

# X-ray회절에 의한 Amalgam의 화합물 분석\*

서울대학교 치과대학 보존학교실

엄 정 문 · 김 영 해

## X-ray Diffraction Analysis of Dental Amalgams.

Chung-Moon, Um., D.D.S., Yung-Hai, Kim., D.D.S.

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

..... > Abstract < .....

The purpose of this study was to identify the phases of alloys which were "F", "S", "Am", "H-A", "H-V", "A-21", "D", "O", "T", and "Sy", and the phases of their amalgams.

After each amalgam alloy and Hg were triturated by mechanical amalgamator (Capmaster, S.S. White), the triturated mass was inserted in the plastic mold which was 15 mm in width, 12 mm in length, and 2 mm in height, and was pressed with amalgam condenser by hand. The manipulation of each material was strictly followed the instruction of the manufacturer's directions. The specimen was polished with emery paper from # 400 to 1200 and finally on the polishing cloth with 0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder suspended water.

Both original alloys and their amalgams were analyzed separately using X-ray diffraction techniques. The X-ray machine used was a Philip's X-ray diffractometer (PW 1700) with copper  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) and nickel filter. In order to obtain an accurate value for  $2\theta^\circ$ , the diffractometer scanning speed was adjusted to  $3^\circ$  per minute. The X-ray signal was recorded on the chart recorder calibrated for 10 mm equivalent to  $1^\circ$ . The  $2\theta^\circ$  values obtained from the diffraction peaks were converted into d-spacing using ASTM conversion tables.

The following results were obtained.

1. In amalgam alloys, "F" and "Am" were composed of the typical  $\gamma$  phase, "H-A", "H-21", "O", "T" and "Sy" were composed of  $\gamma$  and  $\epsilon$  phase, "S" was composed of  $\gamma$  and Ag phase, "H-V" was composed of  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , and Ag phase, and "D" was composed of  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , Ag and Cu phase.
2. In amalgams, "F" and "Am" were composed of  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ , and  $\gamma_2$  phase, "S", "H-A", and "O" were composed of  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , and  $\eta$  phase, "H-V" was composed of  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\epsilon$  and  $\eta$  phase, and "T", "D" and "Sy" were composed of  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  and  $\eta$  phase.

\*본 연구논문은 1984년도 서울대학병원 특진연구비의 일부로 이루어진 것임.

## I. 서 론

치과용 아말감합금은 분말형태인 제 1형과 pellet 형태인 제 2형으로 나누고 이를 다시 입자의 형태와 첨가물의 유무에 따라 3가지로 분류하고 있다.

Jaraback<sup>1)</sup>은 합금입자가 미세함에 따라 아말감의 물리적성질이 호전된다는 것을 발표한 이래 많은 제조업자들은 입자의 크기를 미세화하기 시작하여 1961년 Probst등<sup>2)</sup>은 구상아말감 합금을 제조하게 이르렀다.

Cu의 함량이 적은 구상아말감은 절삭형 아말감보다 우수점은 있으나 이것도  $\gamma_2$ 상이 생성되기 때문에 물리적성질이 낮고 전기화학적으로 부식에 대한 약점을 갖고 있다.

1963년 Innes등<sup>3)</sup>은 재래형 아말감보다 구리의 함량이 많은 dispersal alloy를 개발하였다. 이러한 고동아말감은  $\gamma_2$ 상이 없기 때문에 우수한 물리적성질을 지니고 있다. 현재시판되고 있는 고동아말감합금은 단일조성으로 된 아말감합금(High copper single composition)과 분말의 조성이 서로 다른 2가지형의 입자로 혼합된 분산강화형 합금(High copper dispersant)을 들수 있다.

고동아말감은 아말감의 상중에서 가장 취약한  $\gamma_2$ 상이 제거되기 때문에 아말감수복이 좋은 임상결과를 가져올 수 있다. Osborne등<sup>4)</sup>은 수종의 아말감을 충전하고 관찰한 결과 고동아말감은 재래식 아말감보다 변연과절이 적다고 하였으며 House등<sup>5)</sup>은 고동아말감이 변연누출이 적다고 보고하였고 Marshall등<sup>6)</sup>은 부식에 내성이 높다고 발표하였다.

