

## دراسة تأثير إضافة النحاس على بعض الخصائص التركيبية والميكانيكية

## لسبيكة فضة-قصدير

محمد عبيد كاظم حسن جمعة عبد هدى خالد حميد

وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة بحوث المواد

بغداد - العراق

## الخلاصة

حضرت أربع سبائك ملغم عالية النحاس بصهرها عند درجة حرارة  $1050^{\circ}\text{C}$  في أجواء خاملة. وقد تراوحت نسب النحاس في السبائك بين (14~26wt.%), تم إجراء معالجات حرارية لتحسين التجانس الطوري في السبائك وإزالة الإجهادات، أُجريت عملية الملغمة بخلط السبائك مع الزئبق بنسبة (1:1.2)، أُجري عدد من القياسات التركيبية مثل تحليلات حيود الأشعة السينية وتحليلات البنية الدقيقة وبعض الخواص الميكانيكية المهمة مثل الصلادة ومقاومة الانضغاط. وبينت تحليلات حيود الأشعة السينية وجود عدد من الأطوار الرئيسية في السبائك والملاغم تعتمد نسبها وتوزيعها على محتوى النحاس في السبيكة. بينما أظهرت نتائج قياسات الصلادة ومقاومة الانضغاط حصول زيادة خطية في الخصائص الميكانيكية مع زيادة النحاس في الملاغم. وكانت نتائج الملغم D (Cu 26%) مقارنة للقيم المقاسة للملغم التجاري ANA والذي يمتلك خصائص ميكانيكية عالية. الكلمات المفتاحية: ملغم الاسنان، البنية الدقيقة، الصلادة ومقاومة الانضغاط.

## Study the Effect of Adding Cu on Some Mechanical and Structural Properties of the Ag-Sn Alloy

Mohammed Obaid Kadhim Hassan Juma Abd Huda Khailed Hameed

Ministry of Science and Technology/Directorate of Materials Research

Baghdad- Iraq

E-mail:m.obaid\_k@yahoo.com

### Abstract

In this Research, four high-copper amalgam alloys have been prepared by melting at  $1050^{\circ}\text{C}$  in an inert atmosphere, with copper content ranging from (14 to 26wt. %). Heat treatment processes were carried out to increase phases homogeneity and to reduce residual stresses, then, the alloys were mixed with mercury with a ratio of (1:1.2). Several structural measurements were carried out such as x-ray diffraction and microstructure analysis and some mechanical tests such as micro-hardness and compressive strength. X-ray diffraction results show that the amalgams and amalgams alloys have a variety of phases which depends on the copper content in the alloys. On the other hand, results of micro-hardness and compressive strength show that there is a linear increment in the mechanical properties with increasing copper in the amalgam, the results of D (Cu 26%) amalgam was comparable to those measured for the commercial amalgam of ANA that have high mechanical properties.

**Keywords:** Dental Amalgam, Microstructure, Hardness and Compressive Strength.

## المقدمة

احتوت التركيبة على 67.5% و 27.5% Ag و Sn و Cu 5% (Subramanyam) بهدف توحيد طرائق الفحص تشكلت لجنة المقاييس العالمية International Standards Committee والتي نشرت أول قياساتها عن سبائك الملغم عام 1978 تلاه برنامج تنقيح أُعلن في نشرة درافت العالمية للقياسات ISO/D15-1559 عام 1985 وتضمن المتطلبات التركيبية لسبائك الملغم عالية النحاس (Jones,1986).

يهدف البحث إلى دراسة تأثير إضافة النحاس في السبيكة (الفضة- قصدير) في بعض الخواص التركيبية والميكانيكية لملغم الأسنان. تفترض خطة البحث ابتداء تحديد الظروف المثلى لتحضير السبيكة الأساس بنسب نحاس مختلفة، ومن ثمة ملغمة السبائك لدراسة بعض خصائصها المهمة كتوزيع ونسب الأطوار والصلادة ومقاومة الانضغاط.

## المواد وطرائق العمل

حضرت أربع مجموعات من السبائك الملغم من خلط مواد عالية النقاوة (99.9%) حسب النسب الوزنية المشار لها في الجدول (1) كما استخدمت في البحث سبيكتان تجاريتان إحداهما عالية محتوى النحاس (ANA 2000) والأخرى منخفضة محتوى النحاس (St-F)، وقد أُجريت بعض القياسات لمقارنتهما مع السبائك المحضرة.

