

고동아말감의 미세구조에 관한 연구*

서울대학교 치과대학 보존학교실

엄 정 문

A STUDY ON THE MICROSTRUCTURE OF HIGH COPPER AMALGAMS

Chung-Moon Um, D.D.S.

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

..... Abstracts

The purpose of this study was to observe and identify the phases of high copper amalgams. Tytin (S.S. White, Type I, Class 2), Dispersalloy (Johnson and Johnson Type II, Class 3) and Orosphere (Pentron Co. Type II, Class 3) were used for this study.

After each amalgam alloy and Hg measured by the balance was triturated by the mechanical amalgameter (Capmaster S.S. White), the triturated mass was inserted in the cylindrical metal mold which was 4mm in diameter and 12mm in height and was pressed by the Instron Universal Testing Machine at the speed of 1mm/minute with 120Kg. The specimen removed from the mold was stored in the room temperature for 7 days. This Specimen was polished with the emery paper from #100 to #1200 and finally on the polishing cloth with 0.05 μ m Al₂O₃ powder suspended in water.

The secondary electron image of the specimen was observed under the Scanning Electron Microscope (JSM-35). The composition of the phases in each specimen was analyzed by Electron Probe Microanalyzer.

The specimen etched with iodine (Allan's method) was observed under the optical microscope.

X-ray diffractometer was used to analyze the compounds in each amalgam. The specimen which was 8mm in width, 9mm in length and 2mm in height were scanned from 28° to 70° at the rate of 4°/min with a diffractometer (Rigark Geigerflux 2037 Type) in CuK α radiation. The following results were obtained.

1. In Tytin amalgam, the individual Cu₆Sn₅ crystals which were mixed with γ_1 matrix appeared near the surface of the unconsumed Tytin particles, and in Dispersal alloy, the continuous

*본 연구는 1982년도 서울대학교병원 임상연구비의 일부로 이루어진 것임.

layer composed of Cu_6Sn_5 phase, reaction rings were formed around the dispersant. γ_2 phase was not observed in Tytin and Dispersal amalgam.

2. The peak of γ_2 phase was observed in X-ray diffraction analysis of Orosphere amalgam.

I. 서 론

치과용 은합금은 1929년 미국치과 의사 재료규격 No.1로 채택된 이래 아말감의 물리적 성질을 증진시키기 위해 분말을 미세화하기 시작하였고, 1961년 미국의 Probst 등¹⁾은 처음으로 구상아말감을 제조하였고, 1963년 Innes와 Youdelis²⁾는 동의 함량이 높은 Dispersalloy를 개발하였다.

현재 시판되고 있는 고동아말감합금은 2가지로 분류할 수 있다. 모든 분말의 조성이 같은 성분으로 구성된 단일조성 고동아말감(High copper single composition)합금과, 분말의 조성이 서로다른 2가지 형의 입자로 혼합된 분산강화형 아말감(high copper dispersant)분말을 들 수 있다.

단일조성고동아말감이나, 절삭형합금의 조성을 Ag_3Sn 으로하고 구상아말감합금의 성분을 Ag_3Cu_2 (eutectic)로 하여 혼합한 Dispersalloy는 아말감상중에서 가장 위약한 γ_2 상이 제거되기 때문에 아말감수복의 좋은 임상적 결과를 가져올 수 있다.

Osborne 등³⁾은 고동아말감은 재래식아말감보다 아말감의 변연파절이 적다고 하였고, Malhotra 등⁴⁾은 물리적성질이 우수함을 보고하였으며, House 등⁵⁾은 변연누출이 적다고 하였으며, Marshall 등⁶⁾은 부식에 대한 내성도 높다고 하였다.

Asgar⁸⁾와 Johnson⁹⁾은 Cu로 인해서 기계적으로 약하고 전기적으로 활성이 강한 γ_2 의 형성을 줄여준다고 하였다. 따라서 Sn은 γ_2 상을 형성하는데 관여하지 않고 Cu와 반응해서 $\eta(Cu_6Sn_5)$ 를 형성함을 알 수 있다.

이러한 고동아말감의 반응은 많은 학자들에 의하여 연구되어 왔다. Mahler 등¹⁰⁾, Johnson 등¹¹⁾은 Microprobe analyzer를 이용하여 아말감을 분석했으며 Okabe 등^{11, 12, 13, 14, 15)}은 분말과 수은의 반응과정 및 $\eta(Cu_6Sn_5)$ 의 형성과정을 관찰했으며, Malhotra¹⁶⁾ 등은 X-ray회절법에 의해서 결정구조를 검토했으며, Vrijhoef¹⁷⁾은 아말감이 경화하는 동안 η 의 형성을 분석하였고, Asgar⁸⁾, Mahler¹⁰⁾, Takatsu¹⁸⁾, 엄¹⁹⁾ 등²⁰⁾은 미세구조를 관찰한 바 있다.

