

아말감充填物の 微細構造 變化에 關한 研究

慶熙大學校 齒科大學 保存學教室

張相健 · 閔丙淳 · 朴尚進 · 崔浩永

一 目 次

- I. 緒 論
- II. 實驗材料 및 方法
- III. 實驗成績
- IV. 總括 및 考案
- V. 結 論
- 參考文獻
- 英文抄錄

I. 緒 論

現在 齒科領域에서 缺損部 修復時 가장 널리 쓰이고 있는 아말감은 G. V. Black⁵⁾에 의해 아말감의 物理的 性質이 研究되어온 이래 계속 材料의 改善이 追究되어 오고 있다.

처음 紹介된 아말감合金은 切削型粉末로서 粒子의 形態가 不規則하여 크기가 비교적 커서 物理的 性質이 脆弱하였다. 이러한 아말감의 物理的 性質을 改善하기 위해 粒子의 形態가 一定한 球狀 아말감合金이 開發되었으며, 또 아말감의 耐腐蝕性和 物理的 性質을 改善 시키기 위해 高銅아말감을 開發하기에 이르렀다. 이와 같이 아말감合金의 組成과 形態가 變化됨에 따라 1977年 ADA¹⁶⁾에서는 아말감合金의 化學的 構成成分을 主로 銀-朱錫으로 構成하되 그밖의 銅, 亜鉛, 金을 添加 시킬수 있으며, 또 合金과 水銀의 比率에서 水銀은 되도록 적은 量이 存在하도록 改定하였다.

RYGE等¹⁷⁾은 銀-朱錫 아말감의 X-線 回折에 關한 研究에서 아말감의 微細構造는 水銀이 Ag₃Sn (gamma) 粉子和 反應하여 Ag₂Hg₃ (gamma 1)인 銀-水銀相의 結晶을 形成하여 基質을 이루게 되며 朱錫은 水銀과 結合하여 Sn₇₋₈Hg (gamma 2)인 朱

錫-水銀相을 形成한다고 報告하였다. 이같은 相 (phase)의 構成比는 mercury/alloy ratio, 粒子의 크기, 鍊和時間등에 의해 影響을 미친다고 報告 하였으며, MITCHELL等¹⁸⁾은 銀-朱錫合金의 水銀과 反應時 溶解되는 效果는 銀이 朱錫보다 水銀에 對한 親化力이 높아 液體狀의 水銀과 먼저 反應하여 γ_1 相을 形成하여 基質을 이루며 이보다 늦게 γ_2 相이 生成됨을 觀察하였고 朱錫은 水銀에 對해 銀이 溶解되는것 보다 약 3/10정도에 지나지 않음을 報告하였다. 이와 같이 從來型아말감에 생기는 γ_2 相은 아말감의 物理化學的 性質을 弱화시키는 原因이므로 이 γ_2 相의 生成을 抑制하고자 高銅아말감이 開發되었다.

이러한 高銅아말감은 OSBORNE等¹⁹⁾의 研究에서 上記의 高銅아말감은 재래의 切削型아말감 보다 邊緣漏出이 적다고 報告하여 高銅아말감이 優秀함을 觀察하였으나, MALHOTRA와 ASGAR等²⁰⁾은 高銅아말감이 재래의 切削型아말감 보다는 높은 壓縮強度와 낮은 靜的壓流度를 보이지만, diametral tensile strength와 dimensional change등은 高銅아말감과 切削型아말감과의 차이가 없다고 報告하였으며, X-線回折分析에 의해 水銀과 反應한 모든 아말감合金의 微細構造는 原아말감으로부터 未反應한 相과 反應한 相으로 構成됨을 觀察하였다.

또한 MAHLER와 ADEY²¹⁾는 單一組成 高銅아말감 合金內에서 Cu₃Sn相 (ϵ phase), Ag₃Sn (γ phase), Ag-Sn相 (β phase)를 確認하였으며, 水銀과 反應한 아말감에서는 Sn-Hg相 (γ_2 phase)는 發見되지 않고 Ag-Hg相 (γ_1 phase)와 Cu₆Sn₅相 (η phase)로 構成됨을 觀察하였다.

