

치과용 아말감의 산화환원에 관한 전기화학적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

이인복 · 이명종

목 차

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

I. 서 론

치과용 아말감은 수복재로서 가장 많이 사용된 재료중의 하나이다. 이는 조작이 간편하고 적절한 물리적 성질을 지니며 비교적 생체에 대한 적합성이 좋으면서 가격이 저렴한 장점을 갖기 때문이다. 그러나 수복된 아말감중 상당수가 재치료되고 있으며 이러한 아말감의 실패 원인으로는 파절, 변연부의 이차부식, 변색과 부식등에 의한 것이 주종을 이루고 이중 부식은 그 자체가 수복물의 광택을 잃게 하여 심미적 결여를 가져올 뿐만 아니라 수복물의 약화를 가져와 파절에 대한 저항성을 저하시킨다. 따라서 부식에 대한 연구는 지속적으로 행해져 왔으며 이에 따라 1826년 치과용 아말감이 처음 도입된 이래 1961년 구상 아말감의 제조, 1963년 고동 아말감의 개발 등으로 이어진 아말감 합금의 개선도 여러 차례 있었다.

부식이란 주변 환경에 의한 금속의 전기화학적 파괴를 말하며 치과용 아말감의 부식에 영향을 미치는 요인으로는 아말감 합금 자체의 구성성분과 구조, 조작방법 및 구강내에서의 여러 물리화학적

환경등이 있다³⁷⁾. 그 외에 다른 금속 수복물이 존재하거나 아말감 수복후 경과된 시간에 따라 부식 성향이 달라지는 것으로 알려져 왔다.

Lawless등¹⁾은 아말감을 구성하는 각 상별로 부식을 연구한 결과 γ_2 상이 가장 부식이 잘 되고 γ_1 상이 부식에 대한 저항성이 가장 높다고 보고하였다. 한편 Marek등²⁾, Marshall등³⁾, 엄등⁴⁾은 구리 함량이 높은 아말감에서는 η' 상이 가장 부식에 민감하고 이는 구리 함량이 낮은 아말감에서의 γ_2 상보다는 부식에 대한 저항성이 높고 은-구리 공정합금이 부식에 대한 저항성이 가장 크다고 보고하였다. Averette등⁵⁾ Marek⁶⁾ 그리고 Johnson등³⁸⁾은 아말감에 가해지는 인장응력이나 마모는 부식전류를 증가시키고 이는 부동태 보호막의 파괴에 의한 것이며 낮은 구리 함량의 아말감에서 이 효과가 더욱 크다고 하였다. 역으로 Greener등⁷⁾은 산화성 분극이 치과용 아말감의 인장강도에 미치는 영향을 연구한 결과 낮은 구리 함량의 아말감에서 27%의 강도 감소를 가져온다고 보고하였다. 부식 환경의 효과에 대한 연구도 행해졌으며 Greener등⁸⁾은 높은 농도의 산소환경에서는 구리의 함량에 관계없이 동일하다 하였고 Finkelstein등⁹⁾은 타액내 단백질의 효과를 연구한 결과 mucin과 albumin은 부식의 형태에는 별 영향을 주지 못하고 전기화학적 부식의 속도만 늦춘다고 하였다.

Sarker등¹⁰⁾, Marshall등¹¹⁾, Jensen¹²⁾은 부식산물에 대한 연구결과 아말감의 부식산물이 주로 수산화염화주석 및 산화주석임을 관찰하였고 특히 구리 함량이 높은 아말감에 있어서는 산화구리나 염화구리의 형태도 나타났음을 보고하였다. 한편 Hiroshi등¹³⁾, Grayson등¹⁴⁾은 시간이 경과함에 따른 부식산물의

*본 연구는 1992년도 서울대학교 병원 임상연구비의 일부보조로 이루어졌음.

II. 실험재료 및 방법

변화를 연구한 바 초기에는 수화된 산화주석의 형태에서 산화아연의 형태로 변화하며 최종적으로 구리의 산화물이나 수산화물, 염화물등이 생성됨을 관찰하였다. 시간이 경과할 수록 이러한 부식산물이 형성되며 그에 따라 부식에 대한 저항성이 증가하게 됨을 Sarker, Greener¹⁵⁾ 및 업등¹⁶⁾이 보고하였다. 이러한 부식산물의 성분에 관한 연구나 전위 변화에 따른 부식전류의 변화를 측정함으로써 부식에 대한 기전과 속도를 규명하고자 하는 노력이 계속되어 왔다.

부식연구의 방법으로는 중량 변화를 측정하거나 광학 또는 전자현미경을 사용하여 부식된 시편의 표면을 관찰하거나 화학분석 또는 X-선분석을 이용하여 부식생성물을 관찰하는 방법 및 전기화학적으로 전위 및 전류를 측정하여 부식의 기전을 연구하는 방법등이 있다. 이중 전기화학적 방법은 아말감 시편을 실험용액에서 제거하지 않고 연속해서 각종의 정보가 얻어지고 측정이 용이하다는 점에서 널리 이용되고 있다.

전기화학적 방법중 특히 선형전위주사법은 재현성이 있고 부식속도와 부식기전, 표면반응, 부식생성물의 흡착 및 부동태의 형성과 용해등에 대한 정보를 제공해 준다. 그중 하나의 방법으로서 순환전위측정법(cyclic voltammetric method)에 의한 실험적 부식산물의 환원도 중요한 의미를 갖는다^{36, 38)}. 이는 단순한 산화환원극곡선만으로는 높은 전위쪽으로 갈수록 여러가지 물질의 산화가 동시에 일어나게 되어 산화전류가 중첩돼 명확한 산화의 기전과 산화물의 종류 및 그 양을 나타내 주지 못하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 3극 정전압 측정장치를 이용하여 아말감 합금과 그 구성 원소의 산화 환원을 전기화학적으로 분석하여 아말감의 부식에 대한 다소의 지식을 얻었기에 보고하는 바이다.

a) 실험재료

1) 시편전극(working electrode)

시편전극으로는 시편되는 6종의 치과용 아말감과 그 구성금속 원소인 Ag, Sn, Cu를 사용하였으며 각 아말감의 종류와 성분은 Table 1과 같다.

2) 기준전극(reference electrode)과 보조전극(counter electrode)

기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, S. C. E.)을 사용하였고 보조전극으로는 백금전극(platinum electrode)을 사용하였다.

3) 전해액(electrolytic solution)

50cc의 생리식염수(0.9% NaCl solution)를 전해액으로 사용하였고 37±0.5℃를 유지하였으며 용해되어 있는 산소는 인위적으로 제거하지는 않았다.

b) 실험방법

1) 시편제작

준비된 아말감 합금을 제조업자의 지시에 따라 연화하여 내경 12mm, 높이 10mm의 금속 주형에 넣은후 유압식 압축기를 사용하여 160Kg/cm²의 압력으로 1분간 응축시킨 후 주형에서 제거하여 실온에서 24시간동안 방치한 후 #1200 emery paper와 아말감 polishing kit를 사용하여 주수하에 연마하였고 초음파 세척기로 30초간 세척한 후 사용하였다.

2) 실험방법

순환전위측정법 및 반복주사시험에 의한 산화 및 환원전류 peak 전위의 측정

〈Measurement of anodic and cathodic current peak potential by means of repeated cyclic voltammetric method〉

Table 1. Dental amalgam alloy and it's chemical composition in this study

code	Name	Alloy type	Ag	Sn	Cu	Zn	Manufacture
CF	Caulk fine cut	low Cu lathe cut	68~70	26~28	2~4		L. D. Caulk, USA
CS	Caulk spherical	low Cu spherical	68~70	26~28	2~4		L. D. Caulk, USA
OP	Optaloy II	medium Cu admixed	69.9	21.6	8.1	0.2	L. D. Caulk, USA
DS	Dispersalloy	high Cu admixed	69.7	17.7	11.9	0.9	Johnson&Johnson
TY	Tytin	high Cu single com.	59.4	27.8	13.0	0.0	S. S. White
HV	HI-Veraloy	high Cu admixed	45.0	30.0	25.0	0.0	Hankuk-Engelhard

