

牙科用 Ti-Zr 合金與低熔點瓷牙之鍵結強度及熱膨脹係數研究

鄭中孝¹ 何文福^{2*} 陳威凱³ 許學全^{4,5} 吳世經^{4,5} 林錫禎⁴

¹台中榮民醫院牙科部贖復牙科

台中市西屯區台中港路三段 160 號

²大葉大學材料科學與工程學系

³大葉大學機械與自動化工程學系

彰化縣大村鄉學府路 168 號

⁴中臺科技大學牙體技術系

⁵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

本研究主要探討二元 Ti-Zr 合金與商用低熔點瓷牙之鍵結強度，並量測 Ti-Zr 合金的熱膨脹係數。實驗結果指出，Ti-10Zr 合金有最高的鍵結強度，且高於純鈦 (c.p. Ti)。當 Zr 元素含量為 20 wt% 或更高時，合金之鍵結強度均低於 ISO9693 規範的 25 MPa。此外，Ti-Zr 合金之熱膨脹係數均較 c.p. Ti 低，約在 $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 至 $9.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之間，且隨著 Zr 元素含量增加而降低。另一方面，Ti-30Zr 及 Ti-40Zr 合金經燒瓷後試片會產生翹曲現象，可能與其熱膨脹係數遠低於瓷牙之熱膨脹係數有關。由於 Ti-10Zr 合金與瓷牙的熱膨脹係數差異較小，因此在本實驗中有較佳的鍵結強度表現。

關鍵詞：鈦合金，牙科合金，鍵結強度，熱膨脹係數

The Bonding Strengths of Dental Ti-Zr Alloys to Low-Fusion Porcelain and the Respective Thermal Expansion Coefficients

CHUNG-HSIAO CHENG¹, WEN-FU HO^{2*}, WEI-KAI CHEN³, HSUEH-CHUAN HSU^{4,5}, SHIH-CHING WU^{4,5} and HSI-CHEN LIN⁴

¹*Prosthetic Division of Taichung Veterans General Hospital*

No. 160, Sec. 3, Chung-Kang Rd., Taichung, Taiwan 40705, R.O.C.

²*Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University*

³*Department of Mechanical and Automation Engineering, Da-Yeh University*

No. 168, University Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

⁴*Department of Dental Laboratory Technology, Central Taiwan University of Science and Technology*

⁵*Institute 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.

* 為通訊作者

ABSTRACT

This study was designed to evaluate the bonding characteristics of titanium porcelain Duceratin when bonded to Ti-Zr alloys and commercially pure titanium (c.p. Ti). The coefficient of thermal expansion (CTE) of all Ti-Zr alloys and c.p. Ti were also evaluated. The experimental results indicated that the Ti-10Zr alloy had the highest bonding strength, being higher than that of c.p. Ti. When the Zr content was increased to 20 wt% or greater, the respective strengths were below the minimum value in the ISO 9693 standard (25 MPa). Moreover, the CTE values of the Ti-Zr alloys were lower than that of c.p. Ti ($10.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), ranging from 9.4 to $9.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. The CTE values had a tendency to decrease as the zirconium content increased. However, the CTEs for Ti-30Zr and Ti-40Zr were lower than that of Duceratin; hence, the surfaces of the Ti-30Zr and Ti-40Zr alloy specimens on which the porcelain was fired were observed to curve slightly toward the porcelain side while cooling. Thus, it was concluded that the high bonding strength of the Ti-10Zr alloy was the result of the small difference in the CTE between this alloy and the Duceratin porcelain, an outcome which appears to verify the fact that weak bonding strength is the result of a mismatch between CTEs.

