

인공타액에서 수종 아말감의 부식시 용해성분 및 표면 부식 생성물에 관한 실험적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학 교실

조승주 · 이명종

목 차

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

I. 서 론

아말감은 치아의 수복에 가장 많이 사용되는 재료로 경제적이며 변연부 폐쇄능력이 우수하고 조작이 용이하다는 장점이 있다. 그러나 아말감은 변연부의 부식 및 파괴되는 경향을 갖고 있어 수복물의 수명을 단축시키고 이차 우식의 원인이 되며 수복물 자체의 파괴 및 탈락을 초래하기도 한다¹⁾. Qvist등²⁾도 연구치에서 아말감 재수복의 가장 큰 원인은 변연부의 파괴에 있다고 보고하였다.

Herö등³⁾은 아말감의 분해는 주로 전기화학적 부식과 입자의 방출에 의해 일어난다고 하였으며, γ_2 상(Sn_{7-8}Hg)은 기계적 성질이 약

하고 부식성이 강하며 저동 아말감의 변연부 파괴는 γ_2 상이 부식과 연관이 있다고 연구되었다^{4,5,6)}.

고동 아말감에는 부식에 약한 γ_2 상이 없으며 따라서 부식저항성도 증가되었^{7,8,9,10,11,12)}, 여러 연구에 의하면 non- γ_2 아말감이 재래형 아말감보다 물리적 성질이 우수한 것으로 보고되었으며^{11,13,14,15,16,17)}, 이것은 부식저항과 creep에 연관이 있다고 보고되었다^{13,18,19,20,21,22)}.

Derand와 Johansson²³⁾은 non- γ_2 아말감이 재래형 아말감에 비해 변연부 접합성이 우수하고, creep이 적어 변연부 파괴율이 적으며, 전기 화학적 부식에 대한 저항성이 높아 임상적 결과가 우수하다고 보고하였다.

그러나 고동 아말감에는 부식에 약한 γ_2 상은 없으나 η' 상(Cu_6Sn_5)이 존재하고 이 η' 상은 부식저항성이 높지만, γ 상(Ag_3Sn)이나 γ_1 상(Ag_2Hg_3)보다 부식저항성이 낮아 부식에 민감하다⁹⁾.

Lin등²⁴⁾은 고동 아말감에서 η' 상이 선택적으로 부식이 되었으며 부식산물로 SnO_2 가 형성됨을 관찰하였고, Derand¹³⁾도 고동 아말감에서 η' 상이 부식에 가장 큰 영향을 준다고 하였으며 Moberg⁸⁾도 재래형 아말감에서는 γ_2 상이 가장 부식에 민감하고 고동 아말감에

※ 본 연구는 1991년 서울대학병원 임상연구비에 의하여 이루어진 것임.

서는 η' 상이 가장 부식에 민감하다고 보고하였다.

Zn은 저동 아말감에서 creep을 감소시키고 강도를 증가시키는 것으로 연구 발표되었다^{14, 25}. Jensen²⁶은 아말감내 Zn은 γ_2 상의 부식을 억제한다고 하였으며, Wilson 등²⁷은 Zn-free 아말감에서 변연부 파괴의 양상이 더 심하다고 보고하였다. 그러나 Johansson등¹⁴과 Mosteller²⁸는 Zn을 포함한 아말감과 Zn을 포함하지 않은 아말감에서 부식정도는 큰 차이가 없었으며, 고동 아말감에서 주된 부식산물은 Sn과 Cu화합물이었으며, Zn이 부식저항을 증가시키지 않았고, 또한 Zn이 부식산물로 아말감 표면에 부착된 것을 발견할 수 없었다고 보고하였다. Watson등²⁹은 Zn-아말감과 Zn-free 아말감의 부식을 관찰한 결과 12개월 경과시 큰 차이가 없었으나, 30개월 후 관찰시 저동아말감과 고동 아말감 모두에서 Zn-free 아말감의 변색(tarnish)과 변연부 파괴가 더 심했다고 발표하였다. Brune과 Evje³⁰는 Zn이 부식전류에 중요한 역할을 하며, 전기 화학적 측정시 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

Moberg³¹, Palaghias³²와 Holland³³는 Au, Co-Cr, Ni-Cr의 주조용 합금과 접한 부위에서 아말감의 부식 및 galvanic current에 관하여 연구하였다.

Gjerdet 등³⁴과 Darwell³⁵은 아말감의 부식 형태와 부식정도는 아말감의 종류에 따라 차이가 있으며 고형부식물의 주성분은 Sn이라고 보고하였다.

Brune³⁶은 인공타액에서 아말감의 부식을 Nuclear Tracer techhnic으로 측정한 결과 Zn이 주된 부식 산물로 방출되었으며, X-ray 회절기(X-ray diffraction analyser)를 이용하여 고동 아말감의 표면에서 CuCl_2 , $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 침착을 관찰하였다. Derand¹³는 아말감을 1년간 NaCl, NaS, KHPO_4 용액에서 부식시킨 결과 부식 깊이는 100~500 μm 이었으며, EDX(Energy Dispersed X-ray Analyser)로 측정한 결과 표면 부식산물은 Sn-Cl, Cu-Cl의 Oxide, Hydroxide로 구성되었다고 보고하였

다. Espevik³⁷은 metallographic evaluation과 microprobe를 이용하여 SnO_2 와 SnOCl 의 부식산물을 관찰하였으며 이런 부식물은 아말감의 표면뿐 아니라 내부에도 존재한다고 보고하였다. Jensen³⁸은 1% NaCl에서 1개월 간 아말감을 부식시켜 X-ray회절기로 측정하여 SnO_2 , $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ 를 검출했다고 발표하였으며, Hanawa등³⁹은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 부식된 아말감의 표면을 관찰한 결과, Zn-아말감의 표면은 단순한 산화물이 아닌 Sn-Zn-OH 혼합물의 막으로 구성되고 Zn-free 아말감에서는 SnO_2 로 구성되었다고 보고하였다.

아말감 부식시 구강내로 용해되는 금속이온의 양을 in vivo에서 측정하기는 어려우므로 in vitro에서 Nuclear Corrosion Monitoring (NCM), Atomic Absorption Spectrophotometry(AAS), X-ray Fluorescence Analysis 등을 이용하여 많은 연구가 있었다.

아말감의 부식산물이 주위 경조직과 구강내 연조직에 침투되어 주위조직을 변색시키며, 특히 과민반응이나 편평태선(lichen planus)을 일으킬 수 있다고 발표되었다^{40,41,42,43,44}.

구강내에서 아말감부식의 과정은 부식산물의 형성과 성분 이온의 용해로 진행되며, 아말감으로 부터 타액내로 방출된 성분을 측정함으로써 조직내로 아말감 성분의 침착을 측정할 수 있고, 특정 ion의 방출은 아말감 성분의 부식저항을 예측할 수 있으며, 이로 부터 물리적 성질을 파악할 수 있다^{36,44}.

아말감의 구강내 부식은 전기 화학적 상호작용, 타액의 성분, 치태내 세균의 대사, 개인의 전신적 상태 및 식생활 습관에 따라 복잡한 반응이 일어나며²⁹, 아말감의 물리 화학적 성질을 개선하여 수복물의 수명을 연장하는데 있어 부식에 관한 연구는 필요하다고 하겠다.

이에 저자는 4종의 아말감을 인공타액에 일정 기간 침적한 후 용해되는 Ag, Hg, Sn, Cu, Zn의 양을 Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP)와 Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS)를 이용

하여 측정, 비교하였고 부식된 아말감의 표면 성분을 Electron Spectroscopy Chemical Analyser(ESCA)를 이용하여 측정하였으며, 표면 부식상을 주사전자현미경의 이차 전자상과 반사전자상 및 EDX(Energy Dispersed X-ray Analyser)로 관찰하여 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 아말감은 2종의 저동아말감과 2종의 고동 아말감으로 저동 아말감은 저동 절삭형인 Cavex 68과 저동 구상형인 Caulk Spherical Alloy를 사용하였고, 고동 아말감은 분산 강화형인 Dispersalloy와 단일 조성형인 Tytin을 사용하였다(Table 1,2).

