시간경과에 따른 아말감의 부식거동에 관한 연구

서울대학교 치과대학 보존학교실*
이명종 · 김영해 · 이정식 · 윤수한 · 임성삼 · 권혁춘 · 엄정문

Abstract

A STUDY ON CORROSION BEHAVIOR OF DENTAL AMALGAMS AS A FUNCTION OF TIME

M.J. Lee, D.D.S., Y.H.Kim, D.D.S., C.S.Lee, D.D.S., S.H.Yoon, D.D.S.,
S.S.Lim, D.D.S., H.C.Kwon, D.D.S., C.M.Um,D.D.S.
Dept. of Conservatiove Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University.

The purpose of this study was to observe in vitro chloride corrosion behavior from 5 kinds of amalgam (Caulk spheracal, Amalcap, Dispersalloy, Tytin, Sybralloy) as a function of time after tritruration by using potentiostat.

After each amalgam alloy and Hg was triturated as the direction of the manufacturer by the mechanical amalgamator, the triturated mass was inserted the cyrindrical matal mold (12×10 mm) and was condensed by using routine manner.

The specimen was removed from the mold and was stored at room temperature for 1 week, 1 month and 3 months, and standard surface preparation was routine carried out.

The 0.9% saline solution was used as electrolyte in pH 6.8~7.0 at 30±0.5.°C

The open circuit potential was determined after 30 minutes' immersion of 1 week, 1 month and 3 month old specimens. The scan rate was 1 mV/sec and the surface area of amalgam exposed to the solution was 0.65 Cm^2 for each specimen. All potentials reported are with respect to a silver/silver chloride electrode (SSE).

The following result was obtained.

1. All amalgam specimens became more noble corrosion potentials which represent the improved corrosion resistance as the time elapsed.
2. Three kinds of high copper amalgam always exhibited more noble potential than low copper amalgam at 1 week, 1 month and 3 months.
3. Two kinds of low copper amalgam had the similar polarization curve pattern with 3 current peaks at each time period and current densities associated with these peaks were decreased as aging especially in caulk spherical amalgam.
4. All kinds of high copper amalgam had the similar polarization curve pattern with absence of prominent current peak at each time period, but the polarization curve of D amalgam had one apparent current peak at 1 week.

*본연구 논문은 서울대학병원 1989년도 대단위 임상연구 기금에 의해서 이루어졌음.

I. 서 론

치과용 아말감은 구치부 치질결손 수복에 가장 많이 사용되는 재료중의 하나이다[1]. Dahl과 Eriksen[2]에 의하면 아말감을 재수복한 200예를 분석한 결과 재차우식이 수복물 교체의 가장 큰 요인이며 그 다음이 파절로써 이 두가지가 전체의 86%에 이른다고 보고 하였다. 또한 Moore와 Stwart[3], Richardson과 Boyd[4], 그리고 Lavelle[5]도 같은 결과를 보고한 바 있다. 아말감 충전물은 시간이 경과함에 따라 변연부의 약화와 더불어 전반적인 부식이 일어난다. Kurosaki와 Fusayama[6]는 아말감의 부식에 의한 치질의 탈회를 보고한 바 있으며 Jorgensen[7], Mahler 등[8]과 Sarkar[9]도 부식에 의한 변연부파절을 지적한 바 있다. 따라서 아말감의 부식은 재차우식및 파절을 야기시켜 재수복을 증대시키는 중요한 요소라 할 수 있다.

아말감의 조직상은 시간경과에 따라 다소 변화되어 이에 따른 전기화학적인 반응도 상이할 것으로 사료된다. Terkla 등[10]은 충전후 몇년이 지나는 동안 아말감이 교합면으로 정출되는 것을 관찰하였다. Paffenbarger 등[11]은 아말감의 상 변화가 수복물의 팽창을 가져와 정출을 야기시킨다고 보고 하였다. 또한 Vrijhoef 등[12]은 수은 함량에 따라 아말감의 장기간적인 크기변화를 관찰하였으며 Johnson[13,14]은 시간이 경과함에 따라 γ_1상은 β_1으로 그리고 γ_2상은 η^1상으로 변화함을 밝혔다. Espevik[16]는 37°C에서보다 60~70°C로 온도를 높였을때 β_1으로의 전환이 더 빨리 일어남을 증명하였다.

Marshall 등[17]과 Jensen과 Jorgensen[18]은 고동분산형 아말감에서 시간이 경과함에 따라 γ_2상은 소실되고η^1상은 증가됨을 보고하였고 Lin 등[19]은 γ_2상이 β^1상으로 전환됨을 관찰하였으며 Reynolds[20]는 γ_1상도 α_1상으로 전환이 일어난다고 지적하였다. Sarkar 등[21]은 η^1상도 시간이 경과함에 따라서 더 안정한 구조로 상전환이 일어난다고 하였다. 또한 저동 아말감에서는 고동 아말감에서보다 γ_2상의 감소가 느리거나 거의 감소되지 않음을 Vrijhoef[15]와 Marshall[17]은 지적한바 있다. 이와같이 아말감의 조성은 불변성을 갖지 않으며 시간이 경과함에 따라 점차 변하게 된다. 따라서 아말감의 부식거동양상도 구강내 충전초기와 시간이 경과된 이후의 양상은 다소 다를 것으로 사료된다.