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

一、前言

在牙科醫學的領域中，過去幾十年以來，由於金屬—陶瓷牙冠結合了美觀及高抗腐蝕性 [19-20, 34]，金屬—陶瓷牙冠廣泛成功地應用於牙科復形體中。早期金屬—陶瓷復形體以貴金屬為主，但因費用較高、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 [2, 15]，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，所以金屬基材的生物相容性為重要考量 [5]。因此金屬—陶瓷復形體使用的金屬材料需具有良好的生物相容性，良好的物理及機械性質，並能易於加工 [7]。

近年來最常被研究探討的金屬生醫材料為鈦金屬及其合金，因為鈦及其合金具有質量輕、高強度、高彈性、耐熱性及耐腐蝕性等，並且具有極佳的生物相容性。由於具有這些優良的性質，被積極研發作為生醫材料，同時由於牙科鑄造技術的進步，因此在牙科領域中已被廣泛使用，其應用範圍包括牙冠、牙橋、牙床和植牙等。純鈦具有良好的延展性，純鈦的延伸率可達 50~60%，但純鈦的強度較低，在純鈦中加入其它合金元素，對其機械性能影響極大，如加入間隙元素（氧、氮、碳等）可提高鈦的硬度，但是延展性會降低。

牙科用鑄造鈦金屬對於傳統包埋材極易產生化學反應 [12, 29]，因此發展出以二氧化鋁—氧化鎂為基材的鈦金屬專用包埋材，以減少鑄造後於金屬表面形成硬而脆的反應層（ α -case），此反應層對金屬—陶瓷復形體有不良的影響，如會造成陶瓷與金屬結合性不良 [27]。此外，由於牙科鑄造

機的改良，目前鈦金屬已大幅提升了鑄造性，使得鈦金屬可以被應用在固定及活動假牙的製作上 [24]，但在金屬—陶瓷復形體的應用上，陶瓷與鈦金屬之間的結合性仍存在鍵結強度不足的問題 [31-33]。在瓷牙燒付製程中，由於鈦金屬在高溫下對氧的吸附性增加 [9]，使得鈦金屬表面脆性及硬度增加 [1, 3-4, 14, 16-17, 21-22, 26, 28]，且由於過度氧化而形成不具保護性及結合性不佳的氧化層，使得陶瓷與鈦金屬的鍵結強度降低 [8]。氧化層的厚度一般認為與燒瓷的溫度及次數（時間）有絕對的關係 [6]，過去已有許多的學者致力於研究如何避免鈦金屬過度氧化導致氧化層太厚的問題 [23]。

本研究於純鈦中添加 Zr 元素，探討一系列二元 Ti-Zr 合金，Zr 元素不具毒性且具有良好的生物相容性及抗腐蝕性，Kobayashi 等人 [18] 的研究中也指出 Ti-Zr 合金具有作為生醫材料的潛力。本實驗研究一系列 Ti-Zr 合金，主要探討合金與牙科陶瓷的結合強度，並分析合金的熱膨脹係數，希望發展出適合做為牙科陶瓷燒付用之鈦合金。

二、材料與實驗方法

（一）試料準備

本實驗所選用的材料分別為商業用純鈦（Grade II, c.p. Ti）及純度 99.5% 的鋯（Zr）。將合金元素依其比例（10、20、30 及 40 wt% Zr）以三位數電子天秤配料，調配好之 c.p. Ti 與 Zr 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分以真空電弧殼式熔融機 (1000, Miller Dimension, U.S.A.) 熔煉並鑄造成合金。鈦合金熔鑄程序為將配置之合金成分置於熔煉用銅坩堝中, 熔煉室以高純度氬氣為保護氣體, 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-Zr 合金鑄件以 CNC 線切割機切成尺寸為 $25 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 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 $120 \mu\text{m}$ 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為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 ($8 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$) 參考德國 Pröbster 等研究者 [25] 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為 8 mm 的區域做後續堆築, 如圖 1 所示, 依照燒付程序先在此區域塗上厚度 $< 0.05 \text{ mm}$ 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), 使其總厚度約為 1 mm。

