

· 技术与方法 · doi:10.3969/j.issn.1671-8348.2019.24.022

## 热处理对牙科低金含量银钯合金时效强化机制的研究\*

潘小波<sup>1</sup>, 杨 征<sup>2△</sup>, 田 保<sup>3</sup>, 孟玉昆<sup>2</sup>

(1. 广西壮族自治区人民医院口腔科, 南宁 530021; 2. 四川大学华西口腔医院修复科, 成都 610044; 3. 四川省人民医院口腔科, 成都 610072)

**[摘要]** **目的** 探讨牙科低金含量银钯合金在不同温度处理后的时效强化机制。**方法** 采用标准牙科失蜡铸造程序制备 21 个 10 mm×10 mm×1 mm 的试样备用。首先将全部试样固溶处理后冰水淬火冷却。之后 3 组试样分别在 400、459、600 °C 温度下等温强化处理 1、2、5、10、20、50、100 min。然后观察试件金相结构, 行显微镜硬度测试与 X 射线衍射仪(XRD)检测。**结果** 时效温度越高合金硬度值增加速度越快。金相显微镜观察发现, 随着时效时间增加, 晶界和亚晶界处有沉积相出现并逐渐增多。XRD 结果显示, 400 °C 时效处理组从 50 min 起有富铜(Cu)相出现, 459 °C 时效处理从 10 min 起有富 Cu 相和 Cu<sub>3</sub>Pd 出现, 600 °C 时效处理组从 5 min 起有 Cu<sub>3</sub>Pd。**结论** 不同时效处理后低金含量银钯合金硬度升高与相变所致的内应变高度相关。

**[关键词]** 热处理; 低金含量银钯合金; 时效强化机制; 显微硬度; 金相结构**[中图法分类号]** R783.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1671-8348(2019)24-4235-03**Research about the age-hardening mechanism of dental low-gold content Ag-Pd alloy after heat treatment**PAN Xiaobo<sup>1</sup>, YANG Zheng<sup>2△</sup>, TIAN Bao<sup>3</sup>, MENG Yukun<sup>2</sup>

(1. Department of Stomatology, the People's Hospital of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning, Guangxi Zhuang Autonomous Region 530021, China; 2. Department of Rehabilitation, Hospital of Stomatology West China College, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610044, China; 3. Department of Stomatology, Sichuan Provincial People's Hospital, Chengdu, Sichuan 610072, China)

**[Abstract]** **Objective** To explore the age-hardening mechanism of dental low-gold content Ag-Pd alloy after different heat-treatment techniques. **Methods** A total of 21 samples with 10 mm×10 mm×1 mm shaped were cast by standard lost-wax casting craft. Then the samples were divided into 3 groups, 7 samples in each group. After solution-treated, 3 groups were heat-treated at 400, 459, 600 °C, respectively, for 1, 2, 5, 10, 20, 50 and 100 min. Then, the metallographic structure of the test piece in all 3 groups were observed, and performed the micro-Vicker's hardness test and X-ray diffraction (XRD) test. **Results** Higher treatment temperature led to quicker increasing of hardness. The results of Micro-Vicker's test showed that, with more treatment time, deposition was observed in grain boundary and sub-grain boundary. The results of XRD showed that Cu-rich phase was found in 400 °C group when treated for 50 min; Cu-rich phase and Cu<sub>3</sub>Pd phase were found in 459 °C group when treated for 10 min; and Cu<sub>3</sub>Pd phase were found in 600 °C group when treated for 5 min. **Conclusion** The increasing of hardness of low-gold content Ag-Pd alloy was closely related to inner strain caused by phase transition.

**[Key words]** heat treatment; low-gold content Ag-Pd alloy; age-hardening mechanism; micro-hardness; metallurgical structure

20 世纪初, 精密铸造技术被引入牙科修复工艺标志着金属材料正式进入修复领域。一直到今天, 金属材料的产值占牙科耗材的总产值的 3/5, 金属材料仍然是口腔修复应用最为广泛的材料<sup>[1-2]</sup>。牙科合金材料主要分为高贵、半贵和非贵金属合金材料, 其中高贵金属合金主要是金钯合金, 贵金属含量大于

