

치과용 아말감합금의 조성분석에 관한 연구

서울대학교 치과대학 보존학교실

조교수 엄 정 문

STUDIES ON THE COMPOSITION ANALYSIS OF SOME DENTAL AMALGAN ALLOYS.

Chung Moon Um, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Dept. of Operative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

..... > Abstract <

The author studied on the compositions and phases of several kinds of amalgam alloys, which were Fine cut alloys (Type II, Class 1, Caulk Co.), Spherical amalgam alloys (Type II, Class 2, Caulk Co.), Dispersalloy (Type II, Class 3, Johnson and Johnson Co.), Orosphere (Type II, Class 3, Pentron Co.) and Tytin (Type I, Class 2, S.S. White).

The secondary electron images of the above alloys were observed under the Scanning Electron Microscope and the composition was analyzed by Electron Probe Microanalyzer (JSM-35).

X-ray diffractometer was used to analyze the compounds in the alloys. The specimens were scanned from 30° to 85° at the rate of 4°/min with a diffractometer (Rigaku Geigerflux 2037 Type) in CuK α radiation.

The following results were obtained.

1. In low copper amalgam alloys "L" which is lathe cut alloy, is composed of γ phase, and "S", which is spherical alloy, is composed of γ phase and Ag.
2. "T", "O" and "D" are high copper amalgam alloys. "T", which is spherical alloy, is composed of γ and ϵ phases which are distributed homogeneously. "O" which is mixed with spherical and lathe cut alloys, is composed of γ and ϵ phases. ϵ phases are irregularly dispersed in lathe cut alloys of "O".
D is mixed with lathe cut alloy, spherical alloy and oval form alloys. Lathe cut alloy is composed of Ag, Sn, Cu, and Zn, spherical alloy is composed of Ag and Cu, and oval form alloy is composed of Cu and Sn.

.....

I. 서 론

치과용 아말감은 치아의 결손부위를 수복하는 충전재로서 과거 100년동안 가장 많이 사용한 재료중의 하나이다. 이는 1826년¹⁾ 프랑스에서 Ag-Hg paste의 형태로서 사용한 이래 1833년 미국에 소개되어 은화를 분말로 만들어 사용하기도 하였다.

Townsend, Flagg¹⁾ 은 재료개선에 공헌을 했고 Black²⁾은 Ag함량 68%에 Sn, Cu 및 Zn을 적절히 배합하여야 만족스러운 합금이 된다고 하였다. 1929년에 이르러 미국치과의사협회 재료규격 제 I호로 채택하게 이르렀다.

Jaraback³⁾은 합금의 입자가 미세함에 따라 저물리적성질이 호전된다는 것을 발표하게 되자 제조업자들은 입자의 크기를 미세화하여 1961년 Probst⁴⁾ 등은 구상아말감분말을 제조하게 이르렀다.

구리의 함량이 적은 아말감에서 구상아말감은 절삭형 아말감보다 우수점은 있으나 γ_2 상이 모두 생성되기 때문에 그 물리적성질이 낮음을 알수 있다. 1963년 Innes와 Youdelis⁵⁾는 재래형 아말감보다 Cu함량이 많은 dispersalloy를 개발하였다. 이러한 고동아말감은 γ_2 상이 없기 때문에 우수한 물리적성질을 지님이 특징이라 하겠다. dispersalloy는 절삭형과 구상형 구리의 함량을 높인 구상고동 아말감 합금이 시판되고 있다. 이런 고동 아말감의 연구는 Okabe^{6, 7, 8, 9)} Johnson등¹⁰⁾ Takatsu등¹¹⁾ 그리고 엄¹²⁾에 의해서 연구된 바 있으며 그 임상적 연구는 Osborne¹³⁾, Marshall¹⁴⁾, Hormati¹⁵⁾, House등¹⁶⁾에 의해서 이루어져 합금을 혼합한 것이며 최근에는 단일 조성으로 왔다.

치과용 아말감분말의 성분은 Ag, Sn, Cu 및 Zn으로 되어있어서 그 합금이 어떤 상(phase)로 되어 있는지는 매우 복잡하다. Mahler⁷¹⁾와 선우¹⁸⁾은 분말을 microprobe를 이용하여 분석한바 있고 Malhotra¹⁹⁾은 합금과 수은의 반응을 X-ray회절법에 의하여 연구한바 있다.