필자는 시중에서 시판되고 있는 서로 상이한 고

동아말감합금 3종을 선택하여 수은과 반응시켜 경화시킨후 그 상이점을 규명코저 광학현미경, 주사전자현미경, EPMA 및 X-ray회절기로 성분을 분석하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 실험방법

1. 실험재료

고동아말감분말인 Tytin(S. S. White Type I Class 2), Orosphere(Pentron Co., Type II, Class 3)와 Dispersalloy(Johnson and Johnson Type II Class 3)을 선택하였다.

2. 시편제작

① 광학현미경 및 주사전자 현미경을 위한 시편 제작은 제조업자의 지시에 따라 상기제품을 수은과 혼합하고 mechanical amalgameter(Capmaster, S. S. White)로 연화시킨후 직경 4mm, 높이 12mm의 금속 mold에 주입과 동시에 mold직경에 해당하는 원주형 Condenser를 적합시키고 10 ton Capacity, Instron Universal Testing Machine으로 하중속도 분당 1mm로 하여 120kg의 압축 응력을 가해 응축시킨후 시편을 금속 mold에서 제거하고 실온에 1주일간 방치하였다. 시편의 연마는 resin에 매몰하여 시편상부를 emery paper #100에서 #1200까지 연마하고, 연마천위에서 $0.3\mu m Al_2O_3$ 용액을 가하면서 연마하고, 최종 $0.05\mu m Al_2O_3$ 용액으로 연마하였다. etching방법은 Allan 등²¹⁾이 보고한 방법에 따라 A-용액(4gm $K_2Cr_2O_7$, 1gm KI, 100ml H_2O)에 20초에서 30초간 처리하고 B-용액(4gm I, 96ml ethyl alcohol)으로 5초에서 20초간 솜으로 압력을 가하면서 부식시킨후 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 용액으로 30초간 씻어내어 광학현미경(Versamet, Union)으로 관찰하였다.

세부적인 미세구조와 성분분석을 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscope JSM-35)을 이용하여 secondary electron image를 관찰하고 EPMA(Electroprobe microanalyzer)를 이용하여 아말감의 성분인 Ag, Sn, Cu, Zn 및 Hg의 특성 X-ray를 관찰분석하였다. 전자현미경 관찰시에는

Table 1. X-ray Diffraction Analysis of Amalgam

| L 2θ | S 2θ | T 2θ | D 2θ | O 2θ | Probable Phase (hkl) |
|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------------|
| | | 29.9 W | 29.9 W | 29.9 W | η (101) |
| 30.6 M | 30.6 W | 30.6 M | 30.6 W | 30.6 W | γ ₁ (222) |
| 31.8 W | 31.8 W | | | 32.0 W | γ ₂ (100) |
| 33.2 M | 33.2 M | 33.2 S | 33.2 M | 33.2 M | γ ₁ (321) |
| 34.4 W | 34.4 W | 34.4 W | 34.4 W | 34.4 W | γ (110, 020) |
| 37.0 M | 37.0 S | 37.0 W | 37.0 W | | γ (002) |
| 37.8 S | 37.8 S | 37.8 S | 37.8 S | 37.8 S | γ ₁ (330, 411) |
| 39.3 W | 39.3 M | 39.3 W | 39.3 W | 39.3 W | γ (111, 021) |
| 40.0 W | 40.0 W | 40.0 W | 40.0 W | 40.0 W | γ ₁ (420) |
| 42.0 W | 42.0 W | 42.0 W | 42.0 W | 42.0 W | γ ₁ (332) |
| | 43.0 W | 42.8 W | 42.8 W | 42.8 W | η (110) |
| 44.0 W | 44.0 W | 44.0 W | 44.0 W | 44.0 W | γ ₁ (422) |
| 44.2 W | 44.2 W | | | 44.3 W | γ ₂ (101) |
| 45.9 W | 45.9 W | 45.9 W | 45.9 W | 45.9 W | γ ₁ (510, 431) |
| 49.5 W | 49.5 W | 49.5 W | 49.5 W | 49.5 W | γ ₁ (521) |
| 52.0 W | 51.8 W | | | | γ (112, 022) |
| | | 52.6 W | 52.6 W | 52.6 W | η (201) |
| 54.6 W | 54.6 W | 54.6 W | 54.6 W | 54.6 W | γ ₁ (600, 442) |
| 56.2 W | 56.2 W | 56.2 W | 56.2 W | 56.2 W | γ ₁ (611, 532) |
| 57.8 W | | | | 57.9 W | γ ₂ (110) |
| 59.5 W | 59.5 W | 59.5 W | 59.5 W | 59.5 W | γ ₁ (541) η (103) |
| 62.5 W | 62.5 W | 62.5 W | 62.5 W | 62.5 W | γ ₁ (631) η (202) |
| 64.1 W | 64.1 W | 64.1 W | 64.1 W | 64.1 W | γ ₁ (444) |
| 65.5 W | 65.5 W | 65.5 W | 65.5 W | 65.5 W | γ ₁ (710, 543) |
| | | 67.1 W | 67.1 W | 67.1 W | ε |
| 68.5 S | 68.5 M | 68.5 M | 68.5 M | 68.5 M | γ (113, 023) |
| | | | | | γ ₁ (721, 552) |
| 70.0 W | 70.0 W | 70.0 W | 70.0 W | 70.0 W | γ ₁ (642) |