خلطت النسب الوزنية المشار لها في الجدول أعلاه ووضعت في بواق من الألومينا حيث وضعت كل بودقة على حدة في الفرن الأنبوبي من نوع Carbolite، وضخ غاز الأركون عالي النقاوة لمدة (3 min) لغرض طرد الأوكسجين من داخل الفرن، ثم بدأت عملية التسخين لصهر المعادن مع استمرار ضخ الغاز للوقاية من التأكسد إذ يتم رفع درجة الحرارة إلى (1050°C) وتثبتت الحرارة في هذه الدرجة لمدة (40 min) ثم خفضت درجة الحرارة إلى درجة حرارة الغرفة.

اعيد تسخين السبيكة إلى درجة حرارة (450°C) لفترة (18 hr) لإجراء عملية التلدين

بالرغم من قدم اكتشاف ملاغم الأسنان إلا أنها مازالت مادة منافسة للعديد من المواد المكتشفة حديثاً، وقد يعود السبب في ذلك إلى أسباب عديدة منها سهولة استخدامها وكلفتها المنخفضة وخصائصها المقاومة على المدى البعيد وغيرها من المميزات. تعد سبيكة (Ag-Sn-Cu) واحدة من السبائك المهمة والواسعة الاستخدام ضمن مواد التعويض Restorative Materials كونها تمتلك مواصفات فيزيائية وكيميائية متميزة جعلتها من المواد الرائدة في مجال تطبيقات مواد طب الأسنان.

ملغم الأسنان Dental Amalgam يتكون من اتحاد الزئبق Mercury مع دقائق سبيكة (Ag-Sn-Cu)، وقد استخدم الملغم لعقود عديدة في حقل ترميم الأسنان و نظراً لتأثر المواصفات العامة للسبيكة بشكل دقائق السبيكة التي يوجد نوعان منها وهما: قطع المخرطة Lathe-cut Particles ودقائق الكروية Spherical Particles وقد أُجريت العديد من الدراسات حول شكل الدقائق لتحسين مواصفاتها ولتوضيح تحسن بعض المواصفات عندما يكون مسحوق السبيكة على شكل دقائق كروية.

(Craig,1997, Bharti, et al.,2010 and Ziyad and Riyadh, 2011) حضرت ملاغم الأسنان قديماً بطرائق غير علمية إذ حضرت من المواد التي يمكن الحصول عليها من سبائك قطع النقود المكسيكية أو الإسبانية مع الزئبق لتكوين مادة التعويض. استخدم ملغم الأسنان منذ فتره بعيدة في طب الأسنان حيث تم تحضيره في عام 1578 من قبل Chen الذي مزج 100 جزء وزني من Hg مع 45 جزء من الفضة و900 جزء من القصدير واستمر العمل مع هذه المكونات حتى العام 1826 إذ تم تحضير الملغم بشكله البدائي من قبل الفرنسي Peter، أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد كانت البداية في عام 1833 من قبل الأخوين Grawcore وأول تركيب علمي استخدم لسنوات عديدة كان في عام 1895 من قبل Black وقد

التنعيم Grinding للنماذج المسندة باستخدام ورق تنعيم من مادة كارييد السليكون بتدرج (200~1200 $\mu$ m)، بعدها أُجريت عملية الصقل باستخدام قماشة الصقل ومعاجين المسحوق الماسي عندها اصبحت النماذج جاهزة لاختبار الصلادة باستخدام جهاز قياس الصلادة الدقيقة من انتاج شركة INDENTEC HVS-1000 باعتماد طريقة فيكرز بتسليط حمل مقداره (500gm) لمدة (30 sec) و درس التركيب الدقيق باستخدام المجهر الضوئي العاكس نوع Nikon.

