

齒科用 아말감의 合金相 判別에 관한 研究

李 圭 煥 · 申 明 澈

= Abstract =

A Study on the Phase Identification of Dental Amalgams

K. H. Lee, M.C. Shin

Microstructural phases of the dental amalgams have been studied by optical microscope, scanning electron microprobe and X-ray diffractometer. γ_1 (Ag₂Hg₃) phase and γ_2 (Sn₇₋₈Hg) phase are found on conventional compositioned alloys.

On high copper single compositioned alloy, γ_1 (Ag₂Hg₃) phase and γ (Cu₆Sn₅) phase are found but not brittle γ_2 (Sn₇₋₈Hg) phase.

1. 緒 論

銀과 朱錫을 主成分으로 하는 合金粉末은 오랜 옛날¹⁾부터 齒齧治療用 아말감 合金으로 널리 利用되어 왔다. 우리나라도 齒科에서 治療用으로 매년 수억원 상당의 아말감用 合金粉末을 수입하고 있다. 本 研究陣에서는 아말감用 合金粉末을 國內 開發하기에 앞서 現在 市中에서 널리 使用되고 있는 合金粉末을 分析 검토하고, 그들이 水銀과 아말감반응을 할 때 形成되는 合金相들을 金屬顯微鏡, 走査電子顯微鏡 및 X線廻折試驗機를 이용하여 糾明하였다.

조사한 시료중 그 하나는 오늘날까지도 傳統的으로 가장 널리 使用되고 있는 銀과 朱錫이 主成分인 削片(lathe-cut)型 合金을 대상으로 하고, 다른 한 合金은 最近 美國에서 開發된 銅을 多量(12 wt%)含有한 球狀 合金을 대상으로 하였다. 이들 合金들은 모두 自社에서 宣傳用으로 發表한 制限된 情報들 뿐으로 主로 좋은 特性들 만을 記述하고 있다. 本 研究에서는 이들 合金이 水銀과 反應할 때 形成되는 各種 合金相을 糾明하여 이들 合金相이 아말감의 物性에 미치는 영향을 實驗으로 수요자들의 理解를 돕고, 보다 우수한 合金

을 開發하는데 活用하고자 하였다.

本 研究 結果 傳統的인 削片型 合金은 아말감 반응時 은아말감인 γ_1 相과 부식성이 강하다고 알려진 주석 아말감인 γ_2 相의 形成이 확인되었으며, 高濃度銅 合金에서는 γ_1 相과 새로운 γ 相(Cu₆Sn₅)의 形成이 확인되었으며, γ_2 相은 존재하지 않음을 알았다.

2. 實驗 方法

(1) 試 料

本 研究에 使用한 合金粉末은 S.S.White社(美)製들로서 분석 결과 Table 1과 같은 組成을 갖고 있었다. Table 1에서 보는 바와 같이 N合金은 Ag₃Sn 組成範圍인 Ag 70%, Sn 30%, 內外인 組成에 少量의 銅을 添加한 傳統的인 아말감 組成임에 比하여 T合金은 구강내에서 黑化(tarnishing)의 原因이 된다 하여 미국 치과 의사 협회 규격²⁾(ADA)에서 조차 6% 以下로 制限하던 銅의 含量을 12% 이상 添加한 획기적인 合金 粉末이다. 따라서 本試料는 Ag₃Sn相과 Cu₆Sn(ϵ)相으로 구성되어 있는 합금이다.

(2) 顯微鏡 組織實驗

金屬組織 조사용 光學顯微鏡을 使用하여 粉末 상태의 合金 組織과 水銀과 아말감 反應後의 組織을 調査하였다. 아말감 反應 前 粉末은 에폭시로 마운팅한 후

<1981. 4. 22. 접수>

한국과학기술원 재료시험실

Materais Testing Laboratory

Korea Advanced Institute of Science & Technology

표 1. 사용 합금의 화학 조성

Table 1. Chemical compositions of the alloy powders

Powder name	Ag	Sn	Cu	Zn	others	Remarks
New True Dentalloy (N alloy)	70.9	25.5	2.23	0.88	0.49	lathe-cut
Tytin (T alloy)	58.9	28.3	12.6	—	0.5	spherical