또 VRIJHOEF와 DRIESSENS²²⁾은 高銅아말감에서는 單一組成 高銅아말감이나 混合型이나 亜鉛의 有無와 關係없이 모두 Cu₆Sn₅相 (η phase) 가

나타난다고 報告하였다.

한편 OKABE^{12, 13, 14)}, 엄^{1, 2)}등에 依하면 高銅아말감中 單一組成아말감에서는 Cu_6Sn_5 相 (η phase) 이 未反應한 粒子表面가까이 있는 基質內에 나타나며 分散型合金에서는 Cu_6Sn_5 相은 Ag-Cu分散粒子 주위에 連續인 反應環 型態로 나타나며 γ_2 相은 나타나지 않는다고 報告하였다.

그러나 JENSEN⁹⁾은 高銅아말감 일지라도 水銀量과 γ_2 相과의 相關關係를 研究하였으며, MALHOTRA와 ASGAR¹⁰⁾ 등도 高銅아말감에서의 γ_2 相의 狀態를 水銀量과 關係를 究明하였으며, JENSEN과 JÖRGENSEN⁷⁾은 後에 分散相 (dispersant phase) 銀合金아말감에서 γ_2 相이 時間經過에 따라 Cu-Sn (η phase)相으로 變化한다고 報告하였다.

이와같이 아말감의 水銀과의 反應狀態가 매우 複雜함에 따라 著者는 아말감合金이 水銀과의 反應後 時間經過에 따라 X-線 回折法에 依해 아말감內 微細構造를 觀察한 結果 多少의 知見을 얻었기에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

本 實驗에 使用된 아말감은 分散型球狀 아말감 (Type 1, class 2) (Shofu spherjcal-D.) 이었다.

2. 實驗方法

本 實驗에 使用된 試片은 口腔內와 口腔外로 나

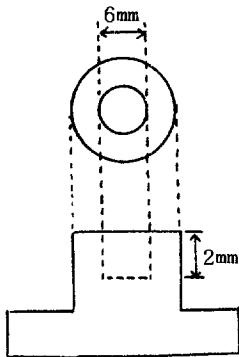


Fig. 1. Stone die

Table 1. Condition of x-ray diffraction analysis used in this study

KV	MA	송출 Slit	수광 Slit	Distance (mm)	Scanning Speed	Chart Speed	Full Scale	Time Constant
34	14	1.8	2	180	1°/min	10mm/min	100	1

누어 製作하였다.

가. 口腔內 試片 採取

患者の 口腔內로 부터 2年間 裝着된 2級아말감 充填物을 採取하였다.

나. 口腔外 試片 製作

本 實驗에 使用된 아말감 充填物을 直徑 6mm 깊이 2mm의 stone die (Fig. 1 參照)에 窩洞을 形成하고 上記 아말감을 製造會社 指示대로 充填하였으며 充填後 2時間 30分, 15時間, 28時間, 35時間 經過後 X-線 回折分析을 實施하였다.

다) 試片 分析

(1) X-ray diffraction에 依한 分析

上記의 準備된 分析試片和 原來的 合金粉末을 X-線回折 裝置를 利用하였다. 測定裝置는 Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 使用한 X-ray 回折分析器 (SHIMAZU CO. JAPAN)을 使用하여 分析하였으며 Nickel filter로 濾過하였다. θ 는 EDWARD反射球와의 接合을 考慮하여 2θ 의 $\frac{1}{2}$ 로서 scanning하였다. 本 實驗에 利用된 X-線 測定條件은 Table 1과 같다.

위와 같은 條件으로 얻어진 X-線回折 profile로부터 各各의 peak 位置는 MALHOTRA와 ASGAR⁹⁾가 提示한 아말감의 X-ray diffraction peak의 分析數值에 따라 分析 하였다.

(2) 表面視察

上記의 試片表面을 emerypaper #100에서 #1200까지 먼저 研磨後 洗滌하고 腐蝕方法⁴⁾은 1.25 wt% NaOH 溶液과 5wt% Iodine 溶液으로 5~10 秒間 塗布한 다음 5wt% hypo 溶液으로 5秒間 다시 塗布한후 蒸溜水에 씻고 研磨 및 腐蝕된 面을 萬能全屬顯微鏡 (VERSAMET 2, JAPAN.)을 통해 觀察하였다.