### النتائج والمناقشة

#### تحليلات حيود الأشعة السينية

الشكل (1) يوضح أنماط الحيود لمسحوق السبيكة للعينات (A, B, C, D) حيث يلاحظ أن جميع العينات تتكون من خليط لأربعة أطوار رئيسة هي  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn و  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> و  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Sn و  $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn وتختلف نسبها اعتماداً على نسبة النحاس في المركب. يلاحظ في العينة A ذات نسبة النحاس الأوطى أنها تتكون بشكل رئيسي من الطور  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Sn ويمكن تأكيد ذلك بسبب وجود القمة ذات الشدة الأعلى التي تقع عند زاوية براغ  $2\theta \approx 40^\circ$  وهي تشترك مع الطور  $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn مما يشير إلى وجوده بنسب مقاربة، علاوة على ذلك فإن الزاوية  $2\theta \approx 42^\circ$  تشير إلى وجود الطور  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn بنسب قليلة إلا أنها أعلى من تركيز الطور  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

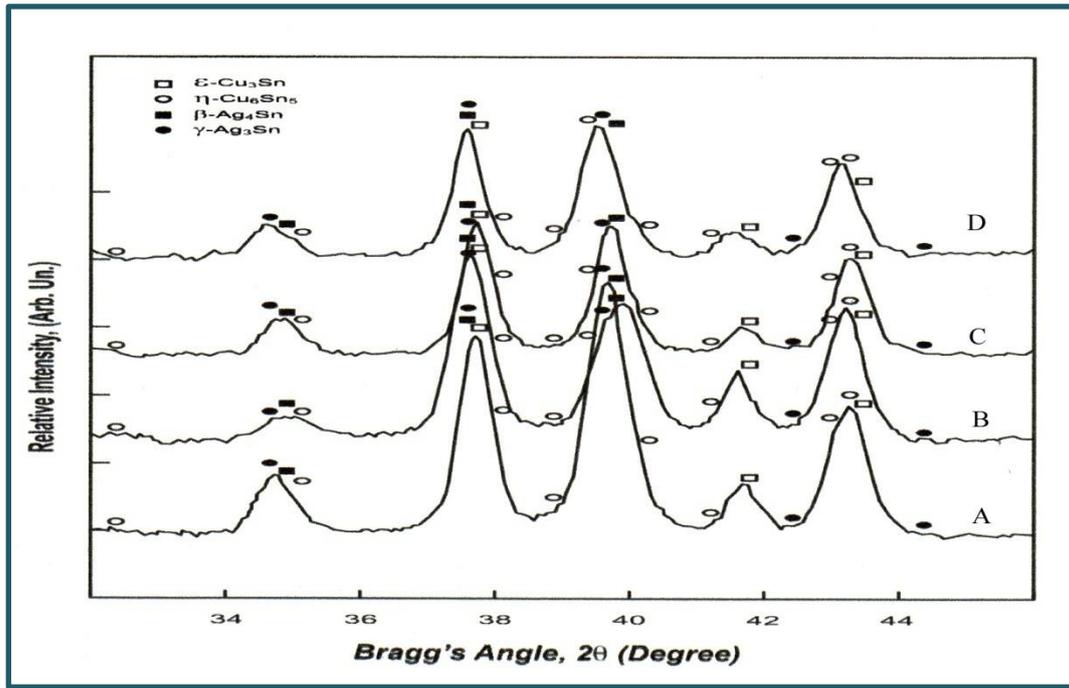
للحصول على توزيع متجانس من طور  $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn. اخرجت السبيكة من الفرن طحنت بوساطة مطحنة نوع Pulverisette 6. اجريت عملية النخل لمسحوق السبيكة للحصول على حجم دقائق يتراوح بين (40~70  $\mu$ m) فحصت عينات السبائك المحضرة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية نوع Shimadzu XRD-6000 لمعرفة الأطوار الناتجة في هذه السبائك.

حضرت عينات ملغم الأسنان بسحن السبائك المحضرة مع الزئبق عالي النقاوة (99.9%)، طبقاتاً للنسب الوزنية (1:1.2)، ثم استخدم جهاز الملغمة Amalgamator من إنتاج شركة Promedica في عملية السحن ب زمن سحن قدره (10 sec.) ولمعدل إهتزاز (3600 vibr./min).

للحصول على نماذج ذات أبعاد (4×8mm) وضعت كتلة الملغم المستخرجة من جهاز الملغمة في قالب صتغ من مادة البيريسبيكس كبست يدويا بقوة ضغط تعادل (2~3MN/m<sup>2</sup>) بوساطة مكثف مصنع من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ ثم تركت في القالب لتتصلب اخرجت بعد مرور ساعة واحدة من التصلب من القالب إذ اصبحت جاهزة لاختبار مقاومة الانضغاط باستخدام جهاز قياس مقاومة الانضغاط نوع Instron-1195 باعتماد سرعة مقدارها (0.5 mm/min). أُجري لعينات الملاغم الإسناد على البارد Cold Mounting باستخدام راتنج البولي أستر Polyester Resin ومصلد وأجريت عملية

جدول (1) النسب المئوية الوزنية للعناصر المكونة للسبائك بالإضافة إلى سبيكتين تجاريتين.