아말감의 부식연구에 사용되는 부식전위측정 방법은 비교적 간단하고 부식에 있어서 중요한 의미를 가지며 부식전류의 측정은 분극저항측정법 Tafel 외삽법등으로 얻어질 수 있다. 아말감은 혼합상을 갖는 이유로 여러 국소전지가 형성되어 측정된 전류와 실제 부식정도 및 시간의 관계를 단순하게 해석하기가 힘들다. 정전압분극곡선법을 아말감부식 연구에 적용하게 되면서 여러가지 문제점들을 해결하게 되었다. 이 방법은 아말감의 부식거동, 각 상의 부식경향, 부식서열, 부식속도, 표면반응, 부동태의 형성및 용해, 그리고 재현성등이 여러학자들에 의해 널리 연구되고 있다. Ross 등[23]이 정전압분극곡선법을 아말감부식 연구에 적용한 이래로 Sarkar와 Greener[25]는 링거액내에서 고동 아말감과 저동 아말감감의 부식거동을 연구한 바 있으며 Marek[25]은 염화나트륨 수용액에서 온도를 달리하며 부식거동을 관찰했고 Guthrow[27]는 링거액과 인공타액에서 개개의 아말감상의 부식을 연구한 바 있다. Finkelstein[28,29]은 타액 및 mucin과 albumin을 첨가한 생리식염수에서, Palaghias[30,31]는 부식과 phosphate, carbonate 완충계와의 관계및, 각종 유기산에서 부식거동을 연구한 바 있다. 또한 Matsuda[32]는 생리식염수에서 아말감을 산화시킨후 다시 환원시켜 음극 및 양극에서 일어나는 산화환원 peak를 분석하였고 부식산물을 관찰한 바 있다. 이에 저자는 생리식염수를 전해액으로 하고 37°C에서 백금전극을 보조전극으로 하고 potentiostat를 써서 저동 및 고동 아말감을 대표할 수 있는 수종 아말감을 대상으로 하여 정전압분극곡선 및 부식전위, 전류밀도, peak전위 등을 1주, 1개월 및 3개월후의 시간경과에 따른 아말감부식거동에 관한 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 實驗材料 및 實驗方法

A. 실험재료

1. 시편전극(working electrodes)

시편전극으로는 시판되는 5종의 치과용 아말감을 사용하였으며 그 종류는 table 1과 같다.

2. 보조전극(reference electrodes)

보조전극으로는 백금전극을 사용하였으며 기준전극으로는 Ag/AgCl전극을 사용하여 이 기준전극에 대한 전위를 mV로 표기하였다.

Table 1. Dental amalgam alloys

Simplified	Name.	Original name.	Cu content.	Alloy type.	Company.
1.	S	Caulk spherical	low copper	spherical	Caulk
2.	F_3	Amalcap	low copper	lathe cut	Vivadent
3.	D	Dispersalloy	high copper	dispersed	Johnson & JOhnson
4.	T	Tytin	high copper	spherical	S.S.White
5.	Sy	Sybralloy	high copper	spherical	Kerr

3. 전해질 용액(electrolyte solution)

생리식염수(0.9% NaCl)를 전해질로 사용하였고 용해된 산소는 인위적으로제거하진 않았다. 전해질 용액의 온도는 37±0.5°C로 유지 시켰으며 pH는 약 6.8~7.0 이었다.

4. 시편 제작

직경 12.0mm 높이 10.0mm의 금속 주형에 제조업자의 지시에 따라 아말감합금을 수은과 연화시켜 주입하고 원주형 응축기를 써서 100Kg/cm²의 충전압으로 응축시킨후 시편을 주형에서 제거하고 실온에 일주간 방치한 후 시편의 상부를 #1200 emery paper로 연마포 위에서 0.05μm의 산화알루미늄(Al_2O_3) 부유액을 가하며 기계적 연마를 시행하였다. 그 후 초음파 세척기에서 30초간 증류수를 가하며 세척하였다.

B. 실험방법

정전압장치(EG & Parc model 173)에 Volt programmer(EG & Parc model 173)를 연결하여 정전압분극곡선을 얻었으며 Logarithmic current converter (EG & Parc model 376)를 부착한 X-Y 기록계(Hitachi 057)로 전류를 기록하였다. 시편은 전해액내에 접촉면적이 0.65cm²인 specimen holder를 사용하여 고정시켰으며, 부식전위는 각 시편을 용액내에 30분간 침적시킨후 측정하였다.

III. 실험성적

시간경과에 따른 아말감 시편의 부식 전위는 table 2와 같다.

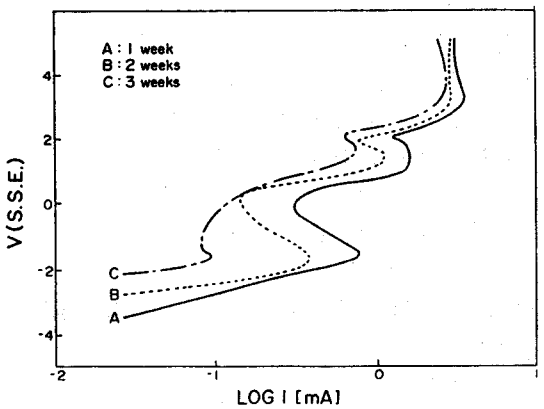
각 시편의 부식전위는 시간이 경과함에 따라 정도의 차이는 있으나 점차 귀한 전위로 이동되었다. graph 1-5는 생리적 식염수에서의 각 시편의 정전압분극곡선을 나타낸다. 각 그래프의 가로축은

Table 2. Corrosion potential(mV) of specimens.

	one week	one month	three months
S	-418	-333	-308
F_3	-443	-434	-329
D	-123	-135	- 92
T	-135	- 85	- 47
Sy	-107	- 72	- 53

시편에 단위면적당 흐른 전류의 량을 간편화하기 위해 log의 값으로 나타내었고 세로축은 Ag/AgCl에 대한 전위를 나타낸다.

