

정전압 분극곡선법에 의한 아말감의 부식 거동에 관한 연구

서울대학교 치과대학 보존학교실

신 동 훈 엄 정 문

A STUDY ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF AMALGAMS BY USING OF POTENTIOSTATIC POLARIZATION METHOD

Dong-Hoon Shin, D.D.S., M.S.D., Chung Moon Um, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

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

..... > Abstract <

The purpose of this study was to observe characteristic properties through the polarization curves and SEM images from 4 different types of amalgam obtained by using the potentiostats (Princeton EG & G) & SEM (Jeol/35), and to investigate the degree of corrosion on the oxidation peak of the each phase of amalgam.

After each amalgam alloy and Hg was triturated as the direction of the manufacturer by means of the mechanical amalgamator (Shofu Co.), the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold which was 12mm in diameter and 10.0mm in height and was condensed by using routine manner.

The specimen was removed from the mold and stored at room temperature for about 24 hours. The standard surface preparation was routinely carried out.

Anodic polarization measurement was employed to confirm the corrosion behaviour of the amalgams in a 0.9% saline solution (P.H: 6.8-7.0) at 37°C.

The initial rest potential (corrosion potential) was determined after 30 minutes of immersion of specimen in electrolyte, and the potential scan was begun at the point of 100mV cathodic from the corrosion potential. The scan rate was 0.17mV/sec. in the study to observe the degree of corrosion of each phase. SEI and EPMA images on the determined oxidation peaks of each amalgam were observed.

The results were as follows:

1. In the four anodic polarization curves, low copper amalgams have three oxidation peaks and

high copper amalgams have two oxidation peaks, -270mV , $+26\text{mV}$ and $+179\text{mV(SEC)}$ in the low copper lathe cut, and -300mV , $+39\text{mV}$ and $+163\text{mV(SEC)}$ in the low copper spherical. -4mV and $+154\text{mV(SEC)}$ in the Dispersalloy, and $+17\text{mV}$ and $+180\text{mV(SEC)}$ in the Tytin as high copper amalgams.

2. γ_2 phase in the low copper amalgam and η phase in the high copper amalgam were the most corrodible phases and Ag-Cu eutectic in high copper amalgam was the most slowly corroded phase.
3. Low copper amalgam was more susceptible in corrosion than high copper amalgam.

I. 서 론

치과용 아말감은 1826년 프랑스의 Traveau에 의해 Ag-Hg paste형으로 처음 사용된 이래 1896년 G. V. Black¹⁾은 합금의 조성을 Ag 68%에 Sn, Cu 및 Zn을 적절히 배합한 '개선된 합금'을 발표하였으며, 1961년 Probst 등²⁾은 구상아말감의 제조에 성공하기에 이르렀다. 1963년 Innes와 Youdelis³⁾는 종래의 Ag-Sn 합금입자에 Ag-Cu공정입자를 첨가한 새로운 종류의 고동아말감합금을 제조 창안하였고, 이러한 고동아말감합금은 단일조성과 분산강화형으로 구분되어 현재 널리 사용되고 있다.

치과용 아말감의 실패원인은 파절, 변연부의 2차 우식증, 변색 그리고 부식⁴⁻¹⁸⁾ 등을 들수있으며, Osborne¹⁹⁾은 그의 임상연구에서 아말감의 변연부 파절과 ditching이 많은 실패의 예로 지적하였고 이는 수복후 수년후에 대부분 발생하며, 또한 Sarkar²⁰⁾는 변연부의 파절은 부식의 결과라고 보고한바 있고, Jorgensen¹⁶⁾은 저동아말감에 존재하는 γ_2 상의 용해로 충전물변연부의 영속성(durability)을 감소시킨다고 하였다. 한편 Mateer 등²¹⁾은 발거치의 아말감수복물에서 2가지형태의 부식이 존재하고 그것이 수복물의 파절에 미치는 영향을 관찰한 바 있다. 또한 Mahler 등²²⁾은 γ_2 상과 부식간의 관계에 관하여 기술하였으며, Moberg 등²³⁾은 저동 그리고 고동아말감의 부식에 관하여 보고한바 있다.

구강내에서 아말감의 전기화학실험은 일정이상의 전류($20\sim 50\mu\text{A}$)²⁴⁾에 동통을 야기시킬수 있고, 저작이 수반되어 실험장치의 유지가 어려운점과 외부에서 전위를 가하여 시편전극을 분극시켜야하는 난점

이 있다. 이에 von Fraunhofer 등²⁵⁾이 개발한, 전기화학적 방법에 이론을 둔 정전압 분극곡선법(Potentiostatic polarization method)를 많이 사용하고 있다. 과거의 연구방법이 주로 시각 혹은 광학현미경에 의한 치과용 아말감의 부식을 관찰한데 반해 이방법은 금속의 부식에 관한 전기화학적 거동 즉 각상의 부식경향과 부식속도, 표면반응, 부식생성물의 흡착, 그리고 산화반응에 의한 부동태의 형성과 그 피막의 용해를 관찰할수 있다는 장점이 있다.

이러한 분극곡선법을 이용하여 Sarkar^{20,26)}와 Guthrow 등²⁷⁾은 각각 생리식염수와 인공타액내에서 아말감에 존재하는 각상의 부식을 관찰한바 있다. Jorgensen¹⁶⁾은 수은의 함량이 높은 아말감을 대상으로 하여 전기화학적 부식을 연구한 결과 γ_2 상의 Sn은 타액에 용해되고 여기에서 유리된 수은은 아말감내로 침투하여 외벽에 접한 아말감을 팽창시키고, 팽창된 아말감은 외연으로부터 분리되어 외벽으로 부터 지지를 받을수 없게되어 저작시 저작압에 의해 파괴된다 하였고, Sarkar 등²⁶⁾은 아말감의 부식으로 아말감변연부가 파절된다는 Jorgensen¹⁶⁾의 가설을 상관계수로 나타낸바 있다.

고동아말감의 경우 Espevik⁶⁾과 Sarkar 등²⁸⁾이 각각 인공타액과 생리식염수에서 부식실험을 행한결과 Ag-Cu 공정입자주위 reaction layer인 Cu-Sn(η 상)과 γ 상의 부식을 관찰하고 염화산화주석(tin oxide chlorides)의 부식생성물의 존재를 확인하였다. 또한 Kristina 등²⁹⁾은 동의 함량이 서로다른 아말감의 전류밀도를 측정한바 고동아말감이 저동아말감보다 적음을 기술한바 있고, 구강내에서 아말감 수복물의 부식전위 측정결과 새로 충전한 아

말감은 시간이 경과된 아말감에 비해 더 천한전위 (Cathodic potential)를 갖고, 고동아말감은 저동아말감보다 더 귀한 전위 (Noble potential)를 갖음을 보고하였다(주 1).

한편 SEI 및 EPMA (Secondary electron image 및 Electron probe microanalyzer)는 아말감 각상의 변화와 그 성분³⁾을 관찰하는데 이용되며 Bryant 등⁴⁾은 주사전자현미경을 이용하여 γ_2 상과 η 상의 미세구조와 조성 그리고 아말감의 부식전후의 상변화에 관하여 연구하였고, McTigue 등²⁰⁾은 고동아말감의 부식에 관해 관찰하고 Marshall 등²¹⁾은 아말감의 부식생성물을 분석하였다.

따라서 필자는 현재 쓰이는 저동아말감합금과 고동아말감합금 각 2종을 재료로하여 수은과 반응시켜 경화시킨후 정전압 분극곡선측정장치와 주사전자현미경을 이용하여 각 아말감의 분극곡선을 얻고 분극곡선에 존재하는 각 산화peak전위에서 아말감의 각 상의 부식정도, 추정되는 부식서열, 그리고 분극곡선의 전류밀도양에 따른 아말감의 부식감수성에 관하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

실험재료: 시편전극의 재료는 재래형 저동아말감합금으로서 Engelhard사 제품인 절삭형과 Caulk사의 구상형아말감합금을 사용하였고, 고동아말감합금으로서 Johnson & Johnson사의 Dispersalloy 및 S. S. White사의 Tytin을 사용하였다. 백금판전극을 보조전극으로 설정하고, 기준전극으로는 포화카로멜전극을 사용하여 이 기준전극에 대한 전위를 V (SCE)로 약기하였으며 전해질용액으로는 0.9%생리식염수 (pH 6.8~7.0)를 사용하였다.

시편제작: 재료의 조작은 각 제조업자의 지시에 따라 시행함을 원칙으로 하였고, mechanical amalgamator (Shofu사제)로 상기 아말감합금을 수은과 연화한후 내경 12.0mm, 높이 10.0mm의 stainless steel금형에 주입하고 응축시킨후 금형의 내경에 적

합한 충전기를 사용하여 160kg/cm²의 충전압으로 가압성형하였다. 각 시편은 실온에 24시간이상 방치후 #1200 emery paper 로 연마하고, 0.3 μ Al₂O₃ 분말용액과 최종적으로 0.05 μ Al₂O₃ 분말용액을 이용하여 주수하에 연마하였고 연마후 acetone으로 30초간 초음파세척을 하였다.

Selected amalgam alloys

Aristaloy	- lathe cut	, Engelhard Co.
Caulk spherical	- spherical	, L.D. Caulk Co.
Dispersalloy	- dispersed	, Johnson & Johnson
Tytin	- unicompositional	, S.S. White

실험방법: 정전압 분극곡선법에 의한 분극의 측정은 보조전극인 백금판전극에 전위를 외부에서 가하여 시편전극을 분극시키고, 이때 시편전극의 전위는 포화카로멜전극(SCE)을 기준전극으로 사용하여 측정하였다. 아말감에 대한 부식거동(Corrosion behaviour)을 관찰하기 위해 인위적인 산화를 일으킬수 있는 전위주사곡선 측정장치(Potentiostat, Princeton EG & G, Model 173, 175)와 측정된 시편전극의 전위와 이때 시편전극에 흐른전류를 기록하기 위해 로그변환기와 X-Y 기록계(Rikadenki Co.)를 부착하였다.

시편을 Specimen holder에 고정시켜 전극면적을 0.785cm²로 일정하게 유지시킨후, 37°C 생리식염수 전해질용액에 각 시편을 30분간 침적시켜 부식전위(Corrosion potential: E_{Corr})를 측정하였다.