고동아말감에 관한 물리, 화학적성질은 많은 학자들에 의하여 연구되어 왔다. Malhotra등<sup>7)</sup>은 물리적성질이 우수함을 보고하였고 Mahler등<sup>8)</sup>과 Johnson등<sup>9)</sup>은 아말감의 상을 Micro-probe analyzer로 분석했으며 Okabe등<sup>10, 11, 12, 13)</sup>은 분말과 수은의 반응과정 및  $\eta$ (Cu<sub>6</sub>S<sub>15</sub>)의 형성과정을 관찰했으며 Asgar등<sup>14)</sup>, Fusayama<sup>15)</sup>, Takatsu등<sup>16)</sup>, 그리고 엄<sup>17, 18)</sup>은 미세구조를 관찰한바 있다.

아말감의 상은 수종의 상이 혼합되어 있기 때문에 그상을 분석하는데 많은 어려움이 따르며 이를 위해서 X-ray회절기를 이용하여 분별할 수도 있다.

Malhotra등<sup>19)</sup>은 X-ray회절기를 사용하여 분말과 아말감의 상을 분석했으며, Sarkar등<sup>20)</sup>은 고동아말감에서  $\gamma_2$ 상의 유무를 검토했으며 Vrijhoef 등<sup>21)</sup>은 경화되는 동안  $\eta$ 을 분석하였다.

필자는 시중에서 시판되고 있는 저동아말감 합금과 고동아말감 합금을 대상으로 하고 이들과 수은을 반응시킨 아말감을 X-ray회절기로 분석하여 아말감상에 대한 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

## II. 실험재료 및 실험방법

### 1. 실험재료

본실험에 사용된 아말감 합금의 상품명 및 회사명은 다음과 같다.

F : Fine cut amalgam alloy (Caulk Co.)

〈Pellet〉 Low copper amalgam alloy

Type II, Class 1.

S : Spherical amalgam alloy (Caulk Co.)

〈Pellet〉 Low copper amalgam alloy

Type II, Class 2.

Am : Amalcap (Vivadent Co.)

〈Predispensed〉 Low copper amalgam alloy

Type I, Class 1.

H-A : Aristaloy (Hisong Co.)

〈Pellet〉 Low copper amalgam alloy

Type II, Class 1.

H-V : Veraloy (Hisong Co.)

〈Pellet〉 Low copper amalgam alloy

Type II, Class 3.

A-21 : Aristaloy-21 (Hisong Co.)

〈Pellet〉 High copper amalgam alloy

Type II, Class 3.

D : Dispersalloy (Johnson and Johnson Co.)

〈Pellet〉 High copper amalgam alloy

Type II, Class 3.

O : Orosphere amalgam alloy (Pentron Co.)

〈Pellet〉 High copper amalgam alloy

Type II, Class 3.

T : Tytin amalgam alloy (S. S. White Co.)

〈Predispensed〉 High copper amalgam alloy

Type 1, Class 2.

Sy : Sybraloy (Kerr Co.)

〈Pellet〉 High copper amalgam alloy

Type II, Class 3.

### 2. 실험방법

아말감합금을 분석하기 위해서 X-ray회절기(Philips X-ray Diffractometer P.W.1700.)를 사용하여 CuK $\alpha$  line으로 30~85°의 2 $\theta$ 범위를 4°/min속도

로 주사하여 peak를 얻었다.

아말감을 분석하기 위해서 가로 12mm, 세로 15mm, 높이 2mm의 괴상시편을 제작하여 실온에 일주일간 방치한 후에  $\epsilon^{101}$ 이 연마한 방법에 따라 연마하고 분쇄하지 않은채 X-ray회절기에 28~66°의 범위를 4°/min의 속도로 주사하여 peak를 얻었으며 각재료의 취급은 제조업자 지시에 따라 시행함을 원칙으로 하였다.

아말감 합금의 성분은 Ag, Sn, Cu 및 Zn으로 되어 있음이 일반적으로 알려진 사실이고 예상되는 상은  $\gamma$ 상이 대부분이고 고통합금에서는  $\epsilon$ (Cu<sub>3</sub>Sn)과, 특히 Cu의 함량이 많이 든 것에는  $\eta$ (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)상도 예상할 수 있으며 그의 유리 Ag, Sn, Cu 도 생각할 수 있다.