재료의 취급은 각 제조회사의 지시에 따라 사용함을 원칙으로 하였다. Mechanical Amal-

gamator(Capmaster, S.S.White)로 수은과 연화한 후 내경 10mm, 높이 2.0mm의 원통형 금속 주형에 주입하여 유압식 응축기로 150 kg/cm²의 일정한 압력으로 응축시켜, 1종에 10개씩 총 40개의 아말감 시편을 제작하였다.

제작된 시편은 실온에서 7일간 보관한 후 초음파세척기로 증류수 내에서 30분간 세척한 후 이를 각각 10cc의 modified Fusayama 인공타액(Table 3)에 침적하고 시험관을 PARAFILM으로 밀봉한 후 실온에서 보관하였으며 실험기간중 흔들거나 산소를 공급하지 않았다. 침적 기간은 1개월, 3개월, 6개월로 하였으며 각 종에 5개씩 총 20개의 시편은 인공 타액내로 방출된 Ag, Hg, Sn, Cu, Zn의 양을 측정하기 위해 사용하였으며, 나머지 총 20개의 시편은 ESCA와 주사전자현미경의 EDX와 이차 전자상 및 반사 전자상으로 아말감 표면을 관찰하는데 사용하였다.

인공 타액으로 용해된 Hg, Sn, Cu, Zn을 측정하기 위하여 Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICPQ-1000, Shimadzu, Japan)를 사용하였고 Ag를 측정하기 위하여 Atomic Absorption Spectrophotometer(Atomic Absorption/Flame emission spectrophotometer AA-670, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

또한 Electron Spectroscopy Chemical Analyser (ESCA PHI-558, PERKIN ELMER, U.S. A.)를 이용하여 1개월, 3개월, 6개월간 부식시킨 아말감의 표면 생성물을 측정하였으며,

Table 1. Amalgam alloys used in this study

Product Name	Type	Manufacturer	Batch No.
Cavex 68	Low copper lathe-cut	CAVEX Holland	911016
Caulk Spherical	Low copper spherical	L.D. Caulk U.S.A.	042280
Dispersalloy	High copper admixed	Johnson & Johnson U.S.A.	100492A
Tytin	high copper single composition	KERR U.S.A.	21168

Table 2. Composition of amalgam alloys (wt%)

alloy element	Cavex 68	Caulk spherical	Dispersalloy	Tytin
Ag	68.0	68.0~70.0	69.7	59.4
Sn	26.5	26.0~28.0	17.7	27.8
Cu	5.0	2.0~4.0	11.9	13.0
Zn	0.5	0.5~1.0	0.9	0.0
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 3. Composition of artificial saliva (Modified Fusayama Solution)

component	amount(g/l)
NaCl	0.4
KCl	0.4
CaCl ₂ /2H ₂ O	0.795
NaH ₂ PO ₄ /2H ₂ O	0.78
Na ₂ S/9H ₂ O	0.005
Urea	1.0

부식 표면을 주사 전자 현미경의 이차전자상과 반사전자상 및 EDX(Energy Dispersed X-ray Analysis)를 MICROSPEC XL-20(PHILIPS, Eindhoven, Holland)을 이용하여 관찰하였다.

III. 실험 성적

저동절삭형아말감(Cavex 68), 저동구상형아말감(Caulk Spherical Alloy), 고동분산강화형아말감(Dispersalloy)과 고동단일조성형아말감(Tytin)에서 인공타액으로 용해된 Ag, Hg, Sn, Cu, Zn의 양은 Table 4,5,6,7 및 Fig. 1,2,3,4,5와 같다.

Cu의 용해량은 Dispersalloy아말감이 1개월, 3개월, 6개월 측정시 가장 많은 양이 용해되었고, Tytin아말감이 Cavex68아말감이나

Caulk Spherical Alloy아말감보다 용해량이 적었다. Dispersalloy아말감의 Cu용해량은 3개월까지 지속적인 용해량을 보이다 3개월 이후 감소하였으며 Cavex68아말감이나 Caulk Spherical Alloy아말감은 1개월이후 인공타액 내 용해량이 감소하였고 Tytin아말감은 3개월 이후 용해량이 측정되지 않았다(Fig. 1).

Sn의 용해량은 4종의 아말감에서 1개월, 3개월, 6개월 측정시 큰 차이가 없이 비슷한 양이 용해되었으며 시간이 경과함에 따라 4종 아말감 모두 용해량은 감소하였다(Fig. 2).

Zn의 용해는 초기 1개월은 Cavex68아말감과 Dispersalloy아말감에서 용해량이 많았으며, Caulk Spherical Alloy아말감은 초기 1개월의 용해량은 적었으나 지속적으로 용해가 되어 6개월 측정시 용해량은 가장 많았다. 또한 Tytin아말감에서도 지속적인 Zn의 용해

Table 4. Dissolution of elements from Cavex 68 amalgam in artificial saliva ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

duration element	1 month	3 months	6 months
Ag	0.055 ± 0.016	0.032 ± 0.005	0.029 ± 0.004
Hg	0.876 ± 0.283	0.338 ± 0.255	0.294 ± 0.041
SN	1.451 ± 0.094	0.754 ± 0.114	0.690 ± 0.038
Cu	0.043 ± 0.011	0.011 ± 0.001	0.038 ± 0.013
Zn	1.073 ± 0.045	1.407 ± 0.136	0.984 ± 0.104

* Mean ± SD

Table 5. Dissolution of elements from Caulk Spherical Alloy amalgam in artificial saliva ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

duration element	1 month	3 months	6 months
Ag	0.042 ± 0.003	0.006 ± 0.001	0.001 ± 0.001
Hg	0.562 ± 0.061	0.255 ± 0.097	0.369 ± 0.141
SN	1.325 ± 0.010	0.763 ± 0.028	0.769 ± 0.074
Cu	0.062 ± 0.005	0.052 ± 0.006	0.049 ± 0.018
Zn	0.635 ± 0.209	1.367 ± 0.226	1.192 ± 0.142

* Mean ± SD

Table 6. Dissolution of elements from Dispersalloy amalgam in artificial saliva ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

duration element	1 month	3 months	6 months
Ag	0.034 ± 0.010	0.015 ± 0.002	0.004 ± 0.002
Hg	0.732 ± 0.159	0.553 ± 0.163	0.296 ± 0.097
SN	1.292 ± 0.256	0.685 ± 0.120	0.538 ± 0.041
Cu	0.081 ± 0.020	0.139 ± 0.008	0.062 ± 0.004
Zn	1.555 ± 0.060	1.197 ± 0.510	0.762 ± 0.190

* Mean ± SD

Table 7. Dissolution of elements from Tytin amalgam in artificial saliva ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

duration element	1 month	3 months	6 months
Ag	0.028 ± 0.005	0.019 ± 0.003	0.012 ± 0.002
Hg	0.331 ± 0.045	0.207 ± 0.083	0.150 ± 0.017
SN	1.343 ± 0.170	0.670 ± 0.122	0.521 ± 0.078
Cu	0.010 ± 0.006	0.001 ± 0.001	0.000 ± 0.000
Zn	0.749 ± 0.204	0.597 ± 0.173	0.341 ± 0.100