Metal	A	B	C	D	ANA	St-F
Ag %	56	52	48	44	43.1	71
Sn %	30	30	30	30	30.8	25.7
Cu %	14	18	22	26	26.1	3.3

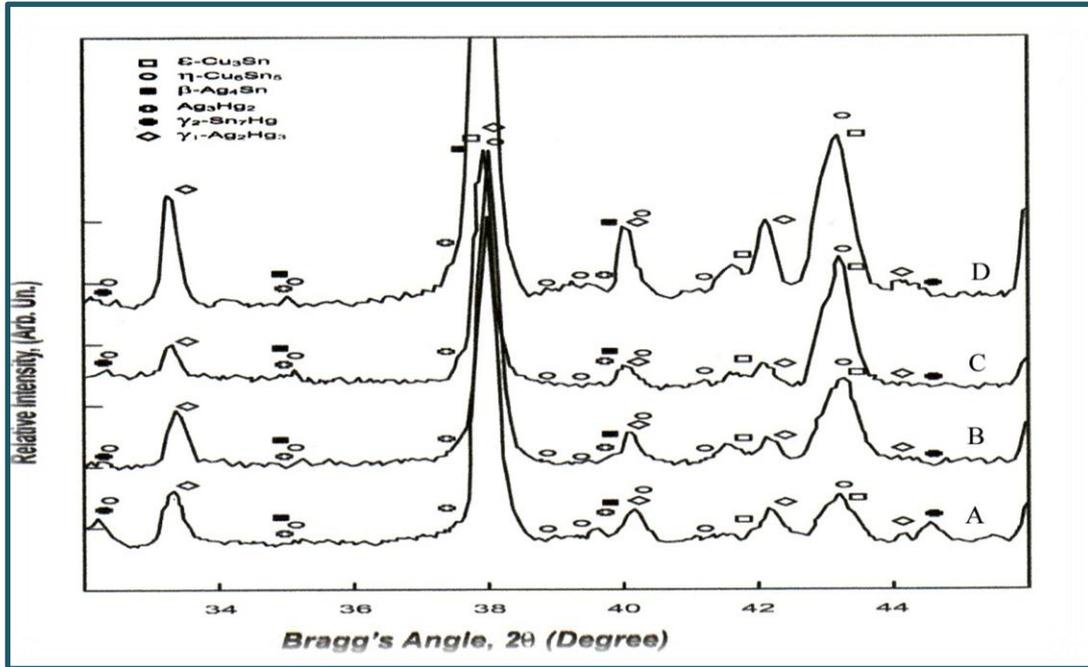


شكل (1) حيود الأشعة السينية للسبائك

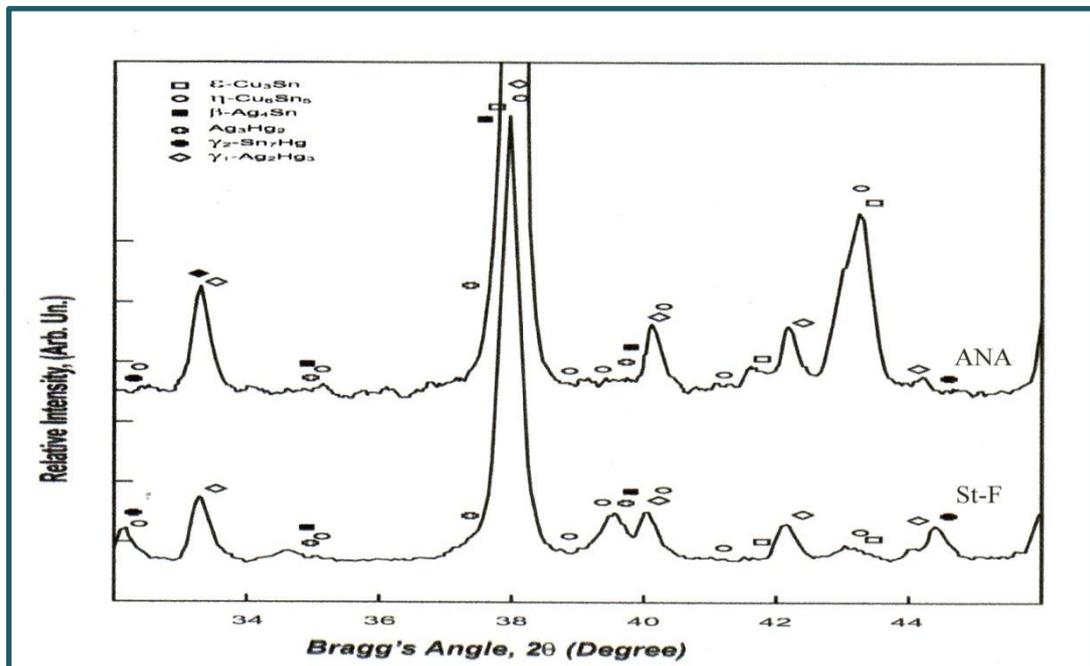
علاوة على بعض الأطوار غير المتفاعلة لمكونات السبيكة الأساسية. على أية حال يلاحظ من الشكل أن الطور  $\gamma_1$ -Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub> يمتلك النسبة الأعلى من بين الأطوار أنفة الذكر، إذ تعد القمة  $2\theta \approx 38^\circ$  هي القمة الأعلى لأنماط الحيود القياسية لهذا الطور. كما يلاحظ أن الطور  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn يزداد بشكل واضح مع زيادة محتوى النحاس في السبيكة ويمكن تأكيد ذلك من خلال متابعة القمة  $2\theta \approx 43^\circ$ . ويوضح الشكل نفسه أن السبيكة A تحتوي على نسبة ضئيلة من الطور  $\gamma_2$ -Sn<sub>7</sub>Hg متمثلاً بالقمتين  $2\theta \approx 44.5^\circ$  و  $2\theta \approx 32^\circ$  وبالتوافق مع عدد من الأدبيات فإن هذا الطور ينخفض أو يختفي عند استخدام محتوى نحاس عالي في السبيكة (Craig,1997 and Akram,et al.,2012) بينما (3) يوضح أنماط الحيود لكلا الملغمين التجاريين، ويمكن ملاحظة مدى التطابق الكبير بين العينة ANA التجارية والعينة D المحضرة في البحث اللتان تمتلكان محتوى نحاس متساوي تقريباً بينما يلاحظ أن العينة St-F ذات محتوى النحاس الواطئ تتعد عن أنماط حيود جميع الملاغم المحضرة. يتساوى عدد الأطوار الموجودة في الملغم التجاري St-F مع تلك الموجودة في الملاغم المحضرة في البحث، وبالرغم من ذلك فإن توزيع