III. 實驗成績

本 實驗에 使用된 아말감合金에 對한 X-ray回折 分析은 Table 2과 같으며, 2θ Values는 X-ray diffraction peak로부터 求하였고, 이들 peak의 強度

Table 2. X-ray Diffraction Analysis of Original Alloy Powder

Shofu spherical-D	Possible (hkl)	Probable (hkl)
34.4M	r(020, 110)	r(020, 110)
37.2M	r (002)	r (002)
37.8W	Ag (111)	Ag (111)
39.OS	r (021, 111)	r (021, 111)
42.2W	Cu (111)	Cu (111) } Cu ₃ Sn(-) } Cu ₆ Sn ₅ (102, 110) }
	Cu ₃ Sn(-)	
	Cu ₆ Sn ₅ (102, 110)	

Letters S, M, or W (S-strong, M-Medium, W-Weak) on $2\theta^\circ$ values denote relative intensity of diffraction peaks.

hkl values for Cu₃Sn are not listed in ASTM tables.

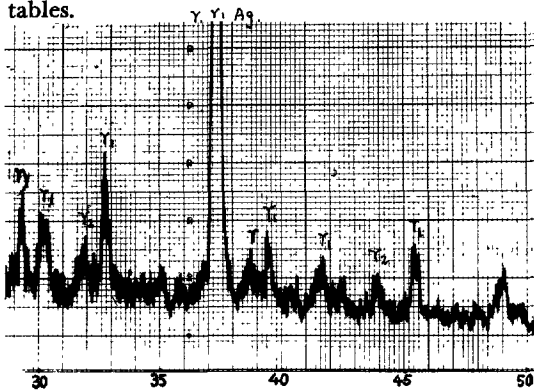


Fig. 2. X-Ray diffraction pattern obtained from amalgam at 2½ hours after trituration.

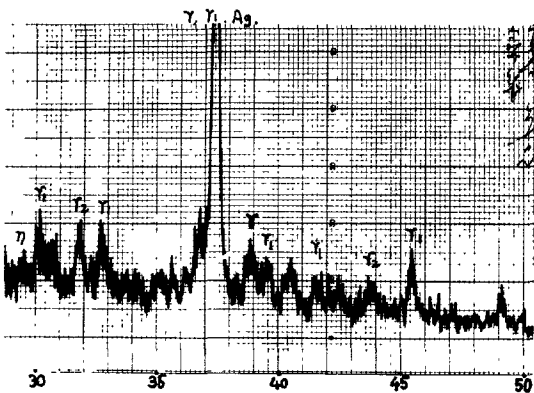


Fig. 3. X-Ray diffraction pattern obtained from amalgam at 15 hours after trituration.

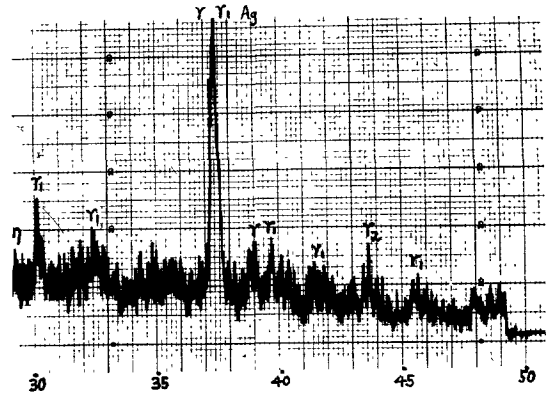


Fig. 4. X-Ray diffraction pattern obtained from amalgam at 28 hours after trituration.

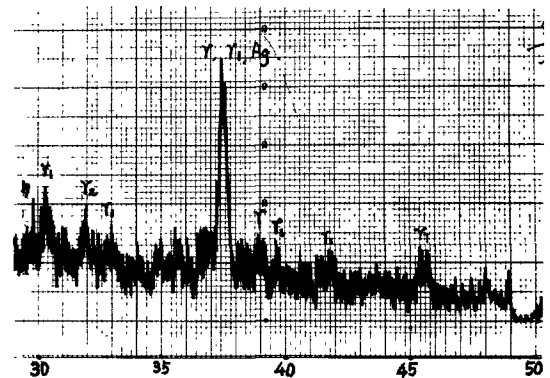


Fig. 5. X-Ray diffraction pattern obtained from Amalgam at 35 hours after trituration.