* Mean ± SD

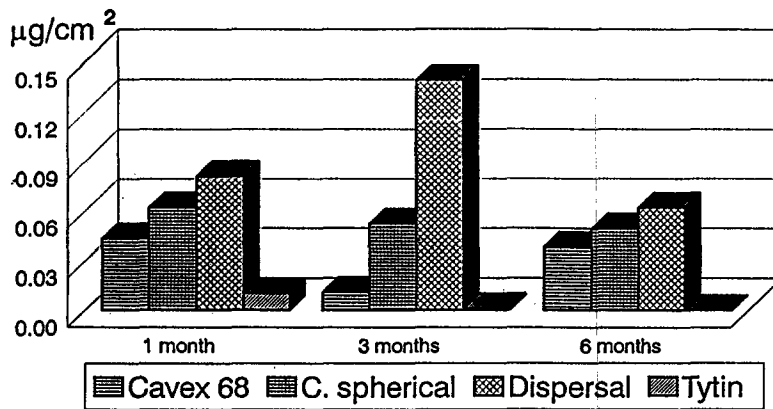


Fig. 1. Dissolution of Cu in Artificial Saliva

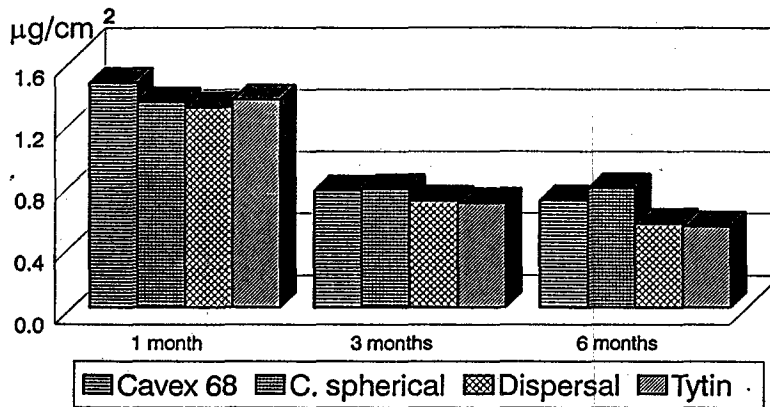


Fig. 2. Dissolution of Sn in Artificial Saliva

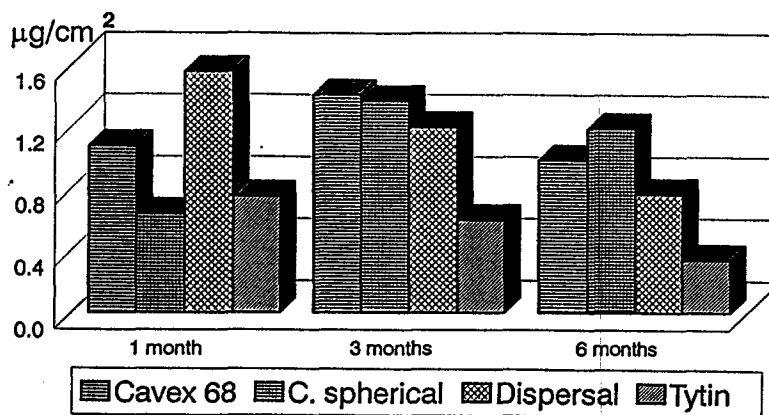


Fig. 3. Dissolution of Zn in Artificial Saliva

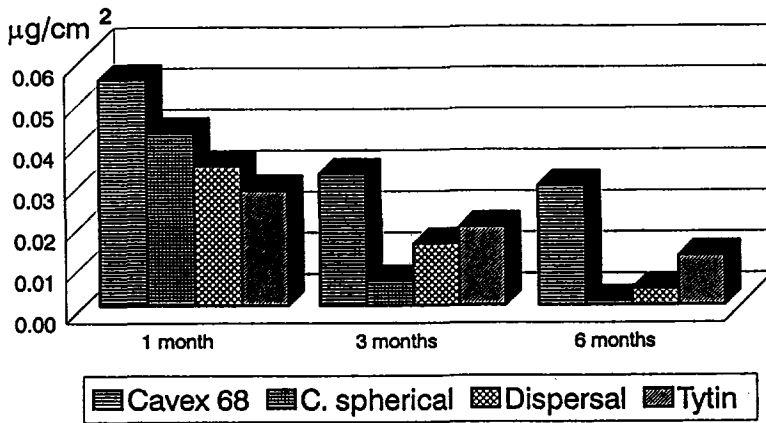


Fig. 4. Dissolution of Ag in Artificial Saliva

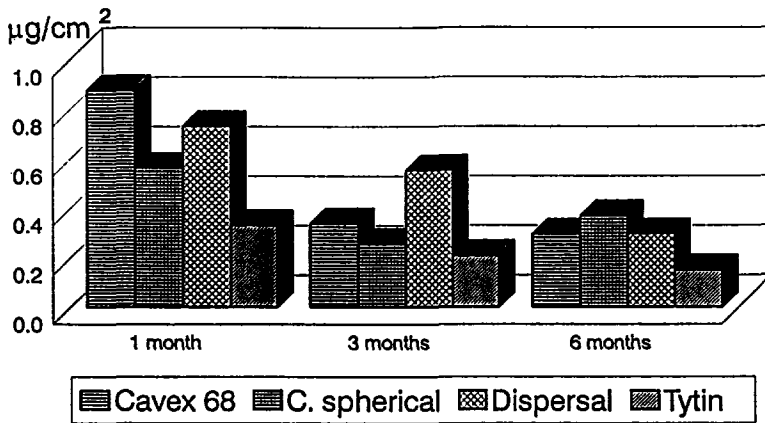


Fig. 5. Dissolution of Hg in Artificial Saliva

가 있었다(Fig. 3).

Ag와 Hg의 초기 1개월간의 용해량은 Cavex 68아말감에서 가장 많았고 Tytin아말감이 가장 적었으며, 용해량은 시간이 경과함에 따라 4종의 아말감 모두에서 감소하였다. Ag의 6개월 용해량은 Cavex 68아말감에서 가장 많았고 Caulk Spherical Alloy아말감이 가장 적었다(Fig. 4). Hg의 6개월 용해량은 Tytin아말감이 가장 적었으며 나머지 3종의 용해량은 비슷하였다(Fig. 5).

Tytin아말감은 Hg, Cu, Zn의 인공타액내 용해량이 다른 3종의 아말감보다 적었다.

아말감의 표면부식산물의 성분을 ESCA를 이용하여 측정된 결과 1개월 부식후 4종 아말감 모두에서 SnO와 ZnO의 부식물을 관찰

하였고, 3개월 부식후 Tytin아말감을 제외한 3종의 아말감에서 SnO, ZnO를 관찰하였으며 Tytin아말감에서는 SnO만을 관찰할 수 있었다. 6개월 부식후 4종의 아말감에서 SnO를 관찰하였다(Fig. 6,7,8,9,10,11).

EDX측정결과 저동아말감에서는 시간이 경과함에 따라 아말감 표면에 Sn이 증가하였으며(Fig. 12-19), Caulk Spherical Alloy 아말감에서 3개월 부식후 측정에서 표면의 Cu가 약간 증가하였다(Fig 16-19). 고통아말감에서는 Sn의 증가는 큰 차이가 없었으며 Dispersalloy 아말감에서 3개월부식후 Cu의 증가가 있었다(Fig. 20-23). Tytin아말감 표면에서 Zn성분이 미량 측정되었다(Fig. 24-27).

