치과용 아말감의 미세경도에 관한 실험적연구

서울대학교 대학원 치의학과 보존학 전공

(지도교수 엄 정 문)

신 동 훈

— 목 차 —

Ⅰ. 서 론
Ⅱ. 실험재료 및 방법
Ⅲ. 실험성적
Ⅳ. 총괄 및 고안
Ⅴ. 결 론
참고문헌
영문초록

Ⅰ. 서 론

현재 많이 사용되고 있는 치과용 아말감은 1826년 프랑스에서 Taveau에 의해 Ag-Hg paste형으로 처음 사용된 이래 1896년 G. V. Black[5]은 합금의 조성을 Ag68%에 Sn, Cu 및 Zn을 적절히 배합한 '개선된 합금'을 발표하였으며, 1942년 Jarabak[12]이 합금입자의 미세화로 물리적 성질이 증진됨을 증명한 이래 1961년 Probst등[24]은 구상아말감의제조에 성공하기에 이르렀다. 1963년 Innes와 Youdelis[11]는 금속의 분산강화 개념을 치과용 아말감에 적용해 종래의 Ag-Sn합금입자에 Ag-Cu 공정입자를 첨가한 새로운 종류의 고동 아말감 합금을 만들어 냈는데, 이런 고동아말감 합금은 모든 입자가 동일한 조성을 갖는 형태 즉, 단일조성 고동아말감 합금(High copper single composition : HCSC) 과 Ag_3Sn 입자와 Ag_3Cu_2 공정입자를 함께 갖는 형태 즉 분산형 고동아말감 합금(High copper dispersant : HCD)으로 구분되고, Jorgensen[16], Mahler[17-18], Sarkar등[25-26]은 이 고동아말감에서 γ_2상이 없음을 발표하였으며 Wing등[28]은 γ_2상의 기계적 특성에 관한 연구를, 그리고 Guthrow등[9]은 화학적 특성에 관한 연구를 한 결과 γ_2상은 가장 약한상임이 증명되었고, Barber등[4]은 이런 γ_2상의 제거로 아말감 수복물의 임상적 결과가 개선될 것이라고 발표하였다. 한편, Mahler[19], Osborne등[23]은 이런 새로운 종류의 수복물이 종래의 아말감 합금보다 변연부에 파절이 적었음을 관찰했고, HCSC와 HCD 아말감 합금간의 임상평가에서는 어떤 큰 차이도 발견하지 못하였다고 Moffa[21], Charbeneau등[6]에 의해서 보고되었다.

Asgar[3, 10] 및 Okabe등[22]은 고동아말감의 금속조직상을 연구한 결과 γ_2상이 억제되고 η(Cu-Sn)상이 나타남을 보고하였고 Marshall등[20]은 아말감의 구성 성분을 확인키 위해 X-ray회절기를 사용하여 검토하였으며, Mahler와 Johnson등[14]은 EPMA 를 이용하여 연구한 바 있다.

치과용 아말감은 파절, 변연부의 2차우식증, 부식, 그리고 변색등에 의해 임상적으로 실패를 갖어오는 수가 많고 따라서 이런 실패의 원인을 찾아내기 위한 많은 연구가 진행되고 있고 그중 하나가 치과용 아말감의 금속야금학적 접근인 미세구조의 물리적 성질에 관한 연구이다. Takatsu등[27]은 γ_2상이 없는 아말감에서 기계적 특성이 증진된 것은 reaction ring의 현저한 경도값 때문이라고 발표하였다.

따라서 필자는 이 연구의 목적으로 현재 쓰이는 서로 상이한 저동아말감 합금 2종과 고동아말감 합금 2종을 재료로하여 수은과 반응시켜 경화시킨후 광학현미경을 통해 저동아말감과 고동아말감의 금속학적 미세조직상과 각상의 경도를 측정한 바 있어 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

실험재료 : 재래형 저동아말감 합금으로서 Caulk사 제품인 절삭형 아말감(TypeⅡ, Class 1) 및 구상형아말감(TypeⅡ, Class 2)과 고동아말감 합금으로는 Johnson & Johnson사의 Dispersalloy (TypeⅡ, Class 3) 및 S. S. White사의 Tytin(Type Ⅰ, Class 2)을 사용하였다.