S(Strong), M(Medium) and W(Weak) on 2θ values mean relative intensity of diffraction peaks. There are no hkl values for Cu₃Sn in ASTM tables.

etching하지 않고 연마한 면을 직접관찰 하였다.

② X-ray회절분석을 위한 시편은 가로 9mm, 세로 8mm, 높이 2mm의 block시편을 제작하였고 상기방법과 같이 연마하였다. 아말감내 화합물을 분석하기 위하여 X-선회절기(X-ray diffractometer Rigaku Geigerflux 2037 Type)을 사용하여 Cu Kα line 으로 28~70°의 2θ 범위를 4°/min의 속도로 주사하였다. 아말감합금의 성분은 Ag, Sn, Cu, Zn으로 되어 있음이 일반적으로 알려진 사실이고 예상되는 상은 γ상이다. 고통아말감합금에서는 ε (Cu₃Sn)을 예상할 수 있고 그의 유리 Ag, Sn, Cu도 추측할

수 있다. Hg와 반응한 아말감은 상기물질외에 γ₁ (Ag₃Hg₄)와 γ₂ (Sn₇₋₈Hg) η¹ (Cu₆Sn₅) 및 유리 Hg 등을 상상할 수 있다. 따라서 X-ray회절법에서 구한 면간거리 d값(Table-1)과 아말감합금 및 아말감에서 예상된 상 및 원소의 d값을 ASTM Card (일 예로서 γ₁ phase- Table 2 참조)에서 찾아 비교관찰함으로써 화합물 및 원소를 규명하였으며 γ₂상은 ASTM Card에 없기 때문에 Malhotra¹⁶⁾가 제시한 수치에 따라 분석하였다.

아말감은 여러가지 상을 갖고, 특히 고통아말감은 ε와 η 상을 예측할 수 있기때문에 고통아말감

Table 2. Ag₂Hg₃

| d Å | I/I ₀ | hkl |
|-------|------------------|----------|
| 4.08 | 10 | 211 |
| 3.53 | 10 | 220 |
| 2.88 | 30 | 222 |
| 2.67 | 40 | 321 |
| 2.36 | 100 | 330, 411 |
| 2.24 | 30 | 420 |
| 2.13 | 30 | 332 |
| 2.05 | 10 | 422 |
| 1.965 | 40 | 510, 431 |
| 1.828 | 20 | 521 |
| 1.657 | 40 | 600, 422 |
| 1.629 | 10 | 611, 532 |
| 1.583 | 10 | 620 |
| 1.547 | 20 | 541 |
| 1.512 | 10 | 622 |
| 1.478 | 30 | 631 |
| 1.447 | 40 | 444 |
| 1.419 | 40 | 710, 543 |
| 1.365 | 70 | 721, 552 |
| 1.341 | 20 | 642 |

Powder Diffraction File

Joint committee on powder diffraction standards 1601

Park Lane Swarthmore Pennsylvania 19081, 1974

을 검사할때는 비교적 복잡하지 않은 저동아말감과 비교할 필요가 있다. 따라서 저동아말감인 Fine cut amalgam(Caulk Co. Type II, Class I)과 Spherical amalgam(Caulk Co. Type II, Class II)을 병행하여 비교관찰 하였다.

III. 실험 성적

Tytin아말감(Fig.1) : 구상입자가 다양한 크기로 분포되어 있고 구상입자의 표면은 경계가 모호하고 구상입자표면 근처에서 조밀한 그물망형태의 η (Cu₆Sn₅) 결정체가 불연속의 형태로 운집함을 볼 수 있다. γ₁상은 흰색에 가까운 기질로서 그 크기가 적고 불규칙한 등축의 작진형태상이 공허 나타났다. η (Cu₆Sn₅) 결정체가 불연속의 형태로 운집함을 볼 수 있다.