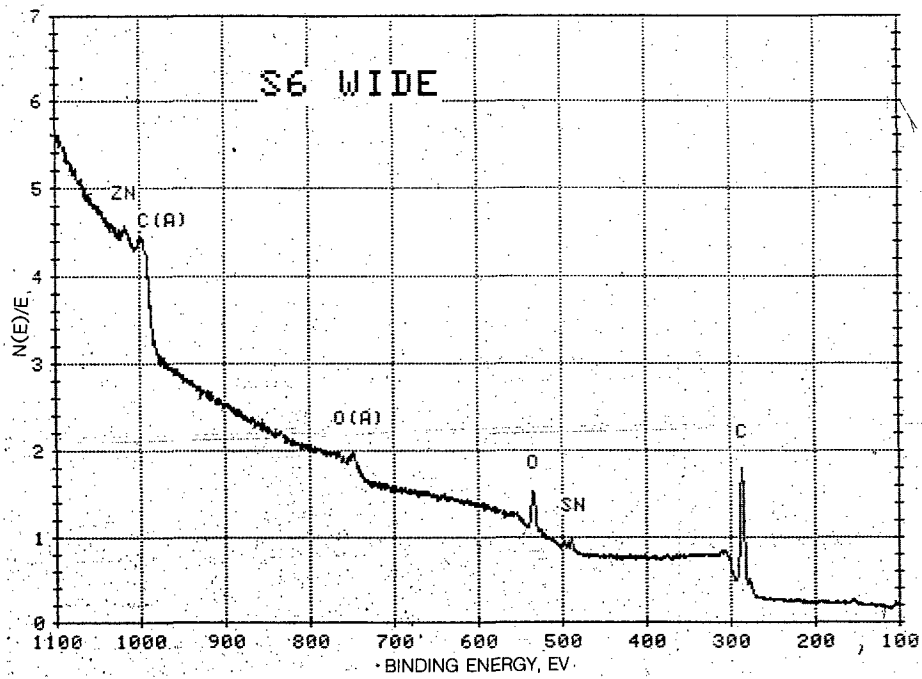


Fig. 6. ESCA wide scanning of Caulk Spherical Alloy amalgam after 6 months in artificial saliva

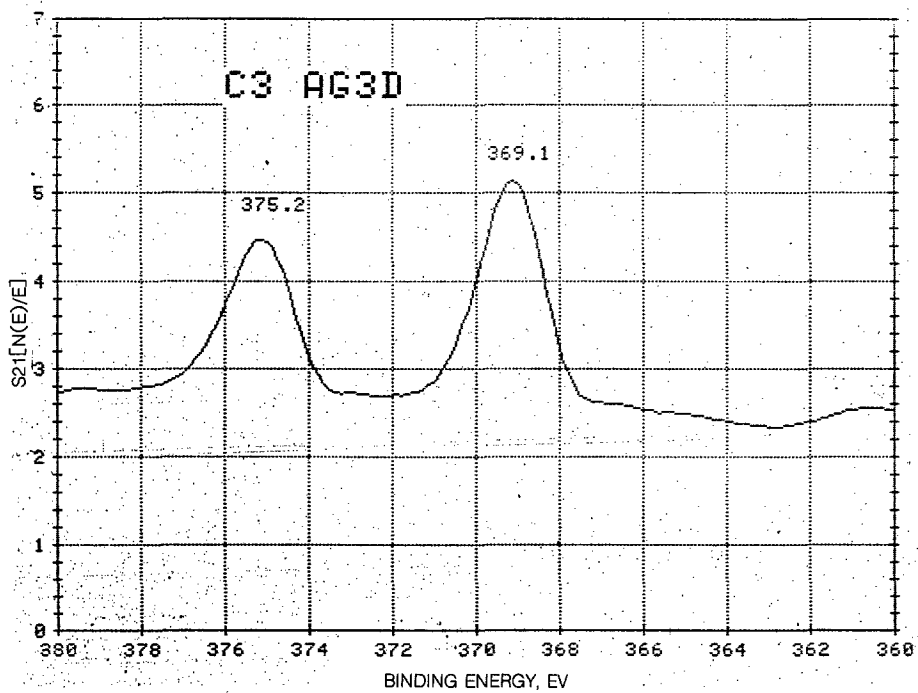


Fig. 7. ESCA Ag range narrow scanning of Cavex 68 amalgam after 3 months in artificial saliva

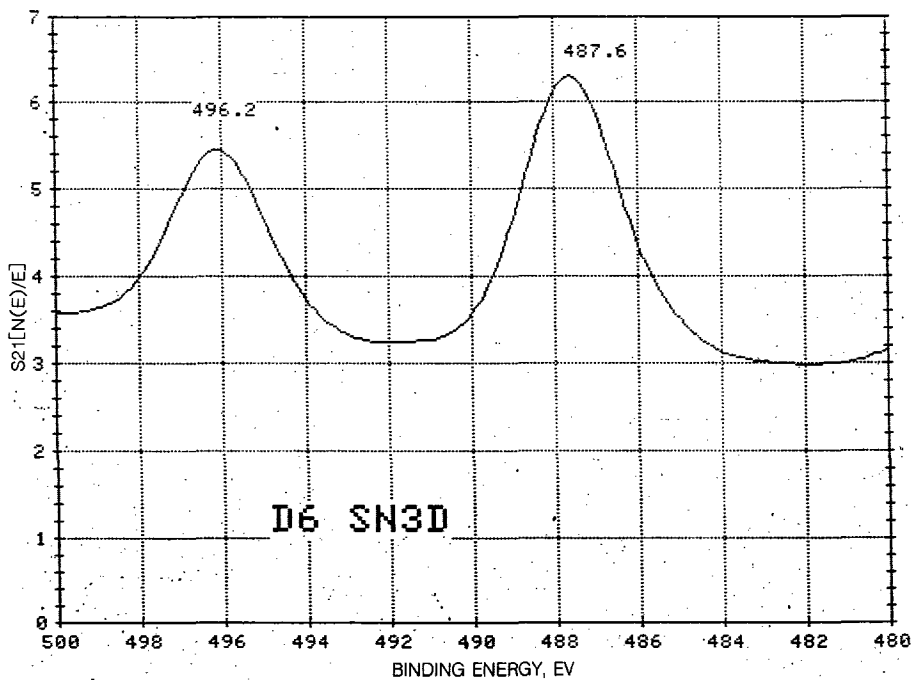


Fig. 8. ESCA Sn range narrow scanning of Dispersalloy amalgam after 6 months in artificial saliva

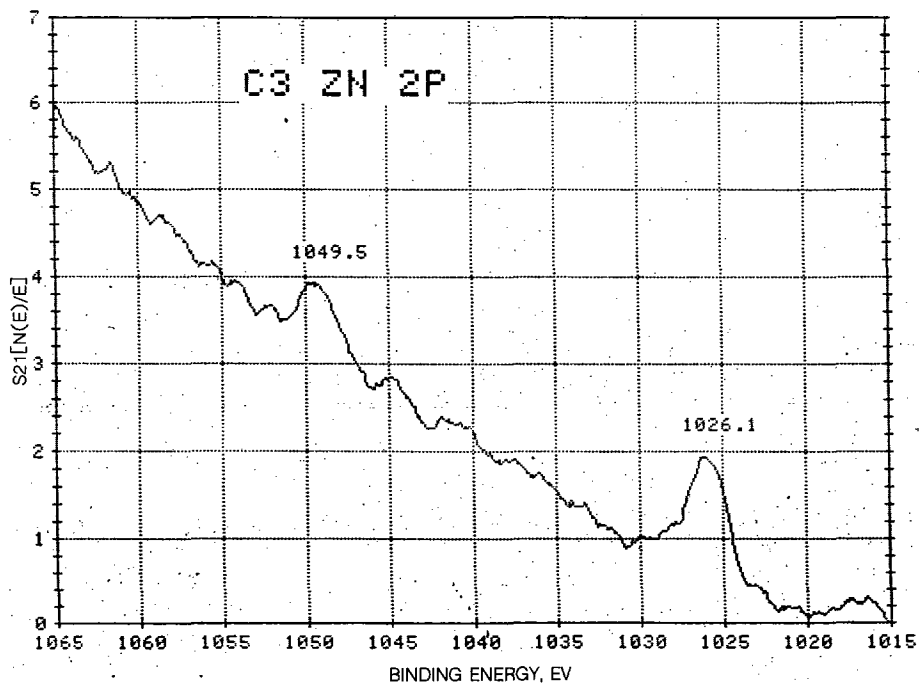


Fig. 9. ESCA Zn range narrow scanning of Cavex 68 amalgam after 3 months in artificial saliva