(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,

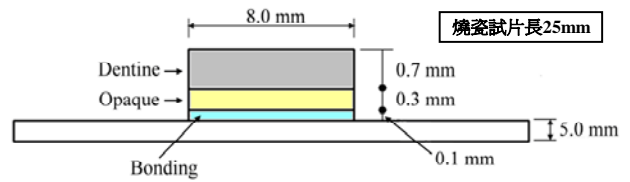


圖 1. 瓷粉堆築順序示意圖

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為預熱時間 2 分鐘, 起始溫度為 450°C , 升溫速率為 $55^\circ\text{C}/\text{min}$, 最終燒結溫度為 725°C , 冷卻時間為 6 分鐘。不透光陶瓷參數設定為預熱時間 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為 7 分鐘, 起始溫度為 450°C , 升溫速率 $55^\circ\text{C}/\text{min}$, 最終燒結溫度為 713°C , 冷卻時間為 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。負載下壓速率為 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$, 跨距 L 為 20 mm, 試片寬度 b 為 3 mm, 厚度 d 為 1 mm, 並記錄荷重 P (N)。以下列公式計算其鍵結強度 (bonding strength) [8]。每種合金成分至少為五個試片平均。

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

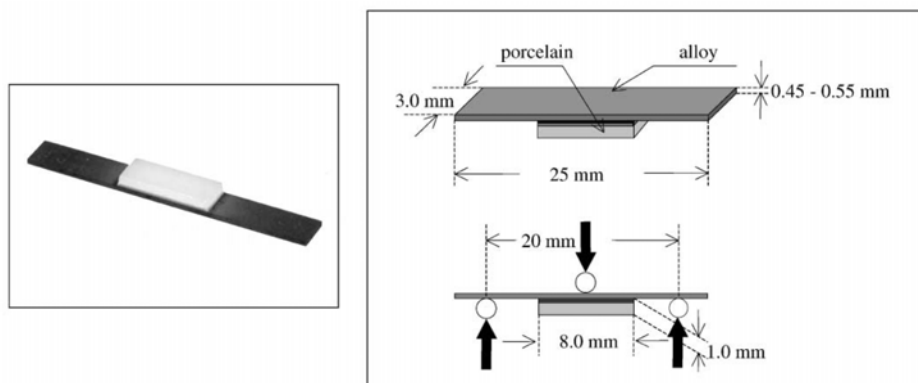


圖 2. 鍵結強度測試示意圖 [35]

(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 spectroscopy, EDS) 進行元素定性檢測，使用加速電壓為 15 kV。

(八) 熱膨脹係數量測

本實驗的 Ti-Zr 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，試片規格為 $15 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ，以每分鐘 5°C 之加熱速率，加熱溫度範圍為 25°C 至 800°C 。

三、結果與討論

(一) 鍵結強度測試

c.p. Ti 及一系列 Ti-Zr 合金與陶瓷間之鍵結強度示於表 1。結果發現 Ti-10Zr 合金具有最高之鍵結強度 (25.1 MPa)，而 Ti-40Zr 則有最低之鍵結強度 (15.3 MPa)。根據 ISO9693 規範之金屬－陶瓷鍵結強度的最低標準為 25 MPa [13]，本實驗只有 Ti-10Zr 合金符合 ISO 9693 之規範標準。Ti-30Zr 與 Ti-40Zr 堆疊第一層 (bonding porcelain)

表 1. c.p. Ti 及 Ti-Zr 合金與陶瓷間之鍵結強度

Metal	c.p. Ti	Ti-10Zr	Ti-20Zr	Ti-30Zr	Ti-40Zr
Bonding strength (MPa)	21.1 ± 2.7^a	25.2 ± 4.3	18.4 ± 4.9	21.3 ± 3.2	15.3 ± 1.1

註：^a 鍵結強度數值為平均值±標準差

並燒瓷後，即產生彎曲，致使之後二層的部分瓷粉堆疊較不完整，此結果可能與合金和陶瓷間的熱膨脹係數差異過大，於燒瓷過程中造成的殘留應力有關。在 Yoda 等人 [35] 的研究中也出現類似的現象，Ti-15Pd 與 Ti-20Pd 之瓷牙燒付試片也產生翹曲現象。