η 결정체들은 γ₁기질에 의하여 둘러싸여 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 소결은 주사전자 현미경상에서 더욱 명확하다. 구형입자의 외부관계는 요철에 의해서 불확실한 양상을 보이고 이러한 입자에 근접해서 η가 불규칙한 불연속의 점상으로 γ₁상에 매몰되어 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 γ₁기질은 구형아말감합금입자와 η을 연결하고 있다. EPMA분석에서 보듯이 η은 Cu와 Sn으로 구성되어 있고 γ₁기질은 Ag와 Hg, 합금입자는 Ag, Cu, Sn의 조성으로 분말전체에 균등히 분포되어 있음을 알 수 있고 γ₂상은 찾을 수 없었다.

Disperse 아말감(Fig.2): 불규칙한 절삭형 분말과 구상분말이 기질에 의하여 둘러싸여 있음을 관찰할 수 있다. 절삭형분말의 γ상은 회색으로 나타나며 구상분말주위를 일정한 후경으로 둘러싸고 있는 reaction ring(η)은 주위에 dispersant 기질과 쉽게 구별할 수 있다. dispersant와 reaction ring과의 경계부위는 미세한 요철을 보이고 ring의 외부 경계부위도 등근과립형구조를 볼 수 있다. 기질에서 ε 상으로 보이는 미세한 분말은 녹색의 타원형의 모양으로 기질내에 산재함을 보이고 γ₂상은 보이지 않았다.

EPMA분석에서 절삭형분말은 Ag와 Sn이 주구성 성분이고 소량의 Cu가 존재하며, dispersant는 Ag와 Cu이며, reaction ring은 Cu와 Sn이며 기질내에 매몰되어 있는 ε 상은 Cu와 Sn을 알 수 있고 기질에서 density가 큰 Sn은 나타나지 않았다.

Orosphere 아말감(Fig.3) : 절삭형과 구상의 혼합형으로 절삭형은 그 형태가 매우 불규칙하고 그 내부에 크기가 불규칙한 소형의 간상형이 간헐적으로 분포되어 있고 이는 옅은 회갈색의 ε 상으로 구상에서는 보이지 않는다. γ₁상은 회색에 가까운 기질로서 절삭형입자와 구상입자를 둘러싸고 있으며 구상입자의 중앙부위는 연한 갈색을 나타내고 외부는 검은 점상의 형태로 η 결정은 γ₁상과 혼합되어 분포함을 볼 수 있다. 작은 구형입자에서도 η과 γ₁상이 혼합되어 기질내에 η이 농축되어 매몰되어 있는 상을 보인다. 절삭형내에 간상형은 EPMA결과 Cu와 Sn으로 농축되어 있고 Cu의 강도가 훨씬 큼을 볼 수 있고, Ag는 보이지 않아서 ε(Cu₆Sn) 상으로 확인되고 ε 상을 제외한 타부위는 Ag, Sn, Cu의 균일한 분포를 볼 수 있다. 구상형에서는 입자의 크기도 다양하고 Ag, Cu, Sn의 균일한 분포를 보이고 Hg가 구형가장자리에 많이 분포됨을 볼 수