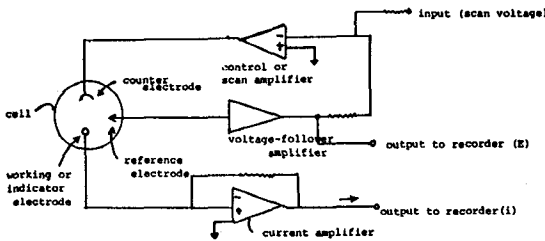
전위주사범위에서 초기주사전위값(Initial scan potential)은 측정된 부식전위보다 100mV 더 천한 전위로 하였다. 따라서 부식전위 -443mV인 저동구상형아말감은 -543mV, 부식전위 -428mV를 갖는 저동구상형아말감은 -528mV, 부식전위 -205mV인 고동분산강화형아말감은 -305mV 그리고 부식전위 -168mV인 고동단일조성아말감은 -268mV에서 측정을 시작하여 아말감내 모든상의 변화가 일어나는 전위인 +500mV까지 주사하였고 이때의 전위주사속도는 각상의 선택적인 부식정도를 정확

주 1: 천한전위(cathodic potential), 귀한전위(noble potential), IUPAC 규약에 의하면 전기분해 전지에서 천한 전위는 더 음의 전위를 갖고, 귀한 전위는 더 양의 전위를 갖는다. 이는 천한 전위를 갖는 금속이 열역학적으로 더 산화되기 쉬움을 뜻한다.

히 관찰하기 위해 0.17mV/sec로 하였다.

상기의 방법으로 분극곡선을 측정하여 각 아말감 시편의 산화peak전위를 얻었고, 또한 아말감내에 존재하는 각상의 변화를 관찰하기 위해 부식전의 각 아말감시편의 SEI 및 EPMA상을 기준으로 삼고 (Fig. 1, 5, 9, 12), 이것과 결정된 산화peak 전위에서 각각 5분간 각 아말감시편을 부식시킨후의 SEI 및 EPMA상(Fig. 2~4, 6~8, 10, 11, 13, 14)과 비교검토하였다.

Schematic Diagram of Potentiostat



Reference electrode에 의해 측정된 working electrode의 전위는 control amplifier에 전하여지며 이에따라 working electrode에 원하는 전위가 걸리지 않으면 control amplifier가 counter electrode에 correct voltage를 가하여 원하는 voltage를 working electrode에 만들어준다. 즉 cell내에는 counter와 working electrode사이에서 전류가 흐르게되며 이 전류를 current amplifier가 recorder에 output으로 나타낸다.

III. 실험 성적

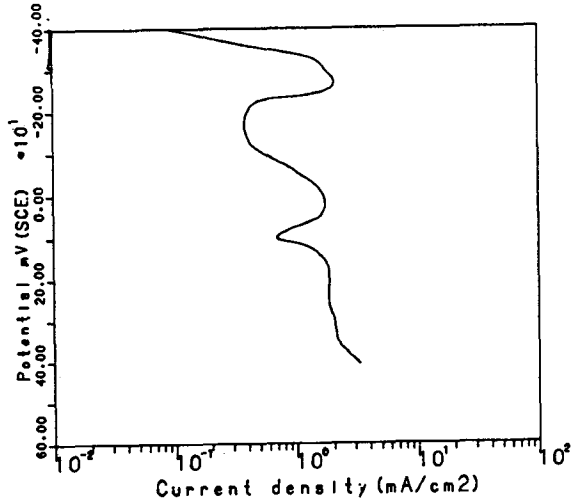
상기방법에 의해 얻은 각 4종 아말감의 산화정전압분극곡선은 Graph 1~4와 같다. 여기에서 가로축은 시편에 흐른 산화전류밀도 (mA/cm²)의 대수값이고 세로축은 포화카로벨전극에 대한 전위 (mV)를 나타낸다.

이들 분극곡선에 존재하는 산화peak전위와 전류밀도의 크기, 부식전의 SEI 및 EPMA상, 그리고 각 산화peak전위에서 부식시킨후의 SEI 및 EPMA상의 결과는 다음과 같다.

산화분극곡선 (Anodic polarization curve)

1) 저동전삭형아말감 (Graph 1) : 뚜렷한 2개의 산화peak와 탐지가가능한 1개의 산화peak가 존재한다. 산화분극진행중 -400mV 부근에서의 급격한 전류밀도의 증가와 함께 -270mV에서 2.09mA/cm²로 첫번째 peak에 도달하며 그이상의 전위에서 전

이 (transition)가 일어나게 된다. 한편 -220mV와 -120mV간은 부동태영역으로 0.39mA/cm²의 전류밀도를 나타내고, -120mV이상의 전위에서 다시 전류밀도의 증가를 보인 분극곡선은 +26mV에서 전류밀도 1.75mA/cm²의 2번째 산화peak를 갖는다. +50mV와 +150mV의 부동태영역을 통과한후 다시 +179mV에서 전류밀도 1.86mA/cm²의 3번째 산화peak를 보이며 그이상의 전위에서는 산화에 의한 전류밀도가 계속증가함을 관찰할수 있다.

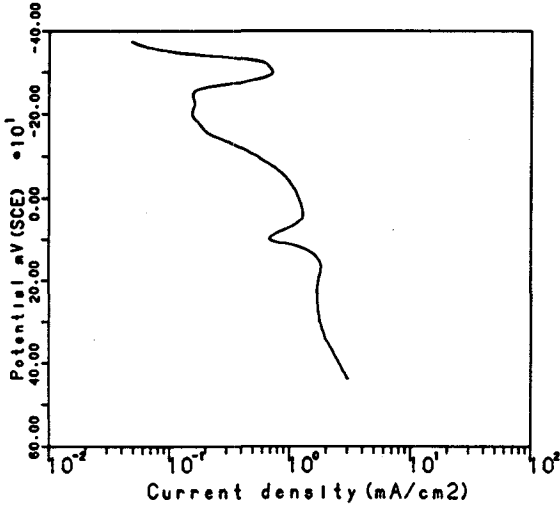


Graph 1. Polarization curve of Lathe-cut Amalgam.

2) 저동구상형아말감 (Graph 2) : 뚜렷한 3개의 산화peak가 존재한다. 산화분극진행중 -375mV부근에서 급격히 증가한 전류밀도는 -300mV에서 0.72mA/cm²로 최대에 도달하며 그 전위에서 전이가 일어난다. -250mV와 -180mV간은 부동태영역으로 0.15mA/cm²의 전류밀도를 나타내고 -180mV이상의 전위에서 다시 전류밀도의 증가를 보여 +39mV에서 1.29mA/cm²의 2번째 산화peak를 갖는다. +60mV와 +140mV의 부동태영역을 지난 분극곡선은 다시 +163mV에서 1.82mA/cm²의 3번째 산화peak를 보이며 그이상의 전위에서는 산화에 의한 전류밀도가 계속 증가함을 관찰할수 있다.

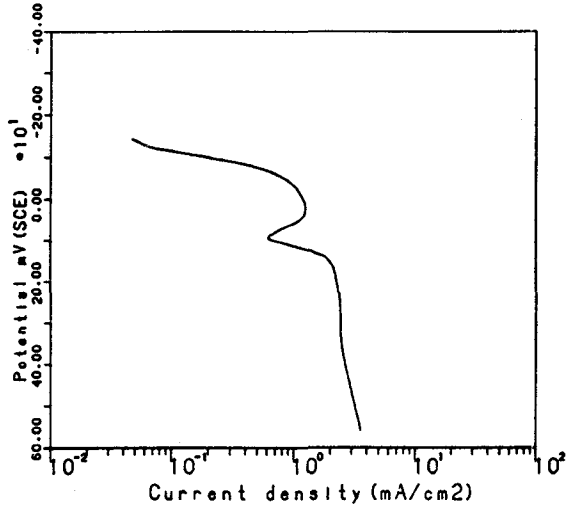
3) 고동분산강화형아말감 (Graph 3) : 뚜렷한 2개의 산화peak가 존재한다. 산화분극진행중 -150mV부근에서 급격히 증가한 전류밀도는 -4mV에서 1.10mA/cm²로 첫번째 산화peak를 나타내며 그전위에서 전이가 일어난다. +30mV와 +110mV간은 부

동태 영역으로 0.47mA/cm^2 의 전류밀도를 갖으며 $+110\text{mV}$ 이상에서 다시 전류밀도의 증가가 있고 $+154\text{mV}$ 에서 전류밀도 1.87mA/cm^2 의 2번째 산화 peak를 보이며 약간의 산화전류밀도 감소후 $+230\text{mV}$ 이상의 전위에서는 산화에 의한 계속적인 전류밀도의 증가를 관찰할수 있다.

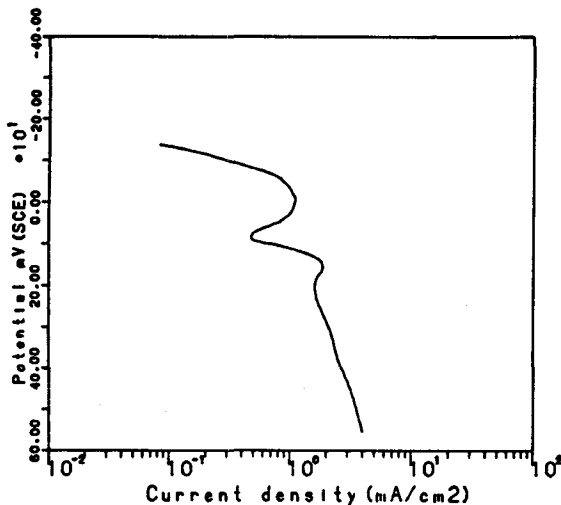


Graph 2. Polarization curve of Spherical Amalgam.

서 전이를 보인다. $+50\text{mV}$ 와 $+110\text{mV}$ 간은 부동태 영역으로 0.62mA/cm^2 의 전류밀도를 갖으며 $+110\text{mV}$ 이상의 전위에서 다시 전류밀도의 증가가 있고 $+180\text{mV}$ 에서 전류밀도 2.19mA/cm^2 의 2번째 산화 peak를 보이고 그이상의 전위에서는 산화에 의한 계속적인 전류밀도의 증가가 관찰된다.



Graph 4. Polarization curve of Tytin Amalgam.



Graph 3. Polarization curve of Dispersalloy Amalgam.

4) 고동단일조성아말감(Graph 4) : 뚜렷한 1개의 산화peak와 탐지가능한 1개의 산화peak가 존재한다. 산화분극진행중 -160mV 부근에서 급격히 증가한 전류밀도는 $+17\text{mV}$ 부근에서 전류밀도 1.25mA/cm^2 의 첫번째 산화peak를 나타내며 그 전위에

각 산화peak전위적용시의 주사전자현미경적 소견

1) 저동절삭형 아말감

i) 산화peak전위 -270mV 에 (Fig. 2).