تتغير تراكيز الأطوار الأربعة الرئيسية مع زيادة نسبة النحاس، إذ يلاحظ بشكل عام أن زيادة النحاس تؤدي إلى زيادة الطورين  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn و  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> على حساب الطورين  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Sn و  $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn (والطور الأخير هو طور مهم وضروري في سبيكة حشوه الأسنان الدائمة إذ تعمل الفضة على زيادة المتانة Strength في حين يعمل القصدير على تقليل المتانة ولكنه يزيد من زمن التصلب Setting Time والمرونة (Plasticity) وقد تم تأكيد ذلك من خلال متابعة انخفاض شدتي الحيود للقمتين  $2\theta \approx 38^\circ$  و  $2\theta \approx 40^\circ$  اللتان تعودان بشكل مشترك للطورين الأخيرين. تتوافق هذه النتائج مع عدد من الدراسات في هذا المجال (Stig,1977 ; Cruickshanks,1982) التي تشير الى وجود ميل كبير للنحاس للتفاعل مع القصدير وبالتالي حصول انخفاض في كمية القصدير المتاحة للتفاعل مع الفضة لتكوين الطورين  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Sn و  $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn. يزداد عدد الأطوار بشكل واضح عند إجراء عملية الملغمة للسبائك، إذ يبين الشكل (2) وجود ما لا يقل عن ستة أطوار هي مركبات الزئبق متمثلة بالأطوار  $\gamma_1$ -Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub> و  $\gamma_2$ -Sn<sub>7</sub>Hg و Ag<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>

الأطوار يختلف بشكل ملحوظ. فعلى سبيل المثال .  
يوجد الطور  $\gamma_2$ -Sn<sub>7</sub>Hg بنسب عالية نسبياً في  
الملغم، كما تقل نسب الطورين  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn و  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> في الوقت الذي تزداد فيه نسبة الطور  
Ag<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>.