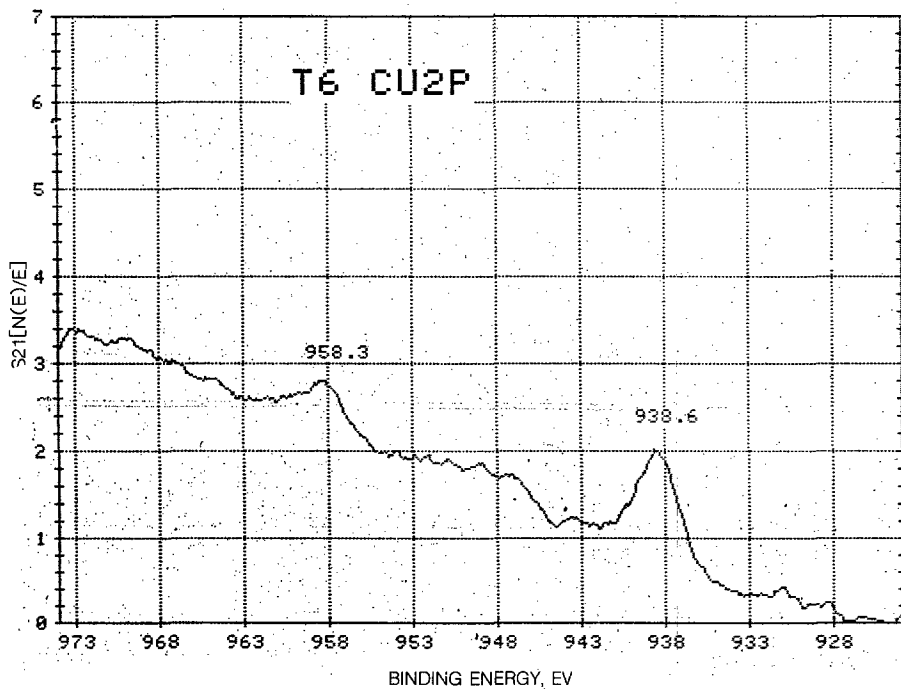


Fig. 10. ESCA Cu range narrow scanning of Tytin amalgam after 6 months in artificial saliva

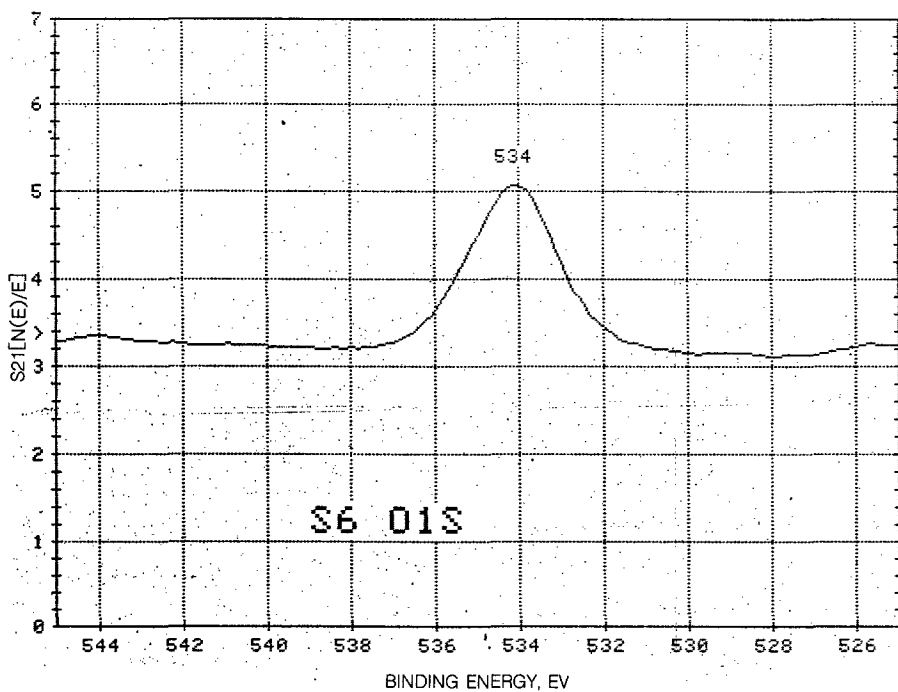


Fig. 11. ESCA O range narrow scanning of Caulk Spherical Alloy amalgam after 6 months in artificial saliva

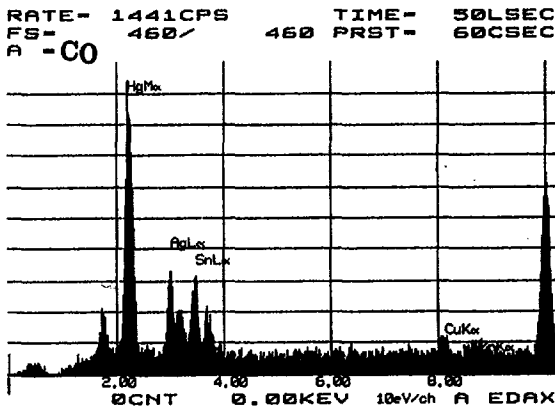


Fig. 12. EDX spectrum of Cavex 68 amalgam before immersion in artificial saliva

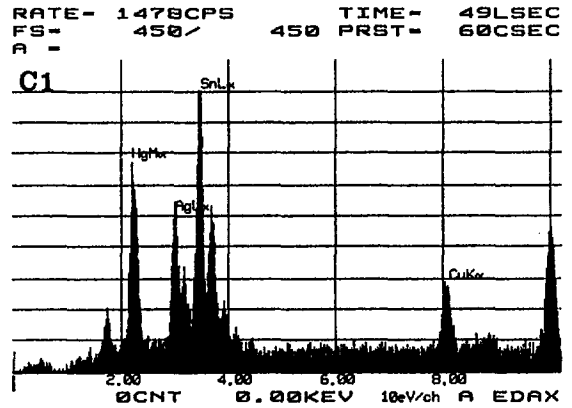


Fig. 13. EDX spectrum of Cavex 68 amalgam after 1 month in artificial saliva

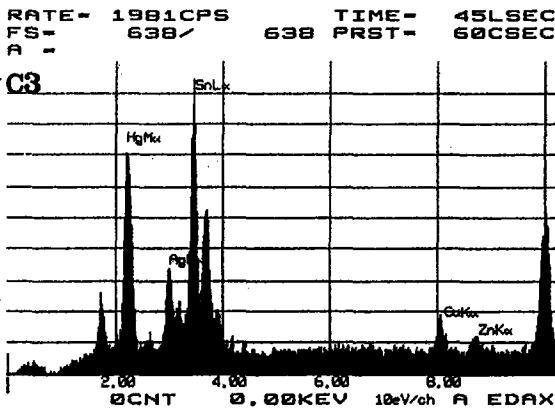


Fig. 14. EDX spectrum of Cavex 68 amalgam after 3 months in artificial saliva

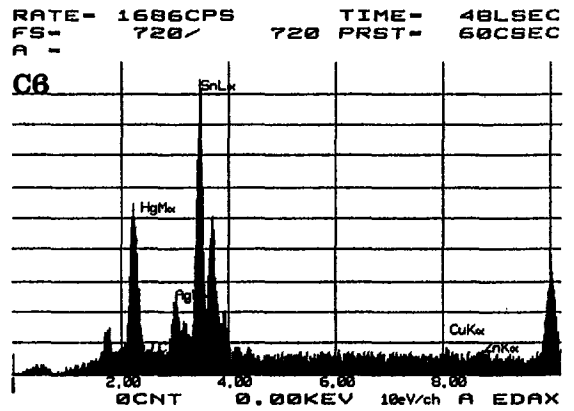


Fig. 15. EDX spectrum of Cavex 68 amalgam after 6 months in artificial saliva

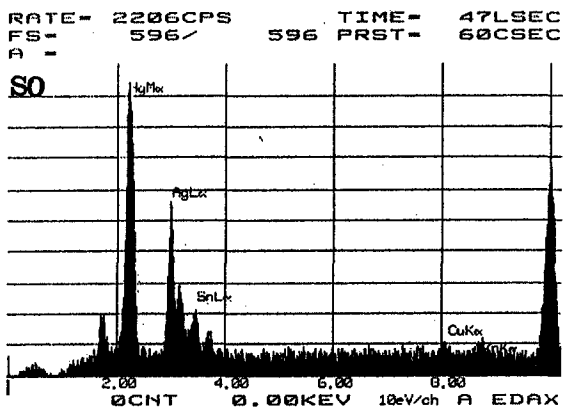


Fig. 16. EDX spectrum of Caulk Spherical Alloy amalgam before immersion in artificial saliva