** Ag, Sn, Cu, Zn의 chemical composition은 weight %를 기준으로 함.

0.79cm²의 노출 면적을 가진 specimen holder에 시편을 넣고 시편전극에 연결, functional generator HB-104(Hokuto Denko Corporation, Japan)와 potentiostat HA-301(Hokuto Denko Corporation, Japan)을 사용하여, 시편전극이 기준전극에 대하여 과도한 수소의 환원을 일으키지 않는 -1.7V와 과도하게 아말감 시편을 산화시키지 않으면서 대부분의 상이 산화될 수 있는 +0.4V를 switching potential로 하여 -1.7V(vs SCE)에서 주사를 시작하여 +0.4V까지 전위를 상승시킨 후 다시 -1.7V까지 전위를 낮추는 방법으로 순환 주사를 시행하여 시편전극과 보조전극 사이에서 나타나는 전류를 측정, Log converter HG 105(Hokuto Denko Corporation, Japan)를 거쳐 X-Y plotter에 입력시켜 전위-전류 분극곡선(potential-current polarization curve, cyclic voltammogram)을 얻었다. 또한 산화전류 증가부위와 환원전류 peak 사이의 대응관계를 알기 위하여 anodic switching potential을 0.2V 간격으로 바꾸어 주며 되돌림 주사(reverse scanning)를 시행하였다. 분극곡선을 얻기위한 주사속도는 아말감을 과도히 부식시키지 않아 표면에 변화를 미치지 않으면서 전류 감도가 양호해 충분한 peak를 관찰할 수 있는 50mV/s로 하여 각 아말감의 주사곡선을 기록 해석하여 비교 검토

하였다.

III. 실험결과

각 아말감과 Ag, Sn, Cu의 주사분극곡선은 Fig. 1~Fig.9와 같으며 가로축에 S.C.E 전극에 대한 전위를, 세로축에 전류를 log scale로 표시하였다. 전위주사 시작후 처음으로 환원전류에서 산화전류로 급격히 전환하는 전위를 부식전위(Corrosion potential) V_{co}로, 산화전류가 급격히 증가하는 지점(Anodic current rising position)을 I_a, II_a 및 III_a로, 그리고 환원전류 peak(Cathodic current peak)를 I_c, II_c 및 III_c등으로 표기하였다. 분극곡선에서 얻어진 각 시편의 V_{co}, I_a, II_a, III_a, I_c, II_c 그리고 III_c의 상대적 위치는 Table 2와 같다.

순환전위측정 및 반복주사시험에서 얻어진 산화 및 환원전류 peak 전위

(Anodic and cathodic current peak potential obtained from repeated cyclic voltammogram)

Fig. 1~Fig.9 및 Table 2에서 보는 바와 같이 부식전위는 OP 전극이 -1.35V로 가장 낮았고 다음이 CF, DS, HV의 순이었으며 TY 전극이 -1.09V로 가장 높았다.

Table 2. Events of each working electrode at special potential

	-1.4	-1.2	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0	+0.2
C F	V _{co}	I _c	I _a		II _c	II _a			
C S		V _{co} , I _c	I _a		II _c	II _a			
O P	V _{co}	I _c	I _a		II _c	II _a			
D S		V _{co}	I _c	I _a		II _c	II _a	III _c	III _a
T Y		V _{co} , I _c	I _a		II _c	II _a	III _c	III _a	
H V		V _{co} , I _c	I _a		II _c	II _a	III _c	III _a	
Sn		V _{co} , I _c	I _a		II _c	II _a			
Cu					V _{co}	I _c , I _a	II _c	II _a	
Ag							V _{co}	I _c	I _a