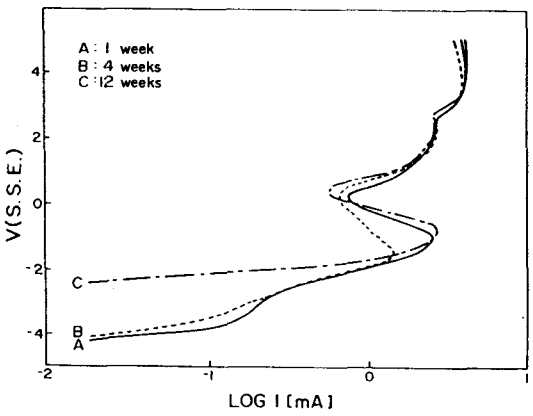
S(Graph 1) : 1주 경과시 뚜렷한 3개의 current peak를 갖는다. 첫번째 peak는 -150mV에서 0.9 mA/cm²이고 그 다음은 +130mV에서 1.6mA/cm², 세번째는 +320mV에서 3.6mA/cm²이다. 이때 첫번째와 두번째 peak사이의 -20~0mV 전위에서는 전류밀도의 증가가 일어나지 않는 부동태(passivity) 영역이 나타났다. 또한 두번째 peak는 +100~+200mV에서 비교적 광범위한 영역으로 나타났다.



Graph-1. Variation in anodic polarization curve of low copper spherical amalgam with time.

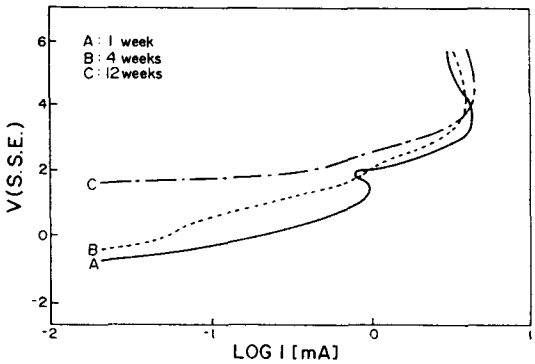
1개월 및 3개월 경과후의 정전압분극곡선은 뚜렷한 3개의 current peak를 유지하였으며 시간경과에 따른 각 peak에서의 전위는 거의 일정한 값을 갖고, 반면에 각 peak에서의 전류밀도가 시간경과에 따라 감소되는 양상을 보였다. 특히 1주와 3개월간의 첫번째 peak간 전류밀도 차이가 가장 커서 약 10^1단위(mA/cm^2)의 감소를 나타내었다. 부식전위는 시간경과에 따라 각각 귀한전위로의 이동이 일어났으며 S는 저동 절삭형인 F_3아말감보다는 부식전위가 높고, 3종의 고동아말감보다는 낮은값을 유지하였다.

F_3(Graph 2) : 1주 경과후 정전압분극곡선에서 대략 세개의 current peak를 갖는다. -90mV에서 2.6mA/cm²의 첫번째 peak를 갖고 약 200mV, 400 mV에서 각각 제2, 제3의 current peak를 갖는다. 또한 80~90mV 사이에서는 전위가 증가해도 전류밀도가 증가하지 않는 부동태 영역을 나타냈다. 1개월과 3개월의 분극곡선 형태는 1주의 그것과 유사하며 부식전위는 1주와 1개월간에는 큰 차이가 없었으며, 1주와 3개월간에는 약 100mV의 차이를 보였다. 3개월된 시편의 첫번째 current peak 형성시의 전위는 1주와 1개월의 그것보다 약 50mV 낮은 값을 보였다. 1주, 1개월 및 3개월 후의 각 시편의 부식전위는 다른 것에 비해서 가장 천하게 나타났다.



Graph-2. Variation in anodic polarization curve of F_3 amalgam with time.

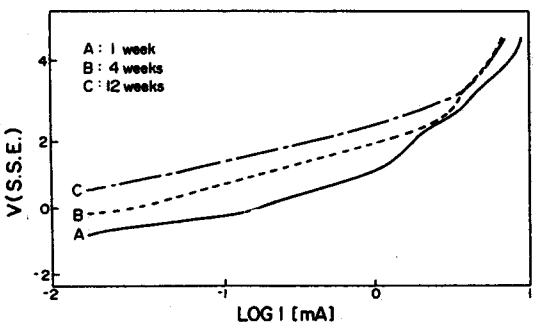
D(Graph 3) : 1주 경과된 시편에서는 150mV에서 0.0mA/cm²과 390mV에서 4.6mA/cm²에서 뚜렷한 두개의 current peak를 나타낸다. 1주경과후 150 mV에서 current peak는 1개월 및 3개월후에는 인지가 가능하나 전류밀도는 약간 낮아진 양상을 보였다. 또한 180mV~200mV 사이의 전위에서 미약하나마 부동태영역이 나타난다. 1주에서보다 1개월 및 3개월 경과후에는 부식전위가 점차 증가됨을 보이며 1주와 3개월후의 차이는 약 30mV 정도로 나타났다. 정전압분극곡선 형태는 1개월 및 3개월후에서 첫번째 current peak가 없었으며 390mV에서 4.1 및 4.8mA/cm²의 current peak를 보인후 전위측 방향으로 급경사 하는 분극곡선 형태를 보인다. 1주 경과후에는 5종의 아말감중 Sy 다음으로 부식전위가 높으며(-123mV), 1개월후에는 오히려 약간 낮아진 -135mV였고 3개월후에는 -92mV로 다시 증가된 양상을 보였다.



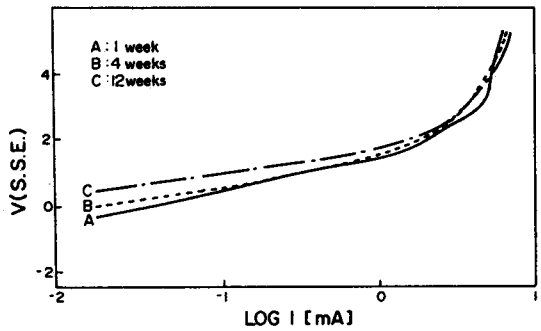
Graph-3. Variation in anodic polarization curve of Dispersal amalgam with time

T(Graph 4) : 1주 경과된 시편에서는 첫번째 current peak가 D아말감처럼 뚜렷하지 않으며 전위증가에 따라 전류밀도도 증가되는 양상을 보인다. 1개월과 3개월 경과된 시편에서도 current peak는 뚜렸치 않다. 부식전위는 1주후에는 -135mV에서, 3개월후에는 -47mV로 증가하였다. T아말감은 시간경과에 따라서 정전압분극곡선의 형태가 큰 변화없이 유지되며 점차 전위축 양의 방향으로의 평행이동된 양상을 보였다. 1주 및 1개월 경과후에는 Sy아말감보다 부식전위가 낮으나 3개월 경과후에는 부식전위가 가장 귀한 방향으로 이동되었다.