합금과 수은이 반응한 아말감에서는 합금의 종류에 따라  $\gamma_1$ (Ag<sub>3</sub>Hg<sub>4</sub>),  $\gamma_2$ (Sn<sub>7-8</sub>Hg) 및  $\eta$ (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) 등이 새로이 생성될 수 있다.

X-ray회절법에서 구한  $2\theta$ 값을 d(면간 거리)값으로 환산한후 상기 열거한 예상된 상 및 원소를 ASTM card에서 찾아 비교관찰 함으로서 아말감의 상을 규명하였으며  $\gamma_2$ 상은 ASTMcard에 없기 때문에 Malhotra등<sup>10)</sup>이 제시한 수치에 따라 분석하였다.

### III. 실험 성적

X-ray회절법에 의해서 얻은 각 아말감 합금 및

Table 1. X-ray diffraction analysis of amalgam alloys.

| Fine Cut Caulk | Spherical Caulk | Amalcap Vivadent | Aristaloy Hisong | Veraloy Hisong | A-21 Hisong | Dispersalloy Johnson | Orosphere Pentron | Tytin S.S.White | Sybraloy Kerr | Probable Phase (hkl) |
|----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|-------------|----------------------|-------------------|-----------------|---------------|----------------------|
| 34.7M          | 34.6M           | 34.4W            | 34.7W            | 34.7W          | 34.7W       | 34.6W                | 34.5M             | 34.5M           | 34.3W         | $\gamma$ (020,110)   |
| 37.7S          | 37.5M           | 37.3S            | 37.7M            | 37.3S          | 37.7M       | 37.7S                | 37.5S             | 37.5S           | 37.2S         | $\gamma$ (002)       |
|                | 38.0W           |                  |                  | 38.2W          |             | 38.2W                |                   |                 |               | Ag (111)             |
| 39.6S          | 39.5S           | 39.3S            | 39.6S            | 39.3S          | 39.6S       | 39.6S                | 39.5S             | 39.5S           | 39.2S         | $\gamma$ (021, 111)  |
|                |                 |                  |                  | 41.4W          | 41.7W       |                      | 41.5W             | 41.5W           | 41.3W         | $\epsilon$           |
|                | 43.1W           |                  | 43.2W            | 42.9M          | 43.2W       | 43.2W                | 43.2W             |                 | 42.8W         | Cu (111), $\epsilon$ |
|                | 44.2W           |                  |                  |                |             | 44.3W                |                   |                 |               | Ag (200)             |
| 52.1M          | 52.1W           | 51.8W            | 52.2W            | 51.8W          | 52.1W       | 52.1W                | 52.1W             | 52.0W           | 51.7W         | $\gamma$ (022,112)   |
|                |                 |                  |                  | 57.1W          | 57.4W       | 57.1W                |                   | 57.1W           | 57.0W         | $\epsilon$           |
| 62.1W          | 62.2W           | 61.9W            | 62.3W            | 62.0W          | 62.2W       | 62.2W                | 62.1W             | 62.0W           | 61.8W         | $\gamma$ (130,200)   |
|                | 64.4W           |                  |                  |                |             |                      |                   |                 |               | Ag (220)             |
|                |                 |                  |                  | 67.6W          | 67.8W       |                      |                   | 67.7W           | 67.6W         | $\epsilon$           |
| 69.2M          | 69.3W           | 69.0W            | 69.4W            | 68.9W          | 69.2W       | 69.2W                | 69.3W             | 69.0M           | 68.8W         | $\gamma$ (113, 023)  |
| 73.0W          | 73.0W           |                  |                  |                |             | 73.2W                |                   | 73.0W           |               | $\gamma$ (220)       |
| 74.8W          | 75.0W           | 74.8W            | 75.0W            | 74.8W          | 75.0W       | 74.9W                | 74.9W             | 74.8W           | 74.8W         | $\gamma$ (202)       |
| 76.3W          | 76.3W           | 76.0W            | 76.1W            | 76.0W          | 76.1W       | 76.0W                | 76.4W             | 76.2W           | 76.0W         | $\gamma$ (221, 041)  |
|                |                 |                  |                  |                | 76.4W       |                      |                   |                 | 76.8W         | $\epsilon$           |
|                | 77.3W           |                  |                  | 76.8W          | 77.1W       | 77.4W                |                   |                 |               | Ag (311)             |
| 80.2W          | 80.4W           |                  | 80.4W            | 80.3W          | 80.3W       | 80.3W                | 80.4W             | 80.4W           |               | $\gamma$ (004)       |

S (Strong), M (Medium), and W(Weak) on  $2\theta$  values mean relative intensity of diffraction peaks. There are no hkl values for Cu<sub>3</sub>Sn in ASTM tables.