표 2. 혼련 방법

Table 2. Amalgamation methods

Alloy powders	triturator: Capmaster	
	Hg content (wt%)	Trituration time (sec)
New True Dentalloy	50	12
Tytin	43.5	6

機械研磨하여 粉末의 단면 상태를 조사하였다. 이 때 부식액은 Crowell solution⁴⁾ (5 g K₂Cr₂O₇+3 g NaF+10 ml H₂SO₄)을 사용하였다. 아말감 반응 후의 組織은 製品의 使用說明書에 따라 Table 2와 같은 條件으로 아말감 반응을 시킨 다음 反應이 완전히 일어나도록 六月이 경과후 그 組織을 조사하였다. 반응前 粉末과 같은 方法으로 마운팅 및 研磨한 후 N합금은 Wing solution³⁾ (5 wt% NaOH soln.+20 wt% I soln.)으로 T합금은 요드-알콜용액 (4 wt% I in ethyl alcohol)에 一次 부식 시킨 후 hypo 용액 (5 wt% hypo in water)으로 이중 부식⁴⁾시켜 조직을 조사하였다. 이때 광학현미경의 대물렌즈에 Oil 을 칩적시켜 1,500배의 배율로 관찰하였다.

(3) 走査電子顯微鏡實驗

광학현미경으로 관찰한 시료는 ISI-100 B 走査電子顯微鏡을 使用하여 各成分元素의 분포 상태를 조사하였다. 이때 試料는 通電이 加能하도록 도전 페인트를 도포하였으며 加速電壓은 30 KV 로 하였다.

Ag, Sn, Hg 像은 La 線을, Cu 像은 K α 線을 Wavelength Dispersive Spectrometer 로 분광하여 음극선관에 나타나게 하여 사진을 촬영하였다.

(4) X線 廻折試驗

아말감 반응이 완전히 끝난 시료를 연마하여 4×8 mm의 판상으로 만들어 Norelco 社의 diffractometer 를 使用하여 廻折 pattern 을 얻었다. 이때 가속 전압은 35 KV, 電流는 15 mA 로 하였으며 Cu target 에 Ni filter 를 使用하였다.

3. 結果 및 考察

(1) 合金粉末의 組織

Photo. 1은 合金粉末의 광학현미경 조직사진으로 (a) 는 N合金, (b) 는 T合金의 斷面組織이다. 우선 두 합금은 外形上: 큰 차이가 있음을 알 수 있다. N합금분말은 切削하여 제조되었기 때문에 銳角을 이루고 있으며 T합금은 거의 완전한 球型을 이루고 있다.

일반적으로 球型합금은 從來型인 片狀합금보다 아말감의 강도가 높고, 混練時間이나 충전壓의 변화에 그 物性의 變化가 작은 장점이 있다¹⁾.

한편 粒子內의 組織을 보면 N합금분말은 切削時에 形成된 것으로 보이는 塑性變形層(빛금부위)이 뚜렷한 反面, T합금분말은 微細한 樹枝狀 鑄造組織이 뚜렷이 나타나는 것이 특징이다. N합금 분말의 內部組織을 자세히 관찰하면 변형층외에도 粗大한 樹枝狀 組織이 보인다. 이들 組織으로 볼 때 N合金은 鑄塊를 切削하였기 때문에 조대한 구조조직이 형성되고 球型인 T합금은 熔湯에서 미세한 球型으로 急冷되어 미세한 구조조직이 形成된 것이 확인된다. 以上과 같이 粉末自體의 組織만 比較해도 傳統的인 合金粉末보다 最近에 개발된 球型粉末이 보다 미세한 구조조직으로 되어 이로 인한 아말감반응 후의 강도에 差가 있을 것임엔 분명하다.