Sy(Graph 5) : 1주 경과된 시편에서 5종의 아말감중에서 가장 귀한 부식전위를 갖으며 뚜렷한 current peak 및 부동태 영역은 나타내지 않았다. 정전압분극곡선에서 200mV 지점까지 전류밀도는 전



Graph-4. Variation in anodic polarization curve of Tytin amalgam with time.



Graph-5. Variation in anodic polarization curve of sybralloy amalgam with time.

위와 직선적 관계로 비례증가하나 300mV를 지나면서 전류밀도의 증가가 심하여 전위쪽으로 급경사를 이룬다. 1개월 및 3개월 경과된 시편도 정전압분극곡선의 형태는 큰 변화가 없으며 부식전위가 약 30mV 및 20mV 정도 증가된 양상을 보였다. 1개월 경과된 5종의 아말감중 Sy는 가장 귀한 전위를 보였으나 3개월 경과후에는 T아말감보다 부식전위가 약간 낮아진 양상을 보였다.

1주 경과후 정전압 분극곡선

부식전위는 F_3(-443mV), S(-418mV), T(-135 mV), D(-123mV) 그리고 Sy(-107mV)의 순으로 점차 귀한 값을 나타내었다. 2종의 저동 아말감 S와 F_3는 고동 아말감과 달리 3개의 current peak 와 뚜렷한 부동태 영역을 나타내었다. 3종의 고동 아말감중 D에서는 뚜렷한 두개의 current peak가 나타났으나 T와 Sy에서는 current peak 를 찾아보기 어려웠다.

1개월 경과후 정전압분극곡선

부식전위는 1주와 약간 다르게 F_3(-434mV), S(-333mV), D(-135mV), T(-85mV) 그리고 Sy(-72 mV)순으로 점차 귀한 값을 나타냈고 모든 아말감은 1주 시편에 비하여 증가된 부식전위를 보였다. 2종의 저동 아말감 S와 F_3는 1주와 마찬가지로 뚜렷한 3개의 current peak를 나타냈으며 부동태의 영역도 존재하였다. D아말감은 1주에서 갖는 첫번째 current peak가 없고, 3종의 고동 아말감 D, T, Sy 모두 약 200mV의 전위 기점까지 전류밀도의 증가와 직선적 비례관계를 이루었고, 약 300mV 이상에서는 분극곡선이 전위축 방향으로 급경사를 이루었다.

3개월 경과후 정전압분극곡선

최종적인 부식전위는 F_3(-329mV), S(-308mV), D(-92mV), Sy(-53mV) 그리고 T(-47mV)로 단일조성 고동 아말감인 T가 가장 귀한 부식전위를 나타냈고 저동 절삭형 아말감인 F_3가 가장 천한 부식 전위를 나타내었다. 2종의 저동 아말감은 1주 및 1개월 후의 분극곡선 모양과는 차이가 있으나 세개의 current peak를 유지하고, 또한 부동태영역도 나타났다. 그러나 3종의 고동 아말감은 1개월후의 소견과 별차이 없이 전위축 양의 방향으로 그래프가 약간씩 평행이동된 모양을 보였다.

Ⅳ. 총괄 및 고안

정전압분극곡선법은 치과용 아말감의 각 상의 특성을 고찰하기 위해서 여러 학자들에 의해 많은 연구가 진행되었다. 1929년 Wannenmacher 등이 최초로 저동 아말감의 부식전위를 보고[39]한 이래 Guthrow[27], Sarkar와 Greener[21,25], Marek[24]등 여러학자들은 아말감의 각 상을 제조하여 그 부식거동및 아말감전체에서의 부식거동을 연구 비교한 결과 저동 아말감은 고동 아말감보다 부식되기 쉬우며 저동 아말감의 부식에 대한 취약성은 γ_2상에 기인하며 고동 아말감에서는 η'상임이 입증되었다. 또한 이러한 부식실험과 병행하여 구체적인 부식산물의 본질을 규명하는 연구들이 진행되었다.

Marshall 등[33]은 정전압 분극장치를 이용한 인공부식시 생성되는 부식산물을 X선 회절기를 이용하여 분석한 결과 $Sn_4(OH)_6Cl_2$의 존재를 밝혔으며 Lin 등[34]은 고동 아말감의 in vitro 실험에서 Cu_2O, Ag_2O, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$를 규명했으며 Sarkar 등[35]은 구강내의 아말감부식산물과 정전압분극장치를