필자는 시중에서 시판되고 있는 저동 아말감합금 2종과 고동아말감합금 3종을 자료로 하여 조직학적 상이점을 규명코저 주사전자현미경과 EPMA로 분석하고 동시에 X-ray회절기로 이를 분석하여 성분과 상에 대한 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 실험방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 상품명 및 회사명은 다음과 같다.

- F : Fine cut amalgam alloy(Caulk Co.)
low copper amalgam alloy. Type II, Class 1.
- S : Spherical amalgam alloy(Caulk Co.)
low copper amalgam alloy Type II, Class 2.
- D : Dispersalloy(Johnson and Johnson)
high copper amalgam alloy Type II, Class 3.
- T : Tytin(S. S.White)
high copper amalgam alloy(Type 1, Class 2)
- O : Orosphere(Pentron Co.)
high copper amalgam alloy(Type II, Class 3)

2. 실험방법

SEM과 EPMA관찰시 T는 분말형태로 관찰하고 그외 4형은 Tablet이기 때문에 표면이 거칠어 연마기에 표면을 연마한 후에 주사전자현미경(JSM-35)을 사용하여 Secondary Electron Image를 관찰하였고 성분분석을 위해 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 사용하여 아말감합금 성분인 Ag, Sn, Cu 및 Zn의 특성 X-ray image를 관찰 분석하였다.

아말감합금내 화합물을 분석하기 위해서 X선회절기(Rigaku Geigerflux 2037 Type)를 사용하여 Cu K α line으로 30~85°의 2 θ 범위를 4°/min속도로 주사하였다.

아말감합금의 성분은 Ag, Sn, Cu, Zn으로 되어있음이 일반적으로 알려진 사실이고 예상되는 phase는 γ phase가 주요 성분이다. 고동아말감합금에서는 γ phase외에 ϵ (Cu₃Sn)과 η (Cu₆Sn₅)를 예상할 수 있으며 그외 유리 Ag, Sn, Cu로 추측할수 있다. 따라서 X-ray회절법에서 구한 d(면간거리) 값(Table 2)과 아말감합금에서 예상된 상 및 원소의 d값(Table 2)을 ASTM Card에서 찾아 비교관찰 함으로서 화합물 및 원소를 규명하였다.

III. 실험성적

Scanning Electron Microscopic Finding 및 EPMA Finding

F예(Fig-1) : 입자의 형태는 불규칙하고 일정한

형태가 없으며, 그 입도에서도 매우 불규칙하다.

EPMA에서 Ag, Sn, Cu, Zn의 균일한 분포를 볼 수 있다. Cu의 함량은 적고 Zn의 함량은 매우 적은 것으로 관찰된다.

S예 (Fig-2) : 둥근구상의 형태로서 입도의 크기는 일정치 않고 Ag, Sn, Cu, Zn이 균일하게 분포됨을 볼 수 있다. Cu와 Zn은 적은 것으로 관찰된다.

D예 (Fig-3) : 절삭형이나 구상형이나 모두 입자의 크기가 상이 했으며 절삭형은 Ag와 Sn이 균일하게 분포되어 있고, 미량의 Cu와 Zn이 함유되어 있다. 구상형에서는 Ag와 Cu가 주로 함유되어 있고 Cu의 분포가 크다. Cu와 Sn의 혼합물로 구성된 타원형에 가까운 입자가 간헐적으로 분포되어

있음을 볼 수 있다.

T예 (Fig-4) : 구상형으로서 크기의 차이는 있으나 정상에 가까운 구형을 나타낸다. Ag, Sn, Cu, Zn의 균일한 분포를 나타내고 특히 Cu의 분포가 큰 것이 특징이다.

O예 (Fig-5) : 절삭형과 구상형의 혼합형으로서 절삭형은 그 형태가 매우 불규칙하고 그내부에 크기가 불규칙한 간상형이 간헐적으로 분포되어 있었다. 이러한 부위는 EPMA 관찰결과 Cu와 Sn이 농축되어 있었고 Cu의 강도가 훨씬 큼을 볼 수 있으며 Ag는 보이지 않는다.