(2) 아말감반응 후의 各相의 判別

photo. 2는 두 合金粉末에 水銀을 加하여 아말감 반응을 일으킨 후의 현미경조직 사진이다. (a)는 N합금의 조직이며, (b)는 T합금의 조직이다, 두 조직의 공통점은 粉末의 中央部(A 部位)는 원합금분말 상태로 있고, 粉末의 表面部位만 반응이 일어나 새로운 相을 形成하고 있다는 점이다. 反應層을 자세히 보면 N합금은 미세한 等軸型 結晶粒(B 부위)과 不規則한 形態를 이루면서 二重粒界를 갖는 粗大한 結晶粒(C 부위)으로 구성되어 있는 反面, T합금은 等軸型 結晶粒(B

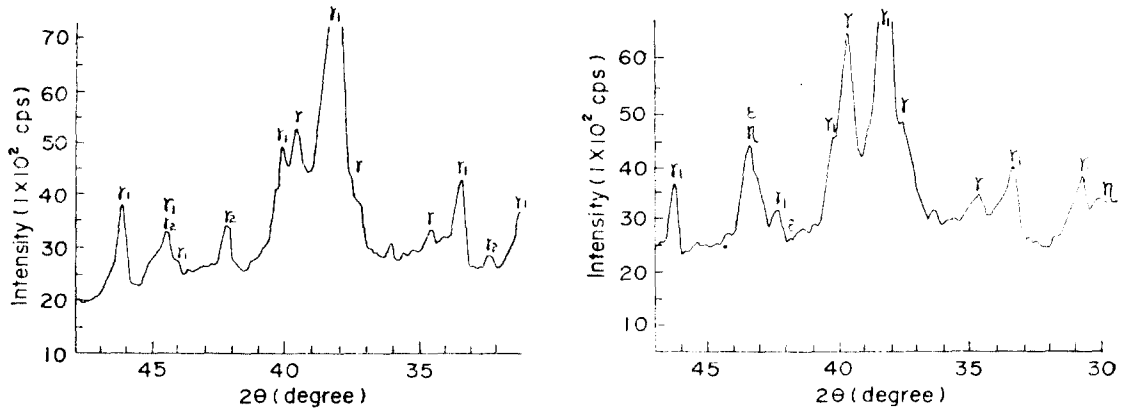


그림 1. X선 회절상, Cu K α target. 35KV. 15mA (a) New True Dentalloy (b) Tytin.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns, Cu K α target. 35 KV. 15 mA.

부위)와 원형의 분말표면 부위에 겹쳐 보이는 結晶粒 (D 부위)으로 구성되어 있다. 이들 各 部位의 相을 判別하기에 앞서 아말감반응이 끝난 시료에 존재하는 여러 相을 X線廻折試驗과 ASTM 카드를 이용하여 조사한 결과 Fig. 1과 같았다. N합금의 경우 수은과 반응되지 않은 원합금분말에 존재하는 Ag₃Sn의 γ 相과 은아말감인 Ag₂Hg₃의 γ 1相, 주석아말감인 Sn₇₋₈Hg의 γ 2相의 존재가 확인되나, T합금의 경우 γ 相(Ag₃Sn) 및 ϵ 相(Cu₃Sn), γ 1相(Ag₂Hg₃)은 존재하나 γ 2相(Sn₇₋₈Hg)은 존재하지 않으며 대신 새로운 Cu₆Sn₆의 η 相이 존재하였다. 아말감반응이 끝난 시료의 조직 사진에서 각 부위가 이들 相 중 어느 相에 해당하는지 확인하기 위하여 주사전자현미경의 미소분석장치(EPMA)를 이용하여 각 成分의 분포를 조사한 결과 N합금의 경우 Photo. 3, T합금의 경우 Photo. 4와 같았다. N합금에서 2차전자像(Photo. 3(a))의 A부위는 銀(Photo. 3(b))과 朱錫(Photo. 3(c))이 다량 존재하나 水銀(Photo.3(e))이 존재하지 않으므로 이 부위는 수은과 반응하지 않은 원래의 합금분말지역임을 알 수 있다.

그러나 미세한 등축형의 결정립으로 구성된 B부위는 수은(Photo. 3(e))과 은(Photo. 3(b))의 농도가 높으므로 Ag₂Hg₃의 γ 1相 지역임을 알 수 있고, C부위는 수은(Photo. 3(e))과 주석(Photo. 3(c))의 농도가 높으므로 Sn₇₋₈Hg의 γ 2相 지역임을 알 수 있다.