이용한 아말감 부식실험에서 EPMA 분석으로 Sn(OH)Cl · H_2O라고 밝힌 바 있다. Marek[39]은 구강내의 아말감 수복물의 부식전위 범위는 약 -300~0mV(SCE)라고 했으며 Nilner와 Holland[40]는 구강내 수복된 400여개의 아말감 전위범위를 약 -549~23mV(SCE)로 측정했고, 새로이 수복한 8개의 아말감은 -519~-134mV(SCE)이었다. 본 실험의 1주, 1개월 및 3개월간의 5종 아말감의 부식전위 범위는 SCE로 환산하여 -397~-1mV(SCE)를 나타내어 이는 Nilner와 Holland의 범주내에서 속하나 Mahler등의 범위와는 벗어남을 알 수 있었다. 이러한 범위의 다양성은 부식환경이 서로 다르고, 부식에 의한 아말감의 상변화에 의한 것으로 추정된다. 본 실험에서 2종의 저동 아말감 S와 F_3는 3개의 current peak를 갖고 둘 모두에서 3개월 후까지 current peak를 유지하였고, 첫번째 나타나는 current peak는 γ_2상의 산화로 추정된다. Sarkar와 Greener[25,42]는 링거액에서 저동 아말감을 부식시킨 결과 본 실험과 유사한 3개의 current peak를 얻었고, -250mV(SCE)에서 첫번째 current peak가 관찰되어 본 실험의 S의 -150mV(SSE)와 F_3의 -90mV(SSE)보다 낮은 값을 보였다. 전위가 증가될 수록 S와 F_3에서의 전류밀도는 점차 증가되는 양상을 보인다. 이는 이 두 아말감의 부식전위 -418, -443mV(SSE)에서는 tin/tin oxide 및 tin/tin hydroxychloride의 평형전위[43]보다 전위가 높은 값을 나타냄으로 산화물이나 수산화물의 부동태 막이 이미 형성되 있는 것으로 추정된다. Sarkar[25]등은 이러한 형성반응을 용액내의 음이온이 금속 양이온과 결합하여 반응하기 보다는 직접 금속 표면과 반응하여 생기는 solid state reaction일 것으로 생각하였다. 이러한 산화물의 부동태 막은 연속성을 갖지 못하여 많은 pore를 함유하며 chloride ion이 이런 pore를 통해 침투하거나 colloid 확산형성으로 침투하여 막의 투과성을 증가시킨다. 결국 국소적인 부동태 막의 파괴와 재형성이 계속 일어 나며 첫번째 current peak까지는 파괴가 재형성보다 우세함을 나타내고있다. 이때 재형성되는 부동태는 주로 tin hydroxychloride로 Marshall등[33]과 Sarkar등[35]은 밝힌 바 있다. 첫번째 current peak에 도달하면 부동태 피막의 성장이 촉진되어 시편의 면을 차단하므로 더 이상의 전류밀도는 증가하지 않는다. 대부분의 산화막의 형성은 chloride ion이 작용하며, 실재로 tin hydroxychloride의 형성은 tin/tin hydroxychloride의 평형전위보다 좀더 고전위 하에서 생성된다는 것을 Sarkar등[42]은 연구에서 지적하였다.

첫번째 current peak를 지나면서 부동태 막은 파괴되는 것보다 형성되는 것이 우세하여 S와 F_3는 각기 전위가 증가해도 전류밀도가 감소되는 양상을 보이다가 전류밀도 증가가 정지되는 지점에 이른다. 이때가 순수한 의미의 부동태에 의한 부식억제영역이라고 할 수 있으며 S는 -20~0mV(SSE) 영역이고 F_3는 80~90mV(SCE)영역임을 알 수 있었다. 계속해서 전위가 증가되면 아말감 상층에서 부식에 대한 취약성이 두번째로 높은 γ상의 부식이 일어나게 된다. 전위가 증가됨에 따라서 전류밀도는 다시 상승되는 양상을 보이며 AgCl로 사료되는 부동태가 형성된다. 두번째 peak인 S의 130mV(SSE), F_3의 200mV(SSE)에 도달하면서 AgCl의 형성이 증가되어 γ상의 표면을 부식으로 부터 차단한다. 세번째 current peak에 도달하며 γ_1상의 산화반응이 일어난다. Sarkar와 Greener[21]는 1년 경과된 저동 및 고동 아말감의 부식거동을 비교한 결과 다만 저동아말감의 정전압 분극곡선은 변함이 없다고 하였다. 한편 Nilner와 Holland등[40]의 연구에서 임상적으로 시간이 경과된 저동 및 고동 아말감은 부식전위가 높아짐을 보고 하였다. 본 연구에서의 시간경과에 따른 S와 F_3 저동 아말감의 부식전위증가는 Nilner와 Holland등[40]의 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 부식전위가 높아졌다는 것은 처음보다 부식에대한 저항성이 커진것을 의미하며 구강내에서는 아말감내의 절대적 부식량이 감소한 것을 의미하지는 않는다. 구강내에서도 저동 아말감이 시간경과에 따라 좀더 부식전위가 귀한쪽으로 이동되며, 그 원인은 아말감 그 자체가 부식된 결과로 볼 수 있으며 또한 부식에 민감한 상과 원소가 선택적으로 용해되며, 저동 아말감의 주된 취약상인 γ_2상의 Sn이 이온화되어 빠져나가기 때문이다. 저동 아말감에서의 주된 상변화는 앞서 언급했듯이 γ_1상이 β_1상으로, 그리고 미량의 구리 존재로 γ_2상의 η'상으로 전환이다. γ_2상의 η'상으로 전환은 부식에 대한 내성을 증가시킨다.

근래 아말감내의 Zn의 영향에 대한 연구가 진행되고 있다. Sarkar와 Eyer[44]는 아말감의 Zn은 높은 전기화학적 활성도로 아말감의 파절을 줄이

고, 먼저 부식되어 γ_2및 η^1상의 부식을 지연시킨다고 보고하였으며 Osborne과 Norman[45]은 13년 경과된 구강내에 아말감을 연구한 결과 Zn을 함유한 아말감은 변연부 파괴가 감소하고 물성이 우수함을 보고 하였다. Zn의 아말감경화반응시 γ_1상이 성장하는 도중 결정격자에 포함되어 부식가능한 환경이 되면 γ_1상에서 아말감표면으로 확산되어 Zn^{2+}이온을 형성한다고 Johansson 등[46]은 설명하고 있다. 따라서 표면에서는 Zn의 산화가 먼저 일어나고 γ_2와 기타 다른 상의 산화는 처음에는 심하게 일어나지 않는다. 그러나 γ_1에서는 Zn의 표면확산은 γ_1의 결정구조에는 영향을 주지 않으므로 zinc amalgam이 non-zinc amalgam보다 압축강도가 증가되고, creep이 감소됨을 이런 결정성의 변화로 설명되지는 않는다. 이러한 시간경과에 따른 여러가지 변화가 진행되면 부식저항성이 있는 상들은 그대로 남고 부식에 민감한 상들은 부식 및 용해되거나 다른 상으로 전환되어 수복물의 평균혼합전위는 처음보다 증가하게 된다. 따라서 본 실험의 2종의 저동 아말감이 시간경과에 따라 점차 귀한 전위로 이동된 결과는 주지의 사실이다. 본 실험에서 저동 보다는 고동 아말감이 더욱 귀한 부식전위를 갖고 고동 아말감중에서도 합금조성에 따라서 각기 부식전위가 다르게 나타났다.