아말감의  $2\theta$ 값은 표 1,2와 같다.

강도는 최고 peak의 크기를 기준으로 하여 최고 값의 1/3미만을 weak, 1/3~2/3 범위를 medium, 그

리고 2/3이상을 strong으로 결정하였다.

아말감 합금 : F와 Am에서는  $\gamma$ 상의 전형적인  $2\theta$ 값을 갖고 Cu상이 검출되지 않는다. S와 HA는

Table 2. X-ray diffraction analysis of amalgam.

| Fine Cut Caulk | Spherical Caulk | Amalcap Vivadent | Aristaloy Hisong | Veraloy Hisong | A-21 Hisong | Dispersalloy Johnson | Orosphere Pentron | Tytin S.S.White | Sybraloy Kerr | Probable Phase (hkl)           |
|----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|-------------|----------------------|-------------------|-----------------|---------------|--------------------------------|
|                |                 |                  | 29.8W            | 30.1W          | 30.2W       | 29.9W                | 29.9W             | 30.1W           | 30.1W         | $\eta$ (101)                   |
| 30.6M          | 30.6M           | 30.4W            | 30.8W            | 30.8W          | 30.9W       | 30.6W                | 30.6W             | 30.8W           | 30.8W         | $\gamma_1$ (222)               |
| 31.8W          | 31.8W           | 31.8W            | 32.2W            | 33.2W          |             |                      | 32.0W             |                 |               | $\gamma_2$ (100)               |
| 33.2M          | 33.2M           | 33.0M            | 33.3M            | 33.3W          | 33.4M       | 33.2M                | 33.2M             | 33.4M           | 33.2M         | $\gamma_1$ (321)               |
| 34.4M          | 34.4W           |                  |                  | 34.1W          | 34.8W       | 33.4W                | 33.4W             | 34.7W           |               | $\gamma$ (110,020)             |
| 37.0M          | 37.0M           |                  |                  |                |             | 37.0W                |                   |                 | 37.2W         | $\gamma$ (002)                 |
|                |                 |                  |                  |                | 37.7W       |                      |                   | 37.7W           |               | $\epsilon$                     |
| 37.8S          | 37.8S           | 37.5S            | 37.9S            | 37.9S          | 38.0S       | 37.8S                | 37.8S             | 38.0S           | 38.0S         | $\gamma_1$ (300,411)           |
| 39.3W          | 39.3W           | 39.6W            | 39.6W            | 39.6W          | 39.6W       | 39.3W                | 39.3W             | 39.6W           | 39.5W         | $\gamma$ (111,021)             |
| 40.0W          | 40.0W           |                  | 40.1W            | 40.1W          | 40.1W       | 40.0W                | 40.0W             | 40.1W           | 40.1W         | $\gamma_1$ (420)               |
|                |                 |                  |                  | 41.7W          | 41.7W       |                      |                   |                 | 41.7W         | $\epsilon$                     |
| 42.0W          | 42.0W           | 41.7W            | 42.1W            | 42.1W          | 42.2W       | 42.0W                | 42.0W             | 42.2W           | 42.2W         | $\gamma_1$ (332)               |
|                |                 |                  |                  | 42.9W          | 43.0W       | 42.8W                | 42.8W             | 43.0W           | 43.0W         | $\eta$ (110)                   |
|                |                 | 43.0W            | 43.2W            | 43.2M          | 43.2W       |                      |                   | 43.3W           |               | $\eta$ (102), $\epsilon$       |
| 44.0W          | 44.0W           |                  | 44.1W            | 44.1W          | 44.1W       | 44.0W                | 44.0W             | 44.2W           | 44.1W         | $\gamma_1$ (422)               |
| 44.2W          | 44.2W           | 44.1W            | 44.5W            | 44.5W          |             |                      | 44.3W             |                 |               | $\gamma_2$ (101)               |
| 45.9W          | 45.9W           | 45.6M            | 46.0W            | 46.0W          | 46.1W       | 45.9W                | 45.9W             | 46.1W           | 46.0          | $\gamma_1$ (510,431)           |
| 49.5W          | 49.5W           | 49.2W            | 49.6W            | 49.6W          | 49.7W       | 49.5W                | 49.5W             | 49.7W           | 49.7W         | $\gamma_1$ (521)               |
| 52.0W          | 52.0W           |                  |                  |                | 52.1W       | 52.0W                | 52.0W             |                 |               | $\gamma$ (112,022)             |
|                |                 |                  |                  | 53.3W          | 53.4W       |                      |                   |                 | 53.3W         | $\eta$ (201)                   |
| 54.6W          | 54.6W           | 54.4W            | 54.8W            | 54.7W          | 54.8W       | 54.6W                | 54.6W             | 54.8W           | 54.8W         | $\gamma_1$ (600,442)           |
| 56.2W          | 56.2W           | 56.2W            | 56.4W            | 56.4W          | 56.5W       | 56.2W                | 56.2W             | 56.2W           | 56.4W         | $\gamma_1$ (611,532)           |
|                |                 |                  |                  | 57.4W          | 57.5W       |                      |                   |                 |               | $\epsilon$                     |
| 57.8W          |                 |                  |                  |                |             |                      | 57.9W             | 58.0W           |               | $\gamma_1$ (620)               |
| 59.5W          | 59.5W           | 59.2W            | 59.6W            | 59.6W          | 59.6W       | 59.5W                | 59.5W             | 59.6W           | 59.6W         | $\gamma_1$ (541), $\eta$ (103) |
| 62.7W          | 62.5W           | 62.3W            | 62.6W            | 62.6W          | 62.7W       | 62.5W                | 62.5W             | 62.7W           | 62.6W         | $\gamma_1$ (631), $\eta$ (202) |
| 64.1W          | 64.1W           | 63.8W            | 64.1W            | 64.1W          | 64.1W       | 64.1W                | 64.1W             | 64.2W           | 64.1W         | $\gamma_1$ (444)               |
| 65.5W          | 65.5W           | 65.3W            |                  | 65.6W          | 65.6W       | 65.5W                | 65.5W             | 65.7W           | 65.6W         | $\gamma_1$ (710,543)           |