γ 상의 형태는 불규칙한 양상을 유지하나 γ_1 상과의 경계를 이룬부위에 작은 과립형 입자들이 γ 상을 둘러싸고있고, 간헐적으로 γ 상의 내부에도 입자가 선상으로 혹은 모여서 분포함을 볼수 있다. γ_1 상은 거의 본래의 모습과 유사하고 γ 상과의 경계는 모호하다. γ_2 상은 함몰되고 진한검정색의 불규칙한 모양으로 보이고 EPMA분석에서 Sn상은 부식전보다 농도가 얇어짐을 보인다. ϵ 상은 γ 상보다는 진하고 γ_1 상보다는 옅은 검정색의 무정형의 모습으로 분포한다.

ii) 산화peak전위 $+26\text{mV}$ 에 (Fig. 3)

γ 상은 불규칙한 형태의 윤곽을 갖고있으나 주위의 γ_1 기질과의 경계는 명확하지 않고 부식에 의한 요철로 γ_1 기질과의 구별은 가능하다. γ_1 상은 표면에 산재하는 pitting과 약간의 ditching을 볼수있고

Ag의 EMPA분석상은 -270mV전위시와 비교시 그 농도가 흐려졌음을 관찰할수 있다. ϵ 상은 기질과 구분되어 검고 무정형의 함몰되어보이고 γ_2 상은 기질내 혹은 기질에 인접하여 불규칙한 모양과 주위의 상에 비하여 검은 함몰부위로 나타난다. EPMA 분석에서 이런 γ_2 상의 부위에서 또한 Cl의 분포를 확인할수 있다.

iii) 산화peak전위 +179mV에 (Fig. 4)

γ , γ_2 상은 부식생성물의 피복에 의해 덮힌모양을 보이고 각상간의 경계는 분명하지 않다. 전표면에 작은크기의 균열상이 산재하여 분포하고 EPMA 분석상에 의해 Ag, Sn, Hg 및 Cl의 고른 분포를 볼수 있다. SEI에서 ϵ 상은 불규칙하고 검은색의 함몰부로 산재하여 분포함을 알수 있다.

2) 저동구상형아말감

i) 산화peak전위 -300mV에 (Fig. 6)

γ 상은 원래의 형태를 유지하고 내부 혹은 γ_1 기질과의 경계부에 작은 입자들이 분포함을 관찰할수 있다. γ_1 기질은 부식전과 큰 차이는 없고 EPMA 분석상에서도 Ag, Hg상이 부식전과 유사함을 알수 있다. γ 상과 타원형의 ϵ 상은 부식이 진행됨에 따라 γ_1 기질에서 주위의상 보다 함몰됨을 보이고, Ag와 Cu를 주로갖고 소량의 Sn을 함유하는 구상의 큰 입자는 Ag-Cu와 Cu-Sn의 경계부에 과립모양의 입자분포가 있으며 Sn의 탈락을 확인할수 있다. 또한 γ_2 상은 비교적 검게보인다.

ii) 산화peak전위 +39mV에 (Fig. 7)

γ 상은 원래의 형태를 갖지않고 주위상과의 경계는 불분명하고 약간 돌출되어 보인다. γ_2 상은 전체적으로 표면의 pitting과 작은 ditching이 관찰되고 ϵ , γ_2 상을 확인하기는 어렵다. 한편 Ag, Cu 및 Sn을 함유한 구상입자는 내부보다는 입자둘레의 탈락이 뚜렷하고 EPMA분석상에서 동일부위의 Sn이 모두 탈락되었음과 Cu의 농도가 흐려졌음을 관찰할수 있다. 또한 Cl은 전표면에 산재하여 분포하고 있다.

iii) 산화peak전위 +163mV에 (Fig. 8)

γ 상은 대체로 본래의 윤곽을 유지하나 주위상과의 경계는 명확하지 않다. γ_1 기질은 부식생성물의 침착과 표면의 작은 균열을 관찰할수 있다. γ_2 상

그리고 ϵ 상의 확인은 어렵고 Ag, Cu 및 Sn을 함유하는 구상입자는 +39mV시와 비교시 중앙부의 탈락됨을 알수 있다. 또한 Cl은 기질부위에 분포함이 보인다.

3) 고동분산강화형아말감

i) 산화peak전위 -4 mV에 (Fig. 10)

γ 상과 γ_1 기질은 부식전과 큰 차이없이 존재하고 ϵ 상은 γ_1 기질내에 작은 타원형으로 존재하며 변연부에서 약간의 탈락을 관찰할수 있다. Ag-Cu공정합금주위의 η 상은 대부분 그 탈락이 뚜렷함을 알수 있고 EPMA분석상의 Cl은 이러한 탈락부위와 일치하여 분포함을 확인할수 있다.

ii) 산화peak전위 +154mV에 (Fig. 11)

절삭형분말의 γ 상은 표면 전체에 걸쳐 전반적으로 상당한 부식진행에 의한 심한 pitting을 볼수 있고, 구상의 Ag-Cu공정합금은 η 상의 탈락과 입자표면의 pitting을 관찰할수 있으나 본래의 형태가 뚜렷이 존재함을 확인할수 있다. γ_1 기질의 전반적인 탈락을 확인할수 있으나 아직 Hg, Cl, 부식생성물의 침착은 보이지 않는다. 한편 EPMA 분석상에서 부식생성물 Ag-Cl은 절삭형 γ 상과 Ag-Cu 공정합금표면에 일치하여 분포하고 공정합금부위의 Cu의 탈락이 관찰된다.

4) 고동단일조성아말감

i) 산화peak전위 +17mV에 (Fig. 13)

Ag-Cu-Sn구상입자는 표면에 약간의 pitting과 함께 EPMA분석상에서 Sn, Cu의 탈락과 Ag농도의 증가를 보이나 아직 부식생성물의 침착은 확인되지 않는다. 변연부의 그물망 형태인 η 상의 탈락을 관찰할수 있고 γ_1 기질내의 여러곳에서도 pitting과 연결되어 함몰부위가 관찰된다.

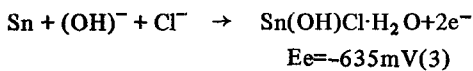
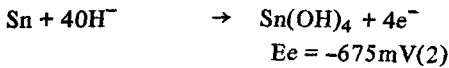
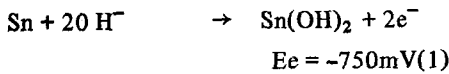
ii) 산화peak전위 +180mV에 (Fig. 14)

Ag-Cu-Sn 구상입자는 심한 부식현상과 부식생성물의 침착과 돌출상을 보이고 주위상과의 경계는 불분명하다. γ_1 기질은 전반적인 탈락과 함께 심한 pitting을 보인다. EPMA분석에서 Sn 성분이 증가함과 γ_1 기질부위의 Ag성분의 감소를 보이고 Cl이온은 구상입자부위에 특히 밀집하고 기질에도 전반적으로 고루 분포함을 관찰할수 있다.

IV. 총괄 및 고안

정전압 분극곡선법에 의한 아말감의 산화분극곡선(Graph 1~4)은 아말감의 조성, 각상의 존재유무 및 분포정도에 따라 그 형태가 서로 상이하게 나타난다.

저동절삭형 아말감의 부식거동은 분극곡선 Graph 1로 3개의 산화peak가 존재한다. 부식전위 -443mV 를 갖는 이 산화곡선은 -270mV 에서 첫번째 산화peak를 보이며 이 전위에서 원소변화는 각 원소의 평형전위 비교에 의한 화학방정식,



에 의해 $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 생성반응으로 Sn이 Sn^{2+} 혹은 Sn^{4+} 로 산화반응이 일어남을 예측할수 있다.

Mahler 등¹⁴⁾의 연구에 의하면 저동아말감은 부식감수성이 가장 크고 특히 γ_2 상은 낮은 미세경도 값을 가져 변연부의 파절로 수복물의 실패를 가져온다 하였으며 Sarkar 등¹⁵⁾은 γ_2 상의 부식거동을 연구한바 -750mV 의 표준환원전위(E_e)를 가지고 시간이 경과함에 따라 산화물 혹은 수산화물 형태의 부식생성물이 형성되어 좀더 귀한 부식전위로 이동하고 -300mV 부근에서 이러한 부식생성물이 용해되고 전류밀도가 급격히 증가되어 -250mV 부근에서 부식이 최대로 일어게 된다고 하였다. 이때 γ_2 상의 계산된 표준환원전위와 실제의 부식전위의 차이는 계산된 분극곡선과 시편표면에서의 수소환원곡선¹⁶⁾이 교차하는점이 실제의 부식전위가 되기 때문이다. 이러한 γ_2 상의 부식은 상기 방정식(1)(2)(3)에 의한 Sn의 산화반응과 혼합전위이론¹⁷⁾에 의한 갈바닉부식(Galvanic corrosion)¹⁸⁾으로 설명되어질 수 있다. 갈바닉부식이란 저동아말감에 존재하는 γ_1 , γ_2 와 ϵ 상은 서로 갈바닉쌍(Galvanic couple)을

형성하게되어 γ_2 상은 미세한 작은조직으로 함몰되어 나타나게되고 또한 그 면적이 다른상에 비해 매우 작으므로 갈바닉쌍에 의해 양극(anode)이 되며 다른상들은 음극(cathode)이 된다. 여기에서 혼합전위이론에 의한 부식이 발생하게 되며 부식의 가속화와 틈 부식(crevise corrosion)이 동시에 발생할수 있다. γ_2 상의 이러한 부식은 -250mV 이상의 전위에서 부동태로 되며 Hoar¹⁹⁾와 Sarkar²⁰⁾는 이 단계에서 부동태의 반응피막이 염화수산화주석($\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)이라 하였고 또한 이 피막이 γ_2 상의 표면을 덮는다고 보고하였다. 또한 절삭형아말감의 ϵ 상은 γ_2 상의 부식과 같은형태로 일어나게 될것으로 사료되며 이는 ϵ 상을 구성하는 Sn의 화학적특성과 금속의 이온화경향 서열에서 Cu가 Ag보다 더 산화되기 쉽고 동시에 Sn이 이러한 Cu와 짝을 이루기 때문으로 생각된다.