3종의 고동 아말감중 D는 분산강화형이고 T와 Sy는 단일조성이다. D아말감은 1주 경과후 정전압 분극곡선에서 뚜렷한 current peak를 갖는다. 이때의 전위는 150mV(SSE)이며 그후 1개월, 3개월후의 소견에서는 current peak가 사라지고 부식전위가 증가되는 양상을 보인다. Sarkar와 Greener[47]는 Dispersalloy를 경화시켜 링거액내에서 정전압분극곡선을 연구한결과 -250mV(SCE)에서 current peak를 발견했으며 이 peak current는 시간이 경과함에 따라(aging) 감소함을 발견하였고, 저동 아말감의 γ_2상의 peak와 일치한다고 설명하였다. 또한 Marek과 Hochman[48], Sarkar와 Greener[25]는 η^1상의 정전압분극곡선에서 -250mV(SCE)근처에서 γ_2상에서와 유사한 current peak를 나타냄을 관찰하였다. 본 실험의 150mV(SSE)의 current peak가 1개월, 3개월 후에 사라지는 양상은 Sarkar 등[47]의 결과와 일치한다. Fairhurst 등[49]은 Dispersalloy에서 -250mV(SCE)의 peak를 η^1상보다는 η^1상에 존재하는 tin-rich area의 영향때문이라 하였다. 한편 Asgar[50]와 Marshall[22]등은 Dispersalloy에서 γ_2상이 1주정도까지는 존재하나 그뒤로는 소실된다고 하였고, Marshall 등[36]은 6개월까지는 γ_2상이 존재하나 그뒤로는 감소하고 η^1상이 증가됨을 관찰하였고 Jensen 등[18]은 Marshall 등이 사용한 X선 회절기보다 개량된 X선 회절기를 사용하여 분산강화형 고동 아말감에서 γ_2상의 소실속도가 느려서 약 2년뒤에도 γ_2상이 관찰되었다고 하였다. 또한 이들은 단일조성 고동 아말감에서는 γ_2의 소실이 비교적 빨라서 분산강화형보다 부식에 대한 저항에 유리하다고 주장하였다. 따라서 본 실험의 1주후 D의 정전압분극곡선의 150mV에서의 current peak는 잔존하는 미량의 γ_2상과 tin을 많이 함유하는 불안정한 η^1상의 부식 특성이라고 추정할 수 있다. 본 실험에 사용된 2종의 단일조성 고동아말감 T와 Sy는 1주및 1개월, 3개월에서 뚜렷한 current peak가 없이 부식전위의 상승이 일어났으며 정전압분극곡선의 형태도 유사하였다. 이는 단일조성 고동아말감인 T와 Sy가 분산강화형인 D보다 γ_2상의 소실이 더 빨리 일어남을 간접적으로 나타내는 것으로 Jensen 등[18]의 결과와 일치한다. Sarkar와 Greener[21]는 Dispersalloy의 1일 및 1년후의 정전압분극곡선실험으로 아말감의 부식전위가 상당히 귀한전위로 이동하고, -250mV(SCE)에서 전류밀도가 1년후에는 감소함을 관찰하여 아마도 아말감내의 γ_2상과 η^1상의 량이 줄어든 효과라고 추정하였다. 본 실험에서도 D는 1개월 및 3개월 경과후 인지가 가능하나 전류밀도가 1주보다 낮아진 미약한 current peak가 존재함은 Sarkar 등의 결과와 유사성을 보인다. Asgar[38]는 Mahler[41]의 보고와는 달리 Cu-Sn 금속상은 하나의 고정된 구조를 갖는 것이 아니고 Cu와 Sn의 구성비가 다른 여러가지 조성의 혼합물이며 실온에서 시간이 경과되면 점차 변한다고 지적하였다.

Sarkar 등[21]은 Dispersalloy에서 Cu와 Sn의 높은 친화력으로 인해 γ_2상이 제거되고 Cu-Sn상이 형성되나 Ag-Cu 공정합금내의 사용가능한 β-Cu의 존재로 처음에 형성됐던 Cu-Sn상이 Cu의 추가로 점차 귀한 조성으로 바뀐다고 하였다. Cu/Sn의 비가 3보다 크면 부식저항성이 크고 3보다 작으면 부식에 민감하다고 하였고 실제로 Asgar[38]는 고동 분산형 아말감에서 3일후 Cu-Sn상의 Cu/Sn비가 1.4~2.67이었고 1개월 후에는 2.2~5.2로 증가

된다고 보고한 바 있다. 결국 γ_2상의 소실과 Cu-Sn상이 보다 귀한 조성으로 전환됨에 따라서 시간경과에 따른 부식전위증가 및 저항성은 점차 증대된다고 볼 수 있다. 단일조성 고동 아말감인 T와 Sy는 고동 분산형 아말감과 달리 γ상과 Hg가 반응하여 γ_1을 형성하고 γ로부터 유리된 Sn은 ε와 반응하여 η^1상을 형성하므로 최종산물에는 γ_2상이 없거나 막량존재한다고 해도 ε와 반응하여 η^1를 생성하므로 경화된 아말감은 γ_2상의 소실을 보이게 된다. D 아말감에서와 같이 T와 Sy의 Cu-Sn상도 점차 귀한조성으로 전환될 것으로 미루어 결국 부식전위는 시간이 경과함에 따라 귀한전위로 이동될 것이다. 고동 아말감은 시간경과에 따라 γ_2상이 점차적으로 제거되고, 전기화학적으로 불안정한 Cu-Sn상의 안정화로 부식에 대한 저항성이 증가된다고 볼 수 있다.

