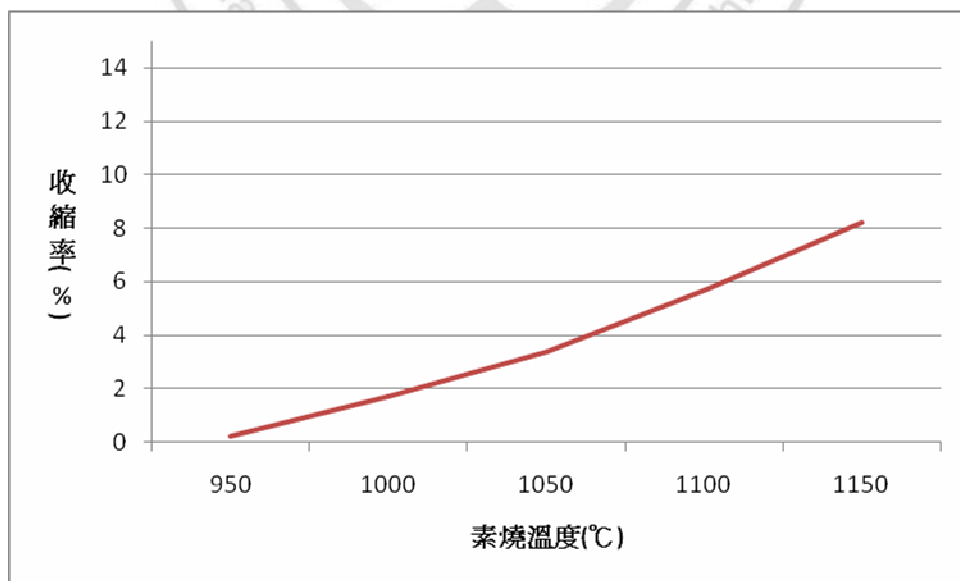


圖 4-10. 在成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對收縮率的影響。

2、以下氧化鋯粉末在成型壓力為 300MPa 時，於不同素燒溫度後對收縮率的影響。素燒溫度從 950 到 1150℃，當素燒溫度到達 1100℃時，燒結收縮率就達到本計畫所要求的 20%以下(見表 4-3 和圖 4-11)，所以把最佳素燒溫度定為 1100℃±10℃。

表 4-3. 在成型壓力為 300MPa 時不同素燒溫度對燒結收縮率的影響。

素燒溫度(℃)	素燒收縮率(%)	燒結收縮率(%)	總收縮率(%)
950	0.21±0.02	25.19±0.02	25.4±0.02
1000	1.7±0.02	23.49±0.02	25.19±0.02
1050	3.39±0.02	21.75±0.02	25.14±0.02
1100	5.69±0.02	19.5±0.02	25.19±0.02
1150	8.19±0.02	17.02±0.02	25.21±0.02

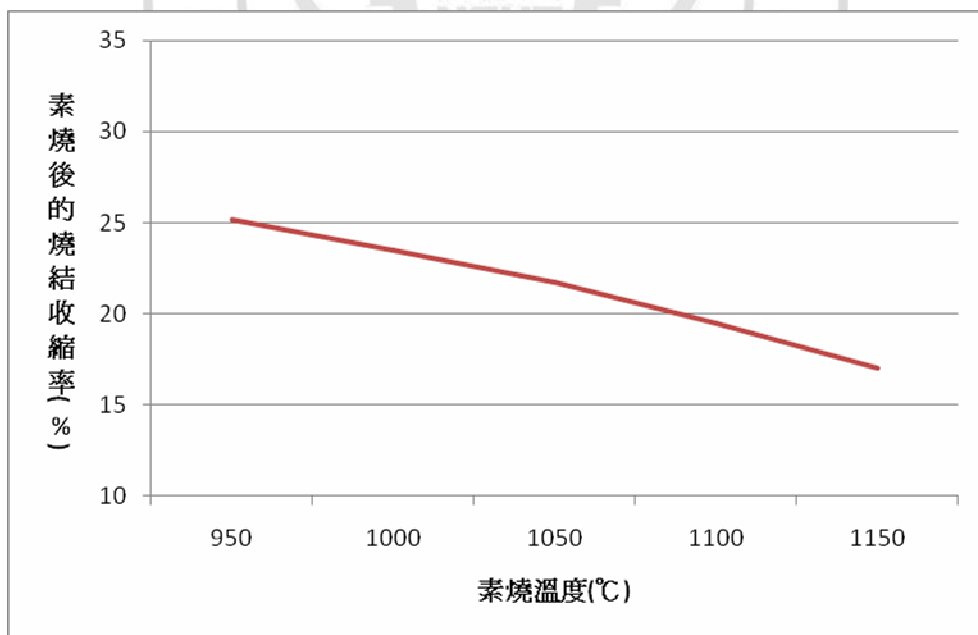


圖 4-11. 在成型壓力為 300MPa 的條件下，不同素燒溫度對燒結收縮率的影響。

4.3 燒結溫度和成型壓力對燒結密度和收縮率的影響：

(燒結曲線：25°C~燒結溫度 每分鐘 2°C，持溫 3 小時，自然降溫)

- 1、當成型壓力持續上升時成型密度越大，燒結密度也越趨近於真密度，當成型壓力超過 300MPa 時，成型條件趨於滿足，所以當成型壓力再繼續往上時對成型密度及燒結密度的影響不大(見表 4-4 和圖 4-12)。
- 2、與成型壓力相比溫度對燒結密度有較大的影響，溫度越高時燒結密度越大，在 1350°C 以後趨於滿足，因為製程和設備成本上的考量，所以選定 1360°C±10°C 為製程設定的燒結溫度(見表 4-4 和圖 4-12)。

表 4-4. 在不同燒結溫度與不同壓力對燒結密度(g/cm^3)的影響

燒結溫度 (°C)	冷均壓成型壓力(MPa)			
	200	250	300	325
1310	5.957±0.005	5.969±0.005	5.978±0.005	5.984±0.005
1330	5.978±0.005	5.989±0.005	5.996±0.005	6.001±0.005
1350	5.988±0.005	5.998±0.005	6.005±0.005	6.007±0.005
1370	5.989±0.005	5.999±0.005	6.005±0.005	6.007±0.005
1390	5.99±0.005	6±0.005	6.005±0.005	6.007±0.005

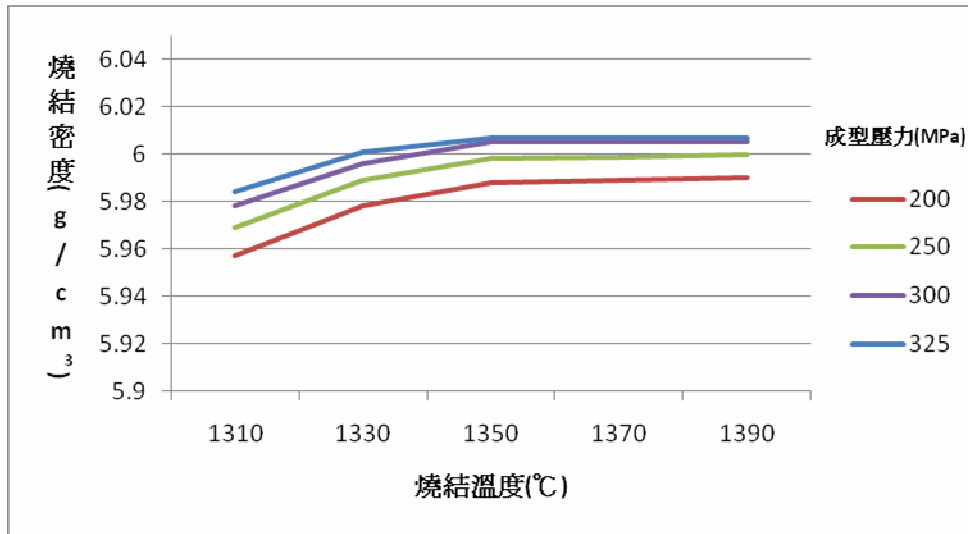


圖 4-12. 在不同燒結溫度與不同壓力對燒結密度(g/cm^3)的影響

- 3、當成型壓力越大時收縮率越小，當壓力超過 300MPa 時，成型條件趨於滿足，當壓力再往上時對收縮率的影響不大(見表 4-5 和圖 4-13)。
- 4、當溫度越高時收縮率越大，在 1350°C 時達到最高點，1350°C 後保持在一樣的收縮率(見表 4-5 和圖 4-13)。

表 4-5. 在不同燒結溫度與不同壓力對收縮率(%)的影響

燒結溫度(°C)	冷均壓成型壓力(MPa)			
	200	250	300	325
1310	20±0.02	19.29±0.02	18.79±0.02	18.63±0.02
1330	20.52±0.02	19.8±0.02	19.31±0.02	19.15±0.02
1350	20.7±0.02	20.01±0.02	19.5±0.02	19.34±0.02
1370	20.71±0.02	20.02±0.02	19.51±0.02	19.35±0.02
1390	20.71±0.02	20.02±0.02	19.51±0.02	19.35±0.02

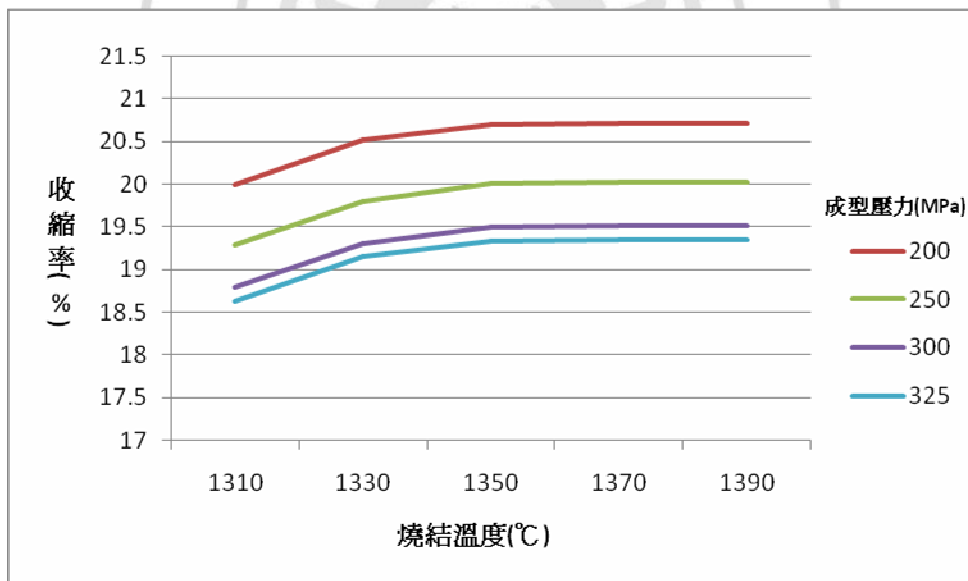


圖 4-13. 在不同燒結溫度與不同壓力對收縮率(%)的影響

4.4 燒結溫度對抗彎強度和斷裂韌性之影響：

1、由表4-6可知當燒結溫度提高時抗彎強度和斷裂韌性也跟著提高，到達1350°C時抗彎強度和斷裂韌性達到最高值，過了1350°C後抗彎強度和斷裂韌性一樣保持在1000MPa、5.0MPa√M以上(彎曲強度試驗機 Shimadzu EZ Test-L)。

表 4-6. 在不同溫度、成型壓力為 300MPa 下的性質。

		機械性質
1310	抗彎強度(MPa)	821±154
	斷裂韌性(MPa√M)	6.3±0.19
1330	抗彎強度(MPa)	1057±138
	斷裂韌性(MPa√M)	9.5±0.19
1350	抗彎強度(MPa)	1135±155
	斷裂韌性(MPa√M)	10.3±0.15
1370	抗彎強度(MPa)	1121±136
	斷裂韌性(MPa√M)	10.1±0.21
1390	抗彎強度(MPa)	1082±116
	斷裂韌性(MPa√M)	9.8±0.17

4.5 C.I.P 成型&C.I.M 成型氧化鋯之防止老化測試

鈮安定氧化鋯靠著添加氧化鈮來穩定四方晶相(圖 4-14)，但環境因素(水蒸氣，雜質)會致使 Y2O3 游離析出造成鈮安定氧化鋯快速老化(圖 4-15)，而在溫度 140 度，72hr 的水裡進行老化實驗，穩定劑氧化鈮會與水分子中高活性的 OH 反應變為 YO(OH)3，導致穩定失效產生單斜晶氧化鋯，當越多四方晶轉變為單斜晶時，會導致裂紋產生，造成性能下降，因此如何防止老化，增加鈮安定氧化鋯之壽命，為此研究重點。

本研究採用微乳法鈮安定氧化鋯原料，將微量高純度氧化鈮

($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.99\%$) 均勻混合於氧化鋯之中，製備 Y-TZP/ Al_2O_3 奈米複合粉末，並藉由燒結收縮的分析及微結構的觀察，探討微量氧化鋁在氧化鋯燒結行為上所扮演的角色。