شكل (2) حيود الأشعة السينية للملاغم المحضرة



شكل (3) حيود الأشعة السينية للملاغم التجارية

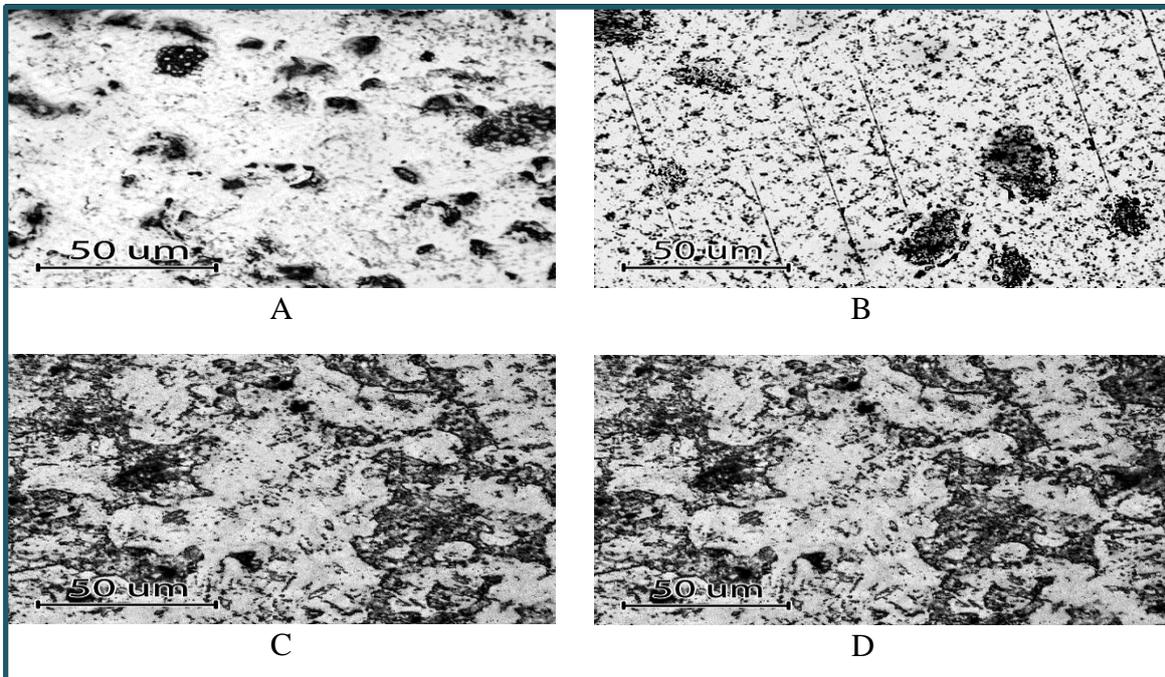
## فحوصات التركيب الدقيق للملاغم

بينت نتائج حيود الأشعة السينية للملاغم المحضرة إمتلاكها لعدد كبير من الأطوار التي تتفاوت نسبها وتوزيعها على محتوى النحاس في السبيكة وعلى إكتمال عملية الملغمة. تتكون هذه الأطوار بفعل آلية ميكانيكية تدعى بالسحن يحدث أثناء هذه العملية إنتشار لذرات الفضة والقصدير من دقائق سبيكة الملغم باتجاه سائل الزئبق الذي يحيط بهذه الدقائق، ومن المتوقع أن تترسب بلورات الطور  $\gamma_1$ -Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub> حول دقائق سبيكة الملغم ثم تستمر العملية بشكل تدريجي حتى تستهلك كل كمية الزئبق المستخدمة في عملية الملغمة (Cruickshanks,1983;Marshall and Marshall, 1987) يحدث أيضاً خلال هذه العملية ترسب لأطوار أخرى مثل  $\text{Ag}_3\text{Hg}_2$  أو  $\gamma_2$  يوضح الشكل(4) قيم الصلادة للملاغم المحضرة في البحث والملاغم التجارية، إذ يشير الشكل الى وجود علاقة شبه خطية بين محتوى النحاس وقيم الصلادة للعينات. ورغم أن قيم الصلادة تزداد بشكل طفيف نسبياً، إلا أن الشكل يؤكد على