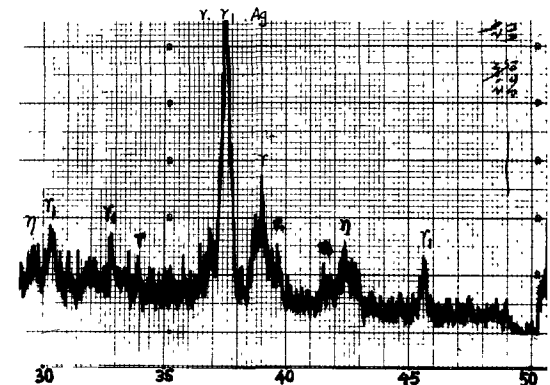


Fig. 6. X-ray diffraction pattern obtained from Amalgam at 2 years after trituration.

와 相은 各各의(hkl) index와 一致하도록 記錄하였다.

또한 5가지 試片에 對한 모든 X-ray 回折分析은 Fig.2에서부터 Fig.6과 같이 나타나며 鍊和後 2時間30분이 지난 試片의 X-線 回折 profile에서는 2θ value 29.4°에서 η 相, 2θ values 32.0°과 43.8°에서 γ_2 相, 2θ value 37.5°에서 γ 相, γ_1 相 및 Ag要素가 나타났으며, 鍊和後 15時間이 지난 試片의 X-線 回折 profile에서는 2θ value 29.4°에서 η 相, 2θ values 31.9°와 43.8°에서 γ_2 相, 2θ value 37.5°에서 γ 相, γ_1 相 및 Ag要素가 나타났으며, 鍊和後 28時間이 지난 試片의 X-線 回折 profile에서는 2θ value 29.4°에서 η 相, 2θ value 43.8°에서 γ_2 相, 2θ value 37.5°에서 γ 相, γ_1 相 및 Ag要素가 나타났으며, 鍊和後 35時間이 지난 試片의 X-線 回折 profile에서는 2θ value 29.4°에서 η 相, 2θ value 32.0°에서 γ_2 相, 2θ value 37.5°에서 γ 相, γ_1 相 및 Ag要素가 나타났으며, 鍊和後 2年이 經過된 試片에서는 2θ value 29.4° 및 42.4°에서 η 相이 나타나

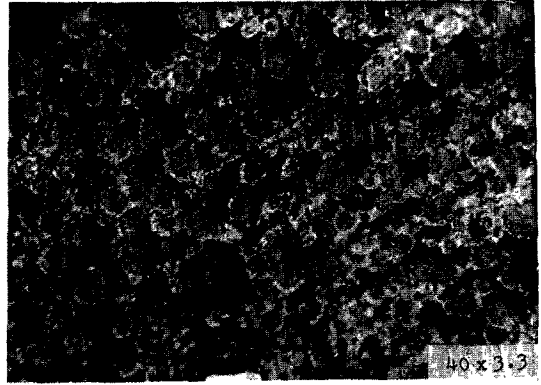


Fig. 7. A typical low magnification optical photomicrograph of shofu spherical-D amalgam which was filled 2 years ago.

고 2θ value 37.5°에서 γ 相, γ_1 相 및 Ag要素가 나타났으며, γ_2 相은 나타나지 않았다. 그리고 Table 3에서는 各各의 試片으로 부터 求한 X-線 回折

Table 3. X-ray diffraction analysis obtained from Amalgam at different time after trituration.