75%<sup>[3-4]</sup>, 具有良好的生物相容性, 具有适合的机械性能, 耐腐蚀性优异, 是理想的口腔修复材料, 但是价格昂贵<sup>[5]</sup>。非贵金属价格低廉, 却存在生物相容性差, 患者易出现金属离子过敏等症状<sup>[6]</sup>。而银钯合金贵金属含量较低, 其主要成分为银(Ag)、钯(Pd)和金(Au), 在物理、机械、化学性能等方面与金钯合金相

\* 基金项目: 桂科技攻关项目(0993003B-31)。 作者简介: 潘小波(1971—), 主任医师, 硕士, 主要从事口腔修复、美容修复、修复材料学等研究。 △ 通信作者, E-mail: hxkqyz@163.com。

似,某些性能甚至还优于金钯合金<sup>[7]</sup>,而价格却远远低于金钯合金。银钯合金与非贵金属合金相比,其生物相容性、抗腐蚀性良好<sup>[8-9]</sup>,价格能够被患者接受,是一种高贵合金理想的替代材料。利用工业上的研究成果,利用某些金属所谓时效行为,通过对合金的成分设计,引入功能结晶相<sup>[10]</sup>,通过对同一种金属后期不同的冷、热处理工艺而获得不同的机械力学性能<sup>[11]</sup>,从而满足不同的应用目的和应用要求。本次研究主要是对低含量银钯合金的时效化机理和时效特性进行研究,后期采用不同的冷热处理,控制合金功能相的形成,从而获得不同性能的合金材料,并对其进行相关时效强化机制研究。

## 1 材料与方法

**1.1 材料** 试样的制备:在非自耗真空金属熔炼炉中熔炼,电流 100~290 A,电压 220 V,真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa,反复 4 次熔炼成块。待自然冷却后取出,喷砂,切铸道,采用标准牙科失蜡铸造程序铸造成  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的试样,共制备 21 个试样备用。

### 1.2 方法

**1.2.1 时效强化温度的确定** 取铸道 1 根,严格打磨去除表面氧化层,置于全瓷冠玻璃渗透炉中,从室温升至  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速度每分钟  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温 30 min 后于冰水中淬火冷却<sup>[12]</sup>。再次去除表面氧化层后置于差热分析仪中进行差热分析,从室温至  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升降温速度为每分钟  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过差热分析结果显示,该合金的相变温度为  $459 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,选择低于相变温度的  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,以及合金相变温度  $459 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,高于相变温度  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  分别作为强化处理温度。

**1.2.2 试样的时效强化处理** 每组 7 个试样置于渗透炉中,从室温升至  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速度为每分钟  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温 30 min 后于冰水中淬火冷却,在不同温度下分别等温强化处理 1、2、5、10、20、50、100 min。

**1.2.3 金相结构观察** 使用  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$  金刚石磨料进行

抛光<sup>[13]</sup>,对抛光后的试样使用无水乙醇超声清洗,5 min 后使用清水冲洗后吹干。使用侵蚀剂水溶液浸蚀后清水冲洗吹干,然后在倒置式金相显微镜下观察。

**1.2.4 显微镜硬度测试** 取金相结构观察后的试样重新以  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$  金刚石磨料进行抛光,在数字式显微硬度计上测量显微硬度。

**1.2.5 X 射线衍射仪(XRD)检测** 每组随机取 1 片硬度测试后的试样,使用 400 目水砂纸对其进行打磨平整,将打磨后的试样放置于衍射仪中,进行检测。

**1.3 统计学处理** 采用 SPSS19.0 进行统计分析,计量资料以  $\bar{x} \pm s$  表示。

## 2 结果

**2.1 不同时效处理后的合金硬度** 试件分别在  $400$ 、 $459$  和  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下时效处理不同时间后的显微硬度值不同,在  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时时效处理组合合金硬度在时效时间 100 min 内随时效时间的增加,硬度单调增高,时效 50 min 组的硬度值与时效 100 min 组的硬度值基本持平。 $459 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时效处理组的合金硬度在时效时间 10 min 和 50 min 时处于升高阶段,20 min 和 100 min 处于下降阶段。 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时效处理组的合金硬度处理时间 2 min 前上升,而后开始下降到 5 min。而试件在 10、20、50 min 的硬度值比较接近,见表 1。