시편제작 : 재료의 조작은 각 제조업자의 지시에 따라 시행함을 원칙으로 하였고, 분말과 수은은 천평으로 정확히 정량하여 Mechanical amalgamator (De Trey)로 연화하였고, 연화후 직경 4mm, 높이 12mm의 금속주형에 주입하여 주입과 동시에 주형직경에 해당하는 원주형 Plunger를 적합시키고 10ton capacity, Instron Universal Testing machine(Model-1125)으로 하중속도를 분당 1mm로 하여 143kg/cm²으로 압축응력을 가해 A. D. A Specification №. 1에 따라 응축시킨 후 시편을 금속주형에서 제거하여 실온에서 1주일간 방치후 acrylic resin에 mounting하였다. 표면연마는 emery paper #220에서 #1200까지 1차처리 한 후 0.3과 0.05μ Al_2O_3분말을 물에 용해시켜 부유용액을 만든 후 연마천위에서이 용액을 가하면서 최종연마하였다. Etching은 Allan 등[1,2]이 제시한 방법에 따라 A용액(4g$K_2Cr_2O_7$, 1g KI, 100ml H_2O)에서 20~30초간 처리후 running water하에서 세척하고 B용액(4g I, 96ml Ethyl alcohol)에서 5~20초간 면구로 압력을 가하면서 부식시킨 후 Sodium Bisulfinite($Na_2S_2O_3$, $5H_2O$)용액으로 30초간 세척하고 건조후 광학현미경(Versamet, Union)으로 상을 식별한 후 미세경도기(Vickers hardness tester, MVH-2)로 경도를 측정하였다.

경도측정방법은 면사이의 각이 136°인 pyramid형의 diamond indenter에 2.0gm과 300.0gm의 특정하중을 30초간 식별된 상 γ, γ_1, γ_2, ε 및 reaction ring, 혹은 η에 가한후, 압흔된 마른모형의 대각선길이의 평균값을 내어 하기공식에 의해 값을 구하였고, 각시편에서 동일한 상을 찾아 한상에 10회씩 계측하였다.

$$V.H.N = 1.854 \frac{P}{D^2}$$

V.H.N. : Vickers hardness number

P : applied load, kg

D : diagonal length of square impression, mm

Ⅲ. 실험성적

각 아말감의 조직상, 경도 측정후 압흔모양 및 경도값은 다음과 같다.

저동아말감의 절삭형과 구상형 : Fig. 1-A는 절삭형, Fig. 2-A는 구상형에서의 각상의 금속조직상이며, Fig. 1-B는 절삭형, Fig. 2-B는 구상형 에서의 경도측정후의 압흔모양이다. 반응하지 않은 잔존 Ag-Sn(γ phase) 입자는 흰색에 가까운 기질에 둘러싸여 군데군데 모여진 회색으로 보이며, γ_1상은 흰색에 가까운 기질로서 전반적으로 넓게 분포하였고, 구상형에서는 이런 γ_1상은 구상의 γ입자 사이에서 관찰되고, 또한 압축응력의 크기와 관계해 비교적 그 양이 적게 존재 하였다. γ_2상은 대체로 γ상에 인접하여 있거나 혹은 γ_1상내에 γ_1상과 뚜렷이 구분되어 존재하고 모양과 색에서 γ_2상은 명확한 한정된 경계를 갖는 검정녹색의 섬 모양이다. Void는 크고 부정형의 짙고 검은 불감색을 갖음으로 γ_2와는 쉽게 구분된다.

고동아말감의 Dispersalloy : Fig. 3-A는 분산형의 금속조직상을, Fig. 3-B는 분산형 아말감의 경도 측정후의 압흔모양을 보여준다.

γ상은 회색미립의 모임으로 군데 군데 분포하고 절삭형 아말감과 유사함을 보이고, γ_1상은 흰색에 가까운 기질로 넓게 분포하였고, γ_2상은 존재하지 않았다. 구상형의 dispersant 입자는 거의 reaction ring에 둘러싸여 주위의 γ_1기질과 뚜렷이 구분되어지고, reaction ring은 Ag-Cu dispersant 입자 둘레에 원형으로 되여있었고, 때때로 불균일한 타원형으로 존재하고 그것의 경계부위에서는 과립상의 형성도 볼 수 있었고, 각각의 ring의 크기는 분산상의 입자와 유사하였다. ε상은 γ_1기질에 둘러싸여 있었고 그 색상은 짙은 검은색으로 조밀한 미립의 원형이었으며 void는 짙고 검은 물감색의 불규칙한 모습으로 ε와 쉽게 구분되었다.