이러한 부위를 제외한 타 부위는 Ag, Sn, Cu의 균일한 분포를 볼 수 있다. 구상형에서는 그 입

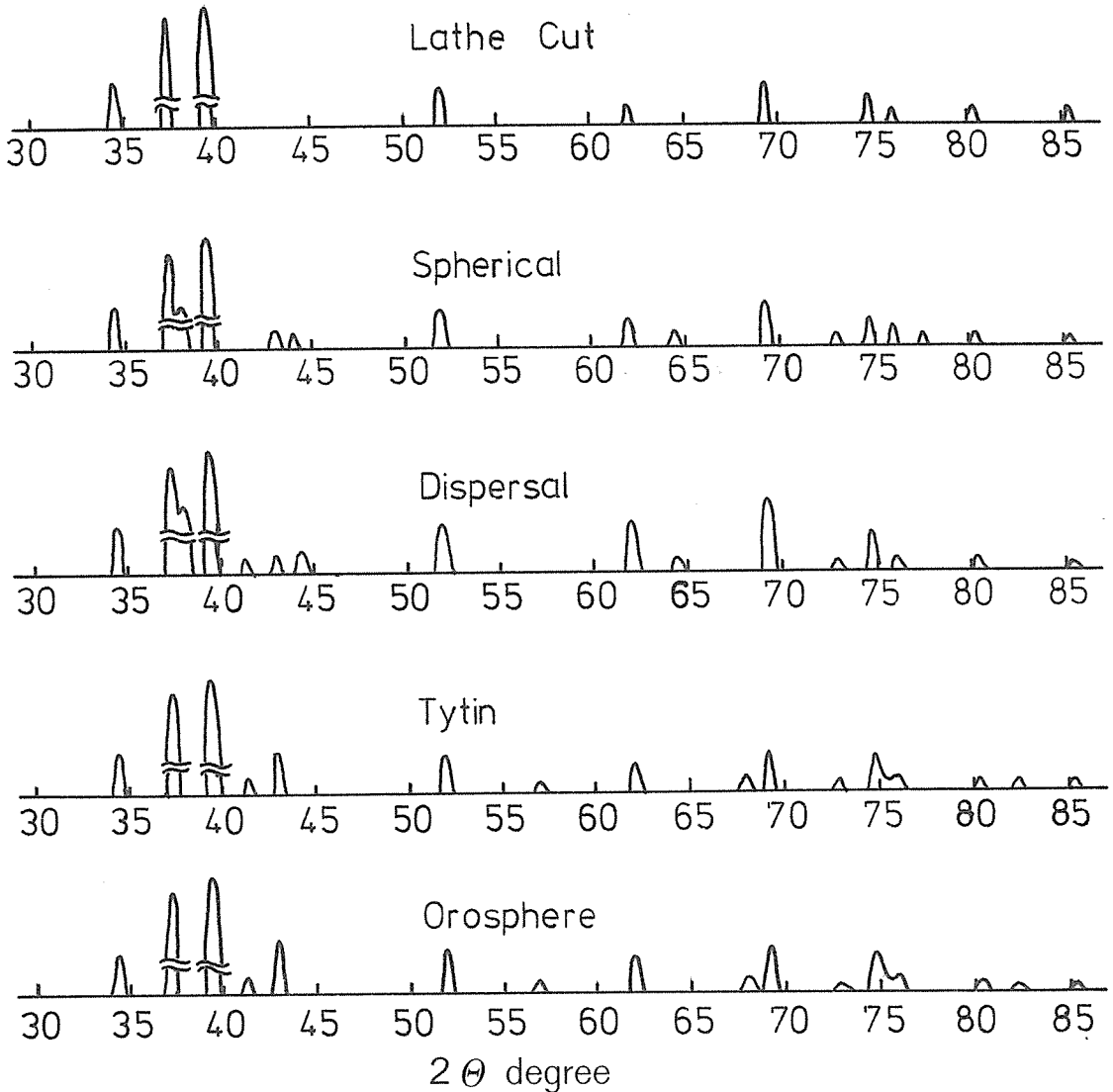


Fig. 6. X-ray Diffraction Patterns Obtained from Amalgam Alloys

Table 1. X-ray Diffraction Analysis of Alloy Powder

L	S	D	O	T	Profable
2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	Phase (hkl)
34.5 M	34.6 M	34.6 M	34.5 M	34.5 M	γ (110,020)
37.5 S	37.5 M	37.7 S	37.5 S	37.5 S	γ (002)
	38.0 W	38.3 M			Ag (111)
39.5 S	39.5 S	39.5 S	39.5 S	39.5 S	γ (111,021)
		41.6 W	41.5 W	41.5 W	ϵ
	43.1 W	43.2 W	43.2 W	43.5 M	ϵ
	44.2 W	44.3 W			Ag (200)
52.2 W	52.1 W	52.1 W	52.1 W	52.0 W	γ (112,022)
		57.1 W	57.3 W	57.1 W	ϵ
62.1 W	62.2 W	62.2 W	62.1 W	62.0 W	γ (220,130)
	64.4 W	64.5 W			Ag (220)
		67.7 W		67.7 W	ϵ
69.2 W	69.3 W	69.2 W	69.3 W	69.0 M	γ (113,023)
73.0 W	73.0 W	73.2 W		73.0 W	γ (040)
74.9 W	75.0 W	75.0 W	74.9 W	74.8 W	γ (202,132)
76.2 W	76.3 W	76.2 W	76.4 W	76.3 W	γ (221,041)
	77.3 W	77.5 W			Ag (311)
80.3 W	80.4 W	80.3 W	80.4 W	80.0 W	γ (004)
			82.6 W	82.5 W	ϵ