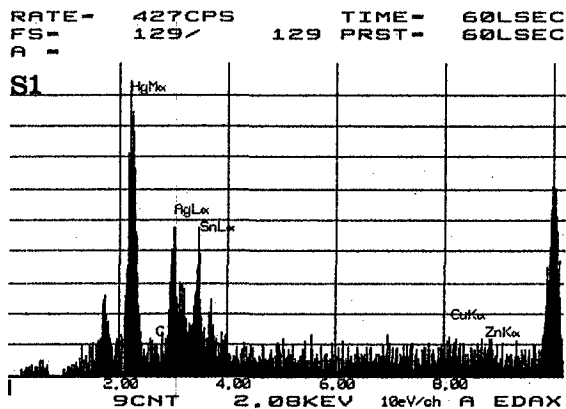


Fig. 17. EDX spectrum of Caulk Spherical Alloy amalgam 1 month in artificial saliva

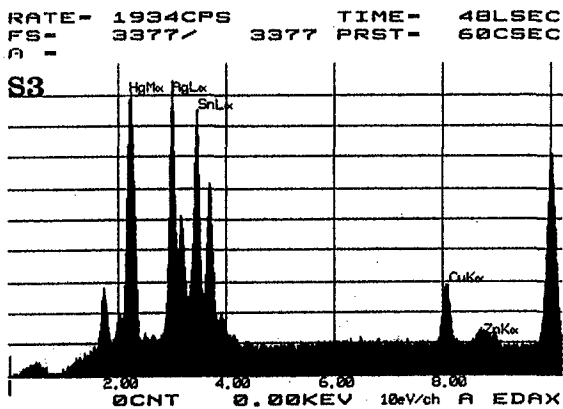


Fig. 18. EDX spectrum of Caulk Spherical Alloy amalgam after 3 months in artificial saliva

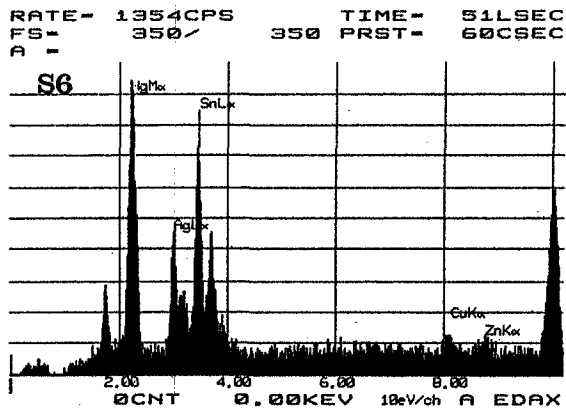


Fig. 19. EDX spectrum of Caulk Spherical Alloy amalgam after 6 months in artificial saliva

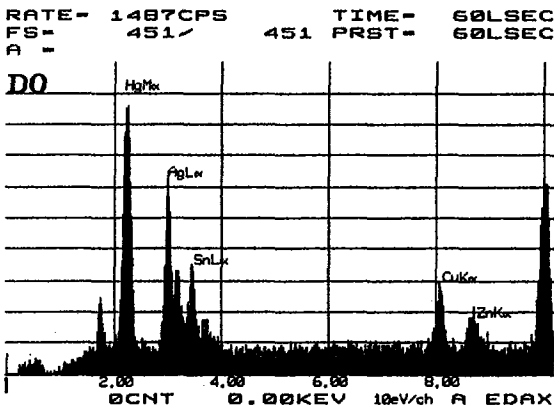


Fig. 20. EDX spectrum of Dispersalloy amalgam before immersion in artificial saliva

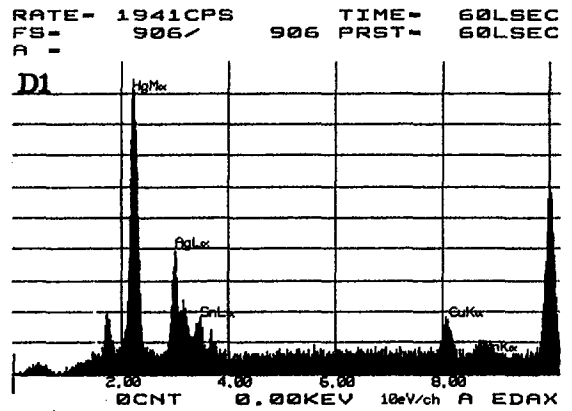


Fig. 21. EDX spectrum of Dispersalloy amalgam after 1 month in artificial saliva

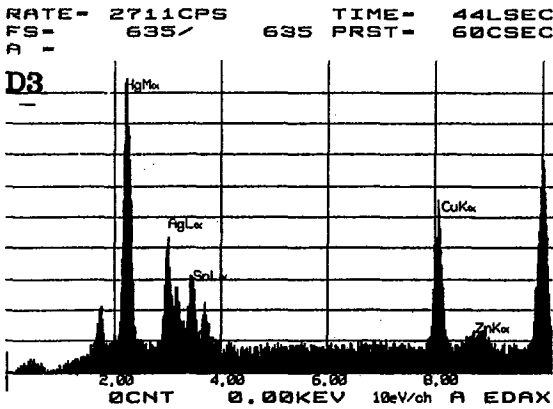


Fig. 22. EDX spectrum of Dispersalloy amalgam after 3 months in artificial saliva

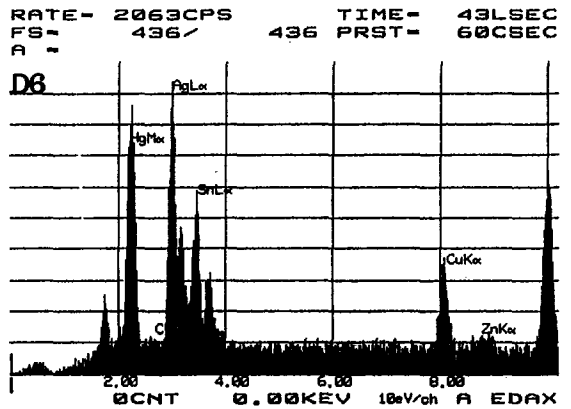


Fig. 23. EDX spectrum of Dispersalloy amalgam after 6 months in artificial saliva

