

生醫用奈米級氧化鋯燒結與機械性質影響之研究

楊東松、李佳言

E-mail: 9706748@mail.dyu.edu.tw

摘要

氧化鋯陶瓷材料Y-TZP應用在各種產業上已經使用多年，近年來搭配CAD/CAM技術使其用途又更加廣泛，在國內生醫產業上，利用CAD/CAM加工的Y-TZP陶瓷塊狀材料，皆是仰賴國外進口，其材料成份穩定性與相關安全性測試均通過國際認證，為各國廠商採用的產品，但是成本、時間、運送等因素，造成國內業界經營競爭力的不足負擔。本研究結合國內陶瓷粉體供應鏈合作，研發具競爭性的商業化生醫氧化鋯陶瓷材料。取得國內三種不同商業化的粉體材料，參考國際規範製作出來的陶瓷試片，燒結緻密後對其做密度、應力強度、維式硬度的量測及XRD與SEM顯微觀察，探討這些商業化的陶瓷粉體材料與進口商業化陶瓷塊狀材料的各種特性，結果發現本研究材料的基本性質與進口商業化陶瓷塊狀材料的性質相近，可望未來於生物醫學工程上做後續的驗證測試後，邁入更高研究價值，提供給這領域使用者在材料上多一種選擇。

關鍵詞：氧化鋯，Y-TZP，XRD，SEM

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	v
謝辭.....	vi
目錄.....	vii
圖目錄.....	x
表目錄.....	xiii
第一章 緒論 1 1.1 前言 1 1.2 研究動機與目的 2 第二章 氧化鋯介紹及文獻回顧 3 2.1 陶瓷材料介紹 3 2.1.1 奈米陶瓷 4 2.1.2 粉體備製的種類 4 2.2 氧化鋯介紹 7 2.2.1 氧化鋯分類 10 2.2.2 臨界晶粒尺寸與氧化鋯含量關係 12 2.3 氧化鋯的增韌機制 13 2.3.1 麻田散體相變化 14 2.3.2 微裂縫韌化機制 16 2.3.3 鐵彈性晶域重排 17 2.3.4 相變熱力學與動力學 18 2.4 添加Al ₂ O ₃ 使氧化鋯緻密化溫度降低 19 2.4.1 添加氧化鋁對氧化鋯結晶成長之影響 20 2.4.2 添加氧化鋁對Y-TZP 低溫時效劣化之影響 21 2.5 CAD/CAM技術加工氧化鋯陶瓷 22 2.5.1 氧化鋯陶瓷的加工製程對強度的影響 22 第三章 實驗方法及步驟 24 3.1 實驗流程 24 3.2 試片的製程 26 3.2.1 粉末材料之成分 26 3.2.2 試片的成型 27 3.2.3 預燒結 29 3.2.4 TDS Fusion 塊材利用CAD/CAM加工成試片 30 3.2.5 燒結緻密 32 3.3 物理及機械性質試驗 34 3.3.1 試片密度 34 3.3.2 收縮率 35 3.3.3 燒結緻密後雙軸彎曲強度 36 3.3.4 維克氏硬度測試 38 3.3.5 X光繞射儀 38 3.3.6 燒結緻密後的晶相組織 39 3.4 預燒結後的CAD/CAM加工強度測試 41 3.4.1 Y-TZP試片CAD/CAM加工測試 41 3.4.2 Y-TZP 3D 造型CAD/CAM加工測試 42 第四章 結果與討論 44 4.1 密度 44 4.2 材料收縮 45 4.3 雙軸彎曲應力強度 47 4.4 維氏硬度試驗 48 4.5 X光繞射儀的相鑑定 49 4.6 燒結緻密後的顯微組織SEM觀察 53 4.7 MS1及MS2在1350 的溫程燒結的龜裂現象 60 4.8 利用CAD/CAM/NC加工的試驗 61 第五章 結論 63 