V_{co} : corrosion potential

I_a : first anodic current rising position

II_a : second anodic current rising position

III_a : third anodic current rising position

I_c : third cathodic current peak

II_c : second cathodic current peak

III_c : first cathodic current peak

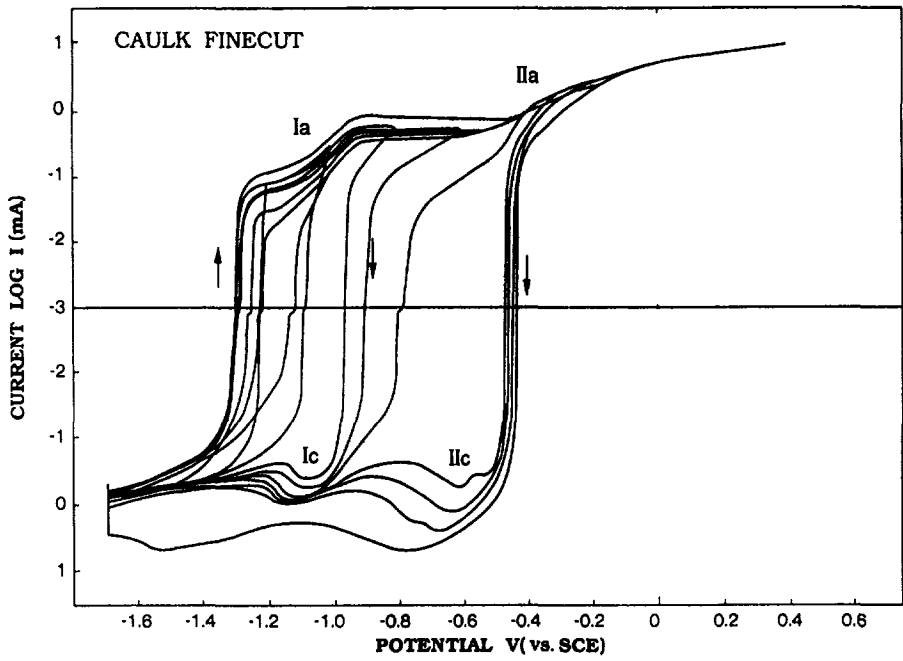


Fig. 1. Cyclic Voltammograms of CF Amalgam at 37°C in saline

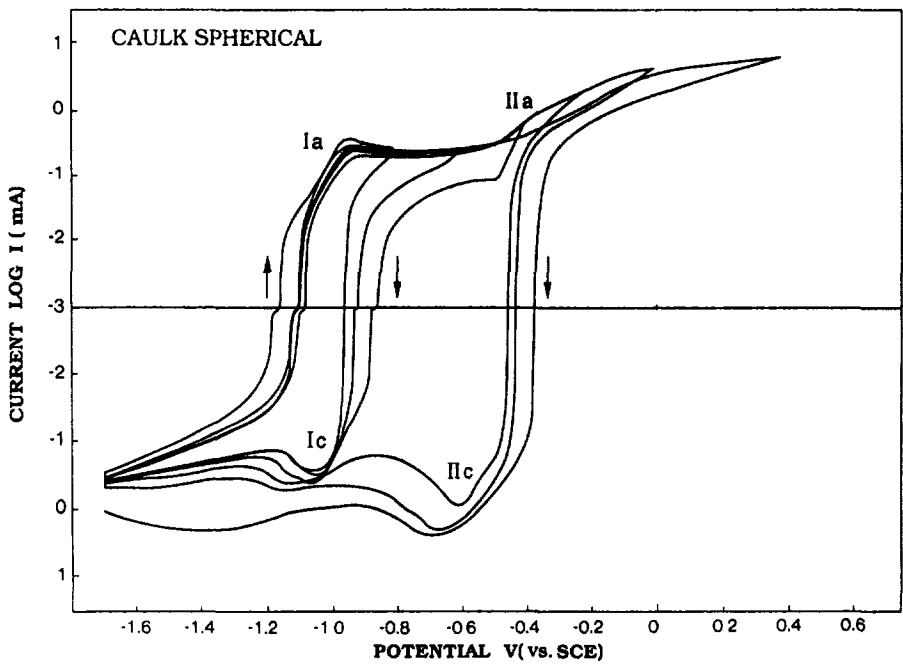


Fig. 2. Cyclic Voltammograms of CS Amalgam at 37°C in saline

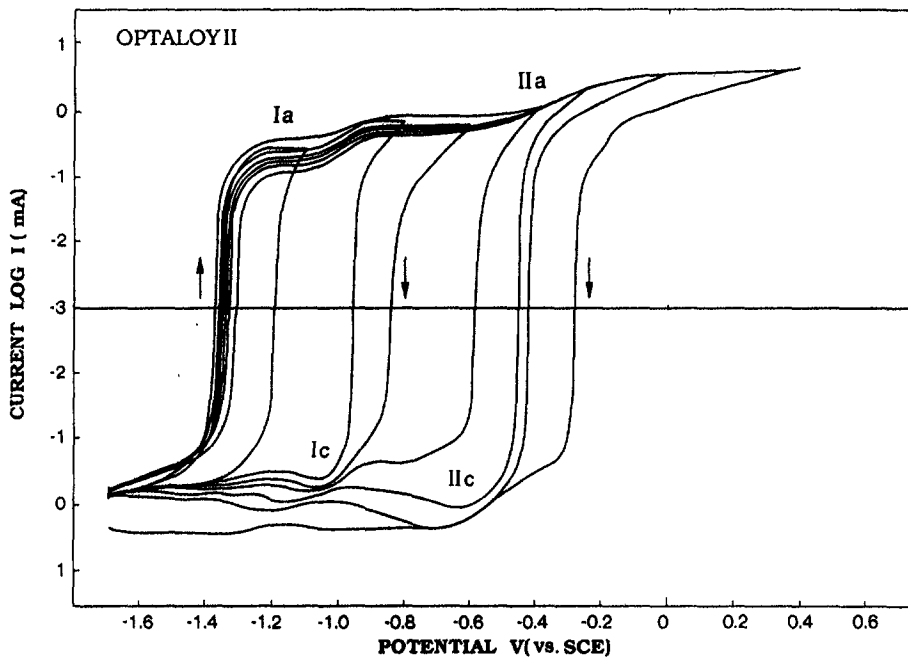


Fig. 3. Cyclic Voltammograms of OP Amalgam at 37°C in saline

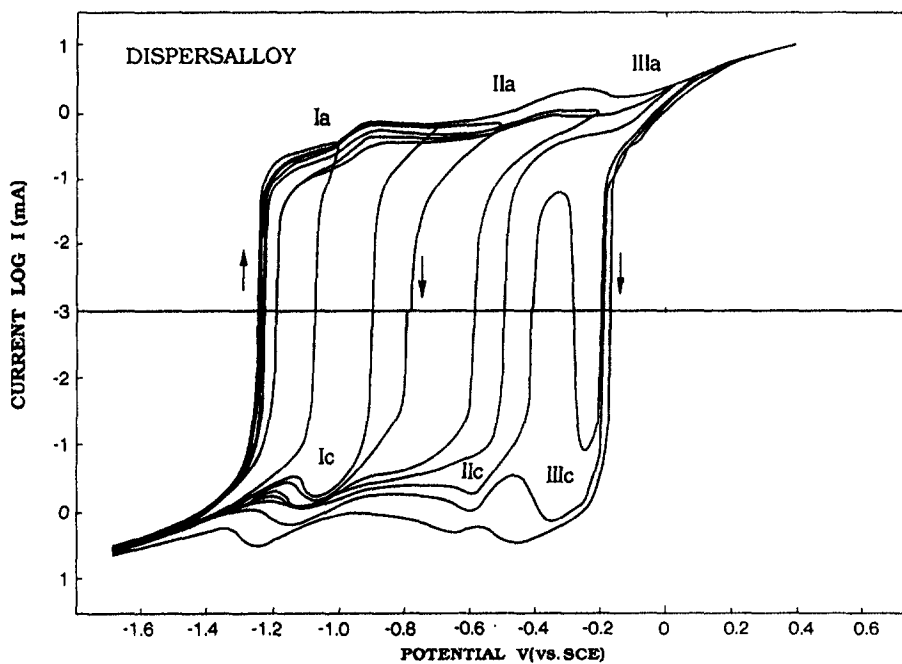


Fig. 4. Cyclic Voltammograms of DS Amalgam at 37°C in saline

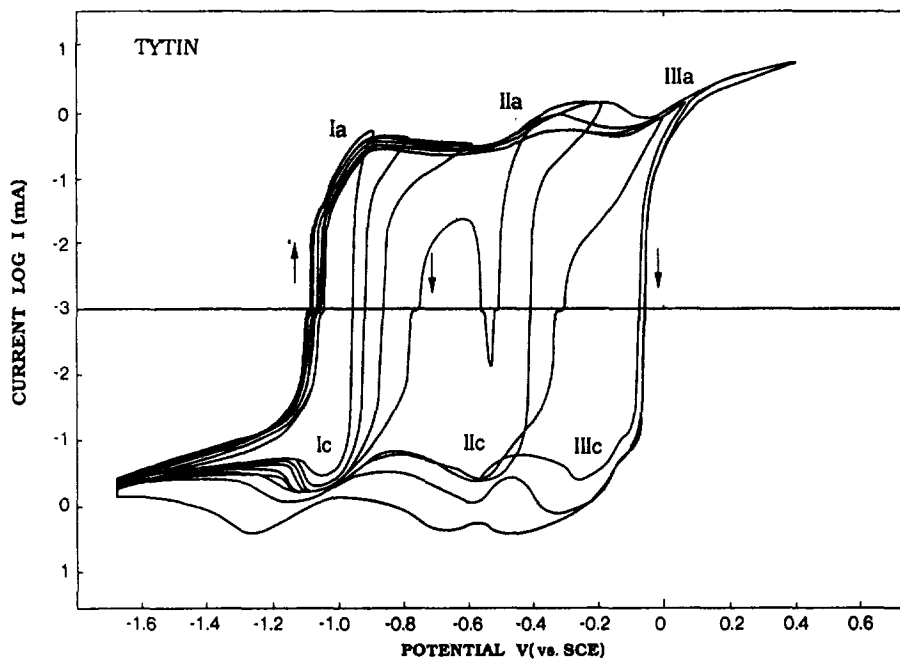


Fig. 5. Cyclic Voltammograms of TY Amalgam at 37°C in saline

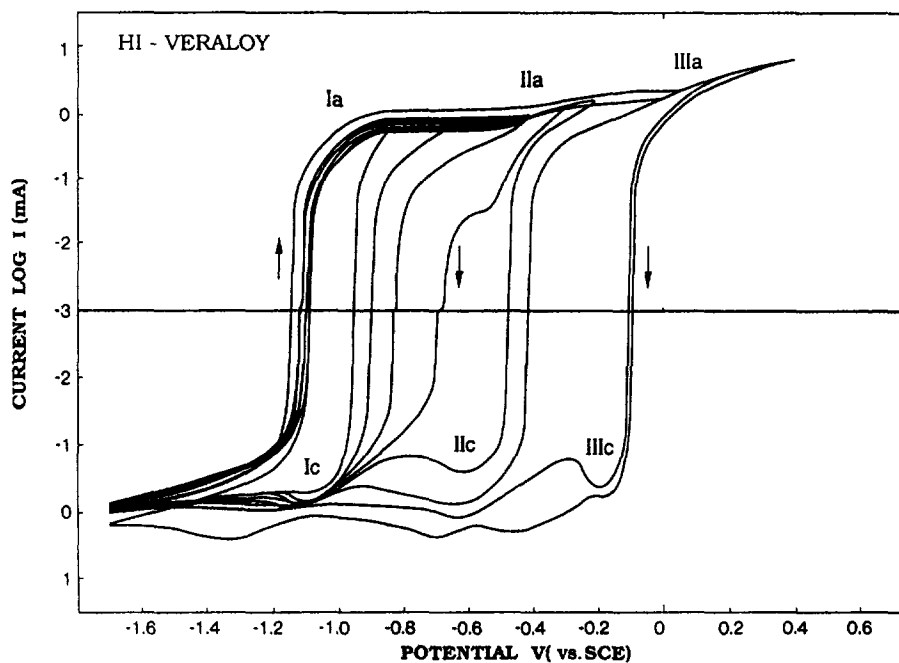


Fig. 6. Cyclic Voltammograms of HV Amalgam at 37°C in saline

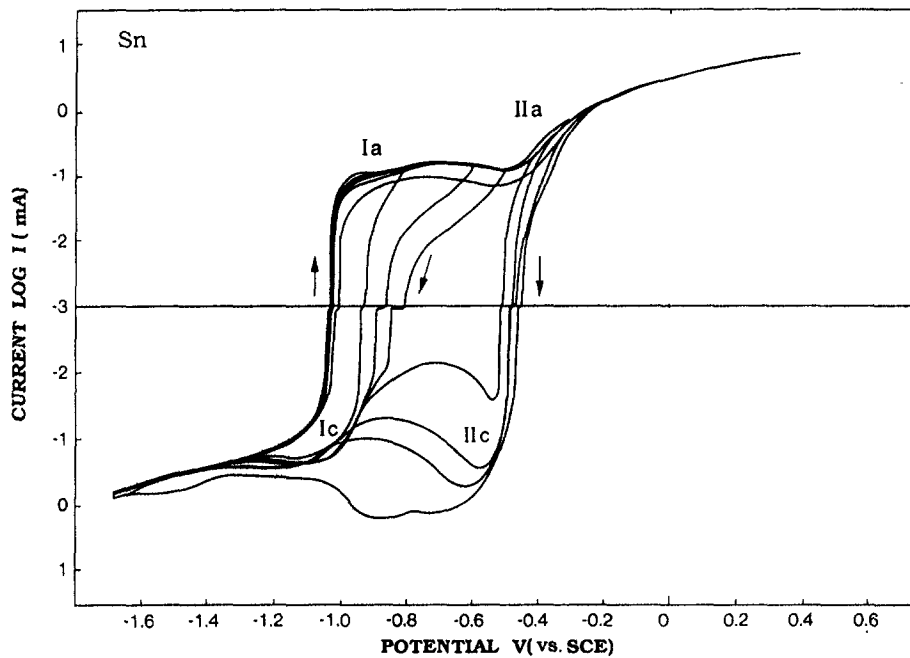


Fig. 7. Cyclic Voltammograms of Sn at 37°C in saline

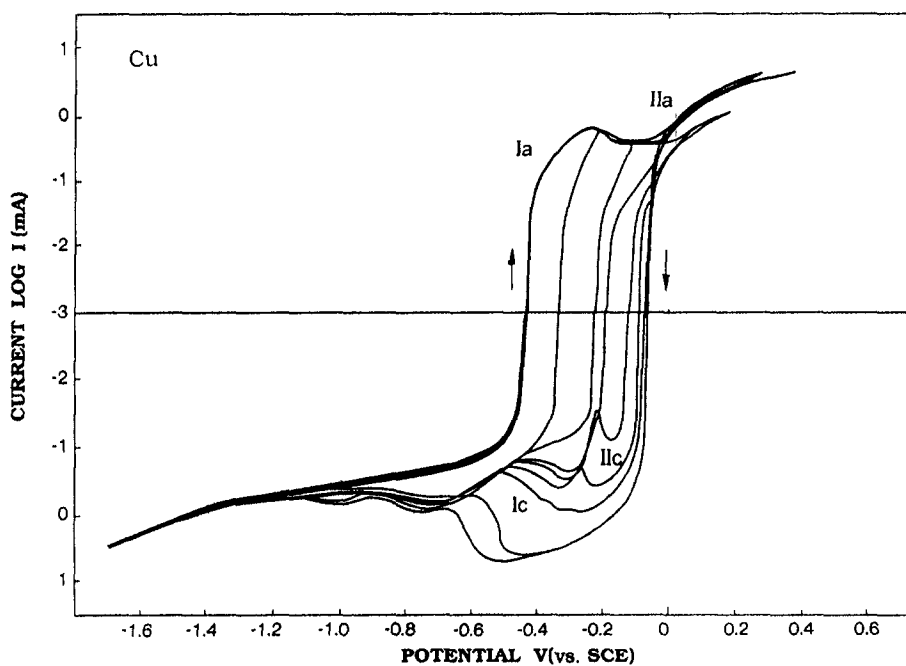


Fig. 8. Cyclic Voltammograms of Cu at 37°C in saline

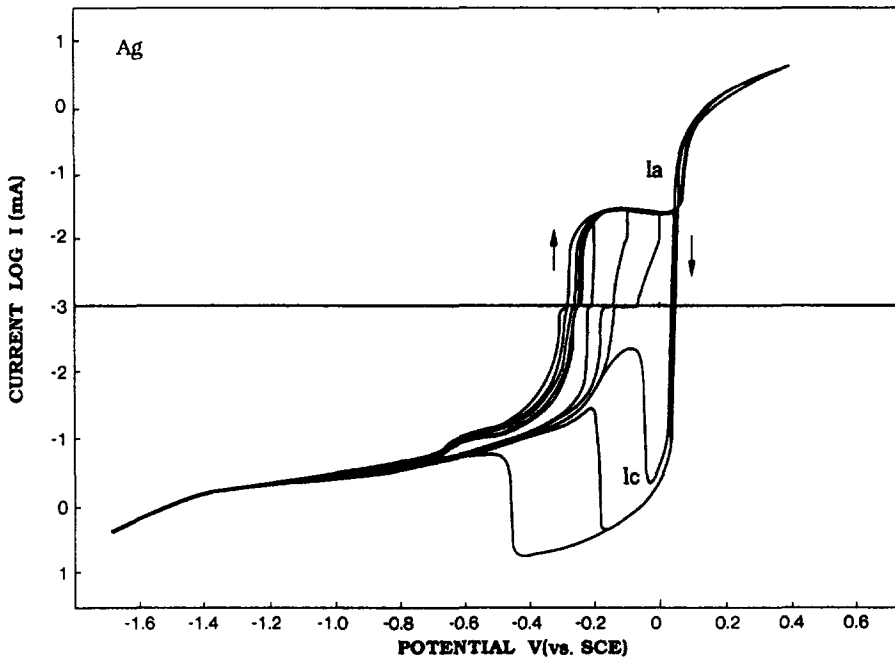


Fig. 9. Cyclic Voltammograms of Ag at 37°C in saline