T합금의 경우 Photo. 4(a)의 2차전자像의 A부위는 은(Photo.4(b)), 주석(Photo. 4(c)), 銅(Photo. 4(d))의 농도가 높은 반면, 水銀(Photo. 4(e))은 거의 존재

하지 않으므로 수은과의 未反應部位이고, B부위는 수은(Photo. 4(e))과 은(Photo. 4(b))의 농도가 높으므로 Ag₂Hg₃의 γ 1相 지역임을 알 수 있다. 그러나 球의 표면 부위인 D부위에서는 朱錫(Photo. 4(c))과 銅(Photo. 4(d))의 농도가 球의 内部보다 높으므로 이 부위는 새로히 형성된 Cu₆Sn₆의 η 相 지역임을 알 수 있다. 球의 표면에서 뿐만 아니라 球와 球 사이의 경계 지역에서도 은(Photo. 4(b))의 농도는 거의 일정하나 주석과 동은의 농도가 높게 나타나므로 이 지역에도 역시 η 相이 존재하고 있다. 따라서 Photo. 2의 광학현미경조직상의 각 부위에 해당하는 相은 N합금의 경우 A부위는 水銀과의 未反應部로 Ag₃Sn의 γ 相이며, 미세한 등축형의 結晶粒으로 구성된 B부위는 Ag₂Hg₃의 γ 1相, 그리고 γ 1相과 二重粒界로 경계가 되어있으며 불규칙한 모양을 한 C부위는 Sn₇₋₈Hg의 γ 2相으로 확인된다.

T합금의 경우 역시 A부위는 水銀과의 未反應部位이며, B부위는 Ag₂Hg₃의 γ 1相, 球의 표면인 D부위 및 球와 球사이의 界面에 겹쳐 보이는 結晶粒이 새로히 형성된 Cu₆Sn₆의 η 相으로 判別된다. Ag₃Sn 조성 부근의 球狀아말감 합금의 各 相을 인위적으로 成長시켜 EPMA 및 광학현미경으로 相을 判別한 Wing⁹⁾에 의하면 球狀아말감합금의 경우 γ 1相과 γ 2相 사이에 형성되는 二重粒界를 이용하여 광학현미경으로도 γ 1相과 γ 2相을 判別할 수 있다고 했다. γ 1相과 γ 2相은 그 경도값이 DPH로 각각 120, 15로 그 차이가 크므로 polishing할 때 γ 2相 주위가 라운딩(rounding)되

어 광학현미경에서 二重粒界로 관찰되기 때문이다.

Lathe-cut 합금인 N합금에서도 역시 Photo. 2(a)와 같이 B부위의 γ 1相과 C부위의 γ 2相 부위에 겹쳐 二重粒界가 관찰되었다. 그러나 photo. 2(b)의 T합금의 경우 B의 γ 1相 지역에 γ 1相과 二重粒界를 하고 있는 相은 존재하지 않았으며, 球 표면 D부위의 위쪽 γ 1相 지역내 겹쳐 보이는 η 相은 γ 1相과 정상적인 粒界를 형성하고 있었다. 이로 미루어 보아 고농도銅합금에서 형성되는 η 相은 저농도銅합금에서의 γ 2相보다 그 경도값이 월등히 높은 것을 알 수 있다.

(3) 아말감의 物性과 各相과의 관계

최종 아말감의 물성은 아말감 반응으로 형성된 각종 반응相에 의하여 주로 결정된다. 전통적 조성의 합금에서 나타나는 Sn₇₋₈Hg의 γ 2相은 이미 여러 연구자⁶⁾에 의하여 구강내의 아말감부식의 주원인으로 밝혀졌으며, 아울러 강도가 워낙 약하여 (DPH 15) 아말감 파손의 원인이 되고 있다.