實驗結果發現，添加微量 (0.25wt%) 氧化鋁有抑制釔安定四方晶相氧化鋯晶粒成長及促進燒結體緻密化的功效(圖 4-16 & 圖 4-18)。在粉末煨燒過程中，由於氧化鋁和氧化鋯之間的交互作用，減緩了氧化鋯的晶粒成長，且在燒結過程中，氧化鋁會促使氧化鋯產生氧空位而有促進燒結的功效。而且氧化鋁的偏析也導致燒結過程中晶界的遷移速率降低，進而減少氧化鋯晶粒之成長；但是若未添加微量氧化鋁，在老化測試後進行 X-Ray 結晶分析，發現多了單斜晶向(m-ZrO₂)的峰值(圖 4-17)，從微觀結構來看，發現材料表現出現大量單斜晶相，且由 SEM 圖(圖 4-19)發現，氧化鋯之長晶過大，此會造成燒結體不夠緻密，進而影響抗彎強度 & 斷裂韌性。

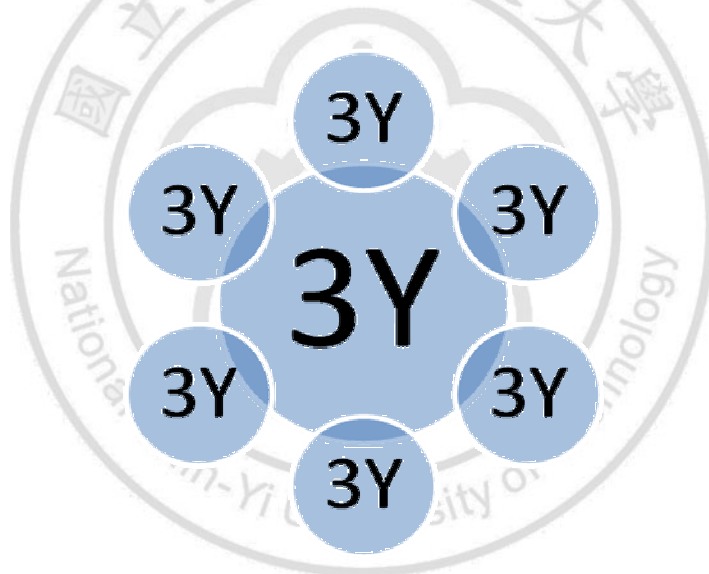


圖 4-14. 老化測試前

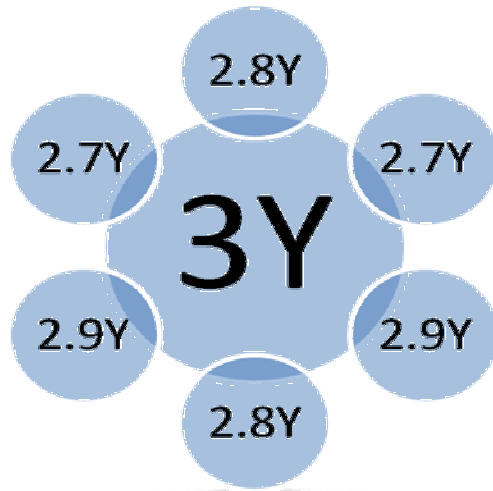


圖 4-15. 老化測試後

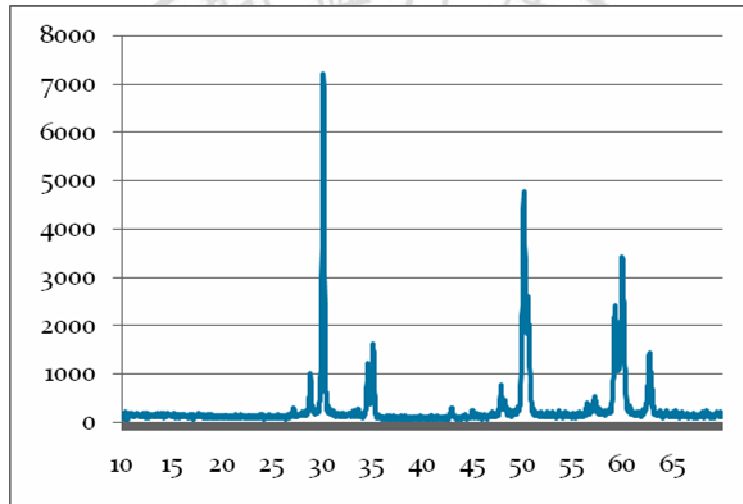


圖 4-16. 添加微量 Al₂O₃ 之 Y₂O₃-ZrO₂ 老化測試之 X-Ray 結晶分析

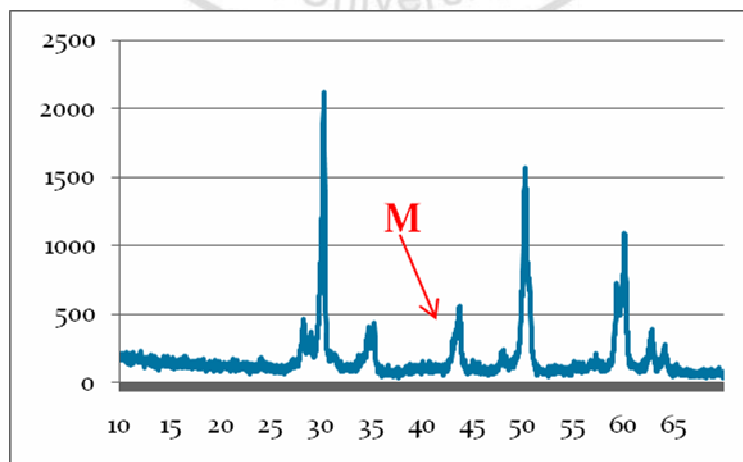


圖 4-17. 未添加微量 Al₂O₃ 之 Y₂O₃-ZrO₂ 老化測試之 X-Ray 結晶分析

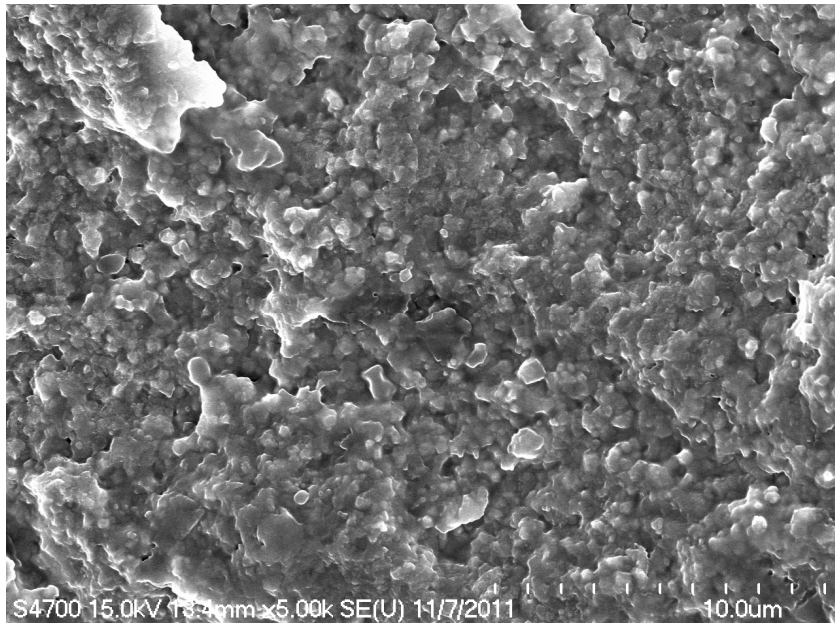


圖 4-18. 添加微量 Al₂O₃ 之 Y₂O₃-ZrO₂ 老化測試之 SEM 圖

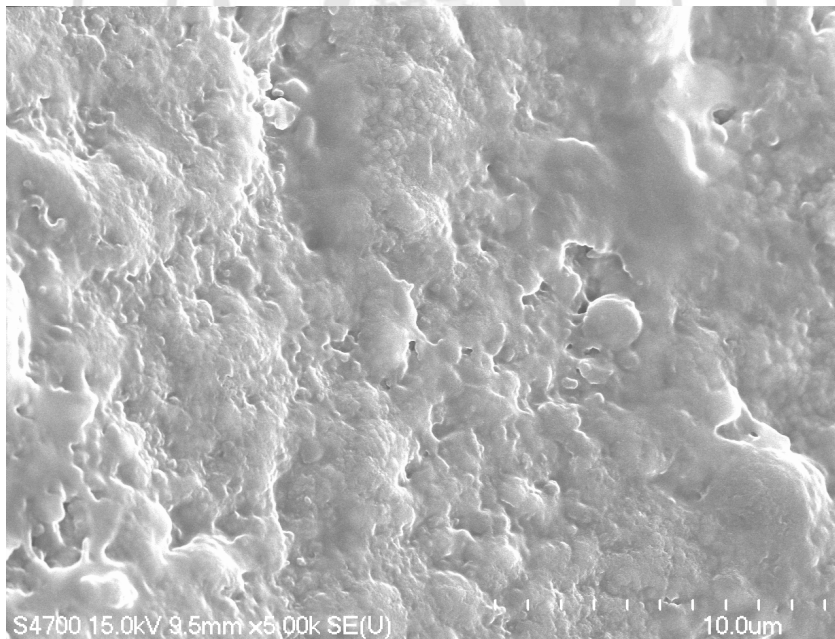


圖 4-19. 未添加微量 Al₂O₃ 之 Y₂O₃-ZrO₂ 老化測試之 SEM 圖

4.6 C.I.P 成型&C.I.M 成型之 SEM 圖分析

觀察和分析斷裂及裂紋可以為材料的性能提供許多重要信息，是研究材料斷裂行為的基本方法之一。段口和裂紋分析的實驗基礎是直接對斷口表面和裂紋擴展的宏觀形貌和微觀結構特徵進行觀察和分析。微觀結構觀察是核心，可以對裂紋進行細致研究，根據斷裂面的形貌，可觀察材料的晶界，有無范性形變，有無異常長晶…。

任何材料之斷裂都是嚴著原子鍵合力最弱的面發生，根據斷口裂紋擴展之方式，可分為"沿晶斷裂"、"穿晶斷裂"和混合型。

- 1、沿晶斷裂是指裂紋沿著不同取向的晶界發生得一種斷裂，斷口多起伏不平，晶粒形貌清晰伴有空洞。
- 2、穿晶斷裂是多晶材料得一種斷裂方式，由於其園子面上總會有個別晶粒相對於外力是容易發生斷裂的薄弱環節，所以一旦發生微觀斷裂鄰近晶粒依次開裂，多晶材料迅速破壞。斷口一般平整，可呈小階梯狀。
- 3、Y2O3-ZrO2 為相變增韌材料的斷口為"沿晶"&"穿晶"混合型。

而掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope ,SEM)是進行微觀結構分析最佳之儀器設備，本實驗之目的將依" C.I.P" 成型 200 & 250 & 300 & 350Mpa 和"C.I.M" 成型依 5%日本料+95%中國料 & 10%日本料+90%中國料 & 100%日本料等共四種材料，在依 Pre-Sintered & Sintered, polished and thermally etched surface, 依不同 SEM 放大倍數做分析比較。

- (1) SEM 觀察日本 Y2O3-ZrO2 原料，Grade:TZ-3YSB-E 在 C.I.P 200Mpa 條件下，觀察 Pre-sintered & Sintered 在 500 & 5000 & 50000 倍率之觀察！（如圖 4-20）
- (2) SEM 觀察日本 Y2O3-ZrO2 原料，Grade:TZ-3YSB-E 在 C.I.P 250Mpa 條件下，觀察 Pre-sintered & Sintered 在 500 & 5000 & 50000 倍率之觀察！（如圖 4-21）
- (3) SEM 觀察日本 Y2O3-ZrO2 原料，Grade:TZ-3YSB-E 在 C.I.P 300Mpa 條件下，觀察 Pre-sintered & Sintered 在 500 & 5000 & 50000 倍率之觀察！（如圖 4-22）
- (4) SEM 觀察日本 Y2O3-ZrO2 原料，Grade:TZ-3YSB-E 在 C.I.P 350Mpa 條件下，觀察 Pre-sintered & Sintered 在 500 & 5000 & 50000 倍率之觀察！（如圖 4-23）
- (5) SEM 觀察 Y2O3-ZrO2 日本原料，Grade:TZ-3Y-E;5%+中國原料 HN-1;95%混合料，在 C.I.M 條件下，觀察 Pre-sintered &

Sintered, polished and thermally etched surface 在
1000&5000&50000 倍率之觀察！(如圖 4-24)

(6) SEM 觀察 Y2O3-ZrO2 日本原料，Grade:TZ-3Y-E;10%+中國原
料 HN-1;90%混合料，在 C.I.M 條件下，觀察 Pre-sintered&
Sintered, polished and thermally etched surface 在
1000&5000&50000 倍率之觀察！(如圖 4-25)