Fig. 1. Tytin Amalgam

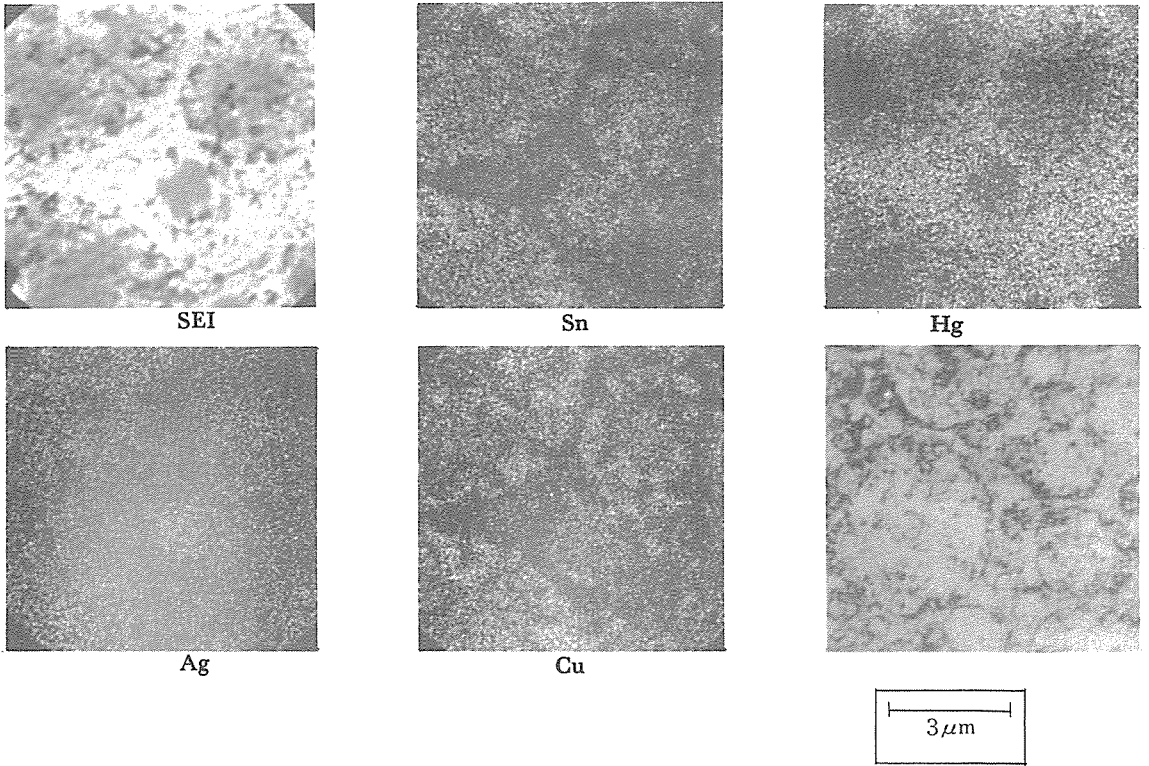


Fig. 2. Dispersalloy Amalgam

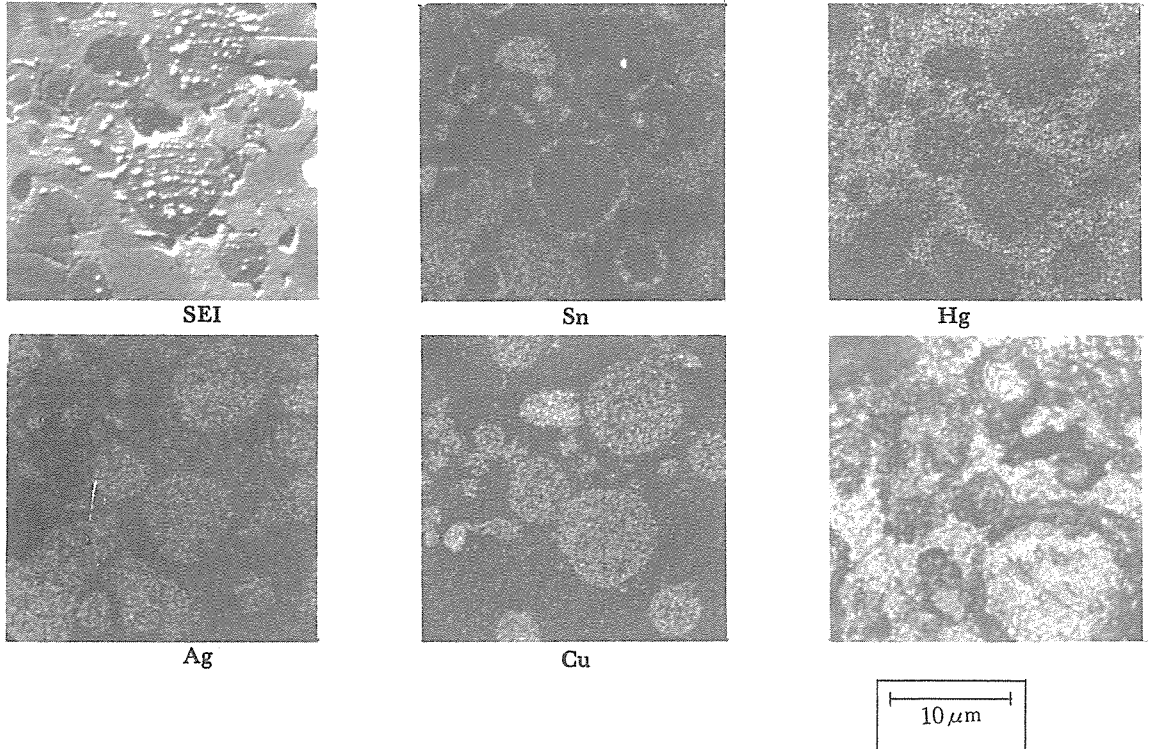
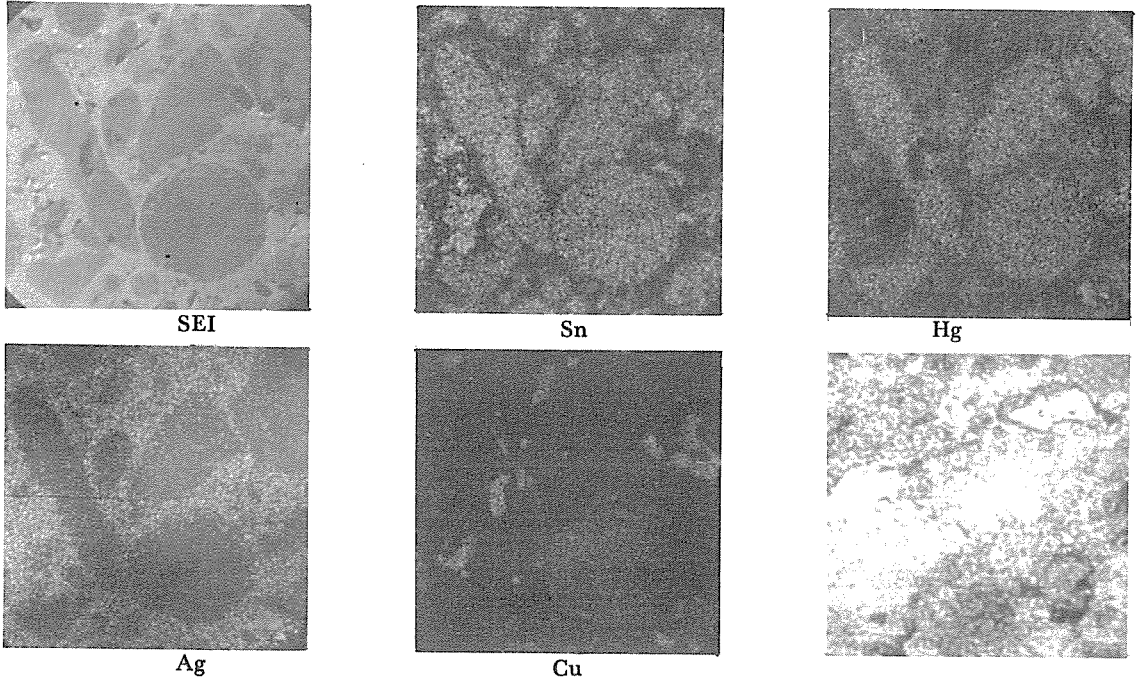