CF, CS, OP극에서 2개의 산화전류 증가영역 및 2개의 환원전류 peak를 관찰할 수 있었고 DS, TY, HV극의 경우는 3개의 산화전류 증가영역과 3개의 환원전류 peak를 관찰할 수 있었다. 산화분극주사 곡선에 있어 CF, OP, DS극의 경우 $-1.4 \sim -1.2V$ 이상의 전위에서 산화전류를 나타냈으며 CS, TY, HV극의 경우는 $-1.2 \sim -1.0V$ 이상의 전위에서 산화전류를 보였다. 환원주사 곡선에서는 CF, CS극은 $-0.4 \sim -0.6V$, DS, TY, HV 극은 $0.0 \sim -0.2$ 보다 낮은 전위에서 환원전류가 흘렀으며 OP극은 $-0.2 \sim -0.4V$ 이하 전위영역에서 환원전류를 나타냈다.

주사곡선의 일반적 형태는 $-1.35 \sim -1.09V$ 의 범위에서 산화전류가 급격히 증가하는 부식전위를 나타내었고 전위가 높아짐에 따라 전류의 증가가 없거나 전류가 약간 감소하는 부동태 영역을 지나 $-0.6 \sim -0.5V$ 영역에서 2차적인 산화전류의 증가가 관찰되었다. 전위를 계속 높여감에 따라 CF, CS 전극 및 OP 전극은 지속적인 전류의 증가를 보였으나 고동아말감인 DS, TY, HV 전극은 다시 약간의 부동태 영역을 지나 $-0.1 \sim 0.0V$ 부근에서 다시 세번째

산화전류의 증가를 나타냈다.

환원분극곡선을 보면 $-0.1 \sim -0.4V$ 에서 환원전류가 흐르기 시작하여 고동아말감인 DS, TY, HV 전극의 경우 $-0.1 \sim -0.3V$ 에서 첫번째 환원전류 peak IIIc를 보였으며 저동아말감인 CF, CS는 이 환원전류 peak IIIc는 나타나지 않았으며 구리 함량이 중중도인 OP 전극은 불명확하였다. 전위가 하강함에 따라 모든 아말감전극에서 두번째 환원전류 peak IIc를 보이며 이는 $-0.5 \sim -0.7V$ 의 영역이었고 이어서 $-1.0 \sim -1.2V$ 의 영역에서 세번째 환원전류 peak Ic를 나타내었다.

각 산화전류 증가부위와 환원전류 peak의 상관관계를 알기 위하여 $0.2V$ 간격으로 되돌림전위(switching potential)를 바꾸어 반복주사를 시행해 본 결과 모든 아말감 시편에서 첫번째 산화전류 증가부위 Ia를 지난 즉시 되돌린 환원주사곡선에서는 환원전류 peak Ic만 나타났으며 IIc 및 IIIc는 나타나지 않았다. 그러나 IIa를 지나 되돌림주사를 시행한 경우는 Ic 및 IIc가 모두 나타났다. DS, TY, HV 전극의 경우 IIa를 지나 세번째 산화전류 증가 영역 IIIa를 넘어서 되돌림주사를 행한 경우는 환원전류

peak I_c, II_c, III_c가 모두 나타났다. CF, CS 전극에 있어서는 0.4V까지 전위를 올려 되돌림해도 III_c는 관찰되지 않았다. 즉 DS, TY, HV는 III_c가 뚜렷이 나타났고 CF 및 CS는 III_c가 나타나지 않고 I_c 및 II_c만 크게 나타났으며 OP의 경우는 III_c가 불명확했으나 II_c가 III_c쪽으로 약간 연장되어 나타났다.