S (Strong), M (Medium) and W (Weak) on  $2\theta$  values mean relative intensity of diffraction peaks. There are no hkl value for  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  in ASTM tables.

F와 유사하고 S에서는 Ag peak가 나타나며 S의 43.1°와 H-A의 43.2°의 약한 peak는  $\epsilon$ 나 Cu로 생각할 수 있다. H-V는  $\gamma$ 와  $\epsilon$  peak가 나타나고 38.2°에서 아주 약한 Ag상이 보이고 H-21, O, T, 및 Sy는  $\gamma$ 와  $\epsilon$  peak가 나타나며 D에서는  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , Cu 및 Ag상을 관찰할 수 있다.

아말감: F, S, Am, H-A 및 H-V는  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 의  $2\theta$ 값을 갖지만 약간의 상이점을 갖는다. S는 43°에서 매우 약한  $\epsilon$  또는  $\eta$  peak를 갖으며 Am은  $\gamma$  peak의 39.6°만 약한 peak로 나타낼뿐  $\gamma$ 의 다른 peak는 나타내지 않는다. H-A도 S와 유사하여 43.2°에서  $\epsilon$  또는  $\eta$  peak를 갖고 H-V는  $\eta$ 와  $\epsilon$ 상을 갖는다. A-21은  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\eta$ 와  $\epsilon$ 를 갖고 T와 Sy는  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ 과  $\eta$ 를 소유하며 O는 고통아말감이긴 하지만  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ 과 외에  $\gamma_2$ 를 함유하여 D는  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ 과  $\eta$  peak를 갖으며 Cu나 Ag상은 나타내지 않았다.