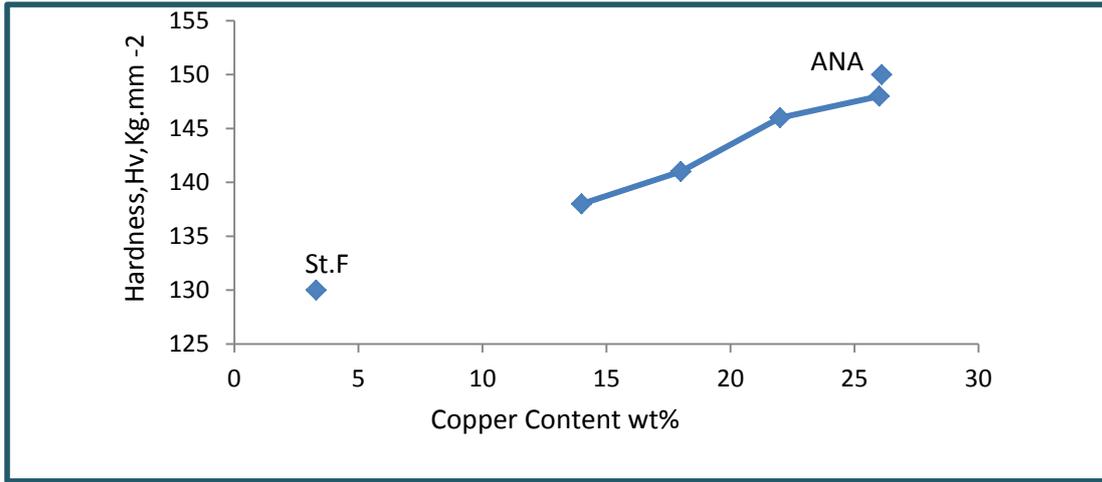
بينما تبقى بعض الأطوار بشكل غير متفاعل مثل الأطوار  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn و  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> و  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Sn. ومن خلال ما تقدم يمكن تحديد مكونات التركيب الدقيق لنتائج تحليلات المجهر البصري العاكس من خلال ملاحظة الصورة (1). حيث تمتاز الملاغم الموضحة في الصور (A,B,C,D) بشكل عام بوجود أربعة مناطق مميزة وهي المناطق فاتحة اللون التي تمثل الطور  $\gamma_1$ -Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub> والحبيبات الرمادية تمثل الطور  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Sn غير المتفاعل التي تنتشر بشكل عشوائي والمناطق الداكنة فهي تمثل الطورين  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn و  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> علاوة على البقع السوداء التي تمثل مسامات أو فجوات تحدث نتيجة لعملية السحن أو بسبب إنماء بلورات  $\gamma_1$ -Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>.

## أختبار الصلادة الدقيقة

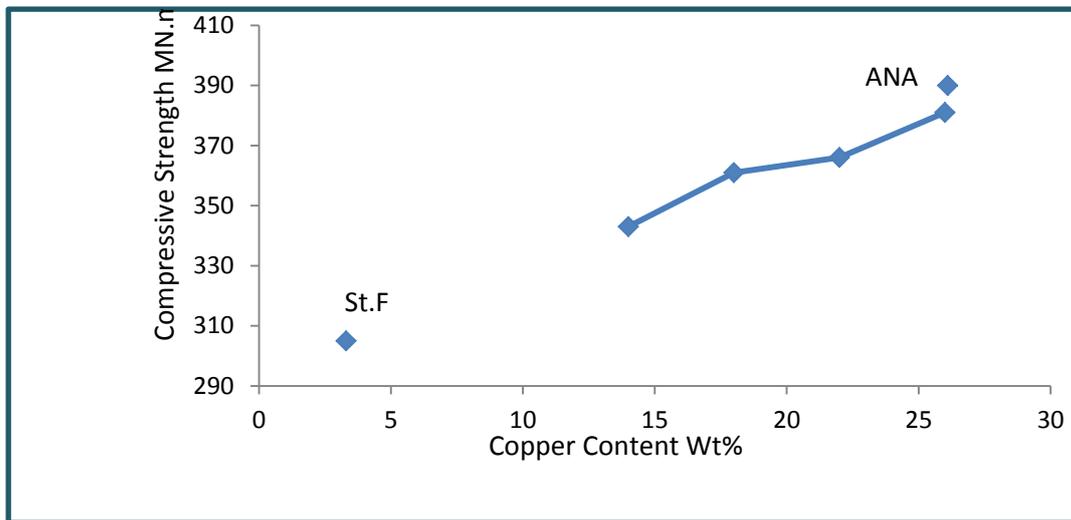
أن زيادة النحاس تعمل على تحسين الخصائص الميكانيكية للملاغم وهذا يتوافق مع بعض الدراسات (Padsurokos and Moberg, 1988., Ziyad and Riyadh, 2011 and Akram et al., 2012).