$+26\text{mV}$ (SCE)에서의 산화peak는 각상의 평형전위로 보아 γ_2 상 및 γ_1 상의 산화와 아울러 화학방정식,



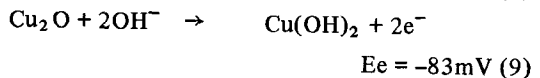
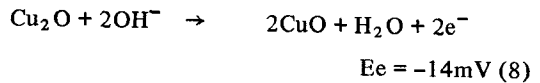
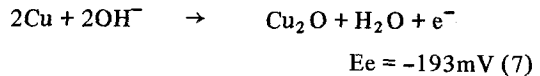
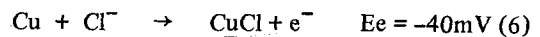
에 의한 γ_1 상의 산화가 시작된다고 볼수 있다. 주사전자현미경 상(Fig. 3)에서 γ_1 상이 함몰되어 나타나는것은 γ_1 상내의 Sn이 산화되어 탈락되는 것으로 사료된다. 한편 Vermilyea²¹⁾은 (4)방정식에서 AgCl 의 형성으로 부동태피막을 형성하여 그이상의 귀한전위에서 전류밀도를 감소시키며 귀한쪽으로 더 진행된 전위에서는 전류밀도의 증가를 다시보이게 되는것은 AgCl 부동태피막이 용해되기 때문이라 하였다. 산화전위 $+179\text{mV}$ (SCE)이상에서는 각 원소의 평형전위 비교에 의해 상기방정식(4)(5) 반응과 함께 전체적으로 peak가 없는 상태를 보이며 이는 부식이 진행됨에 따라 부동태 통과영역으로 모든상의 산화가 일어남을 보인다. 이 영역에서 AgCl , Hg_2Cl_2 및 SnCl_2 등과같은 부식생성물이 형성되고 이 이상의 전위에서는 이러한 할로겐화합물은 다공성이고 연속성이 없기 때문에 시편전극의 표면을 충분히 차단할수 없으므로 부동태 생성물이 파괴되는 것으로 생각된다. 또한 Ag, Sn, Hg 및 Cl의 주

사전자현미경적 소견(Fig. 4)에서 각각의 이온들이 전표면에 고루 분포되어 있는 점으로 보아 γ_1 기질의 부식과 함께 γ 상에서의 Sn-Cl형태의 부식생성물이 기질로도 이동되어 온것으로 이러한 생성물은 γ 혹은 γ_2 상의 부식작용 결과로 생각되며, Marshall등²⁸⁾은 이러한 부식생성물을 SnO와 Sn(OH)₂Cl₂라고 하였다. 특히 이런 γ_2 상의 부식은 그 결과 유리된 Hg가 아말감의 수은성팽창을 가져오는 반응을 일으킨다는 Jorgensen¹⁴⁾의 이론과 양립할 것이다. 따라서 +179mV이상의 전위에서는 모든 원소의 부식이 일어나는 영역이므로 각상이 얼마나 부식되는지 그 정도를 예측하기는 불가능하나 각원소의 평형전위와 주사전자현미경 소견에 의해 전체적으로 γ_2 , γ 그리고 γ_1 상의 부식서열을 추정할수 있고 이와 관련하여 Moberg등²⁹⁾은 0.9% 생리식염수에 저동아말감을 침적시켰을때 7주후에 γ_2 상의 부식이 표면에서 관찰되고 35주후에는 깊은부분에 위치한 γ_1 상의 가장자리가 심하게 부식됨을 보고하였다. 한편 Mateer등²⁹⁾은 발거치의 아말감을 대상으로하여 연구한 결과 와동벽에 인접한 수복물의 γ_2 상이 부식되어 유리된 Hg가 γ 입자와 반응하고 이러한 부식의 진행됨에 따라 응력이 계속 가해지면서 γ_1 기질을 통하여 균열(crack)이 전파된다고 한 바 있다.

저동구상형아말감은 부식전위가 -428mV이고 분극곡선에서 3개의 산화 peak를 갖는다. 전체적인 부식거동은 절삭형아말감과 유사하고 Sarkar등³⁰⁾은 -300mV의 산화peak는 Sn의 산화와 관계있고 ϵ 상을 함유하는 경우 γ_2 상과 유사한 전기화학적반응의 지배를 받는다고 하였다. 한편 상기 두 저동아말감은 유사한 화학적 조성을 갖으므로 분극곡선양상이 매우 유사하나 부식전위, 산화peak 및 전류밀도의 크기가 다소 상이함을 보인다. 이는 아말감입자의 형태, 부식되는 상의면적과 각상 표면의 조도(roughness) 그리고 형성된 부동태피막의 성질과 같은 물리적 특성으로 인해 부식속도의 차이를 가져오는 것으로 사료된다.

고동분산강화형아말감은 절삭형성분은 Ag₃Sn 과 Ag-Cu 공정입자가 2 : 1의 비율로 혼합된 형태의 아말감으로 -205mV의 부식전위와 2개의 산화

peak를 갖는다. Mahler^{15,20)}는 분산강화형아말감에서 상당량의 Cu와 Sn금속간의 혼합물질이 존재함을 보고하였고 실온에서 시간의 경과함에 따라 상의 변화와 이에따른 전기화학적 특성의 변화를 관찰한바 있고 또한 장기간 임상적으로 관찰한 결과 분산강화형아말감이 우수한 변연적합성을 보임을 발표하였다. Sarkar등³¹⁾은 Dispersalloy 아말감을 재료로하여 시간경과에 따라 보다 귀한전위로 이동하며 동시에 전류밀도가 현저히 감소함을 발표하였다. 이는 Ag-Cu공정입자 주위의 η 상과 초기에 소량분포하는 γ_2 상의 시간경과에 따라 고체상태 반응으로 Cu₃Sn으로 상 변화를 일으킨 것으로 추정된다. 본 실험에서 -4 mV(SCE)의 뚜렷한 산화peak는 이전위를 벗어나면서 곧 부동태로 들어감을 알수있고 이 전위영역에서는 화학방정식 (2) (3)과 Cu의 평형전위비교에 의한 화학방정식,



의 반응에 의한 η 상 그리고 Cu₃Sn에 존재하는 Sn과 Cu의 산화가 일어나게 될것으로 생각된다. -4 mV의 산화peak를 약간 벗어나면서 전류밀도의 감소와함께 부동태가 형성되면서 부동태피막에 의해 Sn의 산화가 거의 정지된 상태가 되며 전류밀도가 극히 낮게된다. 산화peak전위 +154mV에서 γ 상의 pitting은 이미 형성된 Sn산화피복물이 탈락되어 국소부식이 형성된 것으로 생각되고 γ 상부위의 Sn-Cl화합물이 균일하게 분포하였은(Fig. 11) Sn(OH)₂ 및 η 상에서 Sn이 탈락되어 전해질용액의 Cl⁻이온과 결합하여 형성된 것으로 사료된다. +154mV이상의 전위에서 전류밀도가 약간 감소하는 것은 어떤 새로운 부동태피막이 형성되기보다는 부동태피막의 물리적 특성에 의해 이러한 결과가 생긴것으로 추측되며 뒤이은 전류밀도의 증가는 부동태영역에서 형성된 반응산물인 동 화합물³²⁾ 즉 Cu₂O, Cu₂(OH)₂, Cl 이 용해되어 기질 및 입자에 pitting이 형성되어

산화가 가속화됨을 추정할수 있다.

고동단일조성아말감의 부식전위는 -168mV 이며 전체적인 부식양상은 고동분산강화형아말감과 유사하나 분산강화형보다 다소 전류밀도가 큼을 보이고 이는 Greener¹⁰⁾의 단일조성아말감이 분산강화형보다 부식에 더 민감하다는 보고와 일치하고 있다. 산화peak전위 $+17\text{mV}$ 에서 그물망형의 η 상의 부식은 화학방정식 (2) (3) 및 (6)~(9)에 의한것으로 생각되고 산화peak전위 $+180\text{mV}$ 에서는 화학방정식 (2) (3) 및 (4)에 의해 γ 상과 γ_1 기질에 Sn-Cl 및 Ag-Cl의 침착을 관찰할수 있으며 (Fig. 14) EPMA 분석상에서 Cu가 표면전반에 고른분포를 나타낸것은 화학방정식 (6)~(9)에 의해 Cu의 부식생성물이 형성된 것으로 사료된다.

상기의 관찰로부터 저동 그리고 고동아말감 각 2종간의 분극곡선전위와 전류밀도를 상호 비교하면 저동아말감의 첫번째 산화peak에서는 γ_1 와 ϵ 상의 부식이 일어나고 고동아말감은 η 와 ϵ 상의 산화가 일어나며 두번째 산화peak에서는 γ 상의 산화와 함께 γ_1 상의 산화가 진행됨을 알수 있다. 한편 저동아말감에서 절삭형의 전류밀도가 구상형 아말감의 전류밀도보다 더 큼으로서 절삭형아말감이 구상아말감보다 부식에 더 민감함을 알수있고 또한 고동아말감의 예는 단일조성아말감이 분산강화형아말감보다 부식감수성이 더 큼을 추정할수 있다.

각각의 부식전위와 전류밀도 비교에 의해 저동아말감이 고동아말감보다 부식감수성이 높아 아말감 충전시 부식에 의한 변연부파절을 막기위해서 고동아말감의 사용이 바람직 하다고 사료된다.

V. 결 론

저동절삭형과 구상형아말감합금 그리고 고동분산강화형과 단일조성아말감합금을 재료로하여 수은과 반응시켜 시편을 제작하여 37C 생리식염수에서 정전압 분극곡선 측정장치를 이용하여 주사속도 0.17mV/sec 로 분극곡선을 얻었고 각 산화peak전위에서 각각의 시편을 부식시킨후 SEI 및 EPMA분석상을 얻어 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 분극곡선의 산화peak전위는 저동절삭형아

말감의 경우 -270mV , $+26\text{mV}$ 와 $+179\text{mV}$ (SCE) 이었고 저동구상형아말감은 -300mV , $+39\text{mV}$ 와 $+163\text{mV}$ (SCE), 고동분산강화형아말감은 -4mV 와 $+154\text{mV}$ (SCE) 그리고 고동단일조성아말감은 $+17\text{mV}$ 와 $+180\text{mV}$ (SCE)였다.

2. 저동아말감의 경우 가장 부식이 잘되는 상은 γ_1 상이었고 고동아말감의 경우는 η 상이었다. 또한 고동분산강화형아말감의 Ag-Cu공정입자는 가장 느리게 부식되었다.

3. 각 아말감의 전체적인 부식양상은 분극곡선에 나타난 전류밀도의 크기에 의해 고동아말감보다 저동아말감이 부식에 더 민감하였다.

REFERENCES

1. Black, G.V.: The physical properties of the silver-tin amalgams, D. Cosmos, 83: 965, 1896.
2. Brune, D.: Corrosion of amalgams, Scand J. Dent Res., 89: 506, 1981.
3. Bryant, R.W.: Wing, H.: Electron microprobe analysis of the γ_2 phase in dental amalgam, Aus Dent J. 29: 116, 1984.
4. Bryant, R.W.: The reaction zone around experimental amalgam alloy particles of Ag-Cu eutectic composition, J. of Oral Rehab 12: 27, 1985.
5. Edie, J.W.: Boyer, D.B.: Chan, K.C.: Estimation of the phase distribution in dental amalgam with the electron microprobe, J. Dent Res 57: 277, 1978.
6. Espevik, S.: In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content, Scand J. Dent Res 85: 631, 1977.
7. Von Fraunhofer, J.A.: Banks, C.H.: Potentiostat and its applications, Butterworths, London, 1972.
8. Fontana, M.G.: Greene, N.D.: Corrosion Engineering, 2nd edi.: 29, 1984.
9. Fontana, M.G.: Greene, N.D.: Corrosion