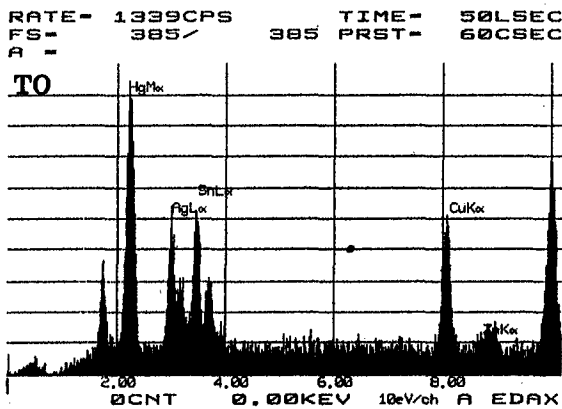


Fig. 24. EDX spectrum of Tytin amalgam before immersion in artificial saliva

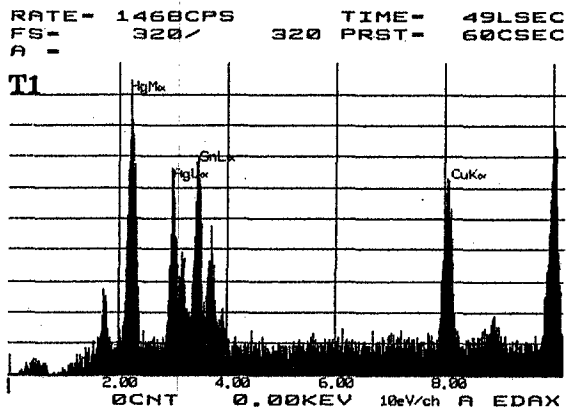


Fig. 25. EDX spectrum of Tytin amalgam after 1 month in artificial saliva

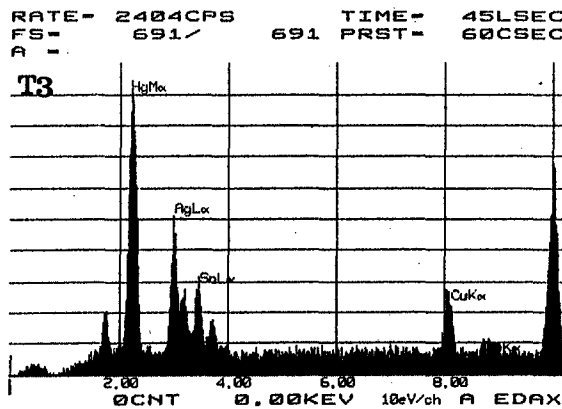


Fig. 26. EDX spectrum of Tytin amalgam after 3 months in artificial saliva

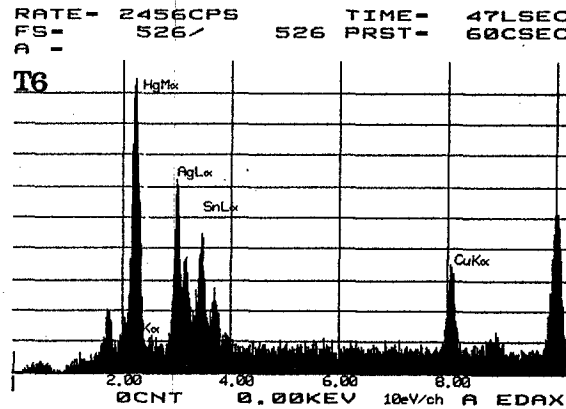


Fig. 27. EDX spectrum of Tytin amalgam after 6 months in artificial saliva

ESCA와 EDX측정 결과 4종의 아말감 표면에서 Cl성분은 검출되지 않았다.

주사전자현미경의 이차전자상에서 Cavex 68아말감은 1개월, Caulk Spherical Alloy아말감은 3개월, Dispersalloy아말감에서는 6개월 부식에서 많은 Sn화합물이 Ag-Hg입자표면에 부착된 상이 관찰되었으며, Tytin아말감에서 부식물이 부착된 상은 관찰되지는 않았으나 깊은 골을 형성하면서 파괴된 형상을 관찰하였고, Cavex68아말감은 6개월 부식상에서 무정형의 부식물이 표면을 덮고 있는 형상이 부분적으로 나타났으며 EDX로 분석한 결과 Sn화합물로 측정되었다(Fig. 28-43).

반사전자상에서 Cavex68아말감의 미반응 입자인 γ 상의 변연부 부식을 관찰하였으며 (Fig. 44), Caulk Spherical Alloy아말감에서 γ 상의 부식과 γ_1 상의 내부에 Sn-Cu입자가 매몰된 형상과 Ag-Cu공정입자를 관찰하였다 (Fig. 45). Dispersalloy아말감에서 Ag-Cu공정 입자의 reaction zone과 Sn-Cu, γ 입자의 부식상을 관찰하였으며 (Fig. 46), Tytin아말감에서 Sn-Cu의 부식상을 관찰하였다 (Fig. 47).

단면의 반사 전자상에서 Cavex68아말감, Caulk Spherical Alloy아말감과 Dispersalloy아말감의 표면하방에 Sn-Cl이 생성을 관찰하였으며 (Fig 48~50), Tytin아말감에서 Cl화합물은 관찰되지 않았다 (Fig 51).

IV. 총괄 및 고안

재래형 아말감의 γ_2 상은 기계적 성질이 약하고 부식성이 높은 것으로 연구보고되었으며^{3,5,6)} 고동아말감은 γ_2 상이 없어 부식저항이 증가되고 물리적 성질도 우수하며 변연부 파괴저항이 증가되었다고 보고되었다^{4,7,8,12,14,45)}. 아말감의 변연부 파괴는 부식저항성과 creep이 관련이 있다고 연구되었으며^{13,18,19,46)}, 아말감의 물리적 성질, 변연부 유지성, 부식율과 creep과의 연관성에 관하여 많은 연구가 있었다^{19,20,21,22)}. Vrijhoef와 Letzel⁴⁷⁾은 저동아말감에서 creep과 변연부 파괴는 연관이 있으나 고동아말감에서는 상관관계가 없다고 주장

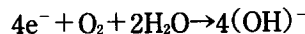
하였으며, Osborne등⁴⁸⁾과 Gale등⁴⁹⁾도 non- γ_2 아말감에서 creep과 변연부 파괴는 연관이 없다고 발표하였으며, Sarkar등⁵⁰⁾은 변연부 유지력을 creep만으로 예견할 수 없다고 보고하였다.

아말감 파괴의 기전(mechanism)을 설명하기 위하여, 부식 실험이 많은 학자들에 의하여 도입되었으며 이들은 saline, Ringer's solution, 인공타액, 유기산 용액등을 이용하여 부식에 관한 연구를 하였다.

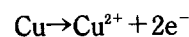
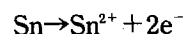
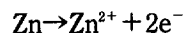
아말감의 부식시 방출되는 부식산물은 아말감 파편(fragment)의 침전물, Hg^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} 의 자유이온(free ion)과 이들의 복합이온(complex ion) 및 $HgCl_2$, HgS , $AgCl$, CuS 등의 침전물로 구분할 수 있으며⁵⁰⁾, 용해된 이온의 측정은 Atomic Absorption Spectrophotometry, Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP), X-ray Fluorescence Analysis와 방사능을 이용한 Neutron Activation Analysis와 Nuclear Corrosion Monitoring(NCM)의 방법이 있다. 방사능을 이용하는 방법은 감도가 높아 극미량까지 측정할 수 있고, NCM은 background radioactivity의 방해를 받지 않는 장점이 있으나, 방사능 조사시 발생하는 열에 의해 아말감 자체가 변성이 될 수 있으며 Neutron Activation Analysis는 Cu와 Na의 반감기가 비슷하여 Cu의 측정이 어렵고 반감기가 짧은 원소(Sn; t 1/2=14d)는 장기간에 걸친 측정이 어려운 단점이 있다.

아말감의 부식은 전기화학적 작용에 의해 일어나므로 다음과 같은 음극반응(cathodic reaction)과 양극반응(anodic reaction)으로 나누어질 수 있다.

Cathodic Reaction



Anodic Reaction



Brune³⁶⁾은 인공타액에서 부식산물의 방출량을 Nuclear Tracer Technique을 이용하여

측정한 결과, 재래형 아말감과 고동분산강화형 아말감에서 Zn이 용액내 주된 부식산물이었으며 초기 부식단계에서는 아말감 파편이 대부분이며 1개월 이후부터는 전기화학적 부식이 주된 변화라 보고하였다. Johansson 등¹⁴⁾은 lactic acid 용액내에서 Zn은 아말감의 다른 성분에 비해 상당히 빨리 아말감 표면으로 부터 용해되었으며 12일 이후 용액내에서는 측정되지 않았고 그 양은 저동 아말감에서 더 많았으며 Zn이 아말감 부식의 저항성을 감소시키지는 않았다고 보고하였다.