(7) SEM 觀察 Y2O3-ZrO2 日本原料，Grade:TZ-3Y-E;100%，在 C.I.M 條
件下，觀察 Pre-sintered & Sintered, polished and thermally
etched surface 在 1000&5000&50000 倍率之觀察！(如圖 4-26)



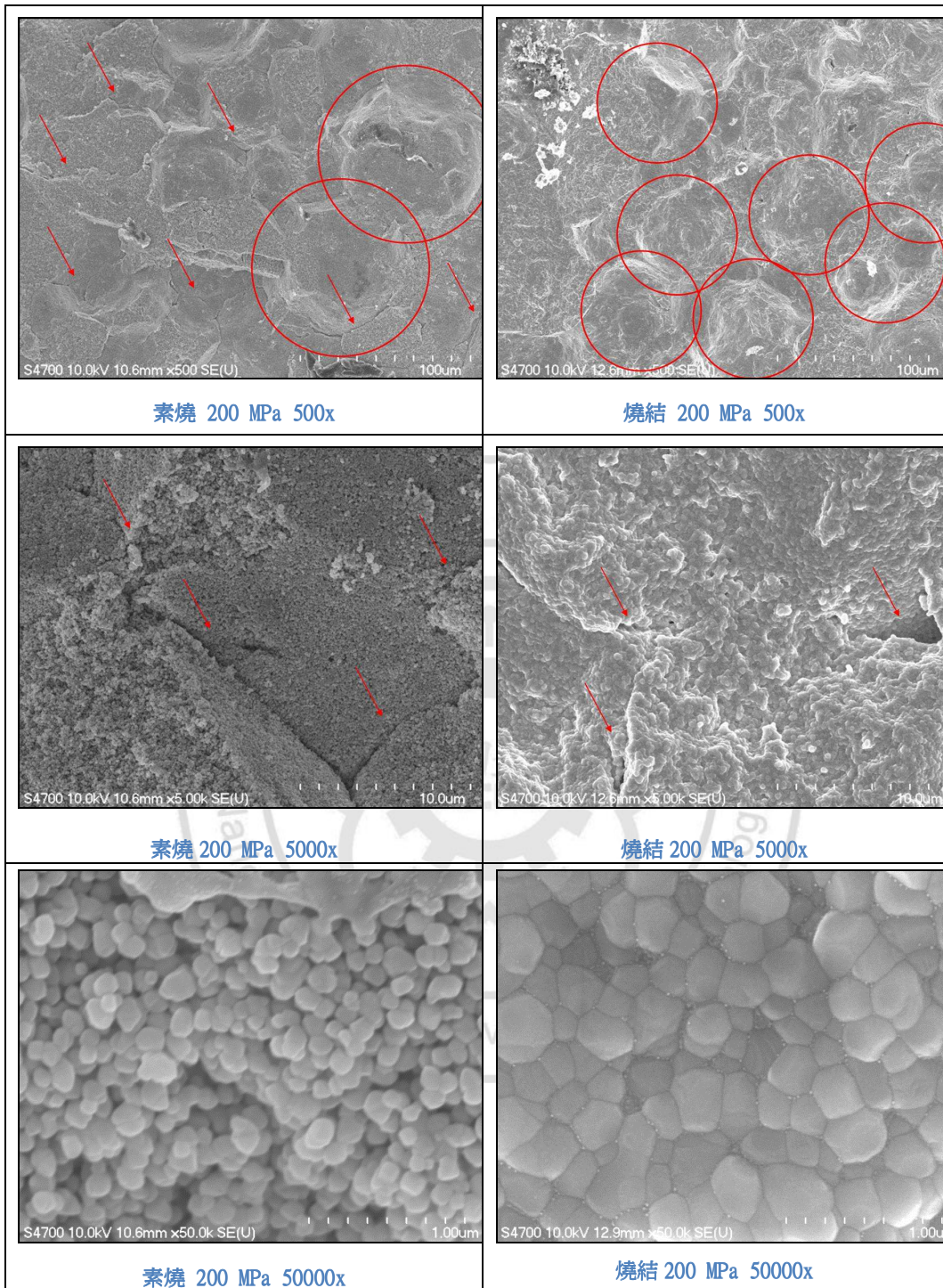


圖 4-20. “C.I.P” 200Mpa, 素燒 & 燒結” SEM”

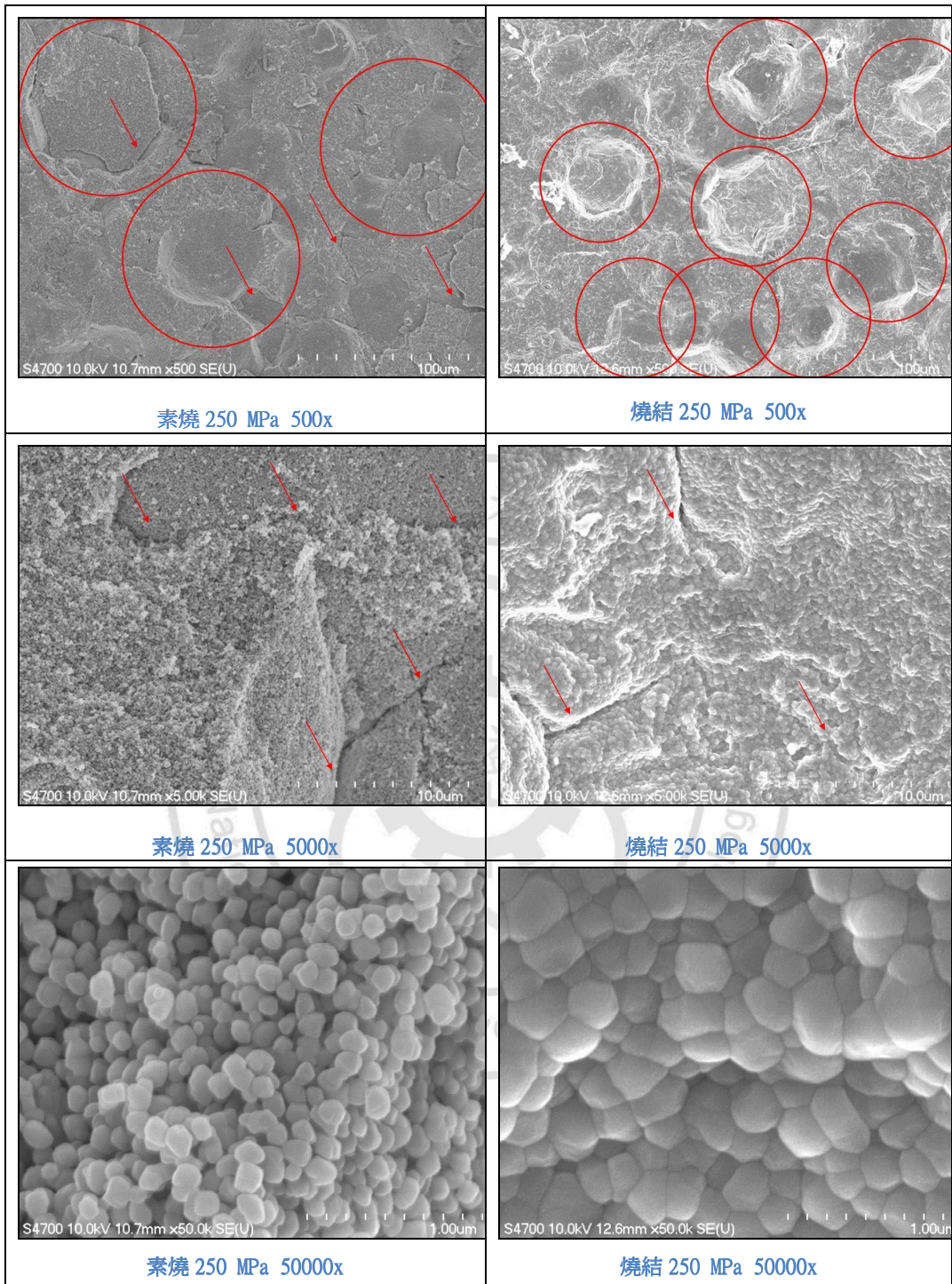


圖 4-21. “C.I.P” 250Mpa, 素燒 & 燒結 “SEM”

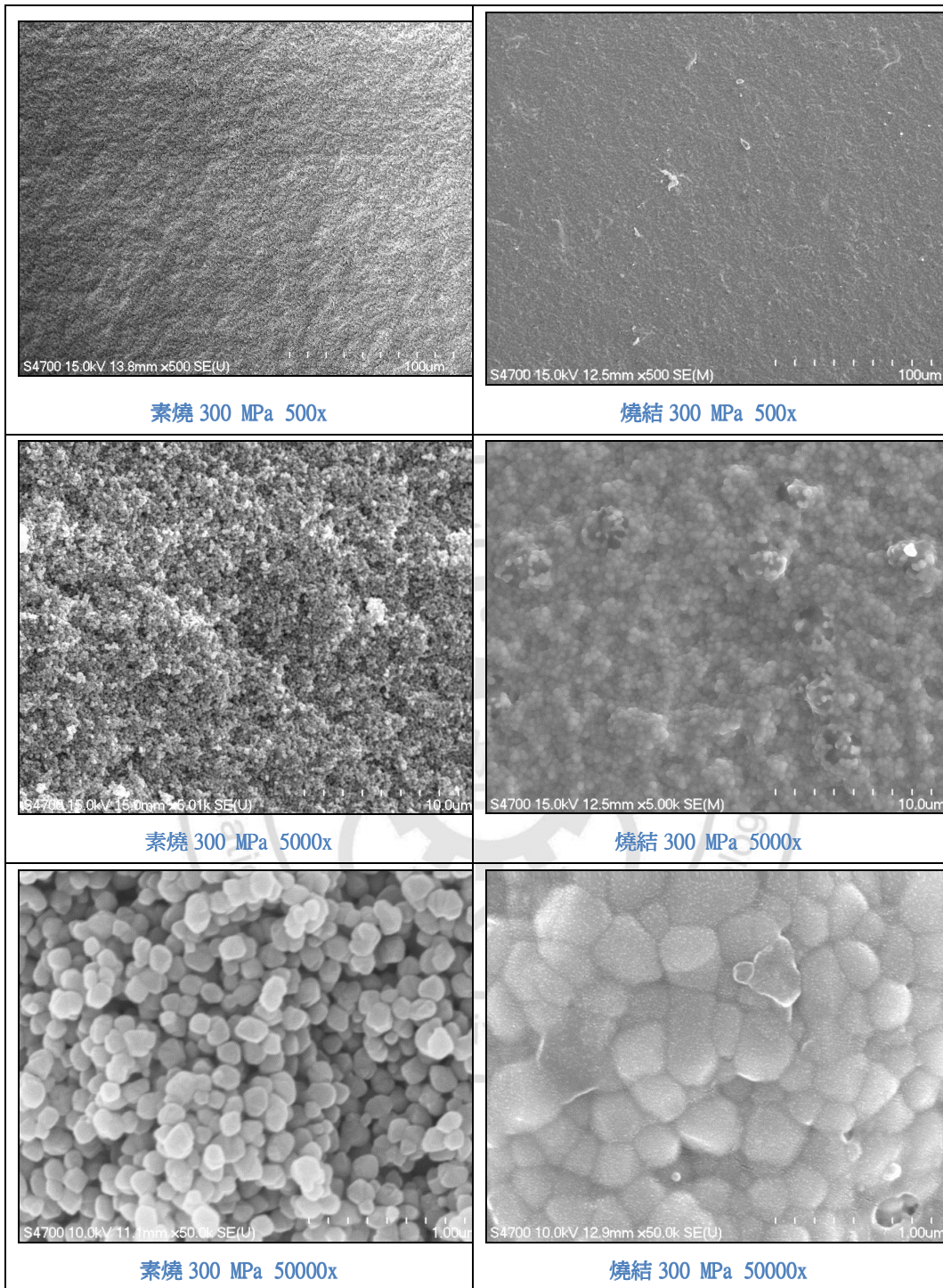


圖 4-22. “C.I.P” 300Mpa, 素燒 & 燒結 “SEM”