- Engineering, 2nd edi.: 313, 1984.
10. Greener, E.H.: Anodic polarization of new dental amalgams, *J. Dent Res* 55: 1142, 1976.
 11. Guthrow, C.E.: Johnson, L.B.: Lawless, K.R.: Corrosion of dental amalgam and its component phases, *J. Dent Res* 46: 1372, 1967.
 12. Hoar, T.D.: The corrosion of tin in nearly neutral solutions, *transactions of the Faraday society*, 33: 1152, 1937.
 13. Innes and Youdelis: Dispersion strengthened amalgams, *J. Can Dent Assoc* 29: 587, 1963.
 14. Jorgensen, K.D.: The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings, *Acta Odontol Scand* 23: 347, 1965.
 15. Jorgensen, K.D.: Saito, T.: Structure and corrosion of dental amalgams, *Acta Odontol Scand* 28: 129, 1970.
 16. Jorgensen, K.D.: The strength of corroded amalgam, *Acta Odontol Scand* 30: 33, 1972.
 17. Kristina, A.: Gunnar, T.: Galvanic currents between dental alloys in vitro, *Scand J. Dent Res*: 467, 1985.
 18. Mahler, D.B.: Terkla, L.G.: Eysden, J.V.; Reisbeck, M.H.: Marginal fracture VS. mechanical properties of amalgam, *J. Dent Res* 49: 1452, 1970.
 19. Mahler, D.B.: Microprobe analysis of a dispersant phased amalgam, *IADR. program and Abstracts of Papers*, No. 14, 1971.
 20. Mahler, D.B.: Terkla, L.G.: Van Eysden, T.: Marginal Fracture of amalgam restorations *J. Dent Res.* 52: 823, 1973.
 21. Mahler, D.B.: Adey, J.D.: Marek, M.: Creep and corrosion of amalgam, *J. Dent Res.* 61 (1): 33, 1982.
 22. Marshall, S.J.: Marshall, G.W. JR: $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams, *J. Dent Res.* 59: 820, 1980.
 23. Mateer, R.S.: Reitz, C.D.: Corrosion of amalgam restorations, *J. Dent Res.* 3-4: 399, 1970.
 24. McTigue, D.: Brice, C.: Nanda, C.R.: Sarkar, N.K.: The in vivo corrosion of Dispersalloy, *J of Oral Rehab* 11: 351, 1984.
 25. Moberg, L.E.: Oden, A.: The microstructure of corroded amalgams, *Acta Odontol Scand* 43: 179, 1985.
 26. Osborne, J.W.: Gale, E.N.: Clinical performance and physical properties of twelve amalgam alloys, *J. Dent Res* 57: 983, 1978.
 27. Peyton, F.A.: Craig, R.G.: *Restorative Dental Materials*, 4th edi., C.V. Mosby, 1971.
 28. Probst, R.L. et al.: Atomizing nozzle and pouring cap assembly for manufacture of metal powder, U.S. Patent. Jan. 17, 1961.
 29. Sarkar, N.K.: The electrochemical behaviour of dental amalgams and their component phases: North Western University, 1973.
 30. Sarkar, N.K.: Greener E.H.: Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams, *J. of Oral Rehab* 2: 49, 1975.
 31. Sarkar, N.K.: Greener, E.H.: In vitro chloride corrosion behaviour of dispersalloy *J of Oral Rehab* 2: 139, 1975.
 32. Sarkar, N.K.: Greener, E.H.: An application of potentiostatic current-time transients to study the corrosion of dental amalgams, *J. of Oral Rehab* 4: 55, 1977.
 33. Sarkar, N.K.: Creep, Corrosion, and marginal fracture of dental amalgams, *J. Oral Rehab* 5: 413, 1978.
 34. Sarkar, N.K.: Osborne, J.W.: Leinfelder, K.F.: In vitro corrosion and in vivo marginal fracture of dental amalgams, *J. Dent Res* 61: 1262, 1982.
 35. Uhlig, H.H.: Winston Revie, R: Corrosion

and corrosion control, 3rd edi; 42, 1985.

36. Vermilyea, D.A.: Anodic films, Advances

in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering, 2, 1963.



Fig. 1. SEI of the Lathe-cut Amalgam before corrosion.

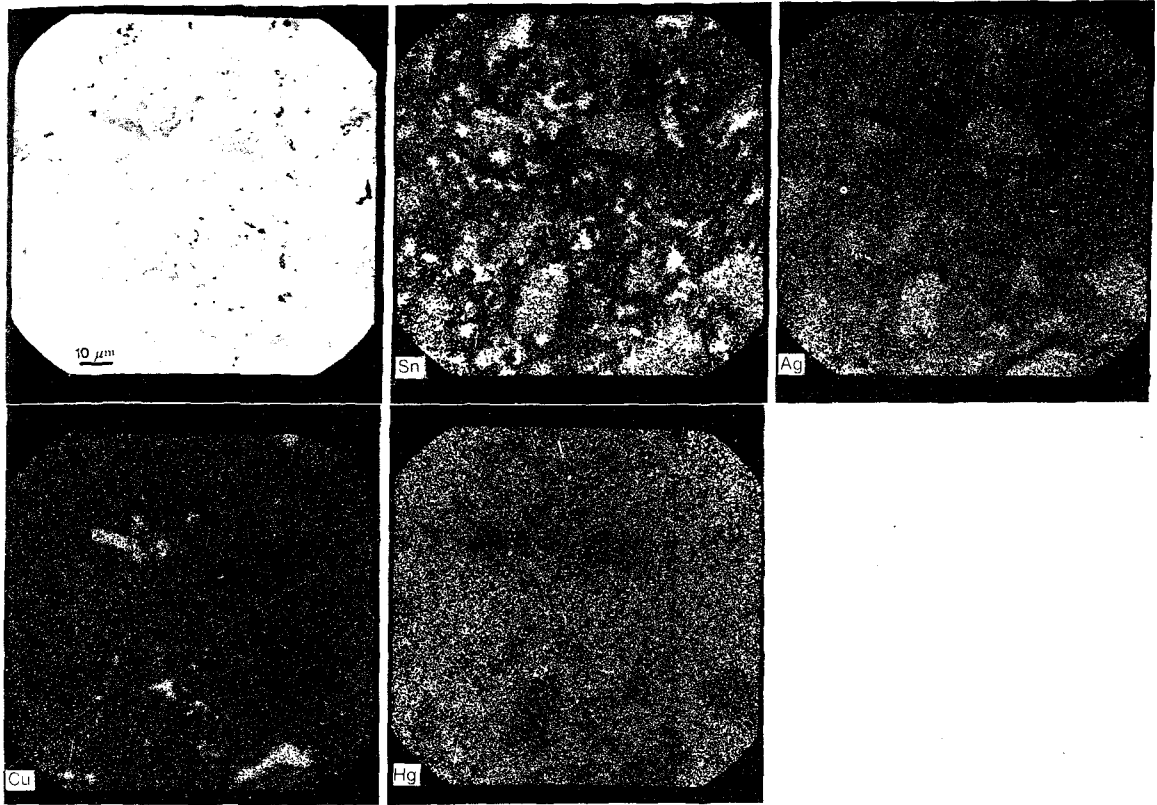


Fig. 2. SEI of the corroded Lathe-cut Amalgam at -270mV in saline soln.

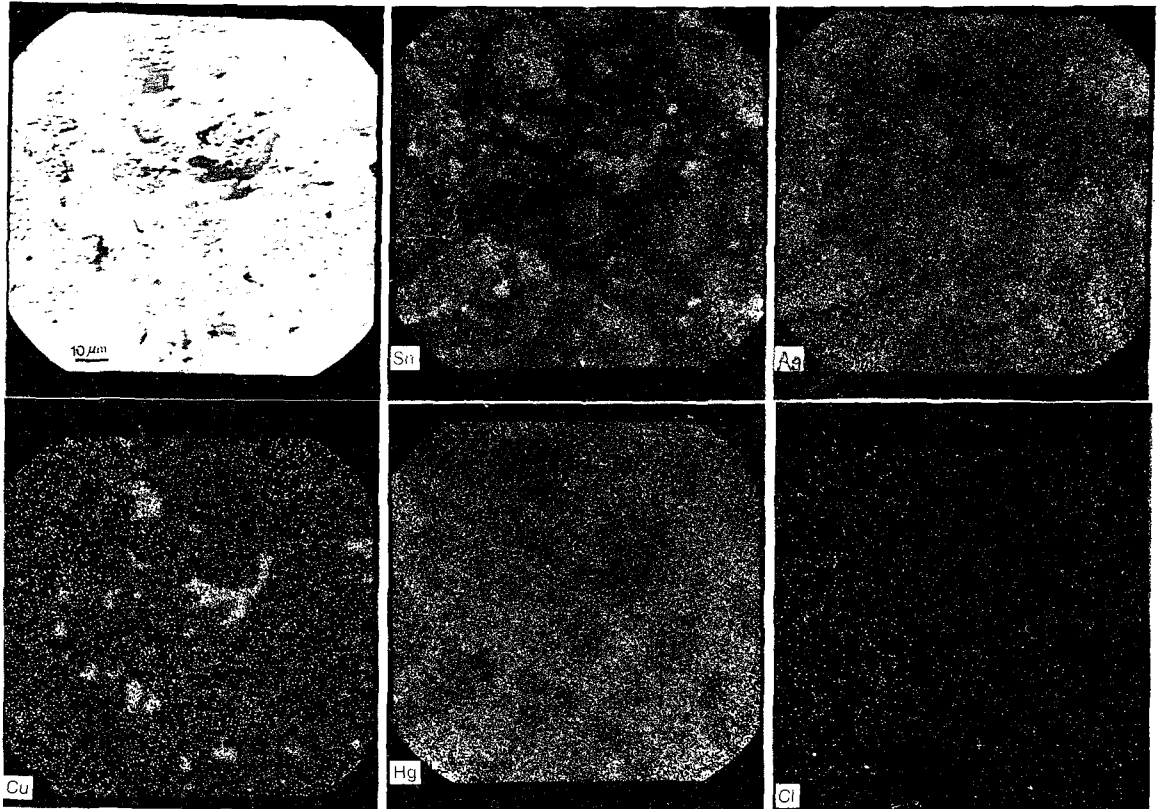


Fig. 3. SEI of the corroded Lathe-cut Amalgam at +26mV in saline soln.