* S (Strong), M (Medium) and W (Weak) on 2θ values mean relative intensity of diffraction peaks

* There are no hkl values for Cu_3Sn in ASTM tables.

도가 다양하고 Ag, Sn, Cu 의 균일한 분포를 보인다.

X-ray회절법에 의한 분석

각 합금의 X-ray회절법에 의해서 얻은 2θ 값은 Table 1, Fig.-6과 같다. 강도는 최고 peak의 크기를 기준으로 하여 최고 값의 1/3미만을 weak, 1/3 ~ 2/3범위를 medium, 그리고 2/3이상되는 것을 strong으로 결정하였다.

L에 있어서는 γ 의 전형적인 2θ 값을 갖고 Cu 가 검출되진 않는다.

S에 있어서는 L의 예와 같고 Ag상이 나타나고 43.1°에 weak peak가 나타난다.

D에서는 복잡한 peak가 관찰된다.

γ , ϵ 및 Ag상이 나타나고 Cu상은 보이지않는다.

O에서는 γ 상과 ϵ 상이 나타나고 T에서도 O와 같이 γ 상과 ϵ 상이 관찰된다.

IV. 총괄 및 고안

치과용 아말감합금은 저동아말감과 고통아말감분 말로 분류할수 있겠다. 저동아말감합금은 수은과 반응해서 γ 상(Sn_{7-8}Hg)이 생성되기 때문에 물리적성질이 저하되고 부식되기 쉽다. Innes등¹⁾이 고안해낸 고통아말감은 γ 상을 η 상(Cu_6Sn_5)으로 유

Table 2. Ag₃Sn (Gamma Silver Tin)

d (Å)	I/I ₁	h k l
2.59	60	{ 110 020
2.39	80	002
2.28	100	{ 111 021
1.76	80	{ 112 022
1.50	80	{ 200 130
1.36	80	{ 113 023
1.30	50	220
1.29	40	040
1.27	70	202
1.27	90	132
1.25	90	221
1.25	70	041
1.20	70	004
1.14	70	222

* Powder Diffraction File

Joint committee on powder diffraction standards
1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania
19081, 1974.

도할 수 있기 때문에 물리적성질을 호전시킬수 있다.

L의 예에서 EPMA관찰결과 Ag와 Sn의 분포는 균일하게 되어 있고 Cu가 검출되나 X-ray 회절법 분석에서는 검출되지 않는다. 이는 Cu의 함량이 5% 미만이어서 Ag₃Sn양에 비해 매우 적기 때문에 나타나지 않는 것으로 사료되고, 또는 Cu의 양이 적어서 Ag₃Sn화합물 속에 고용되어 있을 가능성도 있다.

S인 저동아말감합금을 L과 거의 같고 Ag가 나타나는 것이 특징적이다. 43.1°에서 peak가 나타난 것은 Cu₃Sn이거나 Cu일 가능성이 있다.

D는 EPMA에서 알수 있듯이 절삭형은 주로 Ag와 Sn으로 되어 있고 미량 Cu가 존재하며 구상형에서는 Ag와 Cu로되어 있어서 X-ray 회절형태도 매우 복잡하다. 이 합금의 경우 전형적인 γ상과 ε상 및 Ag상이 나타나나 Cu상은 나타나지 않는다. 일

반적으로 D합금에서 구상과 절삭형의 비가 1:2이고 구상형은 공정합금인 Ag₃Cu₂이기 때문에 전체적으로 Cu의 함량은 약 10%를 차지한다. 공정합금의 경우 이를 이루는 합금의 성분이 X-ray 회절 분석에서 모두 나타나야 한다. 따라서 X-ray회절분석에서 Cu에 관한 2θ값을 갖어야 하는데 나타나지 않는 것은 의심의 여지가 있다. 또한 EPMA 분석 및 X-ray회절분석에서 ε상이 독립적인 분말로 존재함을 확인할수 있다. 일반적으로 분산형아말감합금은 2가지 혼합물로 되어 있으나 이는 3가지 혼합물임을 관찰할 수 있다.