**2.2 不同热处理组的金相观察** 通过金相观察发现, $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  在 1 min 时无变化与固溶处理组样品基本相似,由细小的晶粒组成,呈线状,在 10 min 开始在晶界处有沉积相出现,界限清楚,与基质相比有明显的区别,并且随着时间的推移而增加至 100 min。 $459 \text{ }^{\circ}\text{C}$  组基质相与  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  组相似,在 2 min 内无明显变化,在 5 min 时开始出现沉积相,但颜色较浅,结构混乱。随时间的增加沉积相的数量也在增加至 100 min。 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  组基质相与  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  组相似,从 5 min 开始出现片状沉积相,界限不清晰,随时间的增加沉积相的数量也在增加至 100 min。

表 1 不同时效处理方法后试件的合金显微硬度( $\bar{x} \pm s$ )

温度	1 min	2 min	5 min	10 min	20 min	50 min	100 min
$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$194.5 \pm 21.0$	$229.8 \pm 11.2$	$256.3 \pm 19.9$	$279.2 \pm 21.8$	$284.5 \pm 21.1$	$315.8 \pm 9.2$	$318.4 \pm 42.8$
$459 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$248.6 \pm 41.2$	$268.5 \pm 21.5$	$295.8 \pm 33.5$	$319.2 \pm 22.6$	$238.9 \pm 42.8$	$284.5 \pm 22.5$	$189.2 \pm 51.2$
$600 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$284.6 \pm 9.5$	$286.5 \pm 9.6$	$195.8 \pm 11.3$	$158.6 \pm 26.8$	$175.6 \pm 10.2$	$163.8 \pm 11.9$	$159.6 \pm 25.8$

表 2 不同处理时间在  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时效处理下的 XRD 结果

时效时间	2-Theta		200 面晶格常数		FWHM		新相的 2-Theta		FWHM	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	1	2	1	2
1 min	39.65	40.76	4.0021	3.955 4	0.421	0.398				
2 min	39.98	40.74	4.002 1	3.954 4	0.031	0.458				
5 min	39.92	40.72	3.986 4	3.946 5	0.548	0.569				
10 min	39.98	40.72	4.105 8	3.955 4	0.348	0.748				

续表 2 不同处理时间在 400 °C 时效处理下的 XRD 结果

时效时间	2-Theta		200 面晶格常数		FWHM		新相的 2-Theta		FWHM	
	α	β	α	β	α	β	1	2	1	2
20 min	39.51	40.81	4.032 1	3.963 5	0.389	0.748				
50 min	39.49		4.032 1				42.51		0.359	
100 min	39.45		4.045 9				41.10	42.58	0.621	0.315

表 3 不同处理时间在 459 °C 时效处理下的 XRD 结果

时效时间	2-Theta		200 面晶格常数		FWHM		新相的 2-Theta			FWHM		
	α	β	α	β	α	β	1	2	3	1	2	3
1 min	39.85	40.69	4.004 1	3.926 4	0.427	0.498						
2 min	39.88	40.68	4.001 1		1.032							
5 min	39.98	40.36	4.018 4	3.849 5	0.648							
10 min	39.88		4.033 5		0.648		42.01	42.59		0.787	0.458	
20 min	39.49		4.031 9		0.489		41.95	42.78		0.895	0.259	
50 min	39.88		4.030 2		0.529		42.52	42.69	41.25	0.959	0.259	0.659
100 min	39.39		4.042 8		0.529		41.95	42.78		0.321	0.415	

表 4 不同处理时间在 600 °C 时效处理下的 XRD 结果

时效时间	2-Theta		200 面晶格常数		FWHM		新相的 2-Theta	FWHM
	α	β	α	β	α	β		
1 min	39.88	40.78	4.014 1	3.916 4	0.127	0.598		
2 min	39.01	40.79	3.981 1	3.948 5	0.832	1.059		
5 min	39.89		4.028 4		0.448		41.59	0.548
10 min	39.88		4.013 5		0.388		41.41	0.487
20 min	39.95		4.021 9		0.399		41.45	0.385
50 min	39.96		4.020 2		0.329		41.22	0.399

2.3 XRD 结果 XRD 结果显示,400 °C 时效处理组从 50 min 起富有 Cu 相出现,459 °C 时效处理从 10 min 起富有 Cu 相和 Cu<sub>3</sub>Pd 出现,600 °C 时效处理组从 5 min 出现 Cu<sub>3</sub>Pd 见表 2~4。