#### IV. 총괄 및 고안

X-ray회절법에 의한 정성분석은 미지물질의 회절peak와 이미 알고있는 물질의 회절peak을 비교해서 전자의 peak에 후자의 peak가 포함되어 있으면 전자에는 후자의 물질이 함유되어 있다고 판정하는 방법으로 시행한다. 이러한 X-ray회절법에 의한 정성분석을 동정(同定: Identification)이라 한다. 이미 알고 있는 물질의 회절 peak에 관한 표준치로는 ASTM(American Society for Testing Materials) card의 데이터가 널리 사용되고 있다. 비교참조의 방법으로는 보통 Hanawalt법<sup>21)</sup>이 사용되고 있다. X-ray회절에 의한 동정법의 특징은 화합물의 조성분석과 상태분석, 화합물의 상 및 변태의 구별이 가능하며 또한 단일성분이 아닌 경우는 혼합물인지 또는 고용체인지 구별이 가능하다. 시료는 소량도 가능하며 분석에 의해 소모되지 않으며 시료는 분말외에 판상, 괴상, 선상등도 좋다. 그러나 X-ray에 의한 동정법은 몇가지 한계가 있다. 즉 시료는 반드시 결정질이어야 한다. 기체나 액체 및 비정질은 동정이 불가능하며 미량의 혼합물은 검출되지 않는다. 그리고 회절 X-ray강도가 비정상적으로 약할 때에는 동정이 곤란하다. 따라서 상기 몇가지 경우는 다른 분석법을 병용하는 것이 좋다.

아말감은 수종의 상이 혼합되어 있기 때문에 상을 구별하는데는 많은 어려움이 있다. 아말감의 부식과 변색을 줄이고 강도를 증가시키기 위해서 In

을 넣는다고는 하지만 Ag, Sn, Cu, Zn 및 Hg 원소로 아말감은 구성되어 있으며 이들의 혼합으로 이루는 상을 추측할 수 있다.

합금에서는 주로  $\gamma$ 상으로 되어있기 때문에  $\gamma$ 의 39.5°에서 강한 peak가 나타남이 특징이라 할수 있고 43.5° peak의 유무에 따라 합금내  $\epsilon$ 의 존재유무를 판단할 수 있다. 이는 39.5°와 43.5°가 각각  $\gamma$ 와  $\epsilon$ 의 최대강도를 나타내는 각도이기 때문이다.

F, S, Am과 H-A는 저동아말감 합금으로서 S는 38°와 64.4°에서 Ag peak를 나타내어 S내에 Ag상의 존재를 암시해 주는데 이는 atomization과정에서 생성된다고 볼수 있으며 S나 H-A에서 각기 43.1°, 43.2°의 peak가 나타난 것은  $\epsilon$ 나 Cu의 peak가 나타나고 다른 각도에서는 이들의 peak가 나타나지 않는 것은  $\epsilon$ 나 Cu가 극히 소량으로 들어 있을 것으로 사료된다. H-V에서  $\epsilon$ 상이 나타나는 것은 Cu의 함량이 저동아말감 합금중에서는 Cu의 함량이 약간 많은 것으로 사료된다.

A-21, T와 Sy는 유사한 peak를 보이고 D에서 43.2°는 Cu와  $\epsilon$ 의 혼용으로 보는 것이 타당하며 주로 Cu에 의해서 형성된 것으로 생각된다. D합금에서 구상과 절삭형의 비가 1:2이고 구상은 공정합금인  $Ag_3Cu_2$ 이기 때문에 전체적으로 Cu의 함량은 약 10%를 찾아하고 Ag는 이보다 훨씬 많은 양으로 되어 있음을 짐작할 수 있다. D합금에서  $\epsilon$ 가 나타난 것은 엄<sup>22)</sup>의 연구에서 D합금은 Cu-Sn화합물이 포함되어 있는 것이 확인되었다. O나 Sy는 Dispersalloy이기는 하지만 Ag상은 거의 볼수 없고 각기 43.2°나 42.8°의 peak는 Cu보다는  $\epsilon$ 로 보는 것이 타당하다.

수은과 화합한 아말감의 예중에서 저동아말감은 반응산물인  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 가 추가되고 고통아말감에서는  $\gamma_2$ 대신  $\eta$ 가 추가되기 때문에 이들의 peak가 중복되어  $2\theta$ 의 값을 정확히 음미하는데는 어려움이 따른다.