(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 表面形態觀察為主。圖 3 以 SEM 所拍攝的試片為三點彎曲後合金表面之破壞面形態，結果發現，c.p. Ti 及所有 Ti-Zr 合金有類似的表面形態，也均可觀察到部份殘留瓷塊。在 Tróia 等人 [30] 的研究報告中指出，表面殘留陶瓷的多寡可間接探討金屬/陶瓷的鍵結強度，通常殘留陶瓷愈多則鍵結強度愈高。而 Hussaini 等人 [11] 則提出在試片上殘留瓷塊，可能使試片無法達到 ISO9693 結合強度的標準。本研究瓷牙燒付測試中，僅有 Ti-10Zr 達到 ISO9693 鍵結強度的標準。

(三) 熱膨脹係數量測

圖 4 為 c.p. Ti 及 Ti-Zr 合金之熱膨脹率對溫度的關係

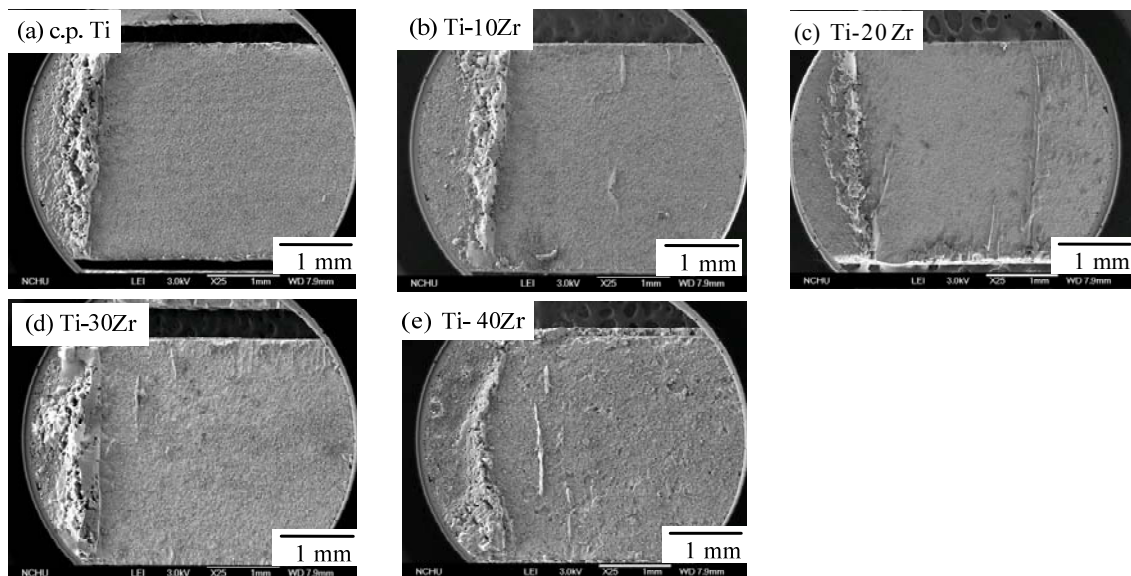


圖3. c.p. Ti與Ti-Zr合金試片經三點彎曲試驗後，界面破壞形態之SEM照片。(倍率：×25)