일반적으로 오래된 고동아말감 합금으로 제작된 아말감 시편은 최근 제조된 합금으로 만든 시편보다 전기화학적 부식에 더 민감하다. Sarkar 등[47]은 alloy내의 Ag-Sn 공정입자의 산화로 인해 Sn과 반응할 Cu의 량이 감소되어 상대적으로 γ_2상의 제거가 용이하지 못함을 그 원인으로 설명하였다. 따라서 오래된 아말감 수복물은 부식저항성이 인정되나 오래된 아말감 합금의 사용은 임상적으로 볼때 고려되야 할 것으로 사료된다. 또한 구강내 아말감 수복을시행할 경우 인접한 오래경과된 아말감과의 전위차로 Galvanic corrosion이 가능할 것으로 생각되며γ_2상을 함유한 저동 아말감과 고동 아말감사이에서도 동일한 현상이 가능할 것이다. 실제로 Chen과 Greener[37]는 이종 아말감사이에서 발생하는 Galvanic current를 측정한바 있다. 구강내 타액에서의 부식과 전해액으로 사용하는 생리적 식염수 및 링거액의 조성에는 상당한 차이가 있다. 그 중에서 chloride ion의 역할이 중요하며, 이는 아말감과 와벽사이의 인접면 부식 및 기포를함유한 수복물 내부에서 부식에 중요한 역할을 한다. 실제로 링거액은 타액보다 chloride농도가 6배 높으며 생리적 식염수는 11배가 높다. 전해질내의 chloride ion의 농도가 높을수록 부동태가 파괴되는 전위는 낮아져서 부동태 영역을 제한하는 효과를 가져오며, 또한 공기를 차단하지 않은 링거액내의 실험에서는 chloride의 농도가 증가할수록 anodic current의 량이 증가됨은 실험적으로 관찰된 바 있다[39]. 그리고 타액내의 각종 완충계등의 존재가 부식을 억제하는 기능을 가지며, 타액분비율, 구강위생상태, 음식물조성 등 여러가지 요인이 부식에 영향을 미친다. 따라서 이러한 여러 상황을 고려하여 보다 부식에 내성이 있는 아말감의 개선은 의미있는 일이라 하겠다.

V. 결 론

저동 절삭형 및 구상형, 고동 분산강화형 및 단일조성 아말감을 대표할 수 있는 5종의 아말감 F_3, S, D, T, Sy를 대상으로 37 생리적 식염수내에서 1주, 1개월 및 3개월후의 정전압분극곡선을 potentiostat를 이용하여 얻었고, 각 시편의 전위와 전류 밀도의 관계 및 부식전위를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 아말감은 시간이 경과됨에 따라 부식전위가 귀한전위로 이동되어 부식에 대한 저항성이 증가됨을 나타내었다.
2. 고동 아말감은 1주, 1개월, 3개월 후에서 저동 아말감보다 부식전위가 귀하게 나타났다.
3. 저동 아말감 S와 F_3는 3개의 current peak를 갖는 정전압분극곡선의 형태가 유사했으며 1주, 1개월, 3개월에서 각기 peak를 유지했고 특히 S에서는 시간경과에 따라 각 peak의 전류밀도 감소가 뚜렷히 나타났다.
4. 고동 아말감중 D는 1주 경과후 뚜렷한 current peak를 보였으나, 그외 고동 아말감의 모든 예는 current peak없이 완만한 비례곡선을 이루다가 전위축 방향으로전류밀도의 급경사를보였다.

참 고 문 헌

1. Grainsford, I.D. : Silver amalgam in clinical practice. 2nd Ed., John Wright & sons LTD, Bristol, 1976.
2. Dahl, J.E. & Ericksen, H.M. : Reasons for replacement of dental amalgam restorations., Scand, J.Dent. Res. 86, 404, 1978.
3. Moore, I.A. & Stwart, J.L. : Prevalence of defective dental restorations., J. Prosthet. Dent. 17, 372, 1967.