일반적으로 합금과 수은은 반응해서  $\gamma_1$ 이 대량생성되므로  $\gamma_1$ 의 38.1°peak강도가 가장 강세를 보이고 고통아말감의 경우는  $\eta$ 의 43.25°와 43.5°의 peak가 예상된다.  $\eta$ , Cu,  $\epsilon$ 상의 강 peak가 43.25에서 43.5°사이에 나타나기 때문에 서로를 정확히 구분하는데는 난점이 있다. 합금에서  $\gamma$ 상의 39.5°peak가 강peak로 나타나고 아말감에서는 약 peak로 나타나는 것은  $\gamma$ 가 수은과 반응하여 소비되면서  $\gamma_1$ 이 대량생성되고 상대적으로  $\gamma$ 가 줄어든 것으로

사료된다.

본 실험에서 37°와 37.8° peak가 구분되어 나왔지만 Malhotra등<sup>19)</sup>은 이를 구별하지 않았다. 이는 37.8°가 강하게 나타나기 때문에 기계의 감도가 좋지 못할 때는 37°의 peak가 분리되지 않는다. 또한 Malhotra등<sup>19)</sup>은 44°의 peak를 Ag라고 보았지만  $\gamma_1$ 으로 보는 것이 타당하다. 왜냐하면 모든 아말감에서 이 peak가 나타나고 엄<sup>23)</sup>이 한 X-ray 회절분석에서 O나 T합금에서 Ag상이 나타나지 않았고 본 실험의 합금분석에서도 S와 D를 제외한 합금내에 Ag가 존재하지 않았다.

F, S, Am, H-A와 H-V에서  $\gamma_2$  peak가 나타나고 H-V는  $\gamma_2$ 뿐 아니라  $\epsilon$ 와  $\eta$ 도 동시에 나타나는 것이 특징적이다. A-21, D와 Sy는 dispersal amalgam으로서  $\gamma_2$ 는 볼수 없고  $\gamma_1$ 과  $\eta$ 의 반응산물을 관찰할 수 있다. 단일조성으로 구성된 구상아말감은  $\gamma_1$ 과  $\eta$ 로 구성되어 있고 O아말감은 고동아말감이긴 하지만  $\gamma_2$  peak가 검출되었다. Osborne등<sup>24)</sup>은 임상 실험에서 수종의 아말감을 충전하고 2년후 치질과 접촉된 아말감의 변연을 관찰한 결과 9%이하의 Cu함량이 든 아말감합금에서는 그 변연의 integrity가 좋지 않아서 9%이하의 Cu함량은  $\gamma_2$ 를 제거하는데 충분하지 않다고 하였다.

아말감에서  $\gamma_2$ 의 양이 매우 적거나 형성되지 않는 것은 임상적으로 매우 중요한 의의를 갖는다. 아말감에서  $\gamma_2$ 상은 다른상에 비해서 경도가 제일 낮고<sup>25)</sup> 전기화학적으로 부식되기 쉽기 때문에 가장 취약한 부위이다. 저동아말감에서  $\gamma_2$ 성분이 11~13%이긴 하지만<sup>26)</sup> 이부위가 쉽게 침해되어  $\gamma$ 상이나  $\gamma_1$ 상을 쉽게 부식시킬 수 있다.  $\gamma_2$ 상은 수복물 전체에 분포되어 있기 때문에 충전물 전체에 영향을 줄수 있다.  $\gamma_2$ 상이 파괴될 경우 분리된 유리 Hg는 반응하지 않은  $\gamma$ 상과 반응할 수도 있고 부식산물인 산화주석이나 염화주석을 용해시켜 void를 만들어 충전물의 강도를 낮출수 있고 이러한 반응이 변연에서 온다면 더욱 많은 문제점을 야기시킬수 있다. 고동아말감에서  $\gamma_2$ 상 대신  $\eta$ 가 생성될때 reaction ring으로 나타나던지 또는 점상의 불연속성의 망상으로 나타나던지 그 경도가  $\gamma_2$ 보다는 훨씬 높고  $\epsilon$ 상 다음으로 크기 때문에 아말감의 경도를 높이는데 중요한 인자가 되며 이로 인해 아말감의 변연과절 빈도를 줄이는데 기여하는 성분이라 생각된다.