고동아말감의 Tytin : Fig. 4-A는 Tytin의 금속조직상이며, Fig. 4-B는 경도측정후의 압흔모양이다. 구상의 γ상이 크기에서 다양하게 많이 분포하고 γ_1기질은 상대적으로 그 양이 적고, 이런 γ_1 기질과 인근 γ상과의 경계는 모호하다. γ_2상은 존재하지 않았고, η상은 합금입자 내에 독립하여, 때로 γ_1결정이 η결정위에 덮히어, 막대모양의 결정으로 존재하고 그 크기는 1~3μm이었다. 또한 η상은

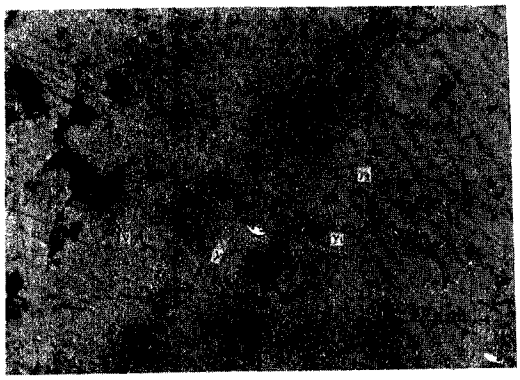

Fig. 1–a The phases of low-copper lathe cut amalgam (x 400)

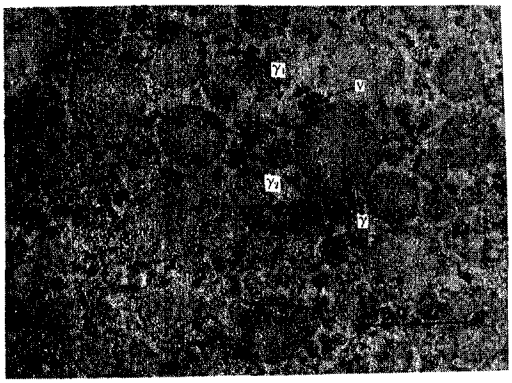

Fig. 2–a The phases of low-copper spherical amalgam (X400)

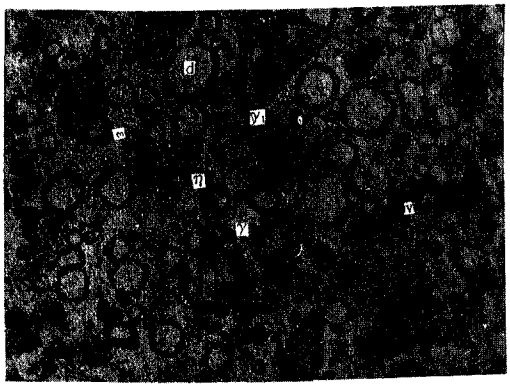

Fig. 3–a The phases of high-copper Dispersalloy amalgam (x400)

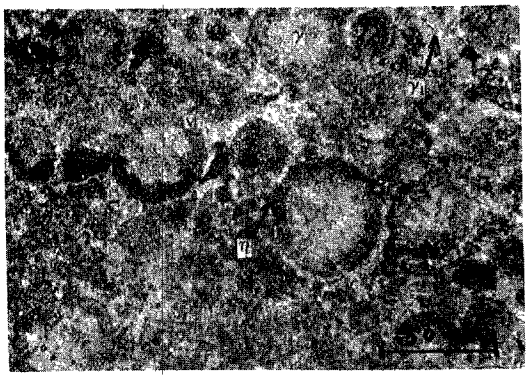

Fig. 4–a The phases of high-copper Tytin (X400)

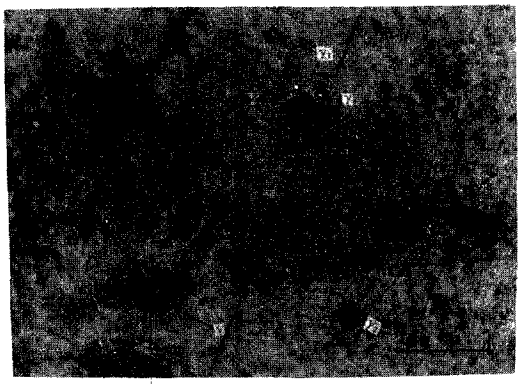

Fig. 1–b The indented form after testing of low-copper lathe cut amalgam (X400)