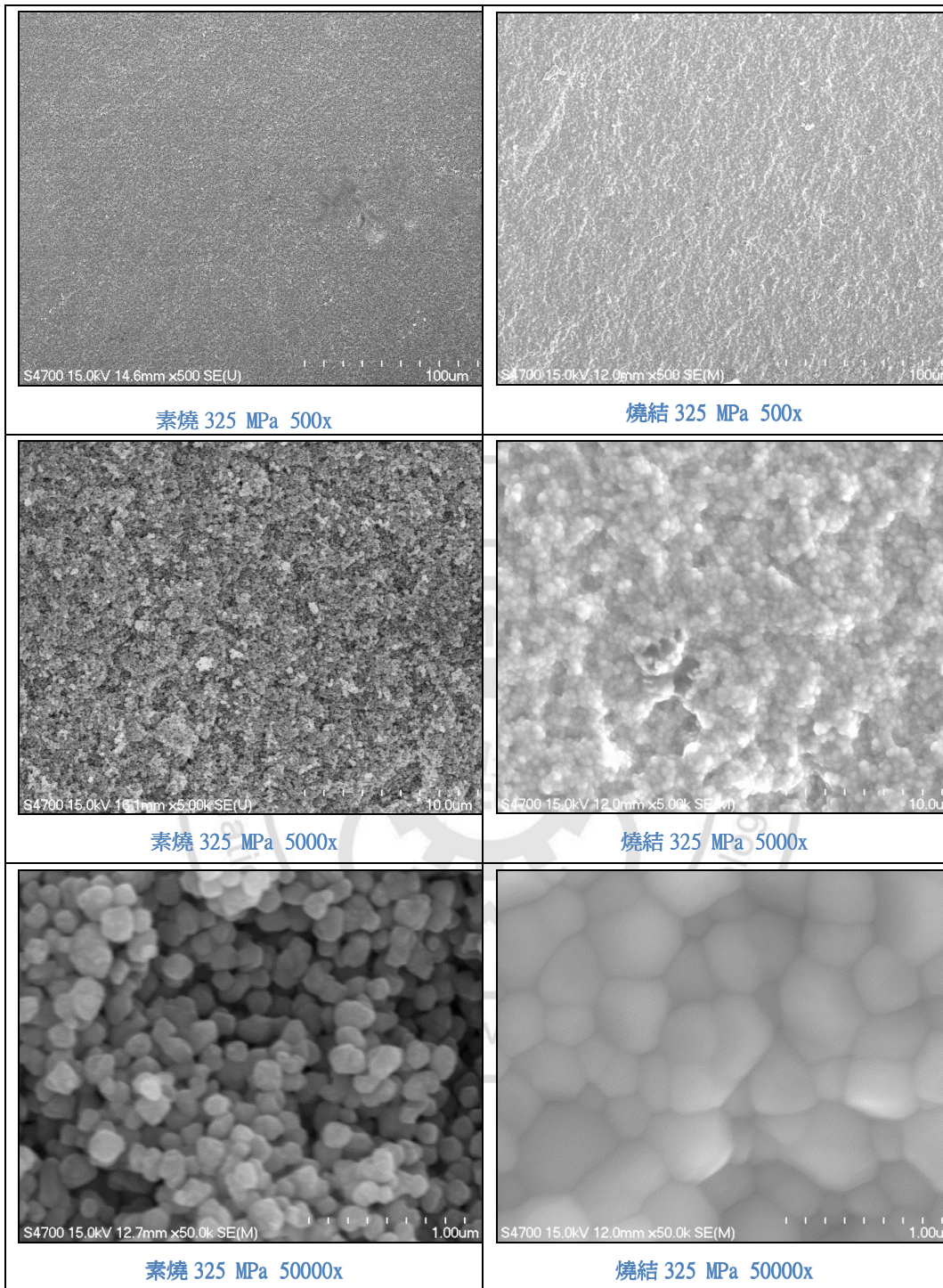


圖 4-23. “C.I.P” 200MPa, 素燒 & 燒結 “SEM”

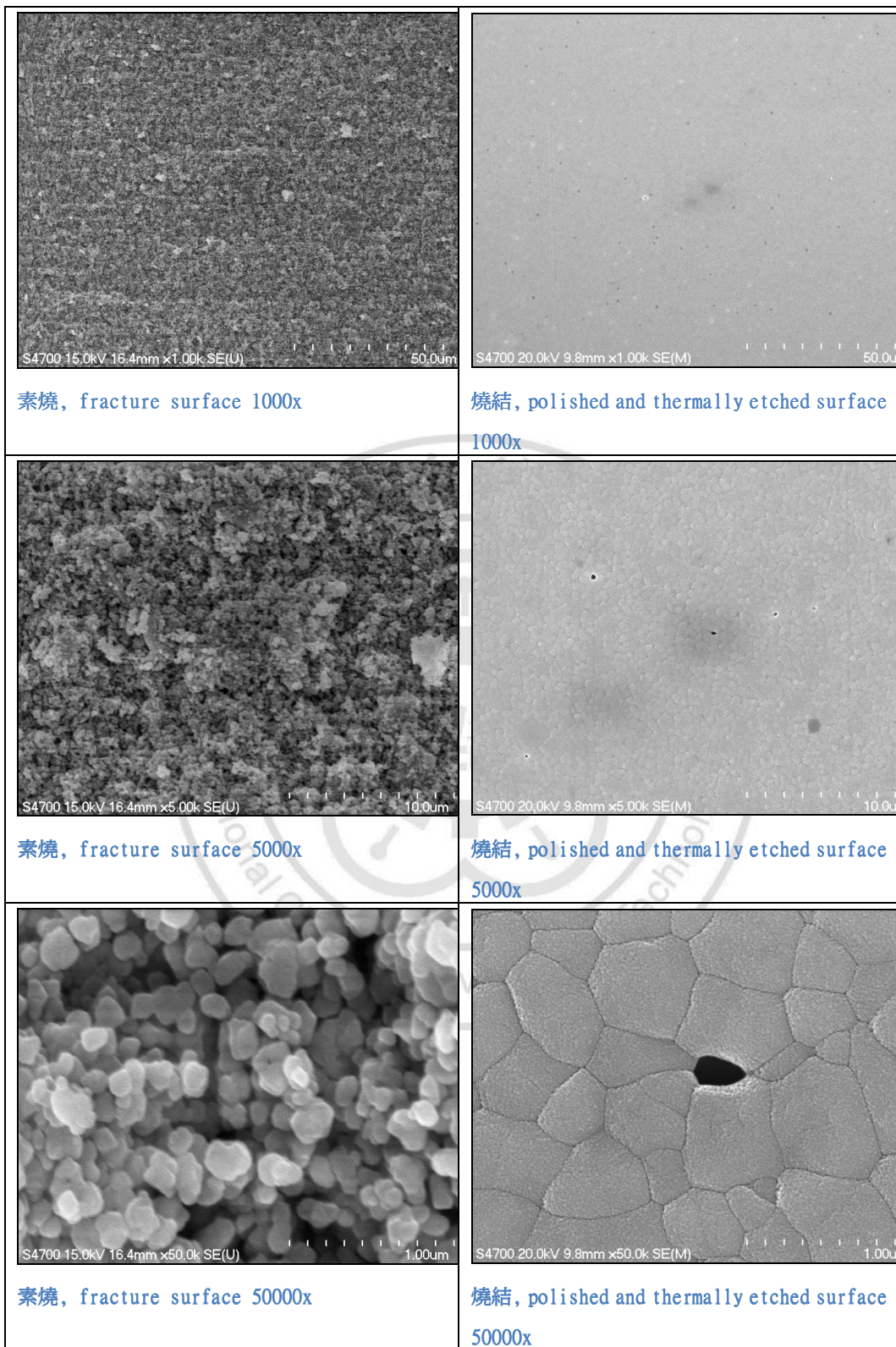


圖 4-24. CIM 5% Japanese / 95% Chinese Powder, 素燒 & 燒結 “SEM”

CIM 10% Japanese / 90% Chinese Powder

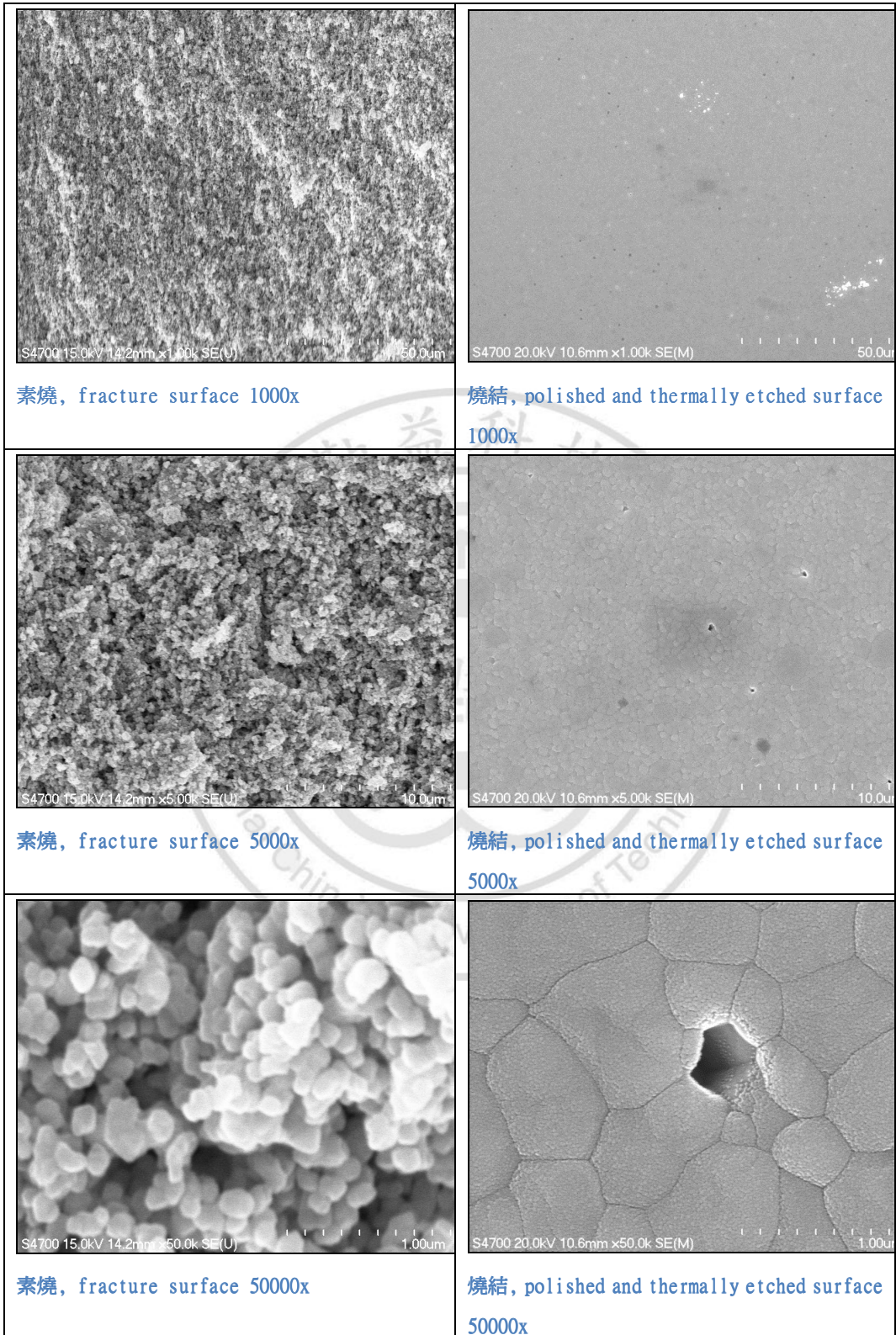


圖 4-25 CIM 10%Japanese/90%Chinese Powder, 素燒 & 燒結 “SEM”

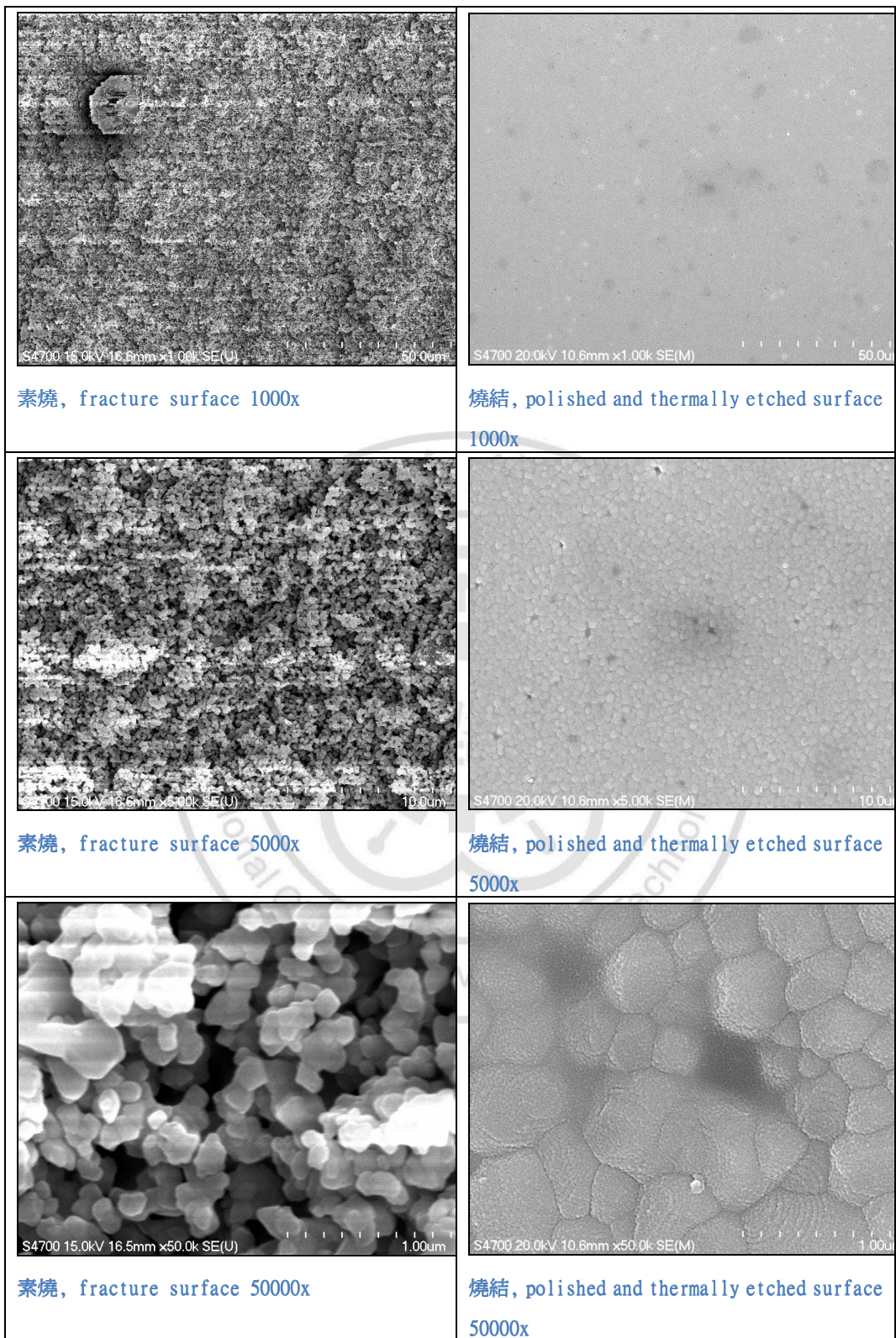


圖 4-26. CIM 100% Japanese, 素燒 & 燒結 “SEM”