Fig. 3. Orosphere Amalgam



다.
 X-ray회절법에 의한 분석
 각 아말감의 X-ray회절법에 의해서 얻은 값은 Table 1과 같다. 강도는 최고 peak의 크기를 기준으로 하여 최고값의 1/2미만을 weak, 1/2~2/3범위를 medium 그리고 2/3이상되는 것을 strong으로 결정하였다. 절삭형 저동아말감과 구상저동아말감은 γ , γ_1 와 γ_2 상의 2θ 값을 갖고 Tytin과 Dispersal 아말감에서는 γ , γ_1 , η 와 ϵ 상을 갖으며, Orosphere 아말감에서는 γ , γ_1 , γ_2 , η 및 ϵ 상의 값을 갖고 모든 고통아말감에서 Ag와 Cu는 확인되지 않았다.

IV. 총괄 및 고안

아말감의 상을 분석하는 것은 많은 어려움이 있다. 아말감의 변색과 부식을 막기위해서 Indium 을 소량 넣는다고는 하지만 경화된 아말감은 Ag, Sn, Cu, Zn 및 Hg로 이루어져 있고 이들 화합물이 복잡하여 부식법, 주사전자현미경, EPMA 및 X-ary 회절법등으로 종합분석하는 것이 오늘날의 추세이다.

주사전자현미경소견에서 아말감의 여러가지 상은 상대적인 원자번호 크기에 따라서 검은색의 농도차

로 나타난다. 예컨대 평균원자번호가 가장 높은 것이 가장 밝은 상으로 나타나고 평균원자번호가 가장 낮은 것이 가장 어두운 상으로 나타난다. 각상의 평균 원자번호는 γ_1 상은 69, γ_2 상은 55, reaction ring(η)은 48, γ 상은 48, dispersant는 42, 그리고 ϵ 상은 38이다 따라서 ϵ 상이 가장어둡게 보이고 γ_1 상이 가장 밝게 보인다.

EPMA에서 각원소들의 분석에 관한 probe picture에서 white area는 원소들이 있는 것을 나타내고 black area는 없는 것을 나타낸다.

Mahler등¹⁰은 Microprobe analyzer를 이용해서 재래형 아말감합금에 Cu의 용해도가 2.5%됨을 밝히고 Johnson등¹¹은 아말감합금에 Cu가 Cu_6Sn_5 로 있음을 확인하였고, Jensen등²²은 Cu_3Sn 이나 Cu_6Sn_5 로 존재할 수 있음을 보였다. ϵ 상은 제조과정에서 생기는 반응이라 볼 수 있고, η 은 Cu가 많이 든 아말감에서 생겨나는 특이 반응이라 할 수 있다.