## V. 결 론

F, S, Am, H-A, H-V, A-21, T, O, D 및 Sy 의 10종인 아말감 합금과 이들의 아말감을 자료로 하여 X-ray회절기로 이들 성분을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. F와 Am은 전형적인  $\gamma$ 상으로 구성되어 있었고, H-A, A-21, O, T와 Sy는  $\gamma$ 와  $\epsilon$ 상으로, S는  $\gamma$ 와 Ag상으로, H-V는  $\gamma$ ,  $\epsilon$ 와 Ag상으로, 그리고 D는  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , Ag 및 Cu로 구성되어 있었다.
2. F와 Am아말감은  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 상으로 이루어져있고 S, H-A와 O는  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  및  $\eta$ 상으로, H-V는  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\epsilon$  및  $\eta$ 상으로 A-21은  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\eta$  및  $\epsilon$ 상으로, 그리고 T, D와 Sy는  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  및  $\eta$ 상으로 구성되어 있었다.

(본 연구에 여러가지로 협조하여 주신 인하 대학교의 이진교수님, 이선미 연구원 및 Kaist의 변영삼선생께 충심으로 감사드리는 바입니다.)

## REFERENCES

1. Jaraback: Effect of alloy particle size on dimensional change of amalgam. JADA. April. 1942.
2. 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.
3. Innes, D.B.K. et al.: Dispersion strengthened amalgams. J Can Dent Asso 29:587, 1963.
4. Osborne, J.W., et al.: Clinical performance of ten amalgam alloys. A one year report. J Dent Res AADR. Program and abstracts of papers. No. 250, 1977.
5. House, R.C. et al.: An evaluation of the marginal leakage of spherical high copper amalgam. J Pros Dent Oct 1980. No. 4 423.
6. Marshall, G.W. et al.: Copper rich and

- conventional amalgam restorations after clinical use. JADA Jan. 1980. 43.
7. Malhotra M.L. et al.: Physical properties of dental silver-fin amalgams with high and low copper contents. JADA. Vol. 96. Mar. 1978, 444.
  8. Mahler, D.B. et al.: Quantitative microprobe analysis of amalgam. J Dent Res 54: 218, 1975.
  9. Johnson, L.N. et al.: Microanalysis of Cu-Sn phase in dental amalgam. J Dent Res Sept-Oct. 872. 1969.
  10. 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 1978 759.
  11. 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.
  12. 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.
  13. Okabe, T. et al.: A study of high copper amalgam. IV. Formation of n Cu-Sn ( $Cu_6-Sn_5$ ) crystals in high copper dispersant amalgam matrix. J Dent Res Vol. 58 1087 1979.
  14. Asgar, K. et al.: Behavior of copper in dispersed amalgam alloys. J Dent Res 53 IADR/AADR Program and abstracts of paper. No. 15, 1971.
  15. Fusayama, T. et al.: Microstructure of amalgam surfaces. J Dent Res. July-Aug. 1970. 733.
  16. Takatsu. T. et al.: Structure and effects of non-gamma-2 amalgam. J Dent. Res. Vol. 56. 40. 1977.
  17. Um, C.M.: A study on the microstructure of dental amalgam. J Korean Dent Asso. Vol. 19. 943, 1981.
  18. Um, C.M.: A study on the microstructure of high copper amalgams. J. Korean Dent Assoc. Vol. 21, No. 3, 1983. 245.
  19. Malhotra, M.L. et al.: Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents. J. Dent. Res. 56 1977. Dec. 1481.
  20. Sarkar, N.K. et al.: Absence of the  $\gamma_2$  phase in amalgams with high copper concentrations. J Dent Res Nov-Dec. Vol. 51, 1972. No. 6 1675.
  21. 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.
  22. 한봉희 : X-ray회절. 동명사, 135p.
  23. Um, C.M.: Studies on the composition analysis of some dental amalgam alloys. J Korean Dental Assoc. Vol. 20 1982. 1043.
  24. Osborne, J.W. et al.: Clinical performance of certain commercial high copper-content amalgams. JADA. Vol. 100. June 1980. 867.
  25. Shin, D.H.: An experimental study on the microhardness of dental amalgams. J. Korean Academy of Operative Dent. Vol. 8 No. 1. 1982. 89.
  26. Craig. R.G.: Restorative dental materials. 6th edi. 154. 1980.