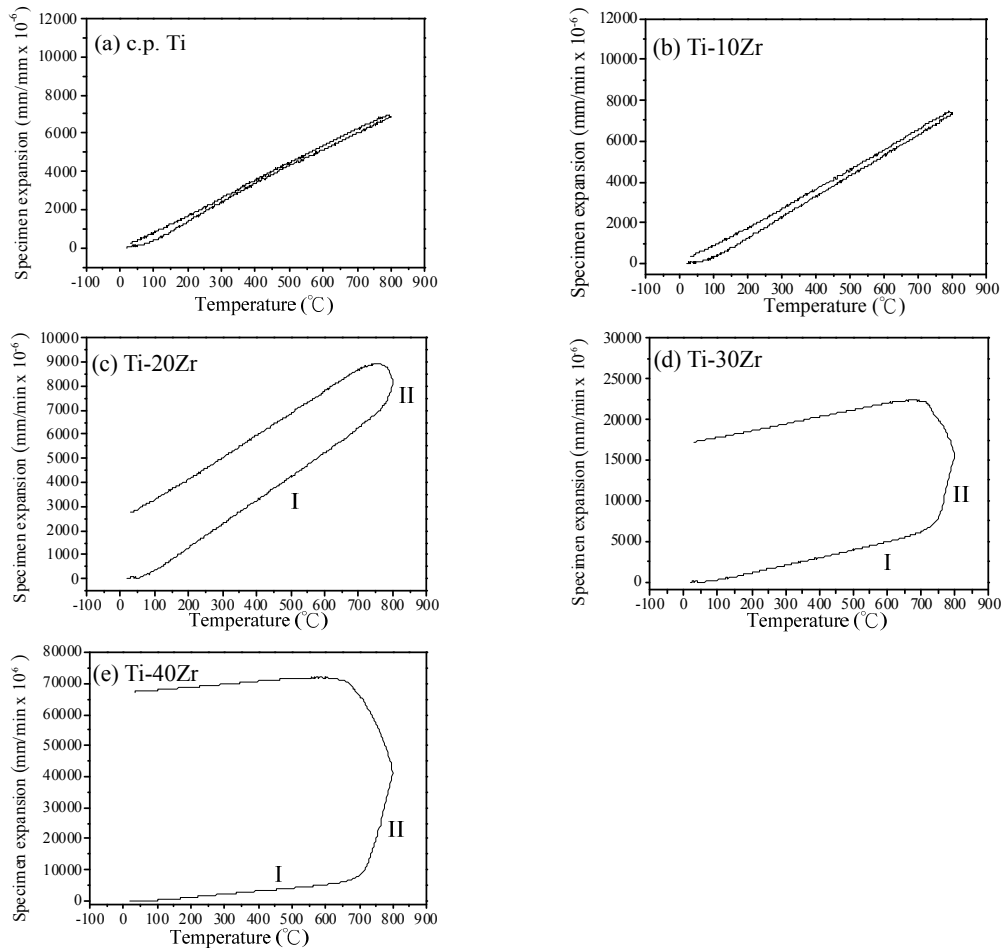


圖 4. c.p. Ti 及 Ti-Zr 合金之熱膨脹率對溫度的關係圖

圖。各圖中之下曲線為升溫曲線，上曲線為降溫曲線。圖 4(a) 顯示 c.p. Ti 的熱膨脹率在測試的 25°C~800°C 溫度範圍有均勻的膨脹率。圖 4(b) 為 Ti-10Zr 合金之熱膨脹率關係圖，與圖 4(a) 相似在測試的 25°C~800°C 之間有均勻的膨脹率。圖 4(c)~(e) 分別為 Ti-20Zr、Ti-30Zr 及 Ti-40Zr 合金之熱膨脹率關係圖，顯示這三種合金在測試的 25°C~800°C 升溫過程間有兩個不同的膨脹率變化，其膨脹率轉變溫度點約在 700°C~800°C 之間，且隨著 Zr 含量增加，轉變溫度點有下降的趨勢。

Ti-20Zr、Ti-30Zr 及 Ti-40Zr 合金呈現兩個不同的熱膨脹率，其原因可能與合金的相變化有關。根據本研究團隊先前的實驗結果，所有鑄造 Ti-Zr 合金均為 α 相之結構，依據 Ti-Zr 相圖可知在室溫下的平衡相是 α ，高溫平衡相為 β ，因此在熱膨脹分析測試的加熱過程中，熱膨脹率的變化即對應合金從 α 相到 β 相的相變化。此外，Ti-Zr 相圖指出隨著 Zr 含量增加， α/β 的相變化溫度降低，此現象也與圖 4(c)~(e) 的