參考文獻 64 圖目錄 圖2-1 氧化鋯晶相變化圖 8 圖2-2 氧化鋯三相晶體結構圖 8 圖2-3 不同氧化鋯量添加之氧化鋯的相圖 10 圖2-4 添加Y ₂ O ₃ 對 (a)彎曲強度(b)韌性變化的曲線圖 12 圖2-5 臨界晶粒尺寸與氧化鋯含量關係圖 13 圖2-6 應力激發相轉換韌化示意圖 15 圖2-7 裂紋尖端應力誘發相變化軌跡示意圖 16 圖2-8 裂縫周圍的晶域重排 18 圖3-1 實驗流程圖 25 圖3-2 成型示意圖 28 圖3-3 試片成形的模具 28 圖3-4 油壓機 29 圖3-5 試片900 預燒結溫程 30 圖3-6 TDS Fusion 加工試片 31 圖3-7 TDS Fusion 試片 31 圖3-8 燒結爐 32 圖2-9 試片1350 燒結溫程 33 圖2-10 試片1450 燒結溫程 33 圖3-11 試片1500 燒結溫程 34 圖3-12 比重天平 35 圖3-13 雙軸彎曲強度試驗支撐制具 37 圖3-14 雙軸彎曲強度試驗機 37 圖3-15 為式硬度測試示意圖 38 圖3-16 X-ray繞射儀 39 圖3-17 SEM掃描式電子顯微鏡 40 圖3-18 加工強度測試示意圖 41 圖3-19 試片CAD/CAM加工路徑圖。 42 圖3-20 CAD/CAM加工路徑 43 圖4-1 燒結後密度 45 圖4-2 1350試片燒結前及燒結後的收縮量 46 圖4-3 1450試片燒結前及燒結後的收縮量 46 圖4-4 1500試片燒結前及燒結後的收縮量 47 圖4-5 彎曲應力強度MPa 48 圖4-6 維式硬度 (HV) 49 圖4-7 MS1各溫程的XRD圖 50 圖4-8 MS2各溫程的XRD圖 50 圖4-9 U1各溫程的XRD圖 51 圖4-10 TDS各溫程的XRD圖 51 圖4-11 900 各試片的XRD圖 51 圖4-12 1350 各試片的XRD圖 52 圖4-13 1450 各試片的XRD圖 52 圖4-14 1500 各試片的XRD圖 52 圖4-15 試片在不同溫程下燒結的晶粒尺寸 54 圖4-16 MS1 1350 燒結後SEM觀察 54 圖4-17 MS2 1350 燒結後SEM觀察 55 圖4-18 1350 u1燒結後SEM觀察 55 圖4-19 TDS 1350 燒結後SEM觀察 56 圖4-20 MS1 1450 燒結後SEM觀察 56 圖4-21 MS2 1450 燒結後SEM觀察 57 圖4-22 U1 1450 燒結後SEM觀察 57 圖4-23 TDS 1450 燒結後SEM觀察 58 圖4-24 MS1 1500 燒結後SEM觀察 58 圖4-25 MS2 1500 燒結後SEM觀察 59 圖4-26 U1 1500 燒結後SEM觀察 59 圖4-27 TDS 1500 燒結後SEM觀察 60 圖4-28 MS1	

, MS2 1350 燒結試片龜裂現象 61 圖4-29 單軸加壓成型NC加工 62 圖4-30 等均壓成型NC加工正面 62 圖4-31 等均壓成型NC加工反面 62 表目錄 表2-1 氣相法、液相法及固相法優缺點比較表 5 表2-2 液相法分類製程優缺點比較表 6 表2-3 Y-TZP加入少量Al₂O₃的影響 20 表2-4 Y-TZP 加入少量Al₂O₃對晶粒的影響 21 表3-1 材料成分表 26 表4-1 燒結前密度g/cm³ 45