미국 치과의사협회 규격²⁾에 정한대로 이들 두 합금의 물성을 측정할 결과 혼련 후 1시간 압축강도가 N합금은 50 MPa 정도였으나, T합금은 200 Mpa 로 거의 4배나 높은 초기 강도를 나타냈으며, 혼련 후 24시간 압축강도도 N합금이 310 MPa 였으나, T합금이 420 MPa 로 역시 높은 값을 나타냈다. 아말감의 임상적 특성인 marginal deterioration 에 가장 밀접하게 관련이 있다⁶⁾고 밝혀진 creep 값도 N합금의 경우 1%나 되었지만 T합금의 경우 0.1%이하였다. 이는 T합금이 분말 자체의 강도가 높을 뿐만 아니라 반응생성물중 弱한 γ 2相의 형성이 억제되고 새로운 η 相이 석출되어 아말감의 강도 증가에 이바지하였기 때문으로 이해된다.

4. 結 論

以上과 같이 二種의 아말감合金粉末과 그들의 아말감 反應 後의 相을 조사 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전통적 組成의 片狀粉末은 球狀粉末보다 樹枝狀鑄造組織이 粗大하게 發達해 있었다.
- 2) 전통적 組成의 片狀粉末이 수은과 아말감 反應을 하면 主로 Ag₂Hg₃의 γ 1相이 等軸型으로 形成되고, 少量의 Sn₇₋₈Hg의 γ 2相이 不規則한 形態로 γ 1相과 二重粒界를 이루면서 관찰되었다.
- 3) 銅을 12%이상 함유한 Ag-Sn-Cu의 球狀合金은 수은과 아말감 反應으로 Ag₂Hg₃의 γ 1相과 Cu₆Sn₅의 η 相이 形成되었으며 약하고 부식성이 강한 Sn₇₋₈Hg의 γ 2相은 形成되지 않았다.

參 考 文 獻

- 1) Knud Dreyer Jorgensen: *Amalgam in der Zahnheilkunde*, 1976, The Royal Dental College Copenhagen.
- 2) A.D.A.: *Revised American Dental Association Specification No. 1 for Dental Amalgam*, *J.A Dent. A.*, 95(1977) 614.
- 3) G. Wing: *A.D.J.* 11(1966) 105-113.
- 4) J.R. Abbott, O.F. Makinson: *J. Dent. Res.*, 57, (1978) 790.
- 5) Marek, M. and Hochman, R.F.: *IADR Abstracts No. 192*(1973).
- 6) D.B. Mehler, L.C. Terkla, J.V. Eysden and M.H. Reisbick: *J. Dent. Res.*, 496(1970) 1452.

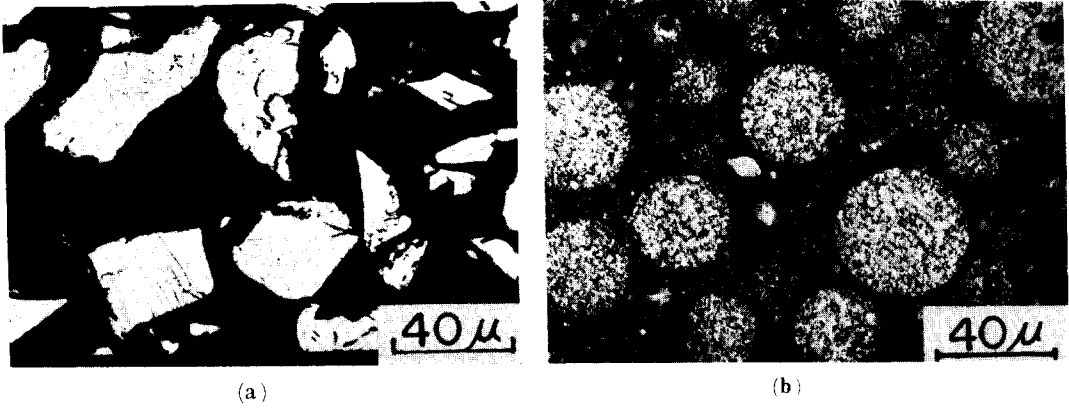


Photo. 1. Shapes of the alloy powders. Crowell's etch. (a) New True Dentalloy, (b) Tytin.