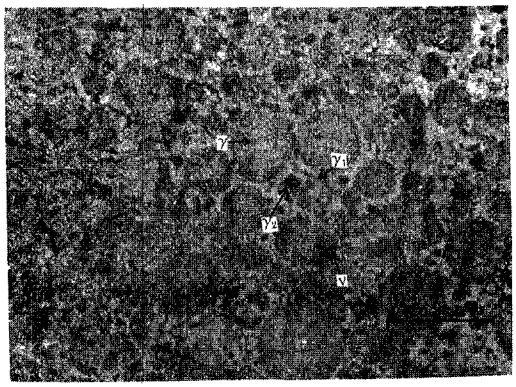

Fig. 2–b The indented form after testing of low copper spherical amalgam (X400)

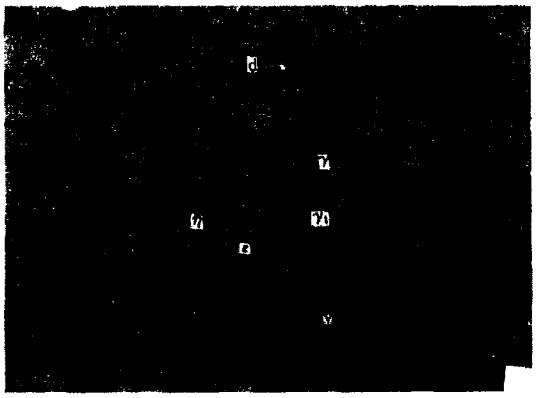

Fig. 3–b The indented form after testing of high-copper Dispersalloy (X400)

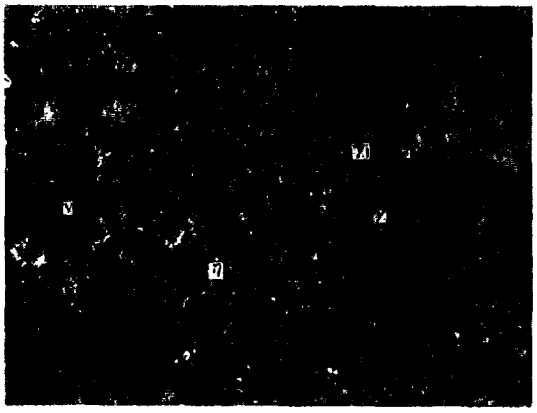

Fig.4–b The indented form after testing of high-copper Tytin (X400)

기질내에 짙은 검은색의 조밀한 미립의 원형으로, 짙고 검은 물감색의 불규칙한 모습을 갖는 void 와는 쉽게 구분되었다.

각 아말감의 상의 경도값은 표Ⅰ, Ⅱ와 같고 표Ⅰ은 하중 2.0gm, 표Ⅱ는 하중 300.0gm에서의 경도값을 나타낸다.

i) 하중 2.0gm에서의 경도값.

저동 절삭형과 구상형아말감 : 하중 2.0gm에서 γ상의 경도값은 115±8, γ_1기질은 절삭형에서 86±12구상형에서 105±10, 그리고 γ_2상은 29±1로 γ_2상의 경도값이 가장 낮았다.

고동분산형아말감 : γ, γ_1상의 경도값은 저동아말감의 그것과 값과 크기에서 비슷하였다. 잔존 dispersant 입자의 경도값은 크기에서 γ_1경도값의 중간인 112±17이었고 또한 고동아말감의 경도를 높이는데 기여할 것으로 보이는 reaction ring의 경도값은 235±12으로 ϵ상의 314±20보다는 낮고 다른 3가지상 보다는 높은 값을 보였으며, 따라서 ϵ상의 경도값은 가장 높은 값이었다.

고동아말감의 Tytin : γ와 γ_1상의 경도값은 각각 109±6, 98±5로 dispersant아말감의 γ와 γ_1의 값과 비슷하였고, η상은 225±13으로 결국 Tytin에서는 η상이 가장 높은 경도값을 보였다.

Table 1. Hardness number of individual phases (V.H.N) Load:2gm,Load time:30sec.

4 amalgam alloys / phases		Low-copper lathe-cut	Low-copper spherical	High-copper Dispersalloy	High-copper Tytin	Mean V.H.N. (mean±S.D.)
Residual γ particle	M. S.D.	118 5	116 9	118 13	109 6	115± 8
γ_1 matrix	M. S.D.	86 12	105 10	94 8	98 5	96± 9
γ_2	M. S.D.	29 1	28 1			29± 1
Residual dispersant particle	M. S.D.			112 17		112±17
η	M. S.D.			235 12	225 13	230±13
ϵ	M. S.D.			314 20		314±20

Table II. Hardness number of 4 tyeps of amalgam (V.H.N) Load:300. 0gm, Load time:30sec.