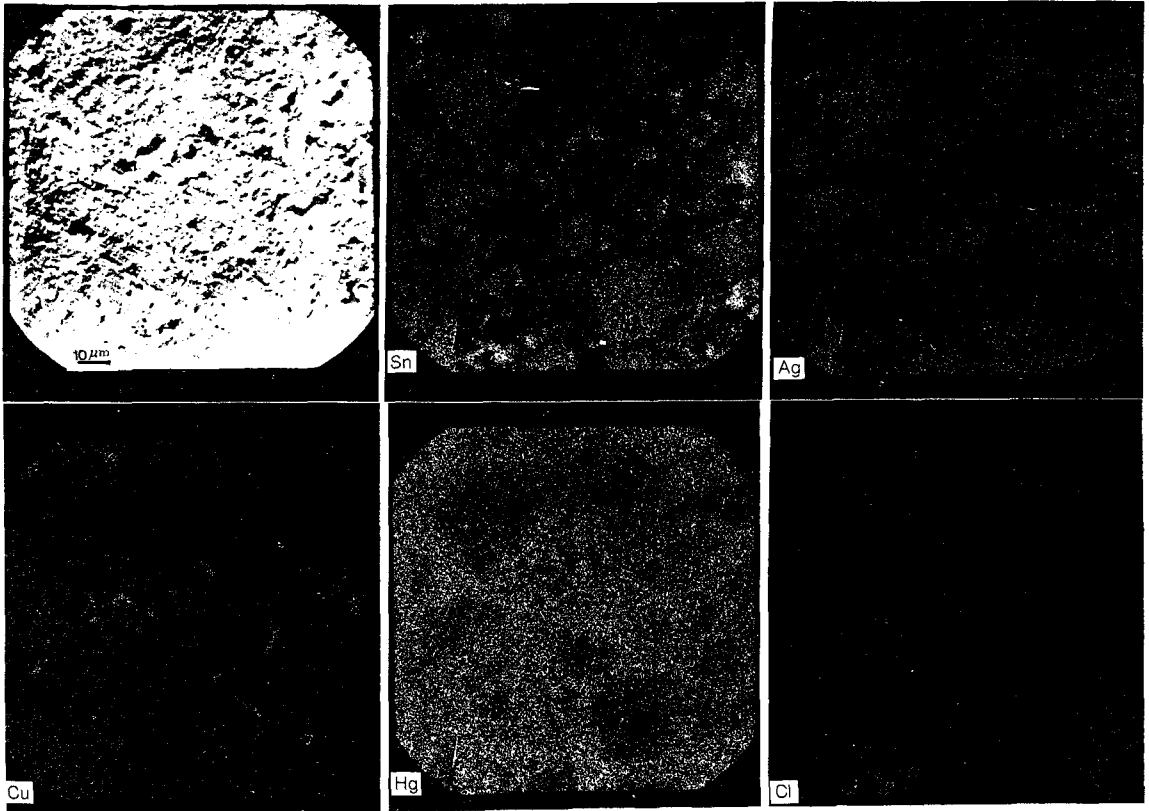


Fig. 4. SEI of the corroded Lathe-cut Amalgam at +179mV in saline soln.

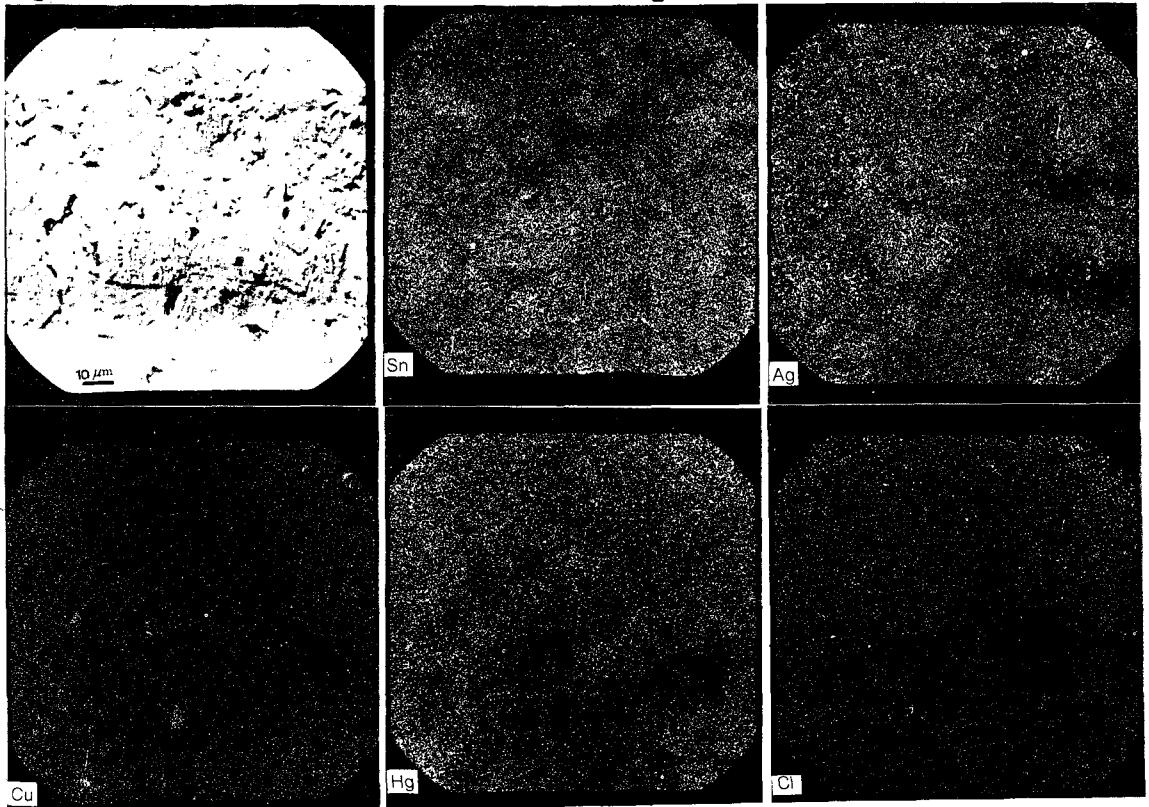


Fig. 5. SEI of the Spherical Amalgam before corrosion.

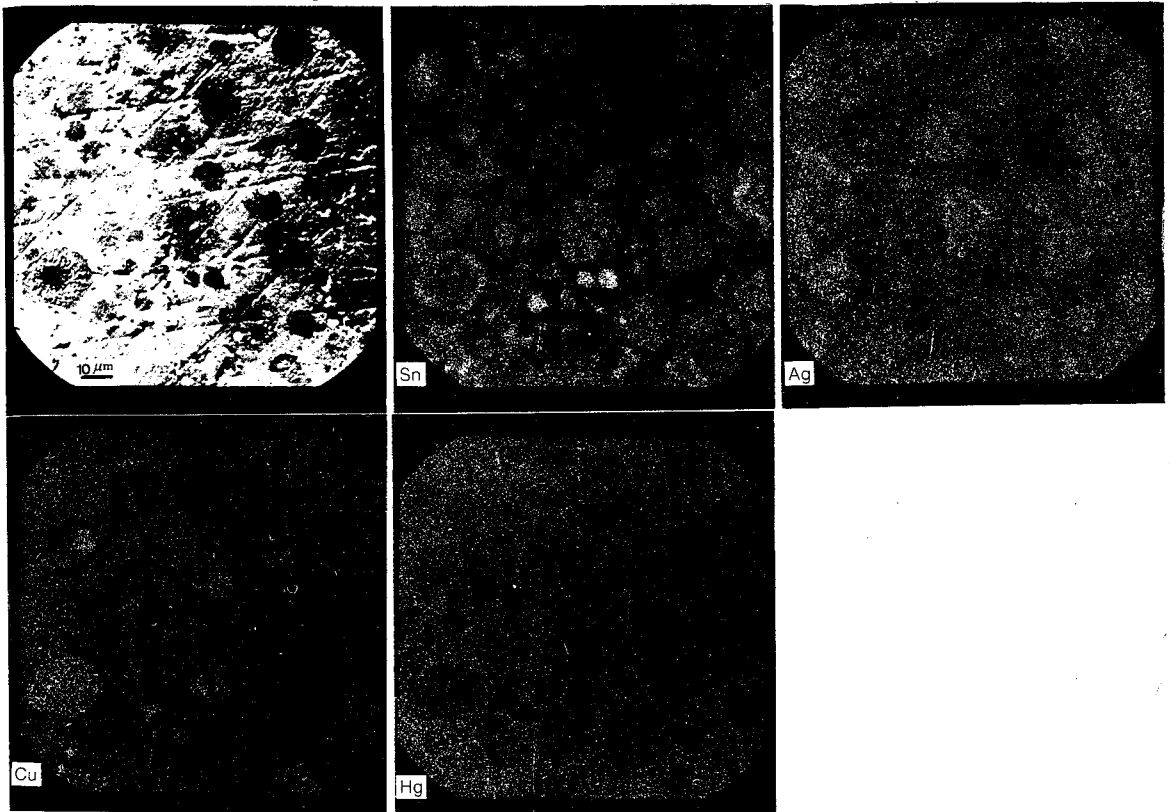


Fig. 6. SEI of the corroded Spherical Amalgam at -300mV in saline soln.

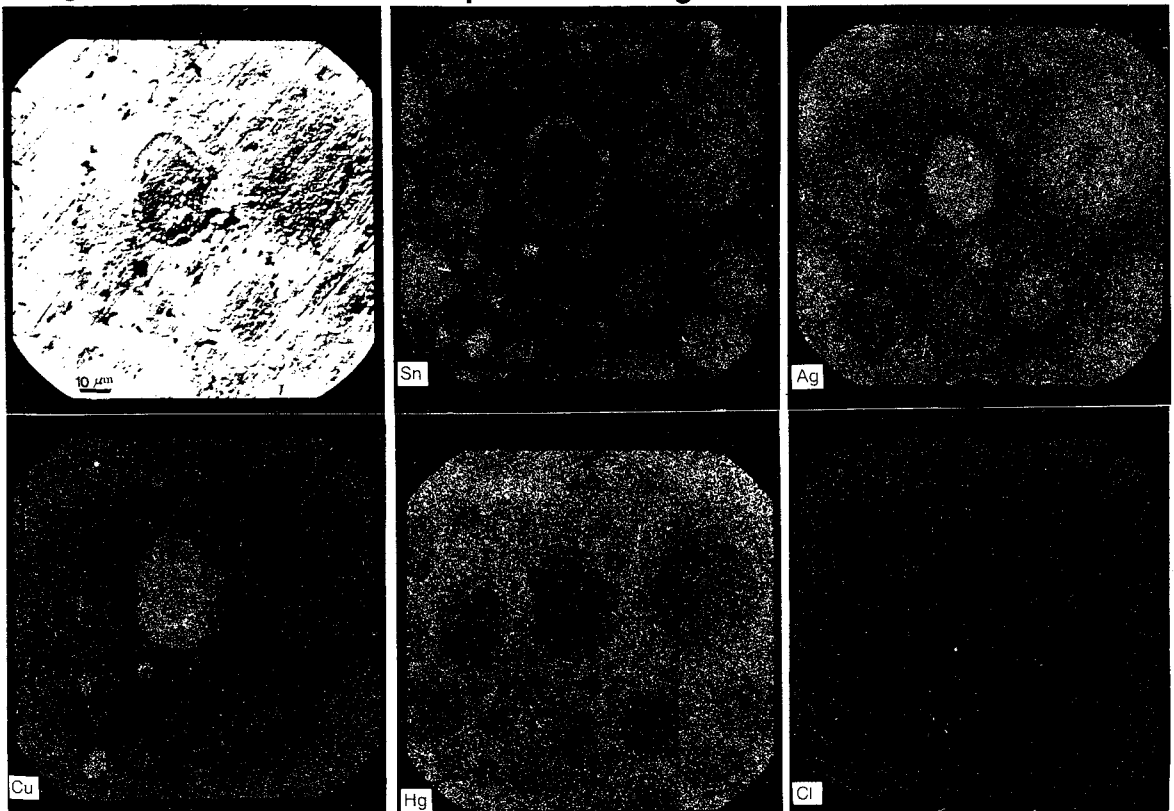


Fig. 7. SEI of the corroded Spherical Amalgam at +39mV in saline soln.