at 2½ hrs. after trituration	at 15 hrs. after trituration	at 28 hrs. after trituration	at 35 hrs. after trituration	at 2 Yrs after trituration	Possible (hkl)	Probable (hkl)
29.4M	29.4W	29.4W	29.4W	29.4W	Cu ₆ Sn ₅ (101)	Cu ₆ Sn ₅ (101)
30.2M	30.2M	30.2M	30.2M	29.4M	r ₁ (222)	r ₁ (222)
32.0M	31.9M	-	32.0M	-	r ₂ (100)	r ₂ (100)
32.8M	32.9M	32.8M	32.8M	32.8M	r ₁ (321)	r ₁ (321)
-	-	-	-	43.0W	r(020, 110)	r(020, 110)
37.5S	37.5S	37.5S	37.5S	37.5S	r(002)	r(002)
					r ₁ (330, 411)	r ₁ (330, 411)
					Ag(111)	
39.0M	39.0M	39.0M	39.0M	39.0M	r(201, 111)	r(021, 111)
39.5M	39.5M	39.6M	39.6M	39.6M	r ₁ (420)	r ₁ (420)
41.6M	41.6M	41.5M	41.6M	41.6M	r ₁ (332)	r ₁ (332)
-	-	-	-	42.4M	Cu ₃ Sn(-)	
					Cu(111)	Cu ₆ Sn ₅ (102, 110)
					Cu ₆ Sn ₅ (102, 110)	
43.8M	43.8M	43.8M	-	-	r ₂ (101)	r ₂ (101)
45.5M	45.5M	45.5M	45.5M	45.5M	r ₁ (431, 510)	r ₁ (431, 510)

Letters S, M, or W (S-strong, M-medium, W-weak) on $2\theta^\circ$ -values denote relative intensity of diffraction peaks. hkl values for Cu₃Sn are not listed in ASTM tables.

profile에 대한 모든 peak의 2θ values을(hkl) index와 一致하는 強度를 明示하였다.

IV. 總括 및 考索

아말합금과 水銀과의 反應으로 나타날 수 있는 硬化된 아말합금의 微細構造를 分析하기 前에 아말합금에 대한 分析이 우선되어야 하며 X-ray回折法에 의한 分析에서 MALHOTRA와 ASGAR[®] 및 엄[®] 등은 Tytin의 경우 γ phase 및 ϵ (Cu₃Sn)phase가 나타나고 Ag-Cu共晶相은 보이지 않는다고 하였으며, 本 實驗의 경우에서는 γ , Cu₃Sn phase를 確認할 수 있는것 外에 2θ value 37.8°에서 Ag 要素가 발견되므로 Ag-Cu 共晶相을 確認할 수 있으며 反應要素인 Sn은 γ 相이나 혹은 Cu₃Sn相을 形成하는데 모두 利用된 것으로 볼 수 있으며, MALHOTRA와 ASGAR[®] 연구에서는 Dispersalloy에서는 Ag-Cu 共晶相이 나타나지만, 그밖의 다른 球狀아말합금에서는 아말합 製造時 생기는 急冷때문에 沈澱된다고 報告하였다.

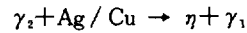
또 本 實驗에서 아말합금과 水銀과의 反應後 硬化된 아말합금을 時間차이에 따라 X-ray 回折分析에 의한 Peak를 觀察한 結果 γ_1 相의 生成은 水銀과 아말합금과의 初期 結合時 水銀이 γ 相과 結合하여 가장 먼저 γ_1 相이 生成되며 이것은 練和後 2時間 30분에 나타난 X-ray 回折分析에서는 2θ value 37.5°에서 가장 높은 強度를 나타내었고 時間이 經過할수록 peak의 強度가 점차 줄어들었다. 이것은 水銀이 初期에는 銀과 가장 먼저 反應하여 銀의 表面을 沈澱시키며 基質을 生成하게 됨을 意味하며 여기에서 反應하고 남은 Sn相은 余분의 水銀과 結合하여 γ_2 相(Sn₇₋₈ Hg)을 生成하게 된다.

한편 本 實驗에서 2θ values 32.0°와 43.8°에서 γ_2 相이 35시간 經過한 試片에서까지 나타난 것은 初期水銀 含量이 약간 增加된 것으로 思料되나 2년이 經過한 試片에서는 γ_2 相이 나타나지 않았다.