Amalgam	Low-copepr lathe-cut	Low-copper Spherical	High-copper Dispersalloy	High-copper Tytin
V.H.N. (mean±S.D.)	58±4	78±2	171±3	166±3

ii) 하중 300.0gm에서의 경도값.

저동 절삭형 및 구상형 : 하중 300.0gm을 사용하여 조직상과 무관하게 경도를 측정했으며, 인근 압흔간의 영향을 없도록 하도록 500μ씩 거리를 주고 측정된 저동절삭형 및 구상형아말감의 경도값은 절삭형에서 58±4, 구상형에서 78±2로 γ_1기질과 γ_2상의 값의 중간정도의 값을 보였다.

고동 분산형아말감과 Tytin : 저동아말감에서와 같은 방법으로 하중 300.0gm을 사용하여 고동아말감에서 측정된 경도값은 Dispersalloy에서 171±3, Tytin에서 166±3으로 η상 그리고, ε상의 경도값보다는 낮고 γ, γ_1, dispersant particle보다는 높은 경도값을 보였다.

Ⅳ. 총괄 및 고안

아말감 합금은 그 구성성분이 Ag, Sn, Cu 및 Zn으로 되여있어서 Hg와 반응을 연구하는데는 많은 어려움이 있다.

γ_1상의 실험식은 많은 학자들에 의해서 서로 상이하게 기술되는데 Fairburst와 Cohen[6]은 Ag_2Hg_3로 Mahler[18]은 $Ag_{22}SnHg_{27}$로, 그리고 Craig[7]는 Ag_3Hg_4라 하였다. Johnson[13]은 간접접근방법에 의해 γ_1은 매 γ_1 cell에 Sn원자가 함유되여 이것이 γ_1의 경도에 영향을 준다고 하였다.

Mahler등[19]은 분산강화아말감과 종래의 아말감을 사용하여 아말감 수복물의 임상적 변연파절-빈도와 재료의 creep과의 상호관계를 관찰하고 분산강화아말감이 변연 파절이 적은 것은 γ_2상이 존재하지 않음으로 기계적 특성이 증진된 결과라고 하였다. Jorgensen[15]연구에 의하면 아말감 수복물에 큰 압력을 받으면 산소이온 농도차에 발생한 전류가 와동벽에 접한 아말감면과 노출된 면사이에서 발생하여 와동벽에 면한 아말감 면에서 전기화학적 부식이 일어나게 되고 이 부식에서 γ_2상의 Sn은 타액에 용해되고 γ_2상으로 부터 유리된 수은은 아말감 덩어리로 확산해 들어가 와동벽을 따라 팽창을 일으켜 아말감은 와동벽에서 유지를 잃고 파절이 일어나게 되는데 이와 같이 γ_2상은 경도 뿐만 아니라 아말감수복물의 유지에도 영향을 주게 된다. 결국 $Ag_3Sn(\gamma)$ excess+$Hg \rightarrow Ag_3Hg_4(\gamma_1)+Sn_8Hg(\gamma_2)+Ag_3Sn(\gamma)$ unreacted에서 보듯이 γ_2의 존재를 적게 해주기 위해서는 Sn과 결합될 수 있는 수은을 최종적으로 낮게 존재하도록 하여 주는 것이다.

고동아말감의 기질에 간헐적으로 산재되어 있는 부정형 입자인 ε상은 Cu와 Sn을 포함하고 소량의 Zn도 포함하는데 이상은 다른 어떤 상보다도 그 경도가 크다. Takatsu등[27]에 의하면 분산입자에서는 Ag와 Cu가 7:3의 무게 비로 발견되고 분산입자 주위의 ring에서는 Cu, Ag, Sn과 Hg가 발견된다고 보고 하였고, Mahler등[12]은 이 ring이 Cu-Sn(η^1)과 Ag-Hg(γ_1)상으로 구성되었다고 제시했고 EPMA분석결과 ring의 모든 부분에 성분이 균일하게 분포되어 있다 하였고, 주성분은 X-ray회절 분석결과 Cu_6Sn_5라고 확인되었다.