단일조성고동아말감분말이 수은과 반응할때 Cu_6Sn_5 가 직접형성되지만 dispersalloy인 경우는 γ_2 가 일단먼저 생성되고 이것이 다시 Ag_3Cu_2 (eutectic)과 작용하여 형성된다. Viohl²³은 일년후에는 Cu_6Sn_5 는 ϵ 로 변한다고 하였다.

Dispersal아말감의 η 의 분포는 Tytin과 Orosph-

here아말감과는 상이함을 관찰할 수 있다. Dispersal아말감은 eutectic합금주위에 reaction ring이 연속적인 모양을 나타내나 Tytin이나 Orosphere아말감의 구상입자 주위에서 dot형태로서 γ_1 에 매몰되어 망상형태로 나타나는 것이 특이한 상이점이다. Okabe등¹¹⁾은 Tytin을 재료로한 그의실험에서 η 은 9분내에 생성되고 그 이후에는 생성되지 않으며, γ_1 결정체는 연화후 30분까지 형성된다. 하였다. 따라서 η 결정체는 γ_1 결정체 사이에 있거나 γ_1 결정체내에 매몰되어 있게 된다. 본연구에서 Tytin amalgam에서 Okabe¹²⁾의 연구와 일치했고 Orosphere의 경우는 η 의 형성량이 훨씬 적은 것으로 보인다.

Dispersal아말감에서 η 이 dispersant에 인접해서 형성되는 것은 앞에서 지적했듯이 γ_2 가 dispersant (Cu 28% 함유)에 있는 Cu와 직접작용하기 때문에 dispersant 주위에서 계속적인 층을 이루는 것으로 생각된다. 이러한 η 의 형성은 dissolution precipitation기전으로 Okabe¹²⁾는 설명하고 있다.

아말감은 몇가지 상이 혼합하여 있기 때문에 X-ray회절에서 각상의 peak가 중복되어 나타나서 상을 분별해 내는 것은 매우 어렵다. 본실험에서 37°와 37.8° peak가 구분되어 나왔지만 Malhotra등¹⁶⁾은 이를 구별하지 않았다. 이는 37.8°가 강하게 나타나기 때문에 기계의 감도가 좋지 못할때는 37°peak는 분리되지 않는다. 그리고 Malhotra¹⁶⁾은 44° peak를 Ag라고 보았지만 γ_1 으로 보는 것이 타당하다. 왜냐하면 모든 아말감에서 같은 peak를 갖고 있고 엄²⁰⁾이 한 수중아말감 합금의 X-회절분석에서 Orosphere나 Tytin합금에서 Ag peak가 나타나지 않았기 때문이다. Orosphere아말감에서 32°와 44.3° peak에서 γ_2 의 peak를 나타내고 γ_2 의 110 격자에서 peak가 나타나지 않는 것은 γ_2 의 양이 적기 때문인 것으로 사료된다. Orosphere아말감의 경우 고동아말감이긴 하지만 X-ray회절에서 γ_2 의 peak가 확인되고 광학현미경에서 잘 관찰되지 않는 것은 그 양이 매우 극소량이기 때문인 것으로 사료된다.

고동아말감에서 γ_2 의 양이 매우적거나 형성되지 않는 것은 매우 중요한 의미를 갖는다. γ_2 상은 강도가 제일 낮고 부식되기 쉽기 때문에 수복물에서 가장 취약한 부위이다. 저동아말감에서 γ_2 의 성분이 11~13%이긴 하지만²⁴⁾ 이 부위가 쉽게 침해되어 γ 상이나 γ_1 상을 쉽게 부식시킬수 있다. γ_2 상은 수복물 전체에 분포되어 있기 때문에 충전물 전체에 영향을 줄수 있다. γ_2 상이 파괴될 경우 분리된 Hg는 반응하지 않은 γ 상과 반응할수도 있고 부식

산물인 산화주석이나 염화주석을 용해시켜 Void를 만들어 충전물의 강도를 낮출수 있다.

고동아말감에서 γ_2 상 대신 η 가 형성될때 reaction ring으로 나타나던지 또는 점상으로 나타나던지 그경도가 γ_2 보다는 훨씬 크고 ϵ 상 다음으로 크기 때문에 아말감의 경도를 높이는데 중요한 인자가 되며, 이로 인해 아말감의 변연파절 빈도를 줄이는데 기여 하는 인자라고 생각된다.