### 3 讨 论

硬度测验是最简单迅速的金属机械性能试验,是最为合理的加工工艺之一<sup>[14-15]</sup>。试件分别在 400、459 和 600 °C 下时效处理不同时间收的显微硬度值不同,在 400 °C 时时效处理组合金硬度在时效时间 100 min 内随时效时间的增加,时效 50 min 组的硬度值与时效 100 min 组的硬度值基本持平。459 °C 时效处理组的合金硬度在时效时间 10 和 50 min 时处于升高阶段,20 和 100 min 时处于下降阶段。600 °C 时效处理组的合金硬度处理时间 2 min 前上升,而后开始下降到 5 min。而试件在 10、20、50 min 的硬度值比较接近。

通过金相观察发现,400 °C 在 1 min 时无变化,与固溶处理组样品基本相似,由细小的晶粒组成,呈线状,10 min 开始在晶界处有沉积相出现,界限清楚,与基质相比有明显的区别,并且随着时间的推移而增加至 100 min。459 °C 组基质相与 400 °C 组相似,在 2

min 内无明显变化,在 5 min 时开始出现沉积相,但颜色较浅,结构混乱。随着时间的增加沉积相的数量也增加至 100 min。600 °C 组基质相与 400 °C 组相似,从 5 min 开始出现片状沉积相,界限不清晰,随着时间的增加沉积相的数量也在增加至 100 min。XRD 结果显示,400 °C 时效处理组从 50 min 起富有 Cu 相出现,459 °C 时效处理从 10 min 起富有 Cu 相和 Cu<sub>3</sub>Pd 出现,600 °C 时效处理组从 5 min 出现 Cu<sub>3</sub>Pd。

因此,不同时效处理后低金含量银钯合金硬度升高与相变所致的内应变高度相关。

### 参考文献

- [1] 武斌,杜新雅,朱志高,等.牙科用银钯合金时效处理后的晶相结构变化与显微硬度的关系研究[J].四川医学,2013,34(5):577-579.
- [2] TIAN B,YANG Z,PAN X B,et al. Age-hardening mechanism of a low-gold content dental casing alloy[J]. Rare Metal Mat Eng,2011,40(5):773-777.
- [3] JOHNSON A,SHIRAIISHI T,AL-SALEHI S K. Ion release from experimental Au-Pt-base metal-ceramic alloy[J]. Dent Mater,2010,26(7):682-687.

得而知,需要进一步的实验验证。

尽管本研究采用生物信息学方法对 PAH 基因突变进行了分析,但基因突变对功能的影响是一个复杂的过程,且生物信息学方法还有待提升,具体的基因突变与功能的关系及突变后的机制还要以实验结果为准,这需要后续进一步的系统研究。

## 参考文献

- [1] FÖLLING A. Über ausscheidung von phenylbrenztraubensäure in den harn als stoffweshselanomalie in verbindung mit imbezillitat[J]. Hoppe-Seylers Z Physiol Chem, 2009, 277(1/4):169-181.
- [2] YILDIZ Y, DURSUN A, TOKATLI A, et al. Partial hydridiform mole in a phenylketonuria patient treated with sapropterin dihydrochloride [J]. Gynecol Endocrinol, 2017, 33(1):19-20.
- [3] WOO S L, LIDSKY A S, GUTTLER F, et al. Cloned human phenylalanine hydroxylase gene allows prenatal diagnosis and carrier detection of classical phenylketonuria [J]. Nature, 1983, 306(5939):151-155.
- [4] LEK M, KARCZEWSKI K J, MINIKEL E V, et al. Analysis of protein-coding genetic variation in 60,706 humans [J]. Nature, 2016, 536(7616):285-291.
- [5] BLAU N. Genetics of phenylketonuria: then and now [J]. Hum Mutat, 2016, 37(6):508-515.
- [6] 张志,何蕴韶. 苯丙酮尿症分子遗传学研究进展 [J]. 遗传, 2004, 26(5):729-734.
- [7] 唐新华,陈红,章印红,等. 云南地区汉族苯丙酮尿症患者苯丙氨酸羟化酶基因突变的研究 [J]. 中华医学遗传学杂志, 2015, 32(2):153-157.