參考文獻

1. Freenstra L and K de Groot, 1983, Medical Use of Calcium Phosphates Ceramic, P131-134, aton, Fla Press
2. Hentrich RL, Graves GA, Baijpai PK 1971, An evaluation of inert and resorbable Ceramics for future clinical application, Fall meeting of An ceram Soc., Cleveland Ohio.
3. Hench LL, Bioceramic: From Concept to Clinic, AM Ceram SOC Bull 72:93
4. 高濂, 李蔚 “奈米陶瓷” 五南圖書 2003
5. 楊脩生, 具再分散性之奈米級氧化鋯結晶粒子之合成研究, 國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文, 2002.
6. 周振嘉, “氧化鋯陶瓷中的麻田散相變化與韌化,” 十三卷一期, 民國83年1月
7. 李源弘, 張文固, “氧化鋯之製備與應用,” 化工技術, 一卷六期, 民國82年9月
8. O. Ruff and F. Ebert, E. Anorg, Allgem, Chem. 9, 60, (1929).
9. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 642, (1982).
10. J. Luo & R. Stevens, “Tetragonality of Nanosized 3Y-TZP Powders”, J. Am. Ceram. Soc., 82 7, 1922 (1999).
11. N. Nakanishi and T. Shigenastu, “Martensitic transformations in zirconia ceramics,” Mat. Trans., JIM, 33[3], pp. 318-323, (1992).
12. G. S. A. M. Theunissen, J. S. Bouma, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, “Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics,” J. Mat. Sci., 27, pp. 4429-4438, (1992).
13. A. H. Heuer, “Transformation toughening in ZrO₂-containing 118 ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., 70[10], pp. 689-698, (1987).
14. O. N. Grigoryev, “Effect of zirconia additive on mechanical properties and structure of alumina ceramics,” J. Mat. Sci., 29, pp.4633-38, (1994).
15. A. H. Heuer, “Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices,” J. Am. Ceram. Soc., 65[12], pp. 642-50, (1982).
16. S. Srinivasan, R. O. Scattergood, G. Pfeiffer, R.G. Sparks, and M.A. Paesler, “Low temperature treatment of transformation toughened partially stabilized magnesia-doped zirconia,” J. Am. Ceram. Soc., 73[5], pp.1421-24, (1990).
17. F. F. Lange, “Transformation toughening Part 3, Experimental observations in the ZrO₂- Y₂O₃ system,” J. Mat. Soc., 17, pp. 240-246, (1982).
18. D. B. Marshall, “Strength characteristics of transformation-toughened zirconia,” J. Am. Ceram. Soc., 69[3], 173-80, (1986).
19. K. Tsukuma, Y. Kubota, and T. Tsukidate, “Thermal and 119 mechanical properties of Y₂O₃ stabilized tetragonal zirconia polycrystals,” in Advanced Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1984).
20. T. Masaki, “Mechanical properties of toughened ZrO₂- Y₂O₃ Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc, 69[8], pp. 638-640, (1986).
21. K. Noguchi, M. Fujita, T. Masaki, and M. Mizushina, “Tensile strength of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals,” J. Am. Ceram. Soc., 72[7], pp. 1305-1307, (1989).
22. Kondoh, J., Shiota, H., Kawachi, K. & Nakatani, Toshio “Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria stabilized zirconia,” Journal of Alloys and Compounds., 365, 67-73, 2004
23. M. Miyayama and H. Yanagida, “Effect of Al₂O₃ additions on resistivity and microstructure of yttria-stabilized zirconia,” Am. Ceram. Soc. Bull., 64[4], pp. 660-664, (1985).
24. Rauchs, G., Fett, T., Munz, D. & Oberacker, R. “Tetragonal to monoclinic phase transformation in CeO₂-stabilised zirconia under uniaxial loading,” Journal of the European Ceramic Society., 21, 2229-41, 2001.
25. 盧宏揚, “氧化鋯結構陶瓷與相轉換韌,” 陶業雜誌第四卷第三期
26. 周玉, 雷廷權 “陶瓷材料學” 中央圖書出版社, 1998
27. Chan, C.-J., Lange, F. F. & Ruhle, M. “Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals microstructural aspects,” J. Am. Ceram. Soc., 74[4], 807-13, 1991