그 이유는 MALHOTRA와 ASGAR[®]에 依하면 高銅아말합금의 경우 水銀이 γ 相과 反應후 남은 Sn相은 原來的 아말합금에 存在하는 Cu₃Sn相과 結合하여 γ_2 相의 生成을 抑制하며 Cu₆Sn₈相이 生成되며 γ_2 相이 생기는 2θ value의 peak와 隣接하여 새롭고 약한 相이 나타나는데 이것은 2θ value 43.8°에서는 Ag要素로 推定되었다고 報告하였고, 또 高銅아말합금에서도 γ_2 相이 완전히 存在하지 않는 것이 아니라 硬化前 아말합과 混合한 水銀量과 原來

의 아말합금의 組成에 따라 γ_2 相이 生成될 加能性이 높다고 報告하였다.

또 JENSEN과 JÖRGENSEN⁷⁾은 分散型 아말합금을 製造會社 指示대로 水銀과 練和한 後 2年 經過後까지 X-ray 回折分析에서 γ_2 相의 量이 3.6%에서 0.3%로 감소되나 η (Cu₆Sn₈)相은 3.9%에서 10.0%로 增加한다고 報告하였으며, 이같은 相의變化는 아주 느린 反應으로 일어나며 反應式은 다음과 같다고 하였다.



위와 같은 事實에서 볼 때 本 實驗에서 初期練和한 아말합 標本에서는 Cu₆Sn₈相을 거의 確認할 수 없었으나 2年 經過된 아말합에서는 Cu₆Sn₈相이 2θ values 29.4°와 42.4°에서 中等度的 peak을 나타내었다.

한편 Fig. 7에서 原來的 아말합 合金粒子的 크기와 形態가 다양한 모양을 나타내며, γ_1 相은 基質을 이루고 있으며, 이러한 基質內 氣孔과 γ_2 相은 비슷한 形態로 나타나나 γ_2 相이 나타나지 않은 것은 X-ray emission spectrum을 使用하면 氣孔과 구별할 수 있으며 둥글고 粒자가 작은 部位에 連續적으로 나타나는 反應環은 Cu₆Sn₈相으로 推定할 수 있다.

V. 結 論

아말합(Shofu spherical-D alloy) 合金을 水銀과 練和한 後, 2時間30分, 15時間, 28時間, 35時間 및 2년이 經過한 다음 X-ray 回折分析에 依한 方法으로 硬化된 아말합內 相의 變化를 觀察한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 아말합合金內에서는 γ (Ag₃Sn)相, ϵ (Cu₃Sn)相과 Ag-Cu 共晶相을 確認할 수 있었다.
2. 練和後 2時間30分, 15時間이 經過한 아말합內에서는 2θ values 32.0° 및 43.8°에서 γ_2 相이 나타났다.
3. 練和後 28時間 經過한 아말합內에서는 2θ value 43.8°에서 γ_2 相이 나타났고 35時間 經過한 아말합內에서는 2θ value 32.0°에서 γ_2 相이 나타났다.
4. 長期間 裝着된 아말합에는 γ_2 相이 거의 나타나지 않았으며, η (Cu₆Sn₈)相이 2θ values 29.4°와 42.4°에서 나타났다.