한편 각 상의 경도값은 본실험에서 나타났듯이 저동 아말감에 존재하는 γ_2는 그 경도값이 가장 낮고 고동아말감에서는 γ_2가 존재하지 않고 dispersant주위에 나타나는 reaction ring의 경도치가 ε 다음으로 높기 때문에 고동아말감에서 이 η상은 아말감 의 경도를 높이는데 중요한 인자라고 생각된다.

Ⅴ. 결 론

저동아말감 합금인 절삭형과 구상형, 그리고 고동아말감 합금인 분산형과 구상형을 재료로하여 수은과 반응시켜 시편제작후 광학현미경을 사용해 상을 확인하고 Vickers미세 경도기를 이용해 각상의 미세경도를 측정해 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저동아말감에서는 γ, γ_1 그리고 γ_2상이 관찰되고 고동아말감에서는 γ, γ_1, ε 그리고 η상이

관찰되었고, γ_2상은 관찰되지 않았다.

2. Vickers diamond indenter에 2.0gm의 하중을 30초간 가하여 측정된 각상의 값은 ε상이 가장 높은 V.H.N.(314±20)을 갖었고, 저동아말감의 γ_2상은 가장 낮은 V.H.N.(29±1)을 그리고 고동아말감에서 관찰되는 η상은 230±13의 V.H.N.을 갖는데 이 상은 아말감의 경도를 강화시키는데 기여 할 것이라고 생각된다.

3. Vickers diamond indenter에 300.0gm의 하중을 30초간 가하여 측정된 V.H.N.은 저동아말감의 값(절삭형 58±4, 구상형 78±2)이 고동아말감의 값(Dispersalloy 171±3, Tytin 166±3)보다낮았다.

(본 논문을 지도교열하여 주신 엄정문 교수님과 보존학교실의 여러 교수님들께 깊은 감사를 드리며 본 연구에 여러도움을 주신 서울대학교 공과대학 재료실험실 여러분께 깊히 감사드립니다.)

– REFERENCES –

1. Abott, J.R.; Makinson. O.F.: Etches for the microstructure of dental amalgams, J.Dent. Res. July-Augu. 790, 1978.
2. Allan, F.C.; Asgar, K.: and Peyton, F.A.: Microstructure of dental amalgam, J. Dent. Res. 44:1002, 1965.
3. Asgar, K.: Amalgam Alloy with a single composition with Behavior similar to dispersalloy, J.Dent. Res. 53:IADR/AADR Program, No. 23, 1974.
4. Barber, T. and Reisbick, M.H.: Amalgam: Past, present. and Future, JADA 86:863, 1973.
5. Black, G.V.: The physical properties of the silver-tin amalgams, D.cosmos, 83:965, 1896.
6. Clarbeneau, G.T.; Bozell, R.; and Carpenter, K.: Clinical evaluation of Tytin; dispersalloy and spheralloy, J. Dent. Res 56: IADR/AADR Program and abstracts of papers, No. 149, 1977.
7. Craig, R.G.: Restorative dental materials, 154, 1980.
8. Fairhurst, C.W.; Cohen, J.B.: The crystal structure of two compounds found in dental amalgam Ag_2Hg_3 and Ag_3Sn. Acta Crystal B 28:371, 1972.
9. Guthrow, G.E.; Johnson, L.B.; and Lawless, K.R. Corrosion of dental amalgam and its component phases; J.Dent. Res 46:1372, 1967.
10. Hansen, M., and Anderko, K.: Constitution of Binary alloys, New York: Mc Grow Hill Book Co., Inc., 1958.
11. Innes, and Youdelis,: Dispersion strengthened amalgams, J. Can. Dent. Assoc. 29: 587, 1963.
12. Jarabak. Effect of alloy particle size on dimensional change of amalgam, JADA, April, 1942.
13. Johnson, L.N.: Phase discrimination using scanning electron micro-scope technique, J.Dent. Res 51:789, 1972.
14. Johnson, L.N.; Asgar, K.: Peyton, F.A.: Microanalysis of coppertin phase in dental amalgam J.Dent. Res. Sept.-Oct. 872, 1969.
15. Jorgensen, K.D.: The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings, Acta odontal Scand. 23:347, 1965.
16. Jorgensen, K.D., and Saito. T.: Structure and corrosion of dental amalgams, Acta odontal Scand 28:129, 1970.
17. Mahler, D.B.: Microprobe analysis of a dispersant amalgam Abstracted, IADR Program and abstracts of paper No. 14, 1971.
18. Mahler, D.B., Adey, J.D.; and Eysden, J.V.: Quantitative microprobe analysis of amalgam, J. Dent. Res. 54:2[illegible], 1975.
19. Mahler. D.V.; Terkla, L.G. Eysden, J.V.; and Reisbeck, M.H.: Marginal fracture vs. mechanical properties of amalgam, J. Dent. Res. 49;1452, 1970.
20. Marshall. G.W., Greener. E.H.: X–ray diffraction, EAD and SEM analysis in New dental amalgams, J. Dent. Res. 5[illegible] AADR