صورة(1) صور المجهر البصري العاكس للملاغم المحضرة



شكل (4) تغير الصلادة مع محتوى النحاس في الملامغ.



شكل (5) تغير مقاومة الانضغاط للملامغ المحضرة والتجارية مع محتوى النحاس

#### أختبار مقاومة الانضغاط

الشكل (5) يوضح وجود علاقة مشابهة لتلك التي تم الحصول عليها من قياس الصلادة. فان قيم مقاومة الانضغاط تزداد مع زيادة نسبة النحاس ويمكن تفسير ذلك بأن زيادة نسبة النحاس يسبب بإزالة طور  $\gamma_2$ -Sn<sub>7-8</sub>Hg وهو طور ضعيف من ناحية الخواص الميكانيكية (Akram, et al., 2012) كما يمتلك الملامغ التجاري ANA مقاومة إنضغاط أعلى بقليل من الملامغ المحضرة في الوقت الذي يمتلك فيه الملامغ التجاري St-F مقاومة إنضغاط منخفضة.

كما يلاحظ من الشكل (4) أن الملامغ التجاري ANA يمتلك قيمة صلادة تزيد بقليل على النماذج المحضرة، وقد يعود السبب في ذلك إلى اختلاف البنى الدقيقة بين النموذجين. ومن جانب آخر فأن العينة التجارية St-F ذات محتوى النحاس الواسع امتاكت صلادة منخفضة مما يؤكد أهمية نسبة النحاس للحصول على ملامغ ذات خصائص ميكانيكية عالية .

**References**

- Akram,H.; Seyed, M.Z. ; Seyed,A.S. and Laleh,R. ,(2012) Effect of Copper Content on Compressive Strength and Microstructure of Dental Amalgams, 155-159.
- Bharti,R.; Wadhvani, K.K.; Tikku,A.P. and Chandru,A.,(2010) J. Conserv Dent, 13(4), 204.
- Craig, R.G. ,(1997) Restorative Dental Materials .Mosby- St. Louis, Year Book Inc., 10<sup>th</sup> ed.
- Cruickshanks, D.W. ,(1982) Physical Metallurgy of Dental Amalgam, 1- Particle-Size Analysis and Phases Content of Amalgam Alloys, J. of Dentistry , 10(3), 207-216.
- Cruickshanks , D.W.,( 1983) Physical Metallurgy of Dental Amalgams , 2- Microstructure, J. Dentistry, 11(1), 41-55
- Jones, A. ,(1986) Standards for Dental Amalgam, J. Dent., 14, 251-257.
- Marshall, G.W., and Marshall, S.J. ,(1987) Microstructure of Cu-Rich Amalgam Restorations with Moderate Clinical Deterioration, J. Dent. Mat., 3 ,135-143
- Padsurokos, A. and Moberg L.E. ,(1988) Corrosion Behavior and Microhardness of Three Amalgams, Scand. J. Dent. Res.,96.,376-383
- Stig, J.J. ,(1977) Phase Content of a High-Copper Dental Silver Amalgam, Scand. J. Dent. Res., 5, 297-301
- Subramanyam, R.V.,(2003) Dental Amalgams lecture Notes. Karnataka India Company, 1-13.
- Ziyad,H.S.and Riyadh, I. A. ,(2011) Preparation and Characterization of High-Copper Restorative Dental Alloys Corrected, 324, 69-72.