되돌림 주사를 반복함에 따라 부식전위는 약간씩 높은 전위 쪽으로 그리고 산화전류는 약간씩 감소함을 관찰할 수 있었다.

아말감을 구성하고 있는 금속 원소인 Sn, Cu, Ag의 분극곡선을 살펴보면 다음과 같다.

Sn 분극곡선: -1.03V에서 첫번째 급격한 산화전류의 증가를 보이고 -0.5V에서 두번째 산화전류의 증가를 나타냈다. 환원주사분극곡선에서는 -0.5~-0.7V 영역에서 첫번째 환원전류 peak II_c를 보이며 -0.95~-1.2V 영역에서 두번째 환원전류 peak I_c를 나타냈다.

Cu 분극곡선: -0.42V에서 일차적 산화전류의 증가를 보였고 -0.08V에서 이차적 산화전류의 증가를 나타냈다. 환원주사분극곡선에서는 -0.17~-0.25V 영역에서 첫번째 환원전류 peak를 보이며 -0.27~-0.4V 영역에서 두번째 환원전류 peak를 나타냈다.

Ag 분극곡선: +0.05V에서 급격한 산화전류의 증가를 보였고 환원주사분극곡선에서는 +0.01~-0.1V 영역에서 환원전류 peak를 나타냈다.

IV. 총괄 및 고안

치과용 아말감의 부식은 아말감 수복의 물리적, 화학적 성질을 저하시켜 수복물의 실패를 가져오게 하는 주요 원인으로 작용한다. 지금까지 부식에 대한 많은 연구가 행해져 왔으며 대부분의 전기 화학적 부식연구는 아말감의 산화분극곡선을 관찰하여 그 부식전류 및 부식전위를 측정 비교하였다. 그러나 아말감과 같이 여러 금속 원소들이 합금을 형성하고 있는 경우는 전위를 높일수록 모든 구성 금속들이 산화되기 시작하므로 결과적으로 산화전류가 증첩되어 각 구성원소에 따른 명확한 산화분극의 형태와 전위를 관찰하기 어렵고 합금을 구성하는 각 원소들의 상대적인 산화량을 비교하기 힘들며 소량의 산화반응에 의한 전류는 보다 큰 다른 금속 원소의

산화전류에 의해 감추어져(masking) 관찰하기 어려워진다. 반면 산화물의 환원분극주사곡선은 이미 누적되어 있는 산화물들을 전위를 낮추어가며 순차적으로 환원시켜 그 전류의 변화를 관찰하게 되므로 소량의 산화물이라도 명확히 그 환원전류의 변화를 측정할 수 있게 되어 그 존재를 확인할 수 있으며 결과적으로 화합물의 산화기전과 그 부산물의 종류 및 양을 밝혀낼 수 있다는 장점이 있다.

본 실험에서는 치과용 아말감과 이를 구성하는 금속 원소들의 인공적 산화후 그 부산물의 환원을 고찰함으로써 아말감의 부식기전과 그 산물의 종류를 밝혀보고자 하였다.

본 연구에서 얻어진 치과용 아말감의 산화환원분극곡선의 경우 2~3개의 산화전류 증가 영역과 2~3개의 환원전류 peak가 나타났다. 구리 함량이 2~4%로 저동아말감인 CF와 CS에서는 모두 두번의 산화전류 증가영역 I_a, II_a와 두개의 환원전류 peak I_c, II_c가 나타났으며 구리함량이 10% 이상으로 고동아말감인 TY, DS, HV의 경우 3번의 산화전류 증가영역 I_a, II_a, III_a와 환원전류 peak III_c가 추가되어 모두 3개의 환원전류 peak I_c, II_c, III_c가 나타났다. OP는 III_c는 나타나지 않고 II_c가 약간 III_c 쪽으로 편이되어 나타남을 관찰할 수 있었으며 이는 OP의 구리 함유량이 8.1%로서 중간정도인 때문으로 사료된다.

환원전류 peak I_c, II_c, III_c와 산화전류 증가부위 I_a, II_a, III_a와의 대응관계를 확인하기 위해 0.2V 간격으로 되돌림주사를 시행하였을 경우 III_c는 III_a를 지나서 되돌림 한 경우에만 나타났고 II_a를 지나서 되돌림 한 경우에는 III_c는 나타나지 않고 I_c, II_c만 나타났으므로 III_c는 III_a에서 생성된 산화물의 환원에 의해 생긴 것임을 알 수 있다. 되돌림주사를 I_a를 지나 시행한 경우는 I_c만을 관찰할 수 있었고 II_c나 III_c는 나타나지 않았다. 결과적으로 I_c는 I_a, II_c는 II_a에서 생성된 산화물의 환원에 의한 전류임을 알 수 있다. 아말감의 분극곡선에서 나타난 I_a, I_c, II_a, II_c, III_a, III_c를 Sn, Cu, Ag의 환원전류 peak 및 산화전류 증가영역과 비교해 보면 모든 아말감 시편에서 -1.0~-1.2V의 영역에서 나타나고 있는 환원전류 peak I_c는 Sn의 산화전류 증가부 I_a와 이의 되돌림환원주사 곡선에서 나타나는 1차 산화물의 환원전류 peak I_c와 부합됨을 알 수 있으며

-0.6V 부근에서 나타나는 아말감의 환원전류 peak IIc는 Sn의 이차 산화전류 증가 범위 IIa 및 이의 되돌림환원주사곡선에서 나타나는 2차 산화물의 환원전류 IIc와 정확히 대응되고 있다(Fig. 1~Fig. 9 및 Table 2 참조). 즉 아말감의 산화분극주사물 IIa 영역인 -0.6~-0.5V를 약간 지나 되돌림한 주사곡선에서는 Sn과 마찬가지로 모든 아말감 시편에서 -0.6V 부근에 IIc와 -1.0~-1.2V 영역에 Ic가 나타난다. 이는 아말감 시편을 -1.7V에서 IIa가 나타나는 -0.6~-0.5V 영역까지 전위를 주사하는 동안 1차, 2차 두 단계의 산화반응이 일어남을 알 수 있고 환원전류 peak Ic, IIc를 Sn의 환원분극곡선과 비교해 볼 때 이때 형성된 부식산물은 Sn의 1차, 2차 산화물과 동일함을 추정할 수 있다.

구리 함량이 10% 이상인 TY, DS, HV의 경우는 IIIa 영역을 지나 되돌림한 환원주사곡선에서 IIIc가 -0.1~-0.3V 영역에서 나타났으며 이는 Cu의 주사곡선에서 -0.08V 부근의 산화전류 증가 영역 통과 후 되돌림한 환원주사곡선에서 나타나는 -0.1~-0.3V 영역의 환원전류 peak와 정확히 일치한다. 따라서 TY, DS, HV에서 나타나는 IIIc는 IIIa 이후 산화된 Cu 및 Sn의 산화물중 Cu 산화물의 환원전류가 -0.1~-0.3V의 영역에서 분리되어 나타난 것으로 추정할 수 있다. 고통아말감인 TY, DS, HV에 있어 -0.1~-0.3V 영역은 Sn에 대해서는 산화가 계속 일어나고 있으나 이보다는 Cu의 환원전류가 더 커서 순전류(net current)는 환원전류 peak로 기록된다. 이는 저동아말감인 CS, CF에서는 IIIc가 나타나지 않고 있으며 구리 함량이 8.1%로 중간정도인 OP극에서는 IIIc가 명확하지는 않지만 IIc가 IIIc쪽으로 편이되어 나타나고 구리 함량이 높은 DS, TY, HV에서 IIIc가 확실히 나타나는 것이 이를 뒷받침해주고 있다. 즉 저동아말감인 CF, CS에서는 2~4%의 Cu가 산화후 환원되더라도 환원주사분극시 Cu가 환원되는 -0.1~-0.3V 영역에서는 Sn의 산화전류가 절대적으로 커 Cu의 환원전류가 숨겨져 나타나지 않았다고 볼 수 있다.