参 考 文 献

1. 엄정문 : 아말감의 미세구조에 관한 연구. 대한치과의사협회지, Vol. 19, No. 11, 943-947, 1981.
- 2) 엄정문 : 고동아말감의 미세구조에 관한 연구. 대한치과의사협회지, Vol. 21, No. 3, 245-252, 1983.
- 3) 엄정문 : 치과용 아말감 합금의 조성분석에 관한 연구. 대한치과의사협회지, Vol. 20, No. 12, 1982.
4. ABBOTT, J.R., MAKINSON, O.F.: Etches for the microstructure of dental amalgam; J. Dent. Res. Vol. 57. No. 7-8; July-August, 790-795, 1978.
5. BLACK, G.V.: physical properties of the Silver-tin amalgam. The dental cosmos, vol. 38; 965, 1896.
6. JENSEN, S.J.: Phase content of a high copper dental silver amalgam; Scand. J. Dent. Vol. 85; 297-301, 1977.
7. JENSEN, S.J., JÖRGENSEN, K.D.: Stoichiometric and X-ray diffraction analysis on the $\gamma_2 \rightarrow \eta$ transformation in a dispersant phase silver amalgam.: J. Dent. Res. Vol. 89; 108-112, 1981.
8. MAHLER, D.B., ADEY, J.D.: Microprobe analysis of a high Cu amalgam alloy; J. Dent. Res. Vol. 56, No. 4; April 379-384, 1977.
9. MALHOTRA, M.L., ASGAR, K.: Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents: J. Dent. Res. Vol. 56, No. 12, Dec., 1481-1487, 1977.
10. MALHOTRA, M.L., ASGAR, K.: X-ray diffraction analysis of r_2 (Sn-Hg) phase in high copper amalgam of varying mercury content.: J. Dent. Res. Vol. 60, No. 2: Feb. 149-153, 1981.
11. MITCHELL, R., OKABE, T., FAIRHURST, C.W.: The effect of dissolution of silver-tin alloys on amalgamation.: AADR Abstracts; 376, 1977.
12. OKABE, T., MITCHELL, R., BUTTS, M.B., WRIGHT, A.H., FAIRHURST, C.W.: A study of high copper amalgams I. A comparison of amalgamation on high copper alloy tablets: J. Dent. Res. Vol. 57. No. 7-8, July-August, 759-767, 1978.
13. OKABE, T., MITCHELL, R., WRIGHT, A.H., FAIRHURST, C.W.: A study of high copper amalgams II Amalgamation on a Hg-plated high copper alloy containing 30 Wt % Cu; J. Dent. Res. Vol. 57, No. 7-8; July-August, 768-771, 1978.
14. OKABE, T., MITCHELL, R., FAIRHURST, C.W.: A study of high copper amalgams IV. Formation of η Cu-Sn ($Cu_6 Sn_5$) crystals in high copper dispersant amalgam matrix; J. Dent. Res. Vol. 58, No. 3, MAR. 1087-1092, 1979.
15. OSBORNE, J.W., PHILLIPS, R.W., GALE, E.N., BINON, P.P.; Three-year clinical comparison of three amalgam alloy types emphasizing an appraisal of the evaluation methods used: JADA, Vol. 93; Oct. 784-789, 1976.
16. Reports of councils and bureaus: Revised american dental association specification No. 1 for alloy for dental amalgam; JADA, Vol. 95; Sep. 614-617, 1977.
17. RYGE, G., MOFFETT, J.C., BARKOW, A.G.: Microstructural observations and X-ray diffraction studies of silver-tin amalgam; J. Dent. Res., Vol. 32 No. 2; April, 152-167, 1953.
18. VRIJHOEF, MATHIJS M.A., DRIESSENS, FERDINAND C.M.: X-ray diffraction analysis of $Cu_6 Sn_5$ formation during setting of dental amalgam; J. Dent. Res. Vol. 52, No. 4; July-August, 841, 1973.

A STUDY ON THE MICROSTRUCTURE TRANSFORMATION IN SPHERICAL-DISPERSED TYPE AMALGAM

Sang Kohn Chang, D.D.S., Ho Young Choi, D.D.S.,
Sang Jin Park, D.D.S., Ho Young Choi, D.D.S.

Dept. of Operative Dentistry, Division of Dentistry, Kyung Hee University.

The purpose of this study was to observe and identify the phases of amalgam and to know the transformation of microstructure in the set amalgam by lapse of time.

In this study, shofu spherical-D alloy was used. After trituration of amalgam alloy and mercury (Wig-L-Bug), it was filled in the stone dies.

This specimens being polished and etched by usual method was observed under optical microscope using metallurgical microscope.

And then X-ray diffractometer was used to analyze the phases contents and transformation of microstructure at 2½ hours, 15 hours, 28 hours and 2 years after being amalgamated.

The following results were obtained:

1. Shofu spherical-D alloy powder was composed of γ phase, ϵ phase and Ag-Cu eutectic phases.
2. γ_2 phases were appeared at 2θ values (32.0° and 43.8°) in the amalgam which was analyzed at 2½ hours and 15 hours after trituration with mercury.
3. In the amalgam at 28 hours, γ_2 phase was found at 2θ value (43.8°) at 35 hour, r_2 phase was appeared at 2θ value 32.0° .
4. No γ_2 phases were observed in the 2 years old amalgam. But η (Cu_6Sn_5) phases were found at 2θ values 29.4° and 42.4° .