V. 결 론

Cu의 함량이 많은 고동아말감합금인 단일조성인 Tytin, 분산강화형합금인 Dispersalloy 및 Orosphere분말을 수은과 반응시켜 시편을 제작하여 광학현미경, 주사전자현미경, EPMA 및 X-ray diffractometer로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Tytin아말감에서는 Cu_6Sn_5 형성이 개별적인 결정으로서 γ_1 기질에 혼합되어 반응하지 않은 분말 주위에 인접해서 존재했으며, Dispersal아말감에서는 연속적인 일정후경을 갖는 층으로서 dispersant 주위에 접촉해서 나타났으며 γ_2 는 나타나지 않았다.
2. Orosphere아말감은 고동아말감이긴 하지만 X-ray diffraction에서 γ_2 상의 peak가 확인되었다.

(본 연구에 여러가지로 협조해 주신 김상주, 윤종규 교수님께 감사드리고, 아울러 변영삼선생, 전순경 연구원에게 깊은 사의를 표하는 바입니다.)

REFERENCES

1. Probst, R.L. et. al: Atomizing nozzle and purging cap assembly for manufacture of metal powder, U.S. patent No. 2968062, Granted Jan. 17, 1961.
2. Innes, D.B.K.: Youdelis, W.V.: Dispersion strengthened amalgams, J. Can Dent Assoc. 29:587, 1963.
3. Osborne, J.W.; Scharz, M.L.; Gale, E.N.; Phillips, R.W.: Clinical performance of ten amalgam alloys. A one year report. J. Dent. Res. AADR program and abstracts of papers. No. 250, 1977.
4. Osborne, J.W.; Gale, E.N.: Clinical per-

- formance of certain commercial high-copper-content amalgams. JADA. Vol. 100, June 1980, 867-869.
5. Malhotra, M.L.; Asgar, K.: Physical properties of dental silver-tin amalgams with high and low copper contents. JADA, Vol. 96, March 1978. 444-450.
 6. House, R.C. et. al: An evaluation of the marginal leakage of spherical high copper amalgam. Prosth Dentistry. Oct. 1980. Vol. 44, No. 4 423-425.
 7. Marshall G.W. et. al: Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use. JADA, Vol. 100, Jan. 1980, 43-47.
 8. Asgar, K.: Behavior of copper in dispersed amalgam alloys. J. Dent. Res. 53: IADR/AADR Program and abstracts of papers. No. 15, 1971.
 9. Johnson, L.N.: Phase discrimination using scanning electron microscope technique J. Dent. Res. 51:789, 1972.
 10. Mahler, D.B. et. al.: Quantitative Microprobe analysis of amalgam. J. Dent Res. 54:218, 1975.
 11. Johnson, L.N. et. al.: Microanalysis of Cu-Sn phase in dental amalgam. J. Dent Res. Sept-Oct. 872, 1969.
 12. Okabe, T. et. al.: A study of high copper amalgam. I. A comparison of amalgamation on high copper alloy tablets. J. Dent Res. Vol. 57, 759, 1978.
 13. Okabe, T. et. al.: A study of high copper amalgam. II. Amalgamation on a Hg-plated high copper alloy containing 30% wt % Cu. amalgam. J. Dent Res. Vol. 57, 975, 1978.
 14. Okabe. T. et. al.: A study of high copper amalgam. III. SEM observations of amalgamation of high copper powders J. Dent Res. Vol. 57, 975, 1978.
 15. Okabe, T. et. al.: A study of high copper amalgam. IV. Formation of η Cu-Sn (Cu_6Sn_5) Crystals in a high copper dispersant amalgam matrix J. Dent Res. Vol. 58, 1087, 1979.
 16. Malhotra, M.L.: Asgar, K.: Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents J. Dent Res. Vol. 56, 1481, 1977.
 17. Vrijhoef. M.M.A. et. al.: X-ray diffraction analysis of Cu_6Sn_5 Formation during setting of dental amalgam. J. Dent Res. Vol. 52, 841, 1973.
 18. Takatsu. T. et. al.: Structure and effects of non gamma-2 amalgam. J. Dent. Res. Vol. 56, 40, 1977.
 19. Um, C.M.: A study on the microstructure of dental amalgam. J. Korean Dental Asso. Vol. 19. 943. 1981.
 20. Um, C.M.: A study on the composition, analysis of some dental amalgam alloys. J. Korean Dental Asso. Vol. 20, 1043, 1982.
 21. Allan, F.C. et. al.: Microstructure of dental amalgam. J. Dent Res. Vol. 44, 1002, 1965.
 22. Jensen, S.J.; Andersen, P.: Cu-Sn phases in dental silver amalgam Scand. J. Dent Res. 80:349, 1972.
 23. Viohl. J.: Properties of copper rich silver amalgam. Quintessence International 7, 1981, 731.
 24. Craig, R.G.: Restorative dental materials 6th edi, 154, 1980.