結果一致。而 c.p. Ti 及 Ti-10Zr 合金之 α/β 的相變化溫度均高於 800°C，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 4），曲線的斜率代表合金的熱膨脹係數。結果指出，c.p. Ti 有最大的熱膨脹係數（ $10.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）。為了探討金屬-陶瓷之鍵結強度與金屬熱膨脹係數間的關係，且本實驗陶瓷燒付製程之最高燒結溫度為 725°C，因此本實驗將主要討論 25°C~700°C 溫度區間之熱膨脹係數，而 Ti-20Zr、Ti-30Zr 及 Ti-40Zr 三種合金將不探討溫度階段 (II) 之熱膨脹係數。本實驗之 Ti-10Zr、Ti-20Zr、Ti-30Zr 及 Ti-40Zr 四種合金之平均熱膨脹係數分別為 $9.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $9.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 及 $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。隨著 Zr 元素含量增加，熱膨脹係數隨之降低，且本實驗之 Ti-Zr 合金皆低於鍵結層陶瓷之熱膨脹係數（ $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）。相關文獻中 [10, 34] 指出合金與牙科瓷粉的熱膨脹係數差異小於 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 時，有較佳的界面鍵結強度，本實驗中 c.p. Ti 合金（ $10.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）與鍵結層陶瓷之熱膨脹係數差值差

異為 $2.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，而 Ti-30Zr 與 Ti-40Zr 合金 ($9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 之差值高於 $3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，根據上述鍵結強度測試的結果也得到 Ti-40Zr 合金有最低的鍵結強度，且 Ti-30Zr 與 Ti-40Zr 合金燒瓷過程中產生的翹曲也與此較低的熱膨脹係數有關，此現象也在 Ti-Pd 合金中被觀察到 [34]。

基於熱膨脹係數的觀點，本實驗 Ti-Zr 合金系統之熱膨脹係數均低於 c.p. Ti，而選用的瓷粉雖為鈦金屬專用之低熔點瓷粉，但其熱膨脹係數過高並不適合應用在 Ti-Zr 合金系統，因此未來的研究將探討不同熱膨脹係數的瓷粉應用在 Ti-Zr 合金系統的影響。

四、結論

本實驗探討一系列 Ti-Zr 合金與低熔點瓷牙之鍵結強度，結果顯示 Ti-10Zr 合金有最高之鍵結強度 (25.1 MPa)，而 Ti-40Zr 合金之鍵結強度最低 (15.3 MPa)，且 Ti-10Zr 合金的鍵結強度符合 ISO9693 規範。熱膨脹係數的結果顯示，Ti-Zr 合金之熱膨脹係數較 c.p. Ti 低，且隨著 Zr 元素含量增加，合金之熱膨脹係數降低。Ti-10Zr 合金與鍵結層陶瓷之熱膨脹係數差異較小，使得 Ti-10Zr 合金有最高的鍵結強度，而 Ti-30Zr 及 Ti-40Zr 合金與鍵結層陶瓷之熱膨脹係數差異過大，使得合金燒瓷後造成試片翹曲。雖本實驗顯示 Ti-10Zr 合金符合規範所要求之鍵結強度，但未來後續的研究將努力再提升其鍵結強度，並探討不同瓷粉的影響。

誌謝

本研究承蒙台中榮民總醫院之研究經費補助，謹此誌謝 (TCVGH-975602-A)。

參考文獻

- Adachi, M., J. R. Mackert, E. E. Parry and C. W. Fairhurst (1990) Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Dental Research*, 69(6), 1230-1235.
- 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.
- Carlsson, L., T. Rostlund, B. Albrektsson, T. Albrektsson and P. Branemark (1986) Osseointegration of titanium implants. *Acta Orthopaedica*, 57, 285-289.
- Cook, S. D., J. F. Kay, K. A. Thomas and M. Jarcho (1987) Interface mechanics and histology of titanium and hydroxyapatite-coated titanium for dental implant applications. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 2, 15-22.
- Geurtsen, W. (2002) Biocompatibility of dental casting alloys. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 13(1), 71-84.
- Gilbert, J. L., D. A. Covey and E. P. Lautenschlager (1994) Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. *Dental Materials Journal*, 10, 134-140.
- Giordano, R. A. (1996) Dental ceramic restorative systems. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 17(8), 779-786.
- Guha, A. (1985) *ASTM Metals Handbook*, 9th Ed., 8, 133-136. ASM International, Ohio.
- Hruska, A. R. and P. Borelli (1990) Quality criteria for pure titanium casting, laboratory soldering, intraoral welding, and a device to aid in making uncontaminated castings. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 66, 561-565.
- 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 dental cast applications. 6th International Symposium on Titanium in Dentistry, Kyoto, Japan.
- Hussaini, Al. I. and Al. K. A. Wazzan (2005) Effect of surface treatment on bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 94(4), 350-356.
- Ida, K., T. Togaya, S. Tsutsumi and M. Takeuchi (1982) Effect of magnesia investments in the dental casting of pure titanium or titanium alloys. *Dental Materials Journal*, 1, 8-21.
- ISO 9693 (1999) *Metal-ceramic Dental Restorative Systems*, 2nd Ed., International Organization for Standardization, Switzerland.
- Jaffe, W. L. and D. F. Scott (1996) Current concepts review: Total hip arthroplasty with hydroxyapatite-coated prostheses. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 78, 1918-1934.
- 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.
- King, A. W., E. P. Lautenschlager, J. Chai and J. Gilbert (1994) A comparison of the hardness of different types of