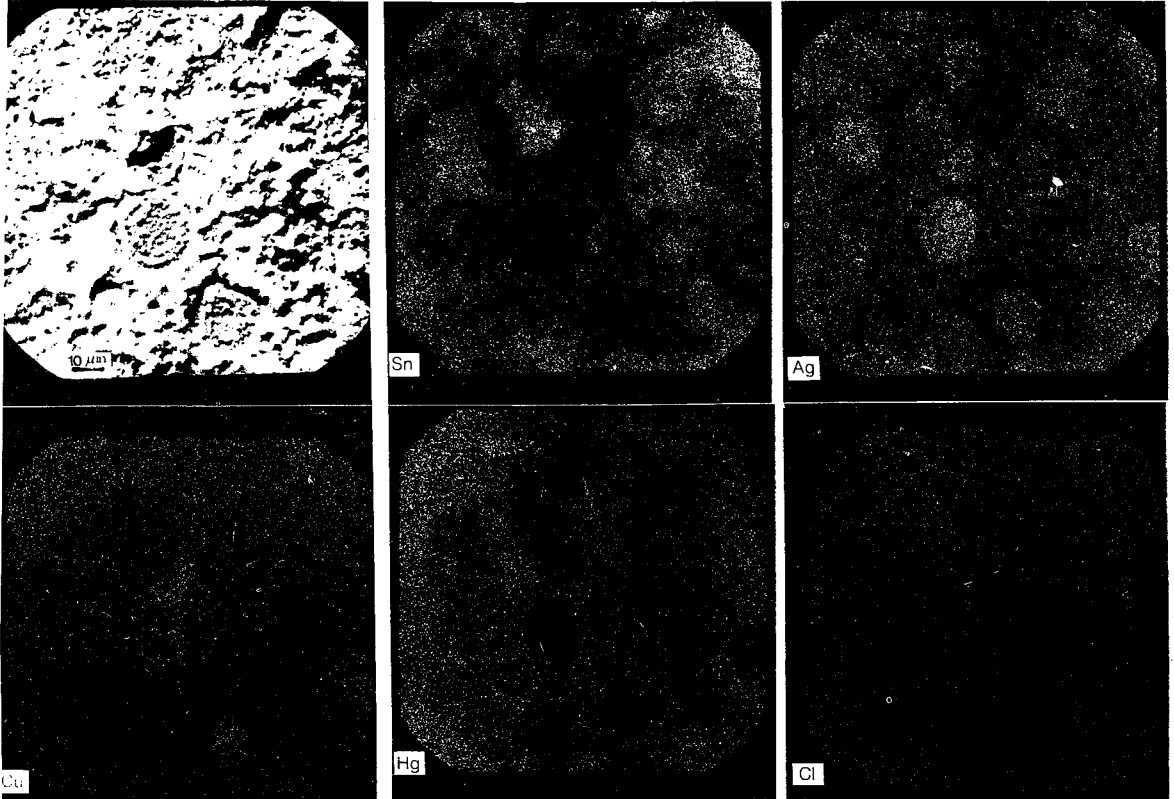


Fig. 8. SEI of the corroded Spherical Amalgam at +163mV in saline soln.

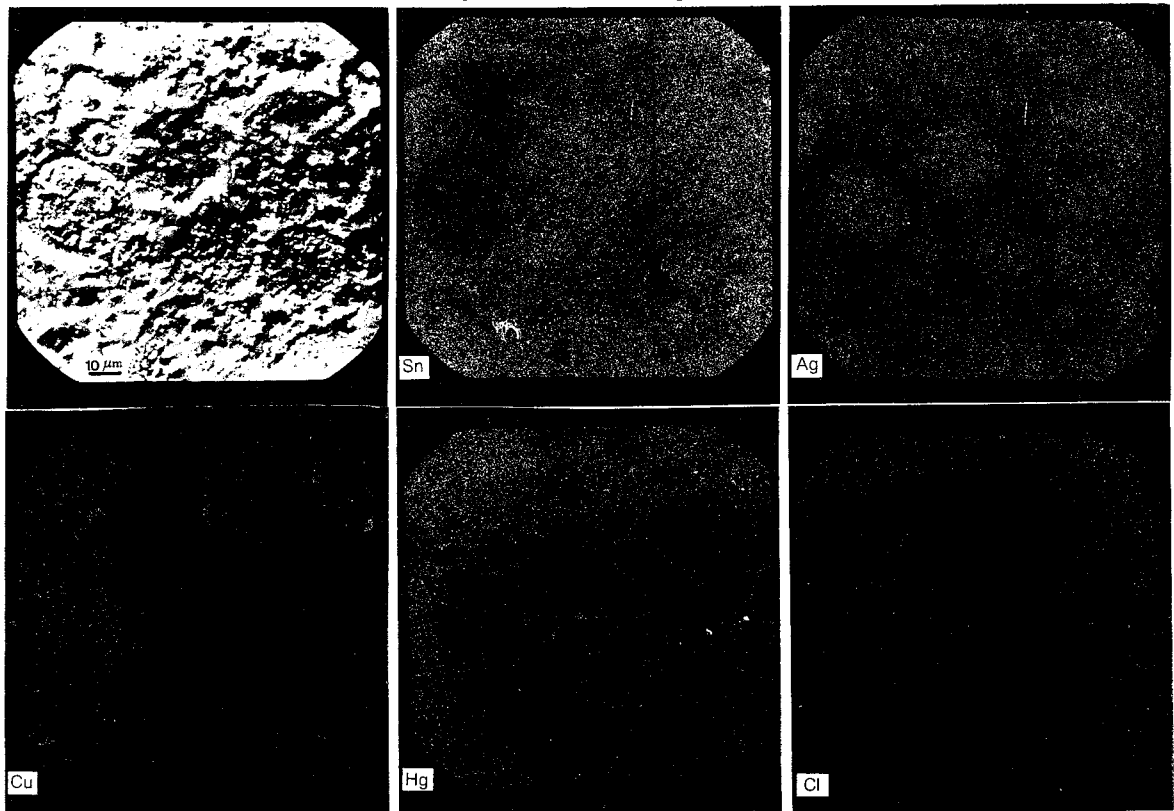


Fig. 9. SEI of the Dispersalloy Amalgam before corrosion.

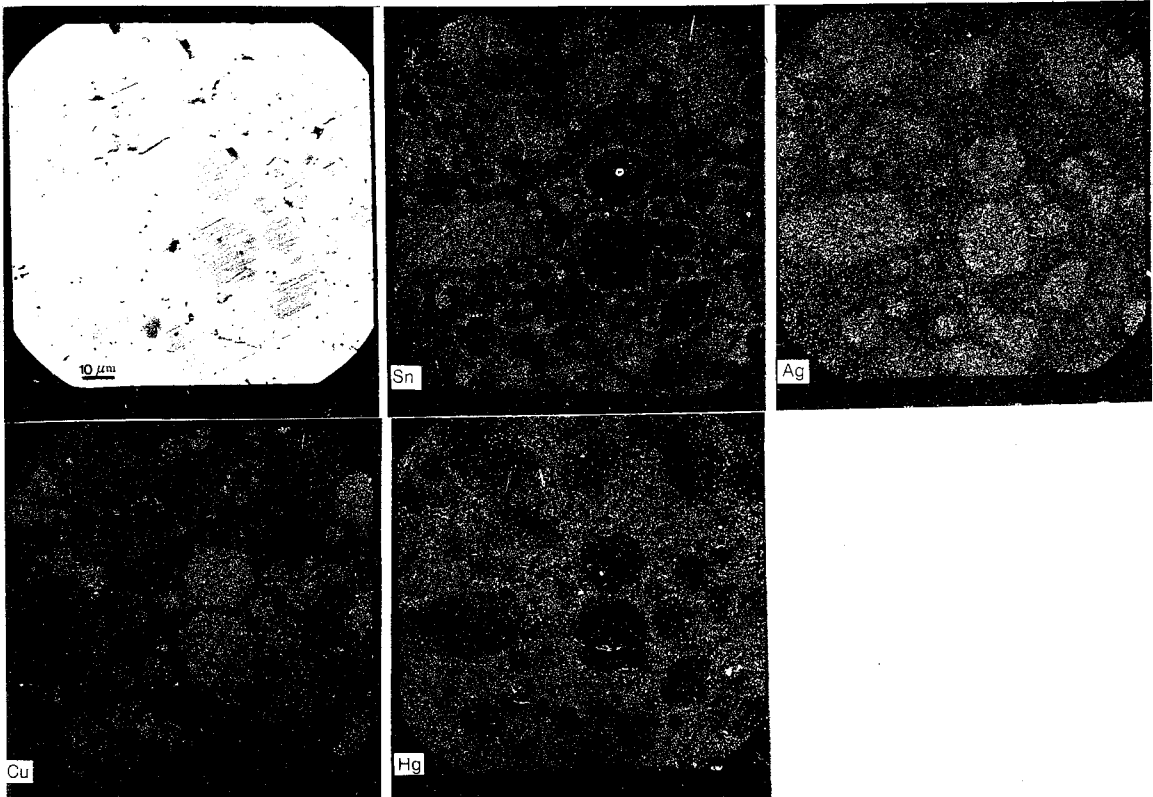


Fig. 10. SEI of the corroded Dispersalloy Amalgam at -4mV in saline soln.