第五章 結果討論

實驗結果將參考 ISO 6872:2008 規範，進行四款(A、B、C、D)二氧化鋯陶瓷塊之撓曲強度試驗、線性熱膨脹係數試驗、化學溶解率試驗。參考 ISO 13356:2008 規範，進行四款(A、B、C、D)二氧化鋯陶瓷塊之放射性試驗、密度試驗、晶粒尺寸試驗、加強老化試驗。另外，再進行四款陶瓷塊之硬度試驗。

四款(A、B、C、D)二氧化鋯陶瓷塊測試條資料如下：

- ① C.I.P.成型，使用日本製之原料 TZ-3YSB-Z，在成型壓力為 300MPa，素燒溫度為 $1100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 及燒結溫度為 $1360^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 之條件下所成型之測試 ZrO₂ 條=>A 測試條。
- ② C.I.M.成型，依添加日本料 TZ-3Y-E(5%)+中國料 HN-1(95%) =>B 測試條。
- ③ C.I.M.成型，依添加日本料 TZ-3Y-E(10%)+中國料 HN-1(90%) =>C 測試條。
- ④ C.I.M.成型，依添加日本料 TZ-3Y-E(100%)=>D 測試條。

5.1 試驗物質參數

測試件名稱：鈮安定氧化鋯陶瓷條

測試件外觀形態：白色固態

主要成分：Y₂O₃-ZrO₂

保存條件：室溫

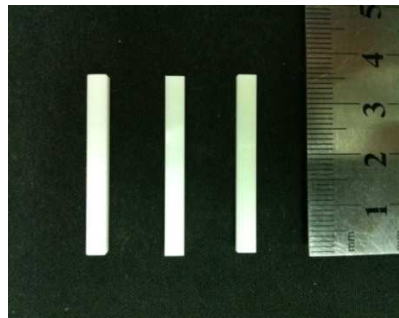
產品外觀：3 mm × 4 mm × 35 mm (下圖)

產品編號：A: C.I.P 成型 Japan

B: C.I.M 5% Japan

C: C.I.M 10% Japan

D: C.I.M 100% Japan



5.2 Y2O3-ZrO2 陶瓷材料之物化性分析測試方法與結果

5.2.1 放射性

參照 ISO 13356:2008 之 4.7 Radioactivity，利用輻射偵測儀(見圖 3-29)進行試驗陶瓷塊放射性之量測。先量測偵測前之輻射背景值，再量測偵測時之輻射數值。實驗次數為 5。

表 5-1. 放射性測試分析結果

項次	分析領域	分析結果	規範值
1	C.I.P. -A 測試條	0 Bq/kg	≤ 200 Bq/kg
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	0 Bq/kg	≤ 200 Bq/kg
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	0 Bq/kg	≤ 200 Bq/kg
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	0 Bq/kg	≤ 200 Bq/kg

5.2.2 化學溶解率

參照 ISO 6872:2008 之 7.6 Chemical solubility，進行試驗陶瓷塊之化學溶解率分析。準備 7 塊陶瓷塊(總表面積 >30 cm²)，先進行 150°C /4 小時烘乾處理，利用精密微天平(可量至 0.01mg)(見圖 3-28) 秤重後，浸泡於醋酸溶液(4%體積濃度)中，置於 80°C 精密加熱爐(見圖 3-27)中 16 小時，清洗樣品後進行 150°C 烘乾處理至樣品重量穩定後秤重，計算材料浸泡試驗前後之重量損失(μg/cm²)，結果列於下表(規範值為 ≤100 μg/cm²)。實驗次數為 5。

表 5-2. 化學溶解率測試分析結果

項次	分析領域	分析結果	規範值
1	C.I.P. -A 測試條	21±6 mg/cm ²	≤100 mg/cm ²
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	16.2±0.9 mg/cm ²	≤100 mg/cm ²
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	26.5±2.4 mg/cm ²	≤100 mg/cm ²
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	18.7±1.8 mg/cm ²	≤100 mg/cm ²

5.2.3 密度

參考 ISO 13356:2008 之 4.1 Bulk density，進行試驗材料密度之量測。利用精密游標尺量測瓷塊尺寸，計算出瓷塊體積(cm^3)，再將體積除以由精密微天平(可量至 0.01mg)(見圖 3-28)所稱取之重量(g)，即為瓷塊密度(g/cm^3)。結果列於下表(規範值 $\geq 6.00\text{g}/\text{cm}^3$)實驗次數為 5。

表 5-3. 密度測試分析結果

項次	分析領域	分析結果	規範值
1	C.I.P. -A 測試條	6.091 g/cm^3	$\geq 6.00\text{g}/\text{cm}^3$
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	6.088 g/cm^3	$\geq 6.00\text{g}/\text{cm}^3$
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	6.071 g/cm^3	$\geq 6.00\text{g}/\text{cm}^3$
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	6.089 g/cm^3	$\geq 6.00\text{g}/\text{cm}^3$

5.2.4 撓曲強度

參照 ISO 6872:2008 之 7.3 Flexural strength，利用萬能試驗機(見圖 3-23)進行材料四點撓曲強度量測，結果如下圖及表所示。實驗次數為 5。

撓曲強度(σ)計算公式如下(利用四點彎曲試驗):

$$\sigma = \frac{3PL}{2wb^2}$$

P = 斷裂負荷 (N)

L = 外支撐點距離 (mm)

w = 測試片寬度 (4 mm)

b = 測試片厚度 (3 mm)



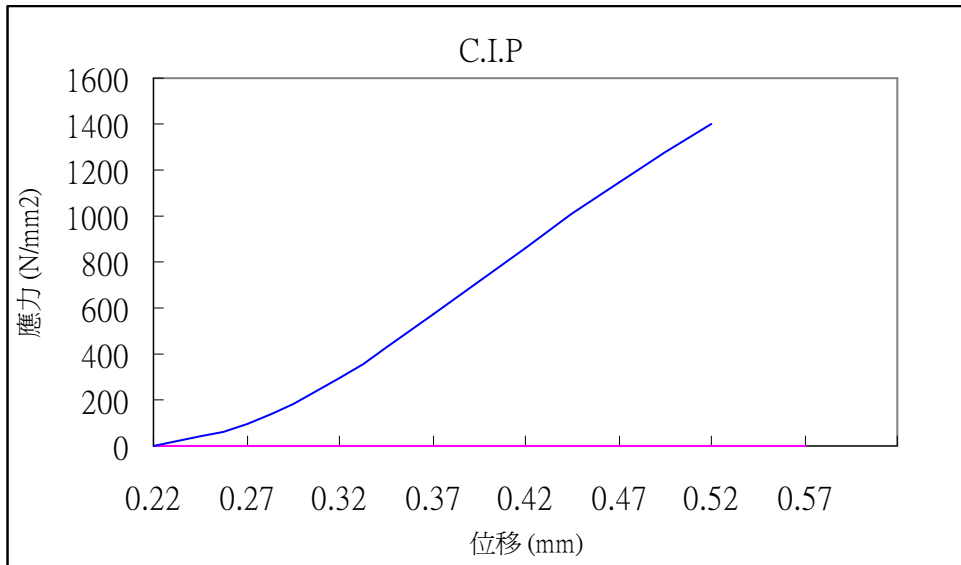


圖 5-1. 撓曲強度測試之力-位移曲線(C.I.P.)

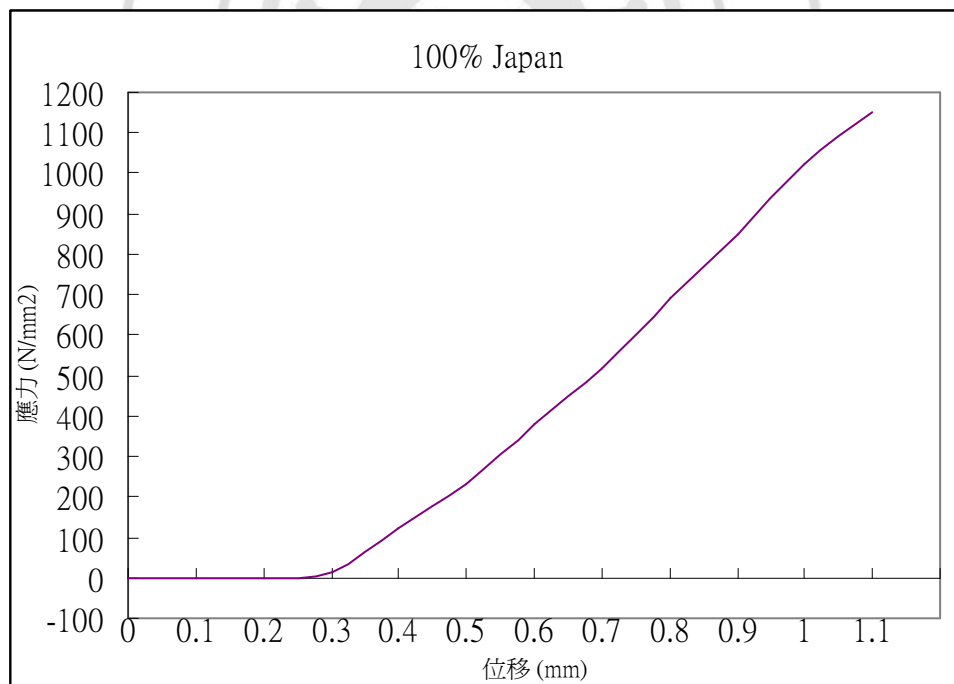


圖 5-2. 撓曲強度測試之力-位移曲線(100% Japan)

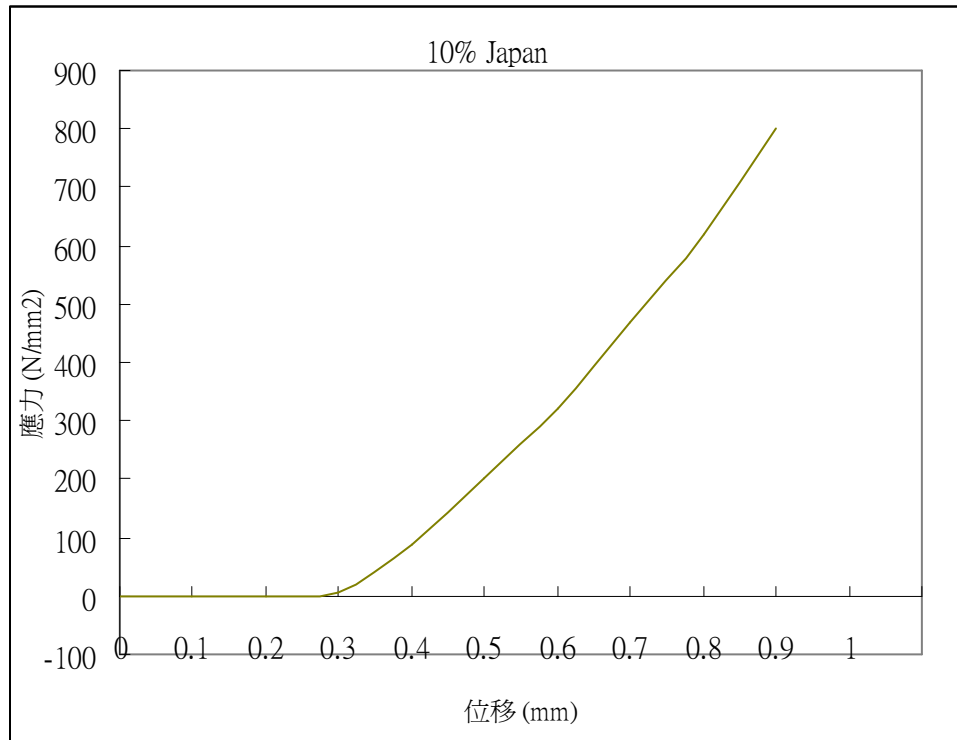


圖 5-3. 撓曲強度測試之力-位移曲線(10% Japan)