4. Richardson, A.S. & Byody, M.A. : Replacement of silver amalgam restrorations by 50 dentists during 246 working days., J. Can. Dent. Assoc., 39, 556, 1973.
5. Lavelle, G.L. : A cross - sectional longitudinal survey into the durability of amalgam restorations., J. Dent. 4, 139, 1976.
6. Kurosaki, N. & Fusayama, T. : Penetration of elements from amalgam into dentin., J.Dent. Res. 52, 309, 1973.
7. Jorgensen, K.D. : The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings., Acta. Odont. Scand. 23, 349, 1965.
8. Sarkar, N.K. : Creep, corrosion and marginal fracture of dental amalgams., J. Oral. Rehab. 5, 413, 1973.
10. Terkla, L,G., Mahler, D.B., Eysden, J.V. : Analysis of amalgam cavity design., J. Prosthet. Dent. 29, 204, 1973.
11. Paffenbargar, G.C., Rupp, N.W., Patel, P.R. : Dimensional change of dental amalgam and a suggested correlation between marginal integrity and creep., Acta. Odont. Scand. 40, 275, 1982.
12. Vrijhoef, MMA., Spanauf, A.J., Driessens, FGM. : Excessive long - term dimensinal change of dental amalgam., Aust. Dent. J. 20, 37, 1975.
13. Johnson, L.B. : X - ray diffraction evidence for the presence of (Ag - Hg) in dental amalgam. J.Biomed. Mater. Res.1,285, 1967.
14. Johnson, L.B. : Confirmation of the presence of (Ag - Hg) in dental amalgam. J.Biomed. Mater. Res.1,415, 1967.
15. Vrijhoef, MMA., Driessens, FGM. : Long term phase change in dental amalgam after setting., J. Biomed. Mater. Res. 8, 435, 1974.
16. Espevik, S. : Creep and phase transformation in dental amalgam., J. Dent. Res. 56, 36, 1977.
17. Marshall, S.J., Marshall, G.W. : Time dependent phase changes in Cu - rich amalgams., J.Biomed. Mater. Res. 13, 395, 1979.
19. Jensen, S.J., Jorgensen, K.D. : Stoichiometric and X - ray diffraction analysis on the transformation in a dispersant phase silver amalgam., Scand, J.Dent. Res. 89, 108, 1981.
19. Lin, J.C., Marshall, G.W., Marshall, S.J. : Microstructure of Cu - rich amalgams after corrosion., J.Dent. Res. 62(2), 112, 1983.
20. Raynolds, C.L. : The redistribution of mercury as observed in the phase transformation in amalgam., J.Biomed. Mater. Res. 7, 335, 1973.
21. Sarkar, N.K., Greener, E.H. : In vitro chloride corrosion behavior of dispersalloy., J. Oral. Rehab. 2, 139, 1975.
22. Marshall, G.W., et al. : Microstructural changes of dental amalgam by copper addition., J. Oral Rehab. 3, 359, 1976.
23. Ross, T.K. et al. : A potentiostatic study on the corrosion of dental silver - tin amalgam., Corrosion science 1967, Vol. 7, 373, Pergamon Press LTD. printed in Great Britian.
24. Marek, M. & Okabe, T. : Corrosion behavior of structural phases in high copper dental amalgam., J. Biomed. Mat. Res. Vol. 12, 857, 1978.
25. Sarkar, N.K., Greener, E.H. : Electrochemistry of saline corrosion conventional dental amalgam., J. Oral. Rehab. 2, 49, 1975.
26. Marek, M. : Corrosion test for dental amalgam., J. Dent. Res. 59, 63, 1980.
27. Guthrow, C.E. et al. : Corrosion of dental amalgam and its component phase., J. Dent. Res. 46, 1372, 1967.
28. Finkelstein, G.F. et al. : In vitro polarization of dental amalgam in human saliva., J. Oral. Rehab. 4, 347, 1977.
29. Finkelstein, G.F. et al. : Role of mucin and albumin in saline polarization of dental amalgam., J. Oral. Rehab. 5, 95, 1978.
30. Palaghias, G. : The role of phosphate and carbonic acid - bicarbonate buffers in the corrosion processes of the oral cavity., Dent. Mat. 1, 139, 1985.
31. Palaghias, G. : Corrosion of dental amalgams in solutions of organic acids., Scand. J. Dent. REs. 94, 1986.
32. Matsuda, K. et al. : In vitro corrosion of dental amalgam and their phases in 0.9% NaCl solu-

tion., Dent. Mat. J. 5, 267, 1986.
33. Marshall, S.J. & Marshall, G.W. : $Sn_4(OH)_6Cl_2$ and SnO corrosion products of amalgams., J. Dent. Res. 59, 820, 1980.
34. Lin, J.M.C., Marshall, G.W., Marshall, S.J. : Corrosion products on copper rich amalgam alloy pellets., J. Dent. Res. 60A, 482, 1981, Abst 690.
35. Sarkar, N.K., Marshall, G.W., Moser, J.B. & Greener, E.H. : In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam., J. Dent. Res. 54, 1031, 1975.
36. Marshall, S.J. & Marshall, G.W. : Time dependent phases changes in Cu - rich amalgams., Biomed. Mater. Res. 13, 395, 1979.
37. Chen, C.P. & Greener, E.H. : A galvanic study of different amalgams., J. Oral. Rehab. 4, 23, 1977.
38. Asgar, K. : Behavior of copper in dispersed amalgam alloy., IADR Abstract No. 15, 1971.
39. Marek. M. : The corrosion of dental materials. In : Sully JC. ed., Treatise on materials science and technology, Vol. 23. Corrosion : Aqueous process and passive films. London : Academic press, 1983 : 362.
40. Nilner, K. & Holland, R.I. : Electrochemical potentials of amalgam restoration in vivo., Scand. J. Dent. Res. 93, 357, 1985.
41. Mahler, D.B. : Microprobe analysis of dispersant phased amalgam., IADR Abstract No. 14, 1971.
42. Sarkar, N.K. & Greener, E.H. : An application of potentiostatic current - time trasients to study the corrosion of dental amalgam., J. Oral. Rehab. 4, 55, 1977.
43. Latimer, W,M. : Oxidation potentials., Prentice Hall, New York. 1953.
44. Sarkar, N.K. & Eyer, C. : Corrosion of zinc in dental amalgam., J.Dent. Res.(Abstract No. 446). 61, 228, 1982.
45. Osborne, J.W.& Norman, R.D. : 13 year clinical assessment of 10 amalgam alloys., Dent. Mater. 6, 189, 1990.
46. Johansoon, B.& D rand, T. : Corrosion of amalgam with special regard to zinc., Scand. J. dent. Res. 91, 320, 1983.
47. Sarkar, N.K. & Greener, E.H. : Aging of Dispersalloy and its effect on the anodic behavior of its amalgam., Biomat. Med. Dev. Art. Org. 3, 429, 1975.
48. Marek, M. & Hochman, R. : The corrosion behavior of dental amalgam phases as a function of tin content., IADR Abstract 192, 1973.
49. Fairhurst, C.W., et al. : New information on high copper amalgam corrosion., J. Dent. Res. 57, 725, 1978.
50. Asgar, K. : Amalgam alloy with a single composition behavior similar to Dispersalloy., J. Dent. Res. 53, IADR Abstract No. 23, 1974.