Ag의 주사곡선과의 비교에서는 Ag의 산화전류 증가영역을 지나 되돌림한 환원주사곡선에서 환원전류 peak가 OV 부근에서 나타났으나 아말감의 주사곡선과는 중첩되는 부분이 없었으며 이는 아말감내 Ag의 산화물이 매우 작아 되돌림 주사시 Ag의 환

원전류 peak 영역인 OV 부근에서는 Ag의 환원전류 보다는 Sn이나 Cu의 산화전류가 더 커 Ag의 환원전류 peak가 가려진 것으로 추정할 수 있다. 본 실험에서 Zn의 함유에 따른 분극곡선의 영향을 살펴본 바 Zn의 유무에 따른 큰 차이는 발견하지 못하였다.

이상의 결과와 표준전극전위(standard electrode potential)를 참조하여 대표적으로 TY극의 cyclic voltammogram에서 보여지는 정보를 순차적으로 분석하여 보면 다음과 같다. 전위주사를 시작한 -1.7V (vs SCE)에서는 cathodic current가 0.5mA 정도 흐르고 있는 이는 이 전위영역이 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (-0.83V vs SCE)에서 보는 바와 같이 수소발생 영역으로서 기본적으로 -0.83V 보다 낮은 전위에서는 수소의 환원으로 인한 cathodic current가 흐르고 있다. 전위를 차츰 높여감에 따라 -1.1V 부근에서 급격한 환원전류의 감소를 보여 순전류가 0이 되는 부식전위에 이르며 이는 아말감의 산화가 시작되어 발생한 anodic current와 아직 계속되고 있는 수소환원전류의 크기가 서로 균형을 이루어 순전류는 0으로 나타나기 때문이다. 계속 전위를 높여감에 따라 첫 번째 anodic current가 급격히 증가하는 Ia에 이르고 여기서는 주로 $\gamma_2(Sn_7-8Hg)$ 상이나 η' (Cu_6Sn_5) 상 안에 들어있는 Sn의 산화에 의한 것으로 $Sn \rightarrow Sn^{2+}$ 와 같이 Sn의 1차 이온으로 산화되는 것으로 볼 수 있다. 일단 Sn^{2+} 이온으로 바뀐 Sn은 주변에 존재하는 oxide나 Hydroxide, chloride등과 결합하여 SnO , $Sn(OH)_2$, $SnCl_2$ 와 같은 안정된 화합물을 이루어 아말감 표면에 침착하게 된다. 일단 침착된 산화물은 큰 진동이나 기계적 제거가 없는 한 표면에 부동태 피막으로서 작용하게 되고 결과적으로 anodic current가 증가하지 않거나 오히려 감소하는 부동태상태에 이른다. 계속 시편전극의 전위를 높여 -0.6V(vs SCE) 부근인 IIa에 이르면 2가이온인 Sn^{2+} 가 4가이온인 Sn^{4+} 로 바뀌는 2차적인 산화가 진행되어 다시 anodic current의 증가를 나타낸다. 이 결과 SnO_2 나 $Sn(OH)_4$, $SnCl_4$ 등 Sn의 2차산화물복합체가 형성될 수 있을 것으로 추정된다. 이결과 형성된 부동태영역을 지나 전위가 -0.1V에 이르면 Sn의 산화뿐만 아니라 Cu의 산화도 진행되어 η' (Cu_6Sn_5) 상내에서 $Cu \rightarrow Cu^{2+}$ 이온으로의 산화가 진행되어 다시 anodic current의 증가를 보이는 IIIa 영역에 이른다. 즉 -0.1V 이상에서는 Sn의 산화

뿐만 아니라 Cu의 산화도 매우 크게 일어난다. 그 결과 CuO나 CuCl₂ 같은 구리산화물복합체등이 형성된다. switching potential인 +0.4V이상의 전위에서도 역시 아말감의 산화가 계속될 것으로 생각되며 전위가 계속 높아지면 산소발생영역에 도달하게 된다. 따라서 아말감의 과도한 산화를 막기위해 +0.4V에서 되돌림주사를 시행 전류의 변화를 살펴보면 전위가 낮아짐에 따라 anodic current도 감소하기 시작함을 볼 수 있다. -0.1V 부근에 이르면 급격히 anodic current가 감소하여 순전류가 0에 이르는데 이는 -0.1V 부근에서는 산화되었던 Cu의 환원이 시작되어 Cu²⁺→Cu로의 반응이 진행되고 Sn의 경우는 아직 IIa 영역보다 높은 전위이므로 Sn²⁺→Sn⁴⁺로의 산화가 계속 진행되어 Cu²⁺이 환원 반응에 의한 cathodic current와 Sn의 산화반응에 의한 anodic current가 서로 균형을 이루면서 상쇄되어 나타난 결과이다. 전위를 계속 낮추어감에 따라 Cu²⁺의 환원에 의한 cathodic current가 급격히 증가하여 -0.2V 부근에서 Cu의 환원전류가 peak를 이루는 IIIc에 이르며 이 과정에서 대부분의 Cu 산화물이 Cu로의 전환이 이루어진다. 전위가 낮아짐에 따라 cathodic current가 다시 감소하고 이는 환원될 Cu 이온의 농도가 감소함에 따른 것이다. 즉 산화 반응에 의한 anodic current에 있어서는 부동태현상에 의한 전류 감소효과 이외에는 충분한 아말감시편의 존재로 말미암아 산화에 필요한 충분한 양의 금속이 존재하여 농도감소에 따른 anodic current의 감소는 관찰하기 어려웠으나 cathodic 주사에 있어서는 환원되어 cathodic 전류를 나타낼 산화물들이 아말감표면이나 용액속에 녹아있는, 즉 anodic 주사시 생성된 양으로만 한정되어 있기 때문에 뚜렷한 cathodic current peak로 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 전위를 계속 낮추어 -0.5V 부근에 이르러서는 anodic 주사시 IIa 영역에서 생성된 Sn⁴⁺ 산화물이 환원되어 Sn⁴⁺→Sn²⁺로의 반응으로 인한 cathodic current peak IIc가 나타나며 마찬가지로 시간이 경과됨에 따라 Sn⁴⁺ 이온의 점진적 감소로 인한 cathodic current의 감소를 보인다. 이와 같이 환원될 산화물의 농도 감소에 의한 효과는 되돌림반복 주사에 있어 anodic 주사시 IIa를 약간 지난 -0.4V에서 되돌림한 경우 -0.5V에서 sharp한 peak 형태로 cathodic current가 나타난 것에서 뚜렷하게

표현되고 있다. 다시 전위를 -1.0V 부근까지 낮추어주면 Sn²⁺→Sn으로의 환원이 시작되어 환원전류 peak Ic가 나타나며 이 Ic를 지나면서 anodic 주사시 형성된 대부분의 산화물들은 그 본래의 금속으로 환원된다. Ic를 지나면 다시 약간씩 cathodic current가 증가하기 시작하여 원래의 원점으로 복귀하며 이는 다시 수소의 환원반응이 재개되어 생긴 결과라 볼 수 있다.

Matsuda²⁹⁾, Kobayashi³⁰⁾도 수중 아말감의 산화환원분극곡선을 고찰한 바 모두 2개의 산화전류 peak와 3~4개의 환원전류 peak를 관찰하였고 이는 본 실험 결과와 유사하였다(Fig. 1~Fig. 6).

모든 아말감 시편에서 산화환원 순환주사를 반복할수록 산화전류가 약간씩 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 되돌림환원주사에도 환원되지 않은 산화물의 점진적 침착에 의한 부동태 피막의 형성에 의한 효과라 사료된다.