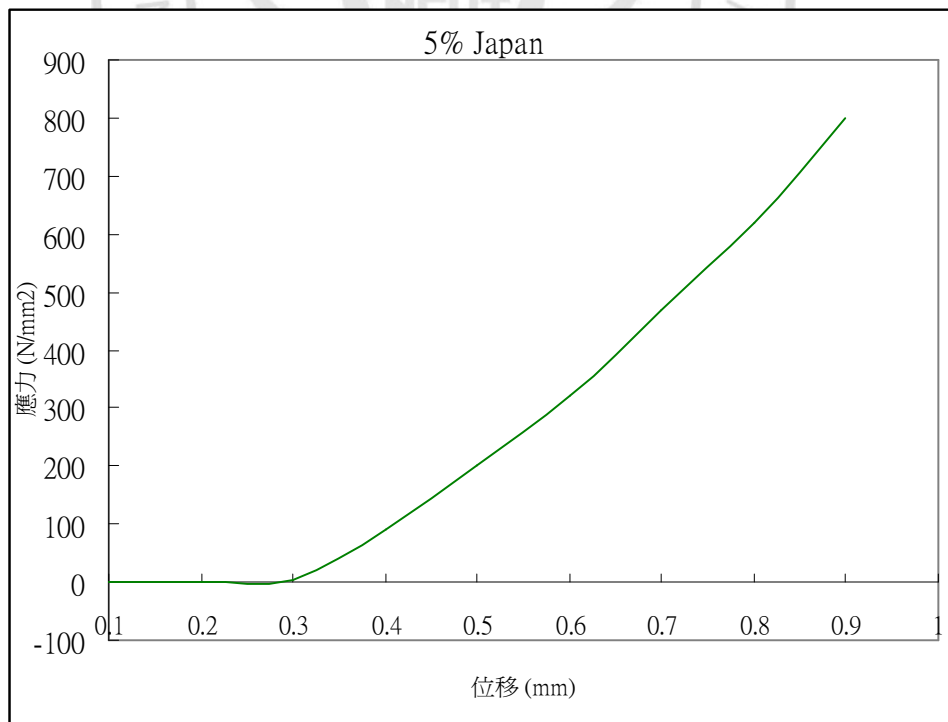


圖 5-4. 撓曲強度測試之力-位移曲線(5% Japan)

四款試驗陶瓷塊進行四點彎曲試驗所獲得之應力(N/mm²)對位移(mm)圖

表 5-4. 四款試驗陶瓷塊之四點撓曲強度(MPa; N/mm²)

項次	分析領域	分析結果	規範值
1	C.I.P. -A 測試條	1160±43 MPa	≥800 MPa
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	722.76±112.41 MPa	≥800 MPa
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	821.25±145.36 MPa	≥800 MPa
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	1130.16±60.89 MPa	≥800 MPa

5.2.5 晶粒大小

參考 ISO 13356:2008 之 4.3 Microstructure，進行試驗材料晶粒尺寸大小之量測，主要是量測線性截取尺寸(linear intercept size)。陶瓷塊經研磨拋光機(見圖 3-30)處理後，利用精密加熱爐(見圖 3-24)於攝氏 1300 度處理 60 分鐘，將陶瓷塊置於掃描式電子顯微鏡中(x40,000)拍攝金相圖，並求取對角線之平均線性截取晶粒尺寸，結果如下圖所示(晶粒尺寸： μm (平均值±標準偏差))。實驗次數為 5。

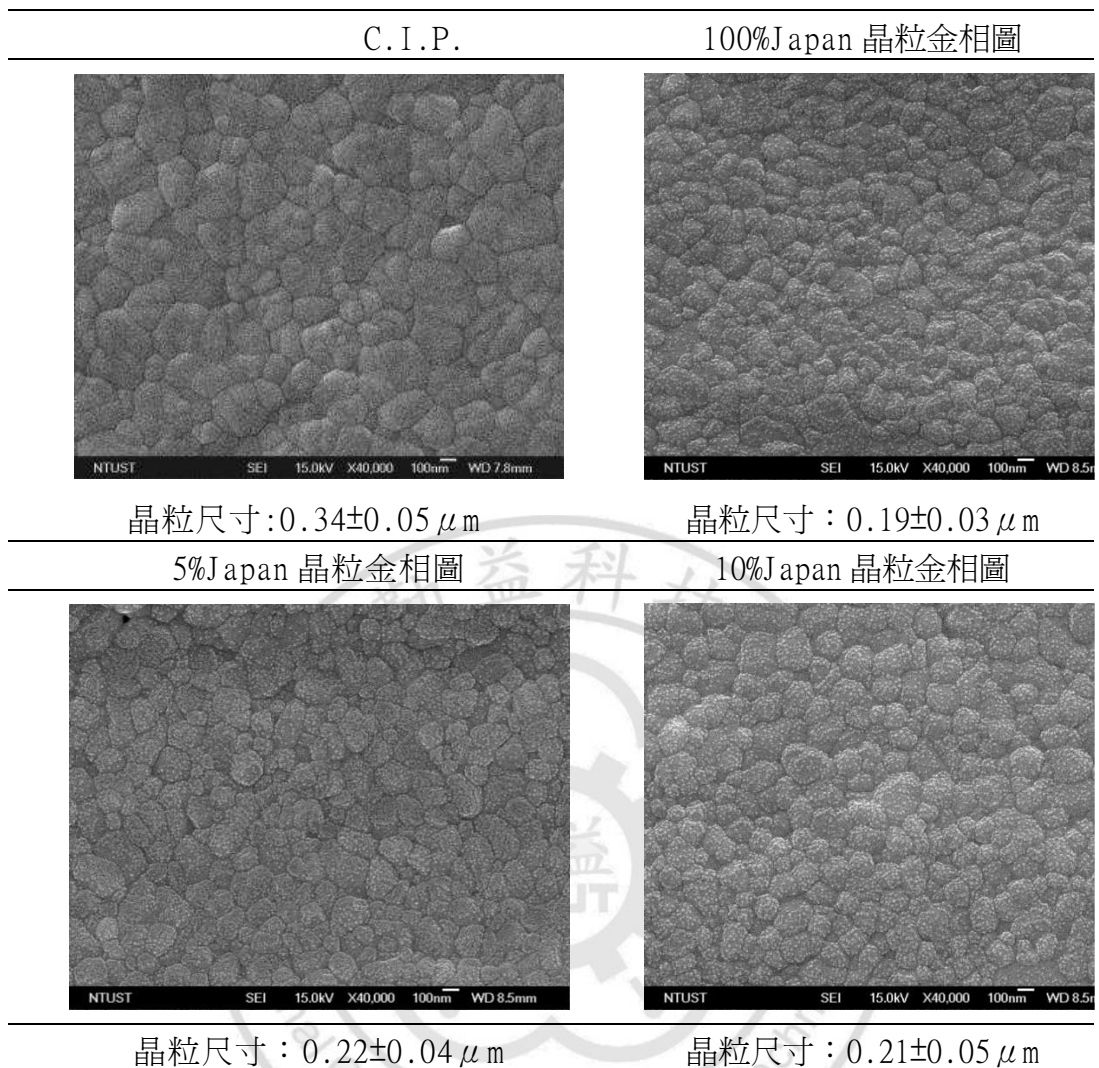


圖 5-5. 四款試驗陶瓷塊之晶粒金相及尺寸圖

表 5-5. 晶粒大小測試分析結果

項次	分析領域	分析結果	規範值
1	C. I. P. -A 測試條	$0.34\pm 0.05 \mu\text{m}$	$\leq 0.4 \mu\text{m}$
2	C. I. M. -B 測試條(5%Japan)	$0.22\pm 0.04 \mu\text{m}$	$\leq 0.4 \mu\text{m}$
3	C. I. M. -C 測試條(10%Japan)	$0.21\pm 0.05 \mu\text{m}$	$\leq 0.4 \mu\text{m}$
4	C. I. M. -D 測試條(100%Japan)	$0.19\pm 0.03 \mu\text{m}$	$\leq 0.4 \mu\text{m}$

5.2.6 硬度

利用洛氏(Rockwell)硬度試驗機測定陶瓷材料之洛氏硬度值_A(HR_A)。洛氏硬度試驗機(見圖 3-26)乃利用槓桿原理，將硬鋼球或金鋼石圓錐壓痕器，用一定的荷重壓入材料表面，使試片產生壓痕，而由壓痕深度大小經過換算來代表材料的洛氏硬度值。本實驗使用金鋼石圓錐為壓痕器，外加荷重為 60 kg。試驗次數為 5。結果如下表所示：四款試驗陶瓷之 HR_A 值(平均值±標準偏差)。

表 5-6. 硬度測試分析結果

項次	分析領域	分析結果
1	C.I.P. -A 測試條	93.3±0.7
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	93.2±0.7
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	93.5±1.1
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	93.2±0.8

5.2.7 老化性

參照 ISO 13356:2008 之 4.8 Accelerated Aging Test，利用高溫高壓滅菌鍋(見圖 3-25)進行試驗陶瓷塊加速老化(134°C/0.2 MPa/5 h)處理，接續進行再利用萬能試驗機(見圖 3-23)進行四點撓曲強度之量測。根據下列之公式計算瓷塊經老化處理後之四點撓曲強度，試驗結果如下頁圖表所示(規範值 $\geq 800\text{MPa}$)。實驗次數為 5。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wb^2}$$

P = 斷裂負荷 (N)

L = 外支撐點距離 (mm)

w = 測試片寬度 (4 mm)

b = 測試片厚度 (3 mm)



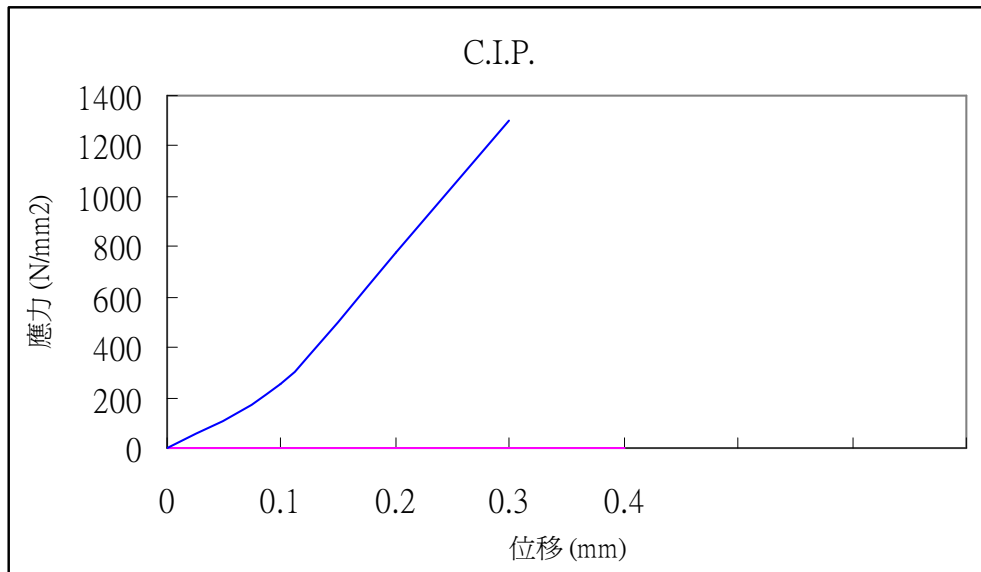


圖 5-6. 經老化進行撓曲測試之力-位移曲線(C.I.P)