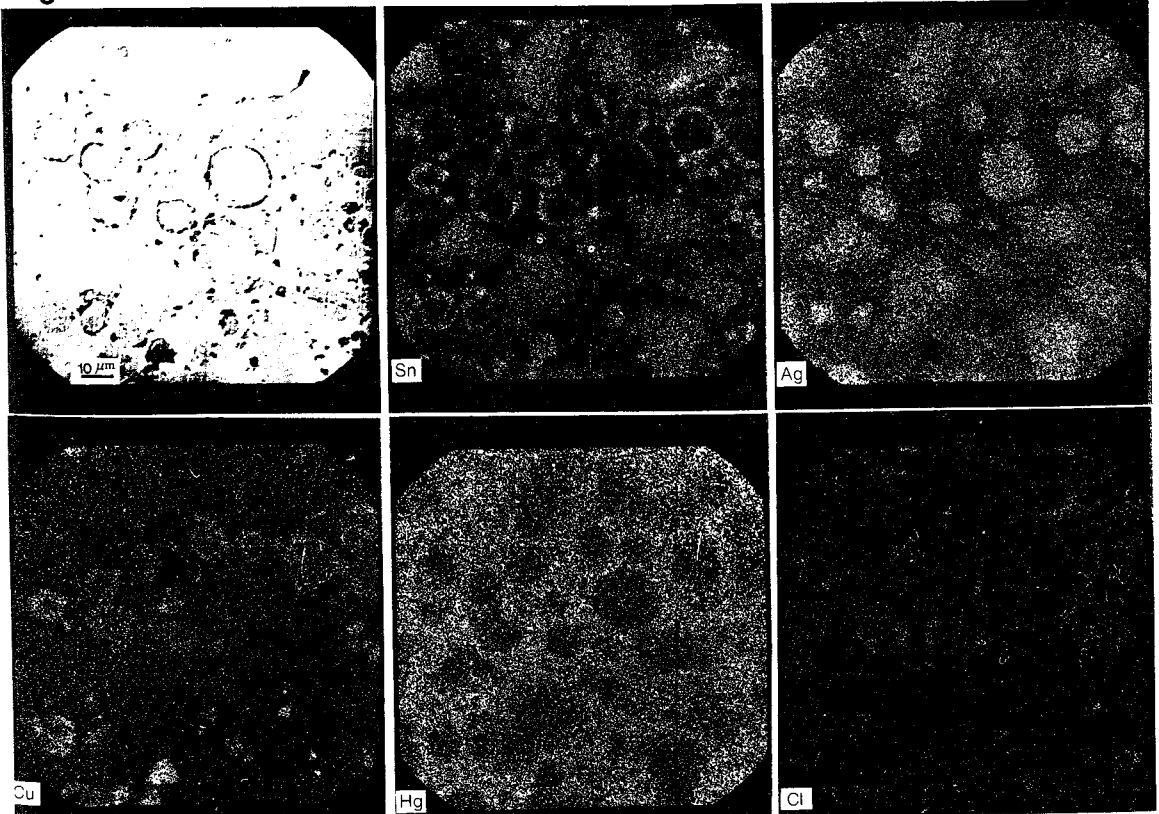


Fig. 11. SEI of the corroded Dispersalloy Amalgam at +154mV in saline soln.

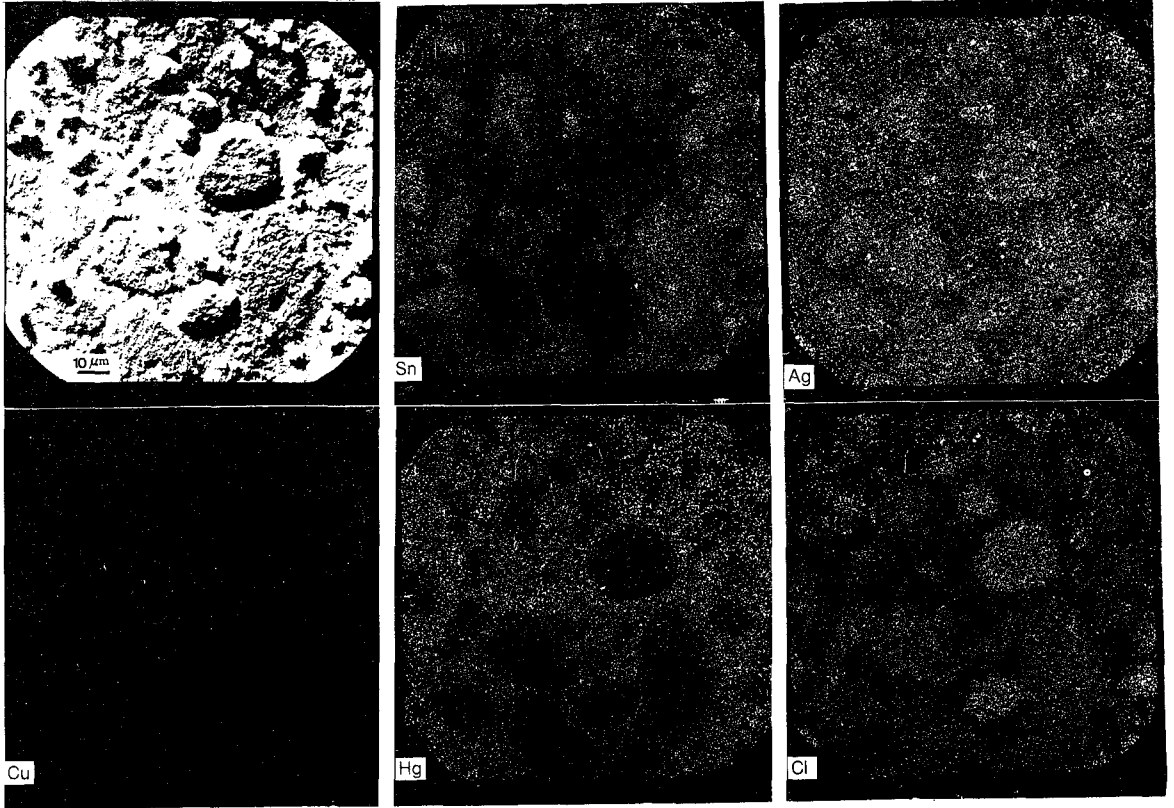


Fig. 12. SEI of the Tytin Amalgam before corrosion.

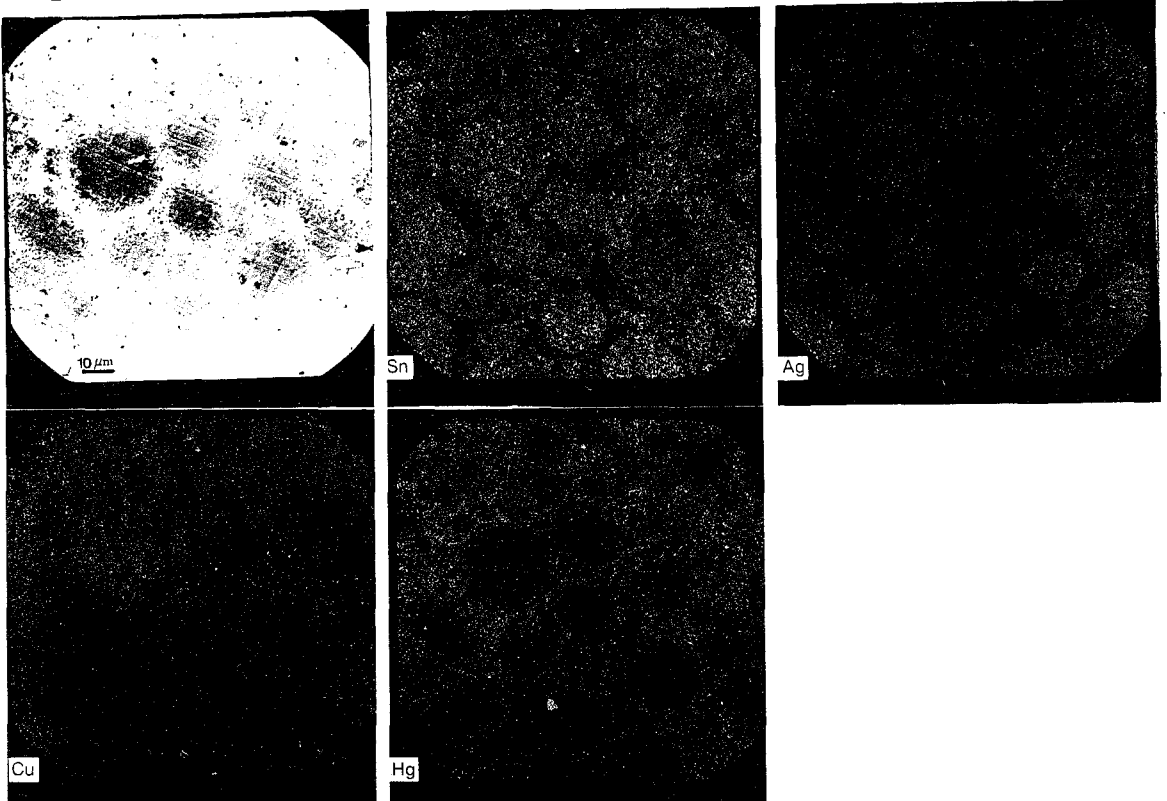


Fig. 13. SEI of the corroded Tytin Amalgam at +17mV in saline soln.

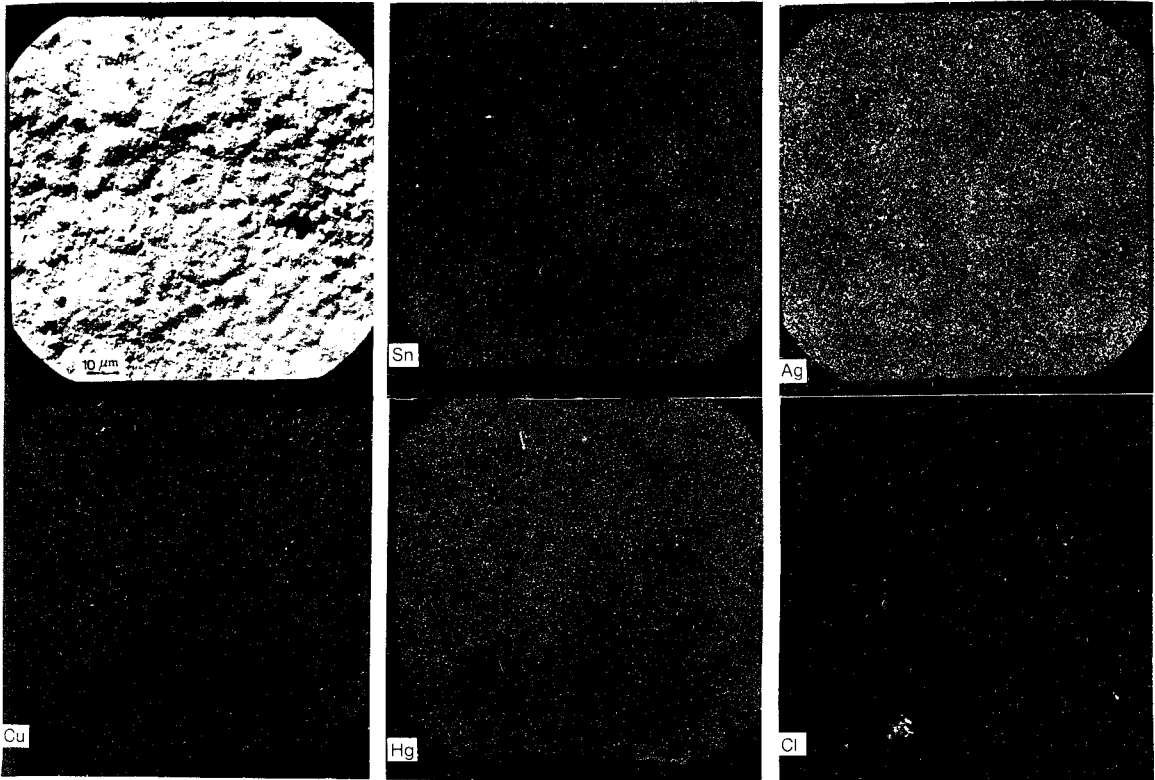


Fig. 14. SEI of the corroded Tytin Amalgam at +180mV in saline soln.