Sarker¹⁷⁾과 Marshall^{18, 19)}은 아말감 부식실험에서 구강내와 Ringer 용액 모두에서 SnO와 Sn₄(OH)₆Cl₂등의 부식생성물을 확인하였으며 Marshall¹⁹⁾은 고동아말감을 Ringer 용액에 장시간 침적시켜 Cu₂O와 CuCl₂·3Cu(OH)₂등의 부식생성물을 확인하였다. Sarker²⁰⁾의 연구에 의하면 부식전위에서 γ₂(Sn₇₋₈Hg) 상은 Sn 산화막에 의해서 부동태 상태에 있으며 이 부동태막은 SnO나 SnO₂이고 Sn의 oxide나 hydroxide 물질은 SnO, SnO₂, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄ 등이며 이들이 서로 혼합되어 나타날 수도 있고 Tin-chloride계 화합물은 Sn(OH)Cl·H₂O로 보고한 바 있다. Otani³²⁾과 Marshall¹⁸⁾은 각기 염화나트륨용액과 Ringer 용액에서 인공부식시켜 X-선 회절기를 이용하여 SnO와 Sn₄(OH)₆Cl₂에 해당하는 물질을 확인하였다. Marek²⁴⁾은 γ₂(Sn₇₋₈Hg) 상의 분극곡선과 저동아말감의 분극곡선 양상이 유사하므로 저동아말감의 부식거동은 γ₂상에 의해 좌우된다고 하였으며 산화분극곡선의 첫번째 산화전류 peak가 γ₂상의 부식에 기인한 것이라 하였다. 그리고 Sarker²⁰⁾, 김²¹⁾은 저동아말감에서 두번째 산화전류 peak는 γ(Ag₃Sn)상과 γ₁(Ag₂Hg₃)상의 부식에 기인한 것이라 하였다. 본 실험에서는 Ic 및 IIc가 Sn의 환원전류 peak와 정확히 일치하였고 이는 Ia 및 IIa에서 Sn의 산화물이 생성되었음을 의미하며 이는 Sn이 많은 비중을 차지하고 있는 γ₂와 γ상이

부식되었음을 의미한다. 이때 I_c는 I_a에서 산화된 SnO, Sn(OH)₂ 등과 같은 divalent Sn compound의 환원전류로 추정되며 I_c는 II_a에서 산화된 SnO₂, Sn(OH)₄ 등과 같은 Quadrivalent Sn compound의 환원전류로 추정할 수 있다.

아말감의 주된 부식기전을 고찰해 보면 γ_2 (Sn₇₋₈Hg) 또는 η' (Cu₆Sn₅) 상에서

$1/7-8 \text{ Sn}_{7-8}\text{Hg} \rightarrow \text{Sn}^{++} + 2e^- + 1/7-8\text{Hg}$ 와 같이 Sn이 산화되는 anodic reaction과

$1/2 \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$,

$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 로 되는 cathodic reaction이 일어나며 유리된 금속이온은 oxide나 hydroxide 또는 chloride 이온과 반응하여

$\text{Sn}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn(OH)}_2$ 가 생성되고

$\text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{SnO} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ 와 같이 탈수 과정을 거쳐

$\text{SnO} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ 가 형성되며 이를 요약하면 $\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ 나

$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$,

$4\text{SnO} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$ 등이 가능하다.

Espevik²²⁾은 고동아말감에서 생성되는 부식 화합물은 Sn₄(OH)₆Cl₂와 SnO라 하였고 고동아말감의 Sn은 아말감 내에 계속 남아 있으나, Cu는 전해액인 인공타액내로 용해됨을 관찰하였다. Lin²³⁾은 고동아말감을 Ringer 용액에 침적시켰을 경우, SnO가 가장 먼저 생성되고 Cu₂O가 그 다음이며 CuCl₂·3Cu(OH)₂와 Ag₂O가 마지막으로 생성된다고 하였다. 또 Marshall¹⁹⁾은 고동아말감의 부식실험에서 Cu를 포함하는 부식생성물은 Cu₂O와 CuCl₂·3Cu(OH)₂라 하였고 Brune²⁵⁾은 X-ray 회절을 통해 고동아말감의 표면에 CuCl₂·3Cu(OH)₂가 부착되어 있음을 관찰하였다. Sarker와 Greener²⁶⁾, Johnson²⁷⁾, 업^{28,29)}은 고동아말감에서는 γ_2 상이 없거나 있어도 소량이 존재함을 밝혔고 η' (Cu₆Sn₅)상이 가장 부식에 민감하다고 보고하였다. Lin과 Marshall³⁰⁾은 Ringer액을 사용한 부식 실험시 dispersal amalgam의 η' 상은 부식시 Cu가 빠져 나가고 Sn이 남으며 X-선 회절 분석결과 SnO₂임을 밝혔다. Sarker³¹⁾은 Dispersalloy에서 η' 상의 부식은 Sn이 원래 위치에서 산화되거나 이온으로 빠져나와 다른 부위에서 불용성인 SnO나 Sn(OH)Cl로 변화되고 동시에 Cu가 산화되어

Cu 산화물복합체를 이루어 전해질에 용해되어 빠져 나간다고 보고하였다. 즉 고동아말감에서는 전술한 Sn의 부식의에도 η' 상에서 유리된 Cu가 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 3e^-$, $4\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^-$ 등의 반응이 일어난다.

Sarker²⁰⁾, 김²¹⁾은 산화분극곡선중 세번째 peak는 γ_1 (Ag₂Hg₃) 상의 부식에 기인한 것이라 하였으나 본 실험에서는 Ag 산화물의 환원전류 peak는 감별할 수 없었고 환원전류 peak IIIc에서 보여지는 바와 같이 η' 상의 부식에 의한 Cu 산화물의 환원에 의한 전류 peak만을 뚜렷이 감별할 수 있었다. 본 실험과 같은 순환전위측정법은 아말감 표면에 침착된 산화물뿐만 아니라 전해질 용액에 용해된 Cu 산화물복합체까지도 환원분극시 찾아낼 수 있는 장점이 있다.

아말감의 부식에 대한 원동력은 그 구성요소인 Sn, Cu, Ag와 이들이 구성하고 있는 각 상 사이, 그리고 다른 종류의 금속 수복물 존재시 나타나는, 즉 이온화경향이 다른 금속 사이의 전위 차이에 의한 galvanic 전류, 또는 아말감 수복의 변연이나 소와동 부위에 따라 국소적인 산소농도의 차이에 의한 농도전지의 형성등에 의한 전류가 주원인으로 알려져 있다.

본 실험을 시행하는데 사용한 50mV/s의 주사속도는 예비실험 단계에서 주사속도의 완급이 주사곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2mV/s, 50mV/s, 200mV/s의 세 경우로 주사속도를 달리하여 산화환원분극곡선을 그려본 결과 2mV/s와 50mV/s는 유사하였고 200mV/s의 경우는 주사곡선이 전체적으로 좌측 편이되었으며 산화 및 환원전류가 증가하였고 각 peak가 명확하게 분리되지 않았으며 이는 주사속도가 빠를시에 나타나는 overvoltage에 의한 효과라 생각된다. 따라서 아말감을 과도히 부식시키지 않고 표면에 큰 변화를 미치지 않으며 전류감도가 양호해 충분한 peak를 관찰할 수 있는 50mV/s로 하여 각 아말감의 주사곡선을 채득하였다.

본 실험에서와 같이 순환전위측정법을 통한 산화 및 환원분극곡선을 이용하면 치과용 아말감의 부식산물이 특정한 전위에서 분리되어 환원되기 때문에 부식산물의 종류와 그 양을 평가할 수 있었다. 앞으로 여러 조건하에서 아말감의 부식성향 및 그

부식산물을 밝혀내 치과용 아말감의 부식을 이해하고 그 성질을 개선하여 보다 부식저항성이 큰 아말감 합금의 개발을 위해 더 많은 연구가 지속적으로 행해져야 하겠다.

V. 결 론

치과용 아말감 6종 및 그 구성 금속 원소인 Sn, Cu, Ag의 산화 및 환원분극곡선을 3극 정전압장치를 이용 $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 생리식염수속에서 $-1.7\text{V} \sim 0.4\text{V}$ 영역에 걸쳐 S. C. E를 기준전극으로, Pt극을 보조전극으로 하여 순환전위측정법(cyclic voltammetric method)을 사용, 0.2V 간격으로 되돌림 주사를 시행하여 산화전류 증가영역 및 환원전류 peak를 조사 비교 분석한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아말감 시편의 산화환원분극곡선에서 저동아말감인 CF, CS극은 2개의 산화전류 증가 영역과 2개의 환원전류 peak를 얻었고, 고동아말감인 TY, DS, HV의 경우 3개의 산화전류 증가영역과 3개의 환원전류 peak를 얻었다.
2. 이들 Sn, Cu, Ag의 산화환원분극곡선에서 얻어진 산화전류 증가 전위 및 환원전류 peak전위와 비교 분석한 결과 첫번째 환원전류 peak I c는 Sn의 1차 산화물의 환원에 기인한 전류 peak이고 두번째 환원전류 peak II c는 Sn의 2차 산화물의 환원에 의한 전류이며 세번째 환원전류 peak III c는 Cu의 산화물에 의한 환원전류임을 알 수 있었다.
3. 모든 아말감 시편에서 되돌림주사가 반복됨에 따라 산화전류가 약간씩 감소하였다.