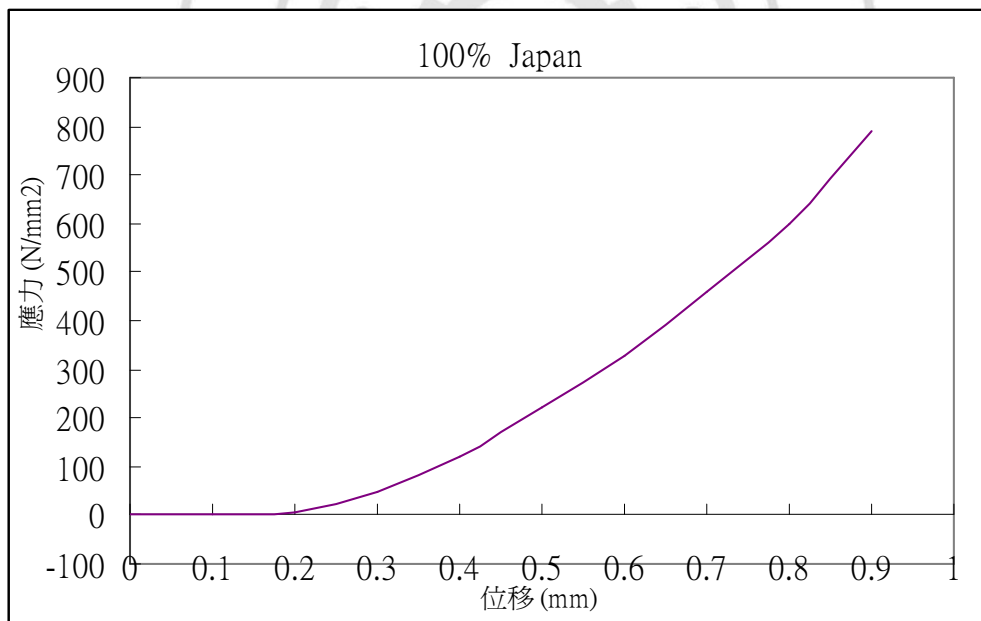


圖 5-7. 經老化進行撓曲測試之力-位移曲線 (100% Japan)

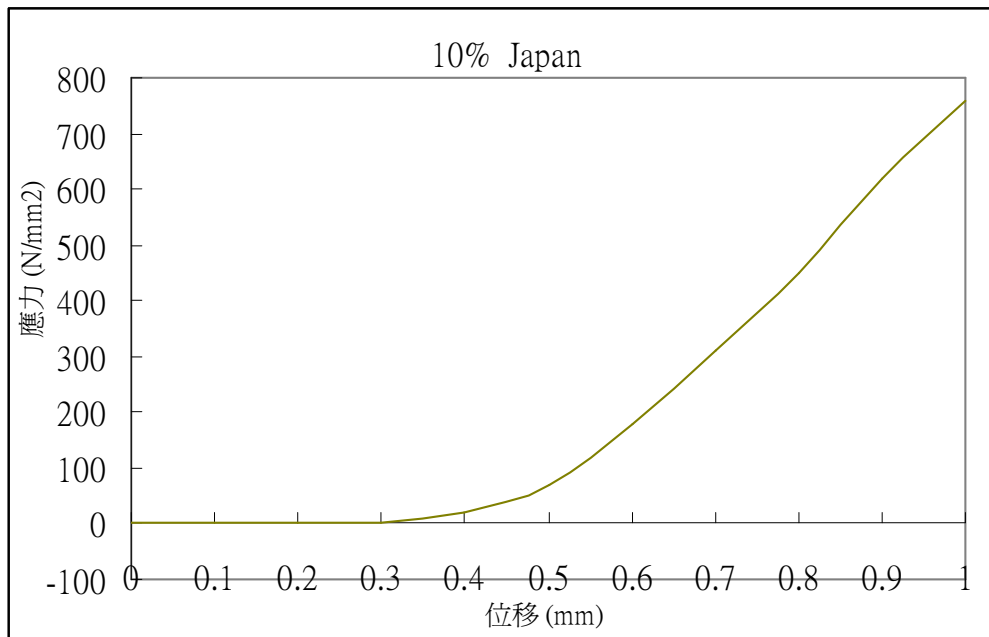


圖 5-8.經老化進行撓曲測試之力-位移曲線 (10% Japan)

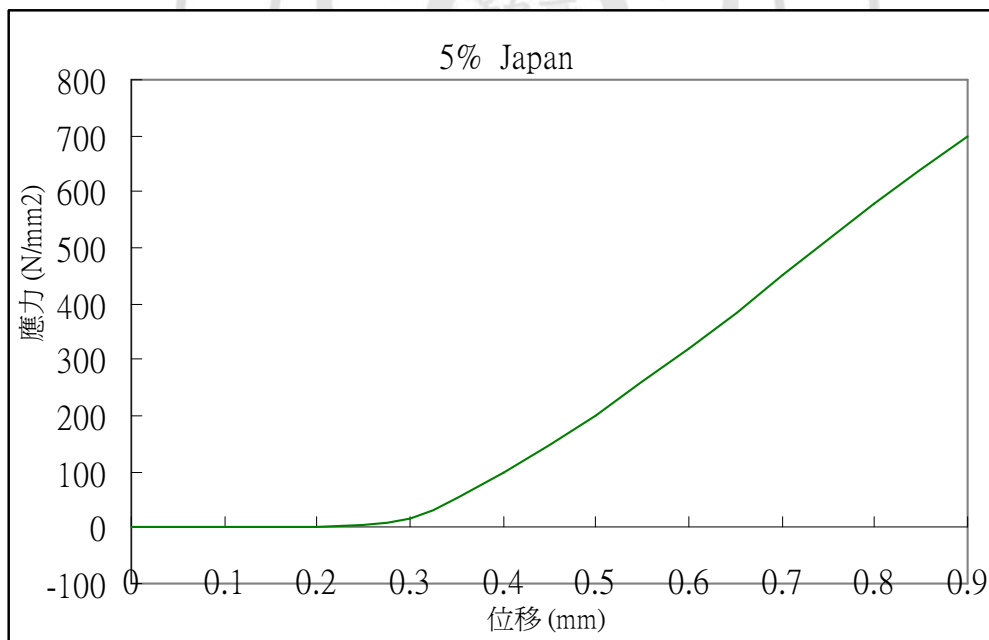


圖 5-9.經老化進行撓曲測試之力-位移曲線 (5% Japan)

四款陶瓷塊經老化後進行四點彎曲試驗所獲得之應力(N/mm²)對位移(mm)圖

表 5-7. 四款試驗陶瓷塊經老化處理後之四點撓曲強度(MPa; N/mm²)

項次	分析領域	分析結果	規範值
1	C.I.P. -A 測試條	963±157 MPa	≥800MPa
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	644±136 MPa	≥800MPa
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	819±157 MPa	≥800MPa
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	918±198 MPa	≥800MPa



5.2.8 線性熱膨脹係數

參照 ISO 6872:2008 之 7.4 Linear thermal expansion coefficient，利用精密熱分析儀(見圖 3-24)進行陶瓷塊之線性熱膨脹係數(每分鐘上升 5°C 的速度由室溫升溫至 800°C)量測，下圖中為 ISO 6872: 2008 規範中所示之典型陶瓷材料熱膨脹曲線，下頁圖表分別為三款陶瓷塊之熱膨脹曲線及熱膨脹係數。實驗次數為 5。

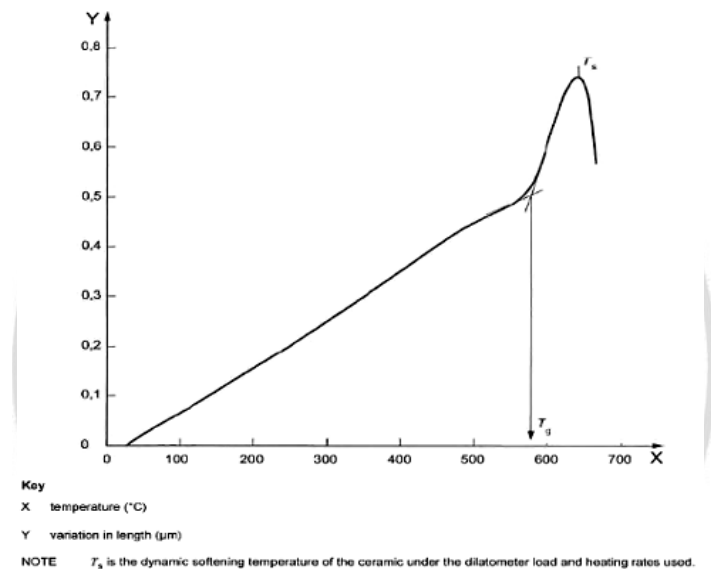


圖 5-10. ISO9872:2008 規範典型陶瓷材料熱膨脹曲線

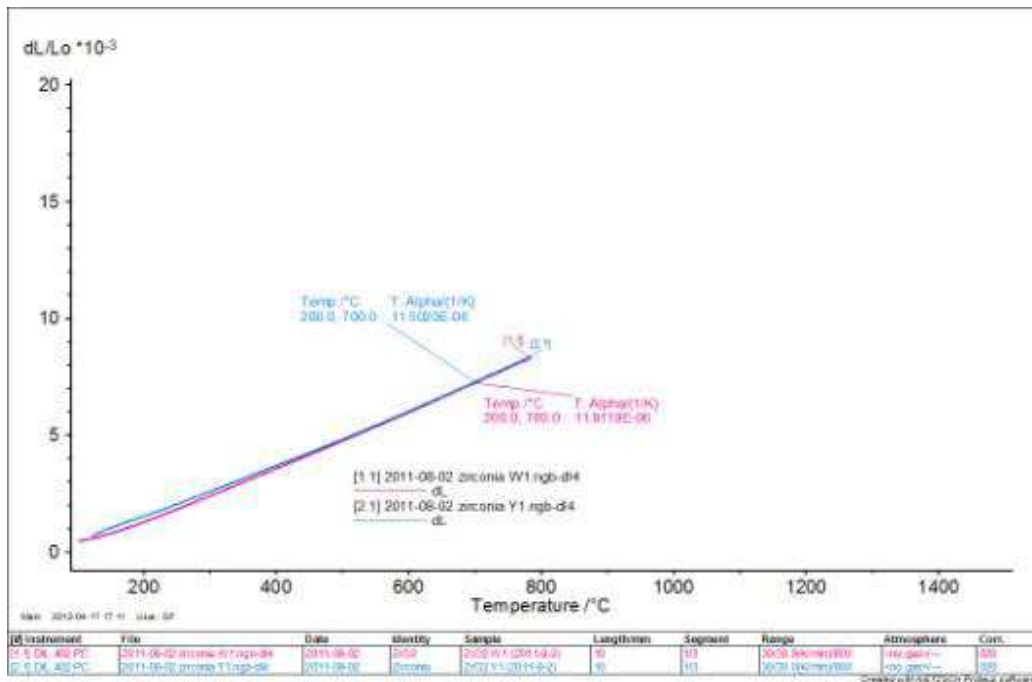


圖5-11. 熱膨脹曲線(C.I.P)

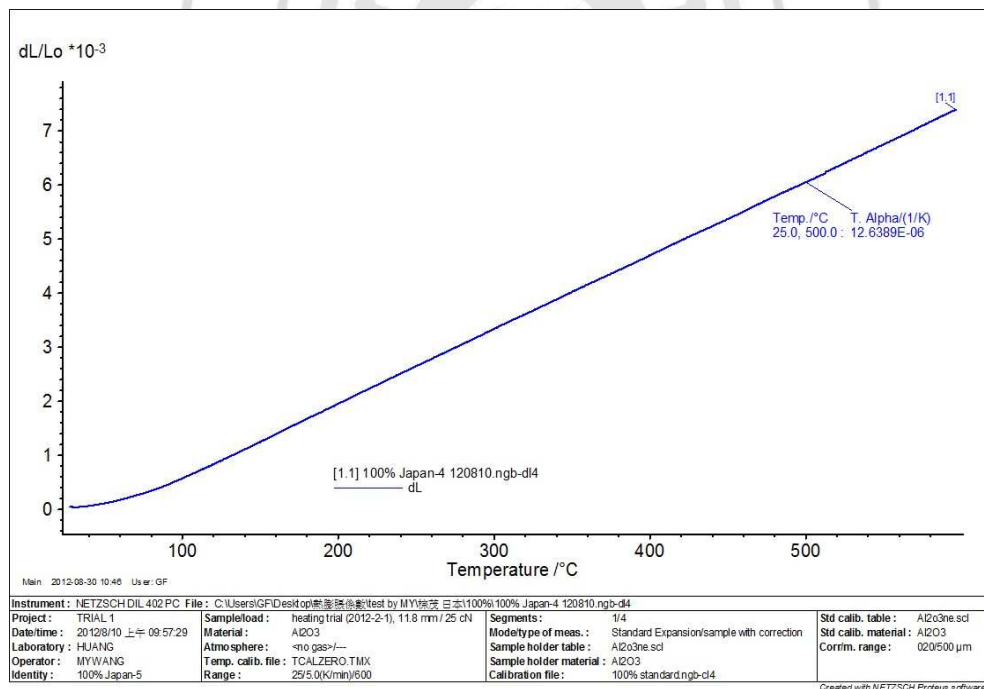


圖5-12. 熱膨脹曲線(C.I.M-100% Japan)