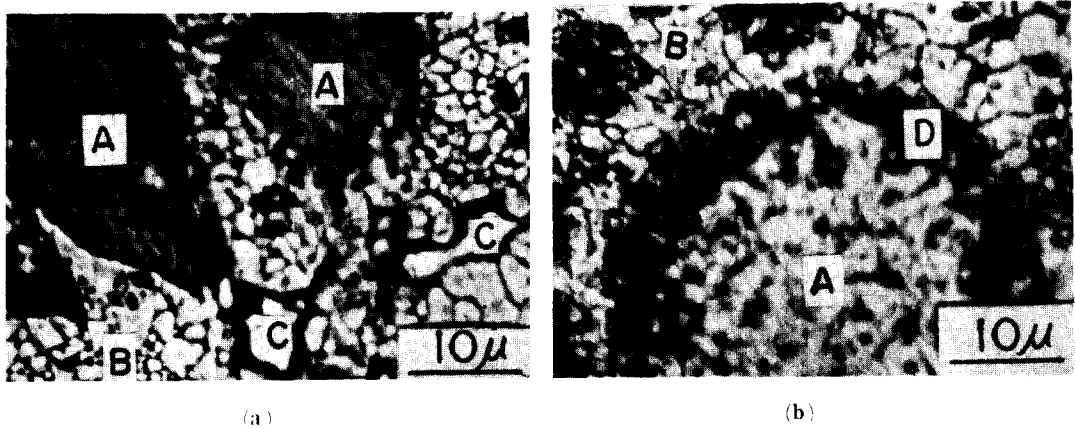
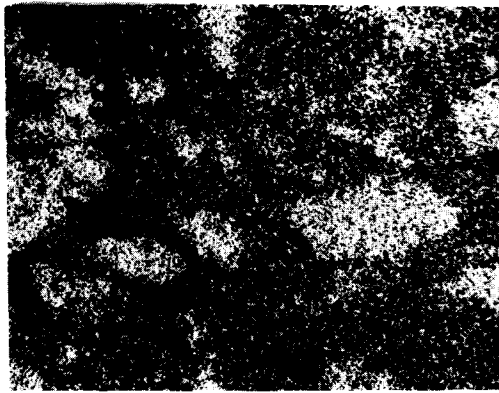


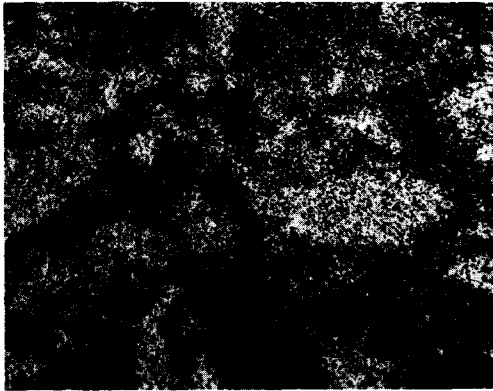
Photo. 2. Optical microstructures after amalgamation. Showing original powder, γ_1 , γ_2 , and η phases marked by areas A, B, C and D. (a) New True Dentalloy, (b) Tytin.



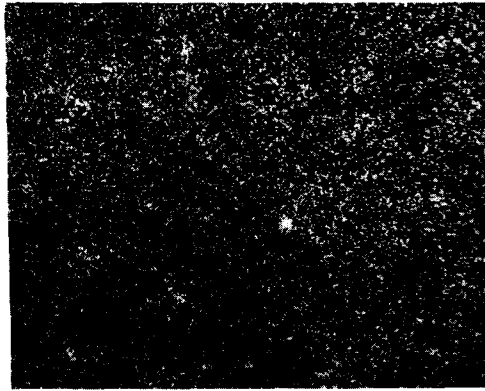
(a)



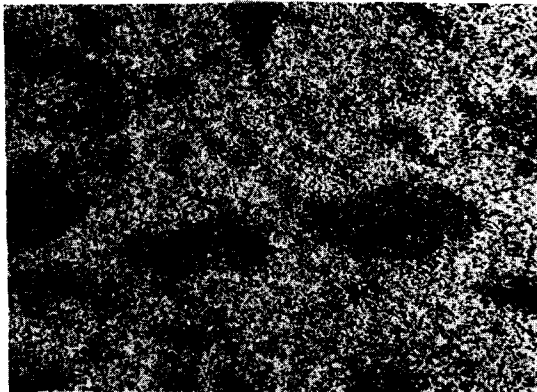
(b)