참 고 문 헌

1. C. Earl Guthrow, Lewis B. Johnson, and Kenneth R. Lawless : Corrosion of dental amalgam and its component phases, J Dent Res, Nov-Dec, 1967.
2. M. Marek and T. Okabe, M. B. Butts, and C. W. Fairhurst : Corrosion of the η' (Cu-Sn) phases in dental amalgam, J of biomedical mat res, vol. 7, 921-929, 1983.
3. J. H. C. Lin, G. W. Marshall, and S. J. Marshall : Microstructures of Cu-rich amalgams after corrosion, J dent Res 62(2) : 112-115, Feb, 1983.
4. D. H. Shin, C. M. Um : A study on the corrosion behavior of amalgams by using of potentiostatic polarization method, J of dental college, vol. 10, No 2, 1986.
5. D. F. Averette and M. Marek : The effect of tensile strain on corrosion of dental amalgam, J Dent Res 62(7) : 842-845, July, 1983.
6. M. Marek : Acceleration of corrosion of dental amalgam by abrasion, J Dent Res 63(7), 1010-1013, July, 1984.
7. C. P. Wang Chen and E. H. Greener : The effect of anodic polarization on the tensile strength of dental amalgam, J of Oral Rehabilitation, vol. 3, 323-332, 1976.
8. E. H. Greener and K. Matsuda : Effect of oxygen on the corrosion of dental amalgam, J of Oral Rehabilitation, vol 12, 123-133, 1985.
9. G. F. Finkelstein and E. H. Greener : Role of mucin and albumin in saline polarization of dental amalgam, J of Oral Rehabilitation, vol. 5, 95-100, 1978.
10. N. K. Sarker, G. W. Marshall, J. B. Moser, and E. H. Greener : In vivo and In vitro corrosion products of dental amalgam, J Dent Res Sep-Oct 1031-1038, 1975.
11. Sally J. Marshall, Jiin-Huey C. Lin, Grayson W. Marshall : Cu_2O and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams, J of Biomed Materials Res. vol. 16, 81-85, 1982.
12. Stig Jorgo Jensen : Corrosion products of dental amalgam, Scand. J. Dent. Res. 90, 239-242, 1982.
13. Hiroshi Otani, William A. Jesser, and Heinz G. F. Wilsdorf : The In vivo and In vitro corrosion products of dental amalgams, J of biomed. Mat. Res. vol. 7 : 529-539, 1973.
14. Jiin-Huey C. Lin, Grayson W. Marshall, and Sally J. Marshall : Corrosion product formation sequence on Cu-rich amalgams in various so-

- lutions, *J of Biomed. Materials Res.* vol. 17, 913–920, 1983.
15. N. K. Sarker and E. H. Greener : In vitro chloride corrosion behavior of dispersalloy, *J of Oral Rehabilitation*, vol 2, 139–144, 1975.
 16. Um C. M. et al : A study on corrosion behavior of dental amalgams as a function of time, *J. of Korean Academy of Conservative Dentistry*, vol. 16, No. 1, 1991.
 17. Sarker N. K., Marshall G. W., Moser J. B., and Greener E. H. : In vitro and In vivo corrosion products of dental amalgam. *J. Dent. Res.* 54 : 1031–1038, Sep-Oct, 1975.
 18. Marshall S. J. and Marshall G. W. : $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. *J. Dent. Res.* 59(5) : 820–823, May, 1980.
 19. Marshall S. J., Lin J. H. C., and Marshall G. W. : Cu_2O and $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams. *J. Biomed. Res.* 16 : 81–85, 1982.
 20. Sarker N. K. and Greener E. H. : Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. *J. Oral Rehabil.* 2 : 49–62, 1975.
 21. Kim Y. N. and Um C. M. : Electrochemical study on the corrosion behavior of dental amalgam in artificial saliva. *J. Korean Academy of Conservative Dentistry.* 13 : 221–235, 1988.
 22. Espevik S. : In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content. *Scad. J. Dent. Res.* 85 : 631–636, 1977.
 23. Lin J. H. C., Marshall G. W. and Marshall S. J. : Corrosion product formation sequence on Cu-rich amalgams in various solution. *J. Bio. Mat. Res.* 17 : 913–920, 1983.
 24. Marek M. : The corrosion of dental materials. : Treatise on materials science and technology. vol. 23, Corrosion : Academic Press, 331–394, 1983.
 25. Brune D and Evje D. M. : Initial corrosion of amalgams in vitro. *Scand J. Dent. Res.* 92 : 165–171, 1984.
 26. Sarker N. K. and Greener E. H. : In vitro chloride corrosion behavior of Dispersalloy. *J. Oral Rehab.* 2, 139–144, 1975.
 27. Johnson L. N et al. : Microanalysis of Cu-Sn phase in dental amalgam. *J. Dent. Res.* Sept-Oct. 827, 1969.
 28. Um C. M. : A study on the microstructure of dental amalgam. *J. Korean Dent. Assoc.* vol. 19, 943, 1981.
 29. Um C. M. : A study of microstructure of high copper amalgam. *J. Korean Dent. Assoc.* vol. 21, no. 3, 245, 1983.
 30. Lin J. C., Marshall G. W. and Marshall S. J. : Microstructure of copper rich amalgams after corrosion. *J. Dent. Res.* 62(2) : 112–115, 1983.
 31. Mctigue D., Brice C., Nanda C. R. and Sarker N. K. : The In vivo corrosion of dispersalloy. *J Oral Rehab.* vol. 1, 351–359, 1984.
 32. Octani H., William A. J., and Heins G. F. W. : The In vivo and In vitro corrosion products of dental amalgams. *J. Biomed. Mat. Res.* 7 : 523–539, 1973.
 33. L. B. Johnson, K. R. Lawless : Corrosion under stress of materials composing dental amalgam, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 3, 569–576, 1969.
 34. K. Matsuda, Y. Ibaraki, H. Sakai, H. Shimokobe : In vitro corrosion of dental amalgams and their phases in 0.9% NaCl solution. *Dent. Mat. J* 5(2) : 267–275, 1986.
 35. K. Kobayashi, S. Nomoto, H. Onose : Electrochemical reduction of corrosion products on Dental amalgam. *J Dent Res* 56(10) : 1238 Oct. 1977.
 36. Douglas A. Skoog et al : *Analytical Chemistry.* p326–384. 5th edi. Saunders College Publishing
 37. William F. Smith : *Principles of Material science and Engineering.* p683–742. 2nd edi. McGraw-Hill Publishing Company.
 38. Hobart H. Willard : *Instrumental methods of Analysis.* p656–731. 7th edi. Wadsworth Publishing Company.

AN ELECTROCHEMICAL STUDY ON THE OXIDATION AND REDUCTION OF DENTAL AMALGAM

In - Bog Yi, D. D. S., Myong - Jong Lee, D. D. S., Ph. D.

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

The purpose of this study was to observe corrosion characteristics of six dental amalgams and was to analyse corrosion products electrochemically. After each amalgam alloy and Hg was triturated as the direction of the manufacturer by using mechanical amalgamator, the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold(12×10mm) and was condensed with 160kg/cm² by using the hydrolic press. The specimen was removed from the mold and was stored at room temperature for 1 week, and was polished with amalgam polishing kit. The anodic and cathodic polarization curve was obtained by using cyclic voltammetric method with 3-electrode potentiostat in saline for each amalgam and Ag, Sn, Cu plate specimen at 37±0.5°C. The potential sweep range was -1.7V~0.4V(vs SCE) in working electrode and scan rate was 50mV/s and the exposed surface area of each specimen to the electrolytic solution was 0.79cm².

The results were as follows.

1. In anodic-cathodic polarization curve of amalgam specimens, two anodic current rising areas and two cathodic current peaks were obtained at the low Cu amalgam(CF, CS) specimen and three anodic current rising areas and three cathodic current peaks were obtained at the high Cu amalgam (TY, DS, HV) specimen.
2. As this compared with the anodic and cathodic current peak potentials of Sn, Cu and Ag specimen, the first cathodic current peak I_c was caused by the reduction of divalent tin salt, second cathodic current peak II_c results from the reduction of quadravalent tin salt, and third cathodic current peak III_c results from the reduction of copper salt.
3. As reverse potential sweeping was done repeatedly, anodic current was decreased slightly in all amalgam specimens.

Key words : Dental Amalgam, Corrosion, Anodic Current, Cathodic Current Peak, Cyclic Voltammetric Method