28. Virkar, A. V. & Matsumoto, R. L. k. “Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia,” J. Am. Ceram. Soc., 69[10], C-224-26, 1986
29. R. C. Garvie, “The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect,” J. Phys. Chem. 69[4], 1238-1243 (1965).
30. R. C. Garvie, “Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals,” J. Phys. Chem. 82[2], 218 (1978).
31. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, “Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO₂ Powder Under Hydrothermal Conditions,” J. Am. Ceram. Soc. 66[1], 11 (1983).
32. J. Livage, K. Doi, and C. Mazieres, “Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide,” J. Am. Ceram. Soc., 51[6], 349 (1968)
33. M. I. Osendi, J. S. Moya, C. J. Serna, J. Soria, “Metastability of Tetragonal Zirconia Powders,” J. Am. Ceram. Soc. 68[3], 135 (1985).
34. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, “Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO₂,” J. Am. Ceram. Soc 57[2], 97 (1974).
35. J. L. Shi, J. H. Gao, B. S. Li & T. S. Yen, “Processing of Nano85 Y-TZP/ Al₂O₃ Composites. :Compaction and Sintering Behaviour of Nano-Y-TZP/ Al₂O₃ Composite Powders,” J. Eur. Ceram. Soc., 15, 967 (1995).
36. J. K. Lee, M.-J. Kim & E.-G. Lee, “Influence of dispersed-alumina particle size on the fracture toughness of 3 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals (3Y-TZP),” J. Mater. Sci. Lett., 21, 259 (2002).
37. S. Y. Yang, J.-H. Lee, J.-J. Kim & J.-S. Lee, “Sintering behavior of Y-doped ZrO₂ ceramics: the effect of Al₂O₃ and Nb₂O₅ addition,” Solid State Ionics, 172, 413 (2004).
38. V. V. Srdic, M. Winterer & H. Hahn, “Sintering Behavior of 84 Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis,” J. Am. Ceram. Soc., 83 8, 1853 (2000).
39. V. V. Srdic, M. Winterer, A. Moller, G. Miehe & H. Hahn, “Nanocrystalline Zirconia Surface-Doped with Alumina: Chemical Vapor Synthesis, Characterization, and Properties,” J. Am. Ceram. Soc., 84, 2771 (2001).
40. Z. Lv, R. Guo, P. Yao & F. Dai, “Effects of Al₂O₃ and/or CaO on properties of yttria stabilized zirconia electrolyte doped with multi-elements,” Materials and Design, 28, 1399 (2007).
41. A. Madubuonu, H. Drings, R. Roewer & H.-E. Schaefer, “Grain size reduction in fully dense nanocrystalline yttria-stabilized zirconia by Al doping,” phys. Stat. Sol. (a),

203 8 , R64 (2006). 41. K. Tsukama & M. Shimada , “ Thermal stability of Y₂O₃ -partially stabilized zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/ Al₂O₃ composites ” , J. Mater. Sci. Lett. , 4 , 857 (1985). 42. J.-F. Li & R. Watanabe , “ Influence of a small amount of Al₂O₃ addition on the transformation of Y₂O₃ -partially stabilized ZrO₂ during annealing ” , J. Mater. Sci , 32 , 1149 (1997). 43. T. Sato & M. Shimada , “ Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water ” , J. Mater. Sci. , 20 , 3988 (1985). 44. Curtis AR , Wright AJ , Fleming GJ. The Influence modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic[J] J Dent , 2006 , 34(3): 195 -206. 45. Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays , crowns and bridges : chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure [J]. Dent Mater , 2002 , 18:509-595 46. Guazzato M , Quach L , Albakry M , et al. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic [J].J Dent , 2005 , 33(1):9-18 47. Studart AR , Filser F , Kocher P , et al. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges [J].Dent Mater , 2006 , available at www.sciencedirect.com