- [8] DIVINA P, KVITKOVICOVA A, BURATTI E, et al. Ab initio prediction of mutation-induced cryptic splice-site activation and exon skipping [J]. Eur J Hum Genet, 2009, 17(6):759-765.
- [9] DESMET F O, HAMROUN D, LALANDE M, et al. Human Splicing Finder: an online bioinformatics tool to predict splicing signals [J]. Nucleic Acids Res, 2009, 37(9):e67.
- [10] KOBE B, JENNINGS I G, HOUSE C M, et al. Structural basis of autoregulation of phenylalanine hydroxylase [J]. Nat Struct Biol, 1999, 6(5):442-448.
- [11] ARTURO E C, GUPTA K, HÉROUX A, et al. First structure of full-length mammalian phenylalanine hydroxylase reveals the architecture of an autoinhibited tetramer [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2016, 113(9):2394-2399.
- [12] SCHELLER R, STEIN A, NIELSEN S V, et al. Toward mechanistic models for genotype-phenotype correlations in phenylketonuria using protein stability calculations [J]. Hum Mutat, 2019, 40(4):444-457.
- [13] KRAWCZAK M, THOMAS N S, HUNDRIESER B, et al. Single base-pair substitutions in exon-intron junctions of human genes: nature, distribution, and consequences for mRNA splicing [J]. Hum Mutat, 2007, 28(2):150-158.
- [14] MARTINEZ-PIZARRO A, DEMBIC M. Intronic PAH gene mutations cause a splicing defect by a novel mechanism involving U1snRNP binding downstream of the 5' splice site [J]. PLoS Genet, 2018, 14(4):e1007360.

(收稿日期:2019-02-26 修回日期:2019-06-25)

(上接第 4237 页)

- [4] 田保,潘小波,彭利辉,等. 热处理对牙科低金含量银钯合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 四川医学, 2018, 39(6):601-603.
- [5] 赵耀,武斌,孟玉坤. 不同热处理对牙科铸造银钯合金腐蚀行为的影响 [J]. 华西口腔医学杂志, 2014, 32(3):238-241.
- [6] 赵耀,童徐,刘嘉俊,等. 不同热处理对牙科银钯铸造合金显微硬度的影响 [J]. 华西口腔医学杂志, 2013, 31(3):235-236,241.
- [7] ELSHAHAWY W M, WATANABE I, KRAMER P. In vitro cytotoxicity evaluation of elemental ions released from different prosthodontic materials [J]. Dent Mater, 2009, 25(12):1551-1555.
- [8] 田保,杨征,孟玉坤,等. 相对对牙科低金含量银钯合金强度的影响 [J]. 四川医学, 2013, 34(2):149-151.
- [9] CORNE P, DE MARCH P, CLEYMAND F, et al. Fretting-corrosion behavior on dental implant connection in human saliva [J]. J MechBehav Biomed Mater, 2019, 94:86-92.
- [10] SÜTEL M, SCHWITALLA A, ZIMMERMANN T, et al. An innovative method for in-situ composition analysis

of fixed metallic dental restorations [J]. Dent Mater, 2019, 35(5):709-712.

- [11] 赵炼,陈林,张君. 牙科合金材料腐蚀性影响因素研究进展 [J]. 中国美容医学, 2017, 26(1):136-139.
- [12] LOCH J, ŁUKASZCZYK A, AUGUSRYN-PIENIQZEK J, et al. Electrochemical Behaviour of Co-Cr and Ni-Cr Dental Alloys [J]. Solid State Phenomena, 2015, 227:451-454.
- [13] ZHANG S, QIU J, REN Y, et al. Reciprocal interaction between dental alloy biocorrosion and Streptococcus mutans virulent gene expression [J]. J Mater Sci Mater Med, 2016, 27(4):78.
- [14] 刘韞嘉,余文珺. 有关牙科合金腐蚀的研究现状 [J]. 口腔材料器械杂志, 2017, 26(4):210-213.
- [15] KATSURA K, UTSUNOMIYA S, ABE E, et al. A study on a dental device for the prevention of mucosal dose enhancement caused by backscatter radiation from dental alloy during external beam radiotherapy [J]. J Radiat Res, 2016, 57(6):709-713.

(收稿日期:2019-04-26 修回日期:2019-09-01)