O와T의 고동합금에서는 Cu-Sn의 이원계 상태도로부터 ε(Cu₃Sn)상이 석출할 수 있음을 예측할수 있다. X-ray회절분석에서 O와T는 모두 γ상과 ε상이 존재한다. O의 경우 앞에서 언급한 것과 같이 절삭형 내부에 불균일한 크기의 rod형태는 EPMA와 X-ray회절분석결과 Cu₃Sn으로 판명할 수 있다. 그러나 T에서는 성장한 ε상을 관찰할 수 없다. 이러한 차이는 합금분말의 제조공정으로부터 설명할 수 있다. 절삭형은 용융상태의 합금을 먼저 ingot로 만든 다음 filing하여 만들어 지는데 ingot제조과정에서 서냉시 ε상이 충분한 성장을 할 수 있다. 그러나 구상형아말감합금분말은 용융합금을 분사식 방법에 의해서 atomization시킴과 동시에 급냉하여 제조함으로 ε상이 충분한 성장을 하지 못하여 T의 경우는 O의 경우와는 달리균일하게 분포되어 있을 것으로 생각된다.

V. 결 론

저동아말감합금 L과 S, 고동아말감합금인 D, O 및 T를 자료로하여 SEM, EPMA와 X-ray 회절기를 통하여 성분을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저동아말감합금분말에서 L은 γ상을 주로 나타내고, S는 γ상과 Ag상을 보였다.

2. 고동아말감합금분말에서 O와 T는 γ과 ε상을 보이고 D아말감합금분말에서는 Ag, Sn, Cu, Zn을 함유한 절삭형, Ag, Cu로 구성된 구상형, 그리고 Cu, Sn으로 구성된 타원형의 세가지 분말로 구성되어 있다.

(본 연구에 여러가지로 협조하여 주신 김상주교수님, 변영삼선생께 깊이 감사드리는 바입니다.)

— REFERENCE —

1. Craig, R.G.: Restorative dental materials 6th edi. 154 1980.
2. Black, G.V.: Physical properties of the silver-tin amalgams, D. Cosmos, 83:965, 1896.
3. Jaraback: Effect of alloy particle size on dimensional change of amalgam, JADA. April. 1942.
4. Probst, R.L. et. al.: Atomizing nozzle and pouring cap assembly for manufacture of metal powder, U.S. patent. No. 2968062, Granted Jan. 17, 1961.
5. Innes, D.B.K., Youdelis W.V.: Dispersion strengthened amalgams, J. Can. Dent. Asso. 29:587, 1963.
6. Okabe T. et. al.: A study of high copper amalgams, J. Dent. Res. 57:731-739 1978.
7. Okabe, T. et. al.: A study of high copper amalgams, J. Dent. Res. 57:868-771, 1978.
8. Okabe T. et. al.: A study of high copper amalgam, J. Dent. Res. 57:975-982, 1978.
9. Okabe, T. et. al.: A study of high copper amalgam, J. Dent Res. 57:1087-1092, 1978.
10. Johnson, L.N. et. al.: Microanalysis of Cu-Sn phases in Dental amalgam, J. Dent. Res. 48:872-878, 1969.
11. Takatu, T. et. al.: Structure and effects of non gamma-2 amalgam, J. Dent Res. 56: 40, 1977.
12. Um, C.M.: A study on the microstructure of dental amalgam, J. Korean Dental Asso. 19:943-947, 1981.
13. Osborne, J.W., et. al.: Clinical performance of certain commercial high copper content amalgams, JADA. 100:867-869, 1980.
14. Marshall, G.W., et. al.: Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use, JADA. 100:43-47, 1980.
15. Hormati, A.A., et. al.: Marginal leakage of compacted gold, composite resin, and high copper amalgam restorations, J. Prosth. Dent. 44:418-422, 1980.
16. House, R.C., et. al.: An evaluation of the marginal leakage of spherical high copper amalgam, J. Prosth. Dent. 44:423-425, 1980.
17. Mahler, D.B., et. al.: Microprobe analysis of High Cu amalgam alloy, J. Dent. Res. 56:379-384, 1977.
18. Sunoo, Y.G.: Studies on the shape and composition analysis of some dental amalgam alloys, J. Korea Res. Society for Dental Materials, 8:3-6, 1981.
19. Malhotra, M.L., et. al.: Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents, J. Dent. Res 56:1481-1487, 1977.

엄정문 논문 사진부도