Program and Abstracts of papers No. 373, 1977.
21. Moffa, D.B., Jenkins, W.A.: Two year clinical evaluation of a dispersed phase and a single phase amalgam, J. Dent. Res. 56: AADR Program and abstracts of papers, No. 248, 1977.
22. Okabe, J.: Mitchell, R.; Butts, M.B.. Bosley, J.D.; and Fairhurst, C.W.: Analysis of Asgar-Mabler reaction zone in dispersalloy amalgram by electron diffraction, J. Dent. Res. 56:1037, 1977.
23. Osborne, J.W.: Swartz, M.L.; Gale, E.N., and 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.
24. Probst, R.L, et al.: Atomizing nozzle and pouring cap assembly for manufacture of metal powder, U.S. patent. Jan. 17, 1961.
25. Sarkar, N.K., and Greener, E.H.: Abscence of the γ_2 phase in amalgams with high copper concentrations, J. Dent. Res. 51: 1511, 1972.
26. Sarkar, N.K., and Greener, E.H.: Detection and estimation of the γ_2 phase in Dispersalloy by electrochemical Techniques, J. Dent. Res. 51:1975, 1972.
27. Takatsu, T; Masaaki, I; and Fusayama, T.: Structure and effects of non-gamma-2 amalgam, J.Dent. Res. Jan. 40, 1977.
28. Wing, G., and Ryge, G.; Setting reaction of spherical particle amalgams. J. Dent. Res. 44:1325, 1965.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON THE MICROHARDNESS OF DENTAL AMALGAMS

Dong Hoon, Shin, D.D.S.

Dept, of Operative Dentistry, Graduate School, Seoul National University
(Directed by Chung Moon Um, D.D.S., M.S.D., Ph. D.)

The purpose of this study is to identify the phases of four different types, low-copper lathe cut (Type II, class 1) and spherical (Type II, class 2) amalgam alloys which are made by Caulk company and high copper Dispersalloy (Type II, class 3) made by Johnson & Johnson and Tytin (Type I, class 2) made by S.S. White and to determine the Vickers hardness number on the individual phase and four different types of dental amalgam.

After each amalgam alloy and Hg measured exactly by the balance was triturated by the mechanical amalgamator (De Trey), the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold which was 4 mm in diameter and 12mm in height and was pressed by the Instron Universal Testing machine (Model 1125) at the speed of 1mm/minute with 143kg/cm^2 according to the A.D.A. Specification No. 1.

The Specimen removed from the mold, mounted and stored in the room temperature for 7 days.

The speciman was polished with the emery paper from #220 to #1200 and finally on the polishing cloth with 0.3 and 0.05 um Al_2O_3 powder suspended in water. And then each specimen was etched by Allan's method and washed with Sodium Bisulfinite for 30 seconds.

Finally differentiation and metallography on each phase were obtained by using metallographical microscope (Versamet, Union) and microhardness was obtained by using microhardness tester (MVH–2, Torsee).

The results were as follows:

1. In the low-copper amalgam, the γ, γ_1 and γ_2 phase were observed and in the high-copper amalgam, the γ, γ_1. ϵ and η phases were observed but γ_2 phase was not observed.
2. Among the microhardness of each amalgam phase measured under pressing a vickers diamond indenter with 2.0gm load for 30 seconds, ϵ phase has the highest V.H.N (314 ± 20), and in low-copper amalgam γ_2 phase has the lowest V.H.N. (29±1) and η phase which was observed in high-copper amalgam has 230±13 V.H.N and this phase is considerd to contribute to strengthen the handness in amalgam.
3. The V.H.N. measured under pressing a Vickers diamond indenter with 300.0gm load for 30 seconds in low-copper amalgam was lower than that of high-copper amalgam.