(c)



(d)



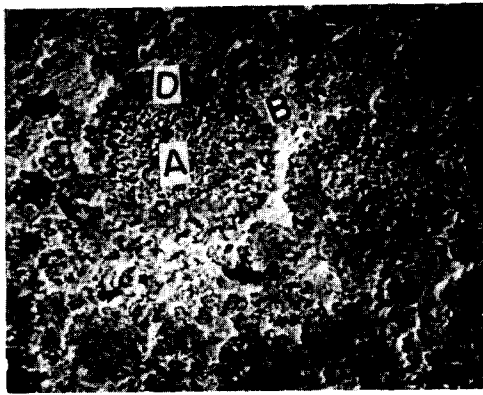
(e)

Photo. 3. Characteristic X-ray images of New True Dentalloy, $\times 700$

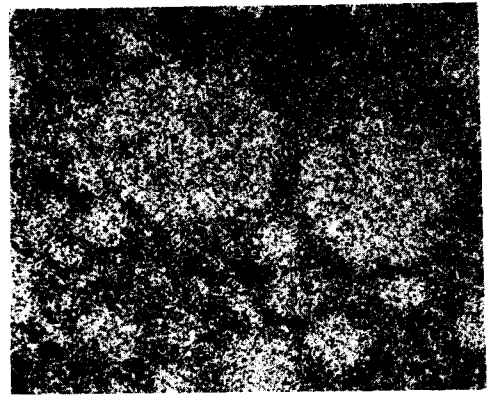
(a) Secondary electron image, A, B and C represent original powder, Ag-Hg and Sn-Hg.

(b) Ag-L α image, (c) Sn-L α image,

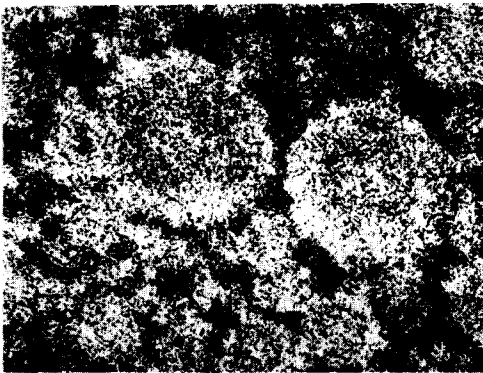
(d) Cu-K α image, (e) Hg-L α image.



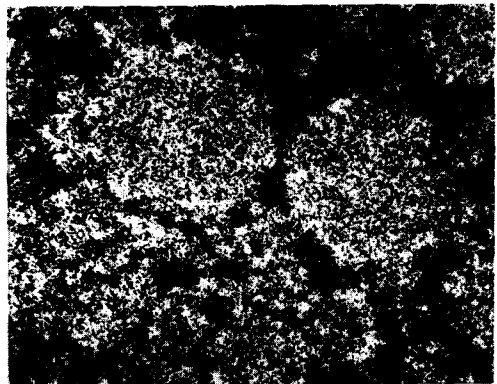
(a)



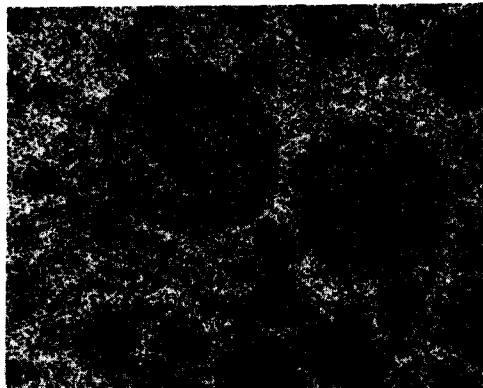
(b)



(c)



(d)



(e)

Photo. 4. Characteristic X-ray images of Ty-tin, $\times 700$

- (a) Secondary electron image A, B and D represent original powder, Ag-Hg and new phase
- (b) Ag- $L\alpha$ image, (c) Sn- $L\alpha$ image,
- (d) Cu- $K\alpha$ image, (e) Hg- $L\alpha$ image.