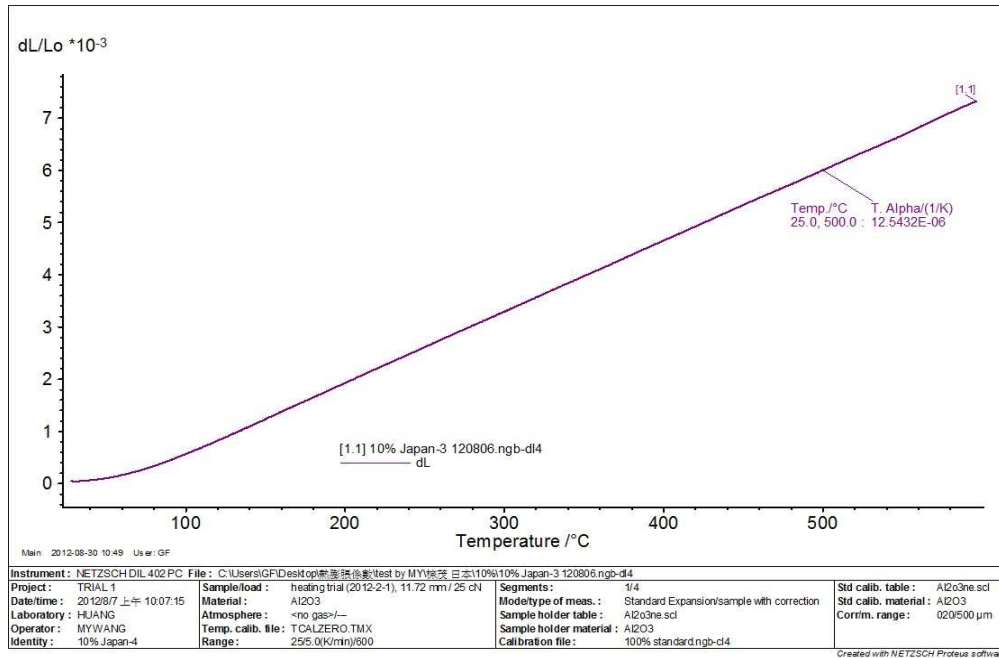


圖 5-13. 熱膨脹曲線(C.I.M-10% Japan)

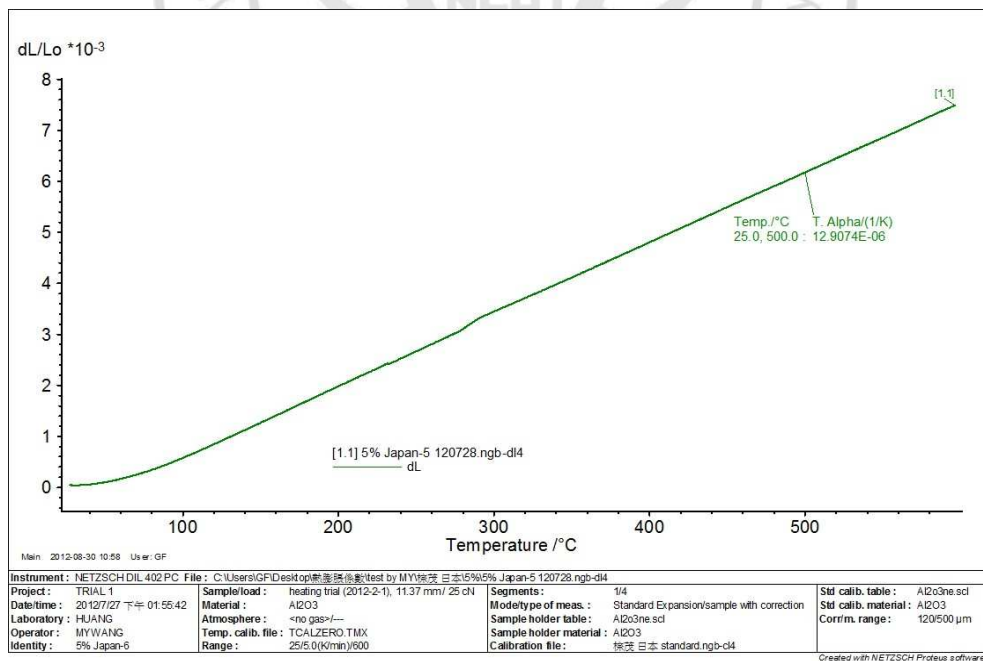


圖 5-14. 熱膨脹曲線(C.I.M-5% Japan)

表 5-8. 四款試驗陶瓷塊之熱膨脹係數 α_{25-500} 【 $1*10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 】

項次	分析領域	分析結果
1	C.I.P. -A 測試條	$11.67 \pm 0.03 \alpha_{25-500}$ 【 $1*10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 】
2	C.I.M. -B 測試條(5%Japan)	$12.93 \pm 0.18 \alpha_{25-500}$ 【 $1*10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 】
3	C.I.M. -C 測試條(10%Japan)	$12.52 \pm 0.34 \alpha_{25-500}$ 【 $1*10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 】
4	C.I.M. -D 測試條(100%Japan)	$12.6 \pm 0.14 \alpha_{25-500}$ 【 $1*10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 】



第六章 結論

6.1 不同製程 Y2O3-ZrO2 原料對 ZrO2 Abutment 之影響

比較共沉澱法和微乳法兩種製成方法，共沉澱法的燒結收縮率不穩定，原因和共沉澱法的團聚現象、粒徑分佈不均有很大的關係，而微乳法的分散性良好、粒徑分佈窄，所以收縮率的分佈就非常的穩定，所以選擇微乳法做為製備 ZrO2 Abutment 的最適合之原料。

6.2 適合生產少量多樣&客製化 ZrO2 Abutment 之” C.I.P 製程” 參數

6.2.1 經由不同成型壓力(200、250、300、325MPa)和不同燒結溫度(1310、1330、1350、1370、1390°C)對燒結密度和燒結收縮率的影響來看，在 300MPa 和 $1360\pm 10^\circ\text{C}$ 是最適當的成型壓力和燒結溫度，燒結密度為 $6.005\text{g}/\text{cm}^3$ 。

6.2.2 因為製程上的需求，所以素坯成型後須先經過高溫素燒，再進行 CNC 加工和燒結，經由不同素燒溫度(950、1000、1050、1100、1150°C)對燒結收縮率的影響來看，在素燒溫度為 1100°C 時達到燒結收縮率小於 20% 的需求，所以本實驗把素燒溫度定在 $1100\pm 10^\circ\text{C}$ ，燒結收縮率為 19.5%，此為最適合之 Y2O3-ZrO2 之素燒溫度。

6.3 適合量產型且可降低製造成本-ZrO2 Abutment 之” C.I.M 製程” 參數

6.3.1

添加 10% 日製 Y2O3-ZrO2 原料 TZ-3Y-E+90% 中國製 Y2O3-ZrO2 原料 HN-1 及正確之製程參數亦可達到符合 ISO13356 & ISO6872 齒科用二氧化鋯陶瓷材料之物化性分析報告。

6.3.2

添加 5% 日製 Y2O3-ZrO2 原料 TZ-3Y-E 與 95% 中國製 Y2O3-ZrO2 原料 HN-1 及正確之製程參數亦可達到符合 ISO13356 & ISO6872 齒科用二氧化鋯陶瓷材料之大部分物化性分析報告，但唯有在”老化性測試”是無法符合 ISO13356 之要求，因此適當之原料”粒度配比”是可提高原材料特性，此配方適合於製作工業用零組件。

參考文獻

1. Adell R, Eriksson B, Lekholm U, Bra°nemark P-I, Jemt T. A long-term follow-up study of osseointegrated implants in the treatment of totally edentulous jaws. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1990; 5: 347 - 359.
2. Adell R, Lekholm U, Rockler B, Bra°nemark PI. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. *Int J Oral Surg* 1981; 10: 387 - 416.
3. Ahmad I. Yttrium-partially stabilized zirconium dioxide posts: an approach to restoring coronally compromised nonvital teeth. *Int J Periodontics Restorative Dent* 1998; 18: 454 - 465.
4. Albrektsson T, Hansson HA, Ivarsson B. Interface analysis of titanium and zirconium bone implants. *Biomaterials* 1985; 6: 97 - 101.
5. Andersson B, Glauser R, Maglione M, Taylor A. Ceramic implant abutments for short-span FPDs: a prospective 5-year multicenter study. *Int J Prosthodont* 2003; 16: 640 - 646.
6. Andersson B, Schaerer P, Simion M, Bergstrom C. Ceramic implant abutments used for short-span fixed partial dentures: a prospective 2-year multicenter study. *Int J Prosthodont* 1999; 12: 318 - 324.
7. Brodbeck U. The ZiReal Post: A new ceramic implant abutment. *J Esthet Restor Dent* 2003; 15: 10 - 23; discussion 24.
8. Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 2004; 25: 5539 - 5545.
9. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res* 1989; 23: 45 - 61.
10. Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of

the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005; 72: 239 – 245.

11. Glauser R, Sailer I, Wohlwend A, Studer S, Schibli M, Schärrer P. Experimental zirconia abutments for implant-supported single-tooth restorations in esthetically demanding regions: 4-year results of a prospective clinical study. *Int J Prosthodont* 2004; 17: 285 – 290.
12. Glauser R, Wohlwend A, Studer S. Application of zirconia abutments on single-tooth implants in the maxillary esthetic zone. A 6-year clinical and radiographic follow-up report. *Applied Osseointegration Research* 2004; 4: 41 – 45.
13. Gotfredsen K. A 5-year prospective study of single-tooth replacements supported by the Astra Tech implant: a pilot study. *Clin Implant Dent Relat Res* 2004; 6: 1 – 8.
14. Guazzato M, Quach L, Albakry M, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of YTZP dental ceramic. *J Dent* 2005; 33: 9 – 18.
15. Henriksson K, Jemt T. Evaluation of custom-made pro-cera ceramic abutments for single-implant tooth replacement: a prospective 1-year follow-up study. *Int J Prosthodont* 2003; 16: 626 – 630.
16. Kohal RJ, Weng D, Bächle M, Strub JR. Loaded custom-made zirconia and titanium implants show similar osseointegration: an animal experiment. *J Periodontol* 2004; 75: 1260 – 1266.
17. Luthardt RG, Holzhuter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. CAD / CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater* 2004; 20: 655 – 662.
18. McLaren EA, White SN. Glass-infiltrated zirconia / alumina-based ceramic for crowns and fixed partial dentures. *Pract Periodontics Aesthet Dent* 1999; 11: 985 – 994.
19. Ralf-J, Kohal, Wael Att, Maria Bachle & Frank Butz. Ceramic abutments and ceramic oral implants. An update. *Journal compilation © 2008 Blackwell Munksgaard Periodontology*

20. Martin Sutter Micro-Injection Molding Puts Ceramics in Top Form
Ceramic industry
21. Robin Carden; December 1, 2010 **Virtually Bulletproof** ;Ceramic industry
22. OMICHI NOBUKATSU (Tosoh Corp.) KAMIOKA KUNIKAZU (Tosoh Corp.)
UEDA KUNIYOSHI (Tosoh Corp.) MATSUI KOJI (Tosoh Corp.)
OGAI MICHIHARU (Tosoh Corp.)
Phase Transformation of Zirconia Ceramics by Annealing in Hot water.
Journal Title;Journal of the Ceramic Society of Japan
23. 王敏, (武汉大学口腔医院种植科湖北武汉430079) ”全瓷基台的研究进展”
International Journal of Stomatology Vol.36 No.5 Sep. 2009
24. 高燕, 張富強(上海市口腔醫學研究所) “氧化钇稳定四方氧化锆多晶陶瓷在牙科领域的研究现状” 材料導報網刊, 2007年12月5期
25. 台灣大學林峯輝教授, 中原大學王士豪教授, 台灣大學呂東武教授..等
“醫學工程學門規劃書”
26. 劉曜嘉, 金屬工業研究發展中心 “植體設計, 術前規劃系統與齒科比色介紹”
27. Straumann 公司簡報/金屬中心 ITIS 計畫整理
28. Biomet/ 3i 公司簡報/金屬中心 ITIS 計畫整理
29. Zimmer Dental 公司簡報/金屬中心 ITIS 計畫整理
30. Dentsply Friadent 公司簡報/金屬中心 ITIS 計畫整理
31. Astra Tech 公司簡報/金屬中心 ITIS 計畫整理
32. babyplast 公司簡報
33. 張榮語, 鄧建龍(國立清華大學化工系 CAE 研究室)
劉典謨(工業技術研究院工業材料所) “陶瓷粉末射出成型之流變性質”
34. 王珉玟, 俞家偉(高雄應用科技大學)
新型專利:” 可利用射出機生產, 無瑕脫模的人工牙根植體
35. 郭芳仁,” 以金屬粉體射出成型技術製造316L不銹鋼元件之研究”
國立勤益科技大學, 碩士論文, 中華民國99年.
36. 張煌易,” 陶瓷粉末射出成型應用於全冠義齒製作之研究”
國立雲林科技大學, 碩士論文, 中華民國 98 年.
37. 曹賀坤,” ZrO₂ 陶瓷成型工藝和複合陶瓷的研究” 合肥工業大學, 碩士
論文, 2009/04/01
38. 郝洪順,” 熔融石英陶瓷冷等靜壓成型與燒結工藝的研究” 山東理工大
學, 碩士論文, 2007/04/01
39. Implants for surgery-Ceramic materials based on

yttria-stabilized Tetragonal Zirconia(Y-TZP),ISO13356:2008
40. Dentistry-Ceramic Materials, ISO 6872:2008