- titanium and conventional metal ceramics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 72, 314-319.
17. King, A. W., J. Chai and E. P. Lautenschlager (1994) The mechanical properties of milled and cast titanium for ceramic veneering. *The International Journal of Prosthodontics*, 7, 532-537.
 18. Kobayashi, E., S. Matsumoto, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka (1995) Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 29, 943-950.
 19. Könönen, M. and J. Kivilahti (1994) Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *Journal of Biomedical Materials Research*, 28, 1027-1035.
 20. Könönen, M. and J. Kivilahti (2001) Fusing of dental ceramics to titanium. *Journal of Dental Research*, 80(3), 848-854.
 21. Miyakawa, O., K. Wantanabe and S. Okawa (1989) Layered structure of cast titanium surface. *Dental Materials Journal*, 8, 175-185.
 22. Miyakawa, O., K. Wantanabe and S. Okawa (1993) Skin holes of titanium casting. *Dental Materials Journal*, 12, 171-181.
 23. Oshida, Y., L. W. Fung and S. C. Isikbay (1997) Titanium-porcelain system. *Bio-Medical Materials & Engineering*, 7, 13-34.
 24. Pang, I. C., J. L. Gilbert, J. Chai and E. P. Lautenschlager (1995) Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 73, 17-25.
 25. 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.
 26. Sharkness, C. M., S. K. Acosta, Jr. R. M. Moore, S. Hamburger and T. P. Gross (1993) Metallic orthopedic implants and their possible association with cancer. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*, 3(3), 237-249.
 27. Sunnerkrantz, P. A., M. Syverud and H. Hero (1990) Effect of casting atmosphere on the quality of Ti-crowns. *European Journal of Oral Sciences*, 98, 268-272.
 28. Taira, M. and J. B. Moser (1989) Studies of Ti alloys for dental castings. *Dental Materials Journal*, 5, 45-50.
 29. Takahashi, J., H. Kimura, E. P. Lautenschlager, J. H. Chern and J. G. Moser (1990) Casting pure titanium into commercial phosphate bonded SiO₂ investment molds. *Journal of Dental Research*, 69, 1800-1805.
 30. Tróia, M. G., G. E. Henriques, M. A. Nobilo and M. F. Mesquita (2003) The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium-aluminium-vanadium alloy. *Dental Materials Journal*, 19(8), 790-796.
 31. Wang, R. R., E. Meyers and J. L. Katz (1998) Scanning acoustic microscopy study of titanium - ceramic interface of dental restorations. *Journal of Biomedical Materials Research*, 42, 508-516.
 32. Wang, R. R., G. E. Welsch and O. Monteiro (1999) Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *Journal of Biomedical Materials Research*, 46, 262-270.
 33. Wang, R. R. and K. Fung (1997) Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restoration. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 77, 423-434.
 34. Yilmaz, H. and C. Dinçer (1999) Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain. *Journal of Dental Research*, 27(3), 215-222.
 35. Yoda, M., T. Konno, Y. Takada, K. Iijima, J. Griggs, O. Okuno, K. Kimura and T. Okabe (2001) Bond strength of binary titanium alloys to porcelain. *Biomaterials*, 22(12), 1675-1681.

收件：97.10.02 修正：97.10.27 接受：97.11.21