Moberg²¹⁾는 0.9% NaCl 용액에서 Zn은 초기에 많은 양을 방출하였으며 35주까지 지속적으로 방출되었다고 발표하였다.

본 실험에서 Zn의 용해는 초기 1개월은 Cavex68아말감과 Dispersalloy아말감에서 용해량이 많았으며, Caulk Spherical Alloy아말감은 초기 1개월의 용해량은 적었으나 지속적으로 용해가 되어 6개월간 용해량은 가장 많았고 고동단일조성형인 Tytin에서도 Zn의 용해가 있었다. 4종의 아말감 모두 6개월의 측정기간에 Zn의 지속적인 용해가 있었고 이는 Moberg²¹⁾의 실험과 일치함을 관찰할 수 있었다.

Habu 등⁷⁾은 Ag와 Hg의 용해량은 고동 분산강화형아말감보다 저동 구상형 아말감에서 많았으며 이는 고동 아말감에서 η '상이 생성으로 γ_1 상과 γ_2 상으로 구성된 저동구상형 아말감보다 Hg의 유리가 적었기 때문이라고 하였으며, η '상이 부식율은 γ_2 상의 부식율의 약 20%이며 고동아말감이 저동아말감보다 부식저항성이 높은 이유라 추정하였다. Herö 등³⁾은 인공 타액에서 분산 강화형 아말감이 재래형 아말감보다 더 많은 양의 Hg, Cu, Zn을 방출했다고 보고하였으며, Brune 등^{30,51)}은 고동 아말감의 Hg의 방출량은 재래형 아말감보다 50배정도 높았으며, 10일 이후 Hg의 방출량은 상당히 감소되었다고 보고하였다. Derand¹³⁾, Derand와 Johansson²³⁾은 Atomic Absorption Spectrophotometry를 이용하여 측정한 결과 금속 이온의 용해는 초기 1개월간 증가후 감소하였으며 Hg의 방출은 1년의 측정기간동안 지속적이었고 고동 아말감

의 Hg의 용해는 γ_1 상에서 유리된다고 보고하였다. Okabe 등⁵²⁾은 γ_1 상은 아말감의 40%를 차지하고 있으나 아말감으로부터 용해되는 Hg의 양은 γ_1 상으로부터 방출된 양의 7%에 불과했으며 이는 Hg가 미반응 입자와 재 반응하거나 부식 생성물에 의해 Hg의 용해가 방해되기 때문이라고 보고하였다.

본 실험에서 Hg의 용해량은 초기 1개월간 Cavex 68아말감에서 가장 많았고 Tytin아말감이 가장 적었으며, 시간이 경과함에 따라 4종의 아말감 모두에서 용해량이 감소되었다. 6개월 용해량은 Tytin아말감이 가장 적었으며 나머지 3종의 용해량은 비슷하였다. 이는 Habu 등⁷⁾의 실험과 일치함을 관찰할 수 있었다.

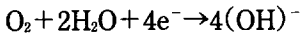
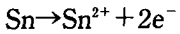
여러 연구^{3,13,23,31,36,37,44)}에 의하면 Cu의 방출량은 고동 아말감이 재래형 아말감보다 더 많았다고 발표되었으며, Gjerdet 등³⁴⁾과 Espevik³⁷⁾은 Cu의 방출량은 아말감내 Cu의 양과 일치하지 않았으며 분산강화형 아말감에서 Cu의 방출량이 가장 많았고 고동아말감에서 Ag-Cu 공정입자가 Cu의 방출에 큰 작용을 한다고 보고하였다. Palaghias³²⁾는 고동 분산강화형 아말감에서 Cu방출량의 증가하는 시기는 Zn방출이 감소된 후부터 증가하기 시작하였으며 이것은 Zn보호막이 용해된 후 Cu의 방출이 시작된 것이라 추정하였다. Moberg⁸⁾는 고동아말감과 저동아말감이 접촉된 경우 고동아말감에서 유리된 Cu가 접촉부위의 부식에 영향을 주어 용액으로 Cu의 방출은 감소하고 Zn의 방출량은 증가한다고 하였고 표면을 연마한 아말감은 표면연마를 하지 않은 아말감과 비교하여 Cu와 Zn의 방출량이 감소하였다고 보고하였다.

본 실험에서도 Cu의 용해량은 Dispersalloy아말감이 1개월, 3개월, 6개월간 측정량에서 다른 3종의 아말감보다 많은 양이 용해되었고 이 결과는 Gjerdet 등³⁴⁾과 Espevik³⁷⁾의 연구와 일치함을 관찰할 수 있었다. Tytin아말감이 Cavex68아말감이나 Caulk Spherical Alloy아말감보다 적은 용해량이 측정되었다. Dispersalloy아말감의 Cu용해량은 3개월까지

지속적인 용해량을 보이다 3개월 이후 감소하였으며 Cavex68아말검과 Caulk Spherical Alloy아말검은 1개월 이후 인공타액내 용해량이 감소하였고 고동단일조성형인 Tytin 아말검은 3개월 이후 용해량이 측정되지 않았다.

본 실험 결과 4종의 아말검에서 Sn과 Zn의 용해량은 다른 성분에 비해 많은 양이 전 실험기간동안 용해되었으며 이 두 성분이 아말검의 부식에 가장 많은 영향을 받는 성분으로 추정할 수 있다.

저동 아말검에서 부식된 γ_2 상은



에 의해 Sn이 용해되며 Hg는 이온화되지 않고 아말검내 재 흡수된다. 따라서 저동아말검에서 부식된 γ_2 상에는 80% 정도의 Hg가 함유되어 있으며 이것이 저동아말검에서 mercuroscopic expansion을 일으킨다고 하였으며⁷⁾, 고동아말검에서 Sn의 용해는 γ_2 상이 존재하지 않으므로 η' 상에서 기인한다.

Palaghias¹⁵⁾는 ammonia 용액에서 초기에 아말검으로부터 많은 Cu가 용해되었고 Cu는 NH_3 와 반응하여 아말검 표면에 막을 형성하고 이 막(film)은 부식방해인자(corrosion inhibitor)로 작용한다고 보고하였으며, 또한 Na_2S 용액내에서 Cu와 Zn이 측정되지 않았으며 이것은 용해도(solubility)가 낮은 Cu-sulfide와 Zn-sulfide를 형성하기 때문이라고 보고하였다. 구강내 온도에서 S^{2-} 은 Cu, Hg, Ag, Sn등과 쉽게 반응하며, 구강내 sulfate-reducing bacteria는 아말검 표면에서 $(\text{OH})^{-}$ 를 제거하여 depolarizer나 혹은 산화제로 작용하여 양극반응을 일으킨다¹⁶⁾.

Reinhardt등⁵³⁾은 아말검충전시 Zn과 Cu의 초기 일일 방출량은 음식과 음료수로 부터의 1일 섭취량보다 적으며, Ag는 음식에서 섭취량과 비슷하며, 음식으로부터 1일 Hg의 섭취량은 1일 20ug정도로 아말검에 의한 Hg의 방출은 충전후 첫날에만 약 2배이나 이 양의 50% 정도는 아말검 particle이며 이것은 위장관에서 흡수가 되지 않는다고 하였다.

아말검의 부식과 부식산물의 형성은 전해

용액의 성분과 전해용액의 pH에 많은 영향을 받고 용액의 pH가 낮으면 부식이 촉진되며^{18,23, 54,55,56)}, 타액이나 인산완충용액(phosphate buffer solution)에서는 인산염의 막이 아말검 표면에 형성되어 부식이 감소된다고 연구되었다^{26,31,57)}. 또한 아말검의 부식은 유기산에 많은 영향을 받으며 구강내에서 acid-producing bacteria에 의해 생성된 대사산물이 아말검의 부식에 영향을 끼칠 수 있다²⁰⁾.

부식 용액은 시간이 경과함에 따라 pH상승이 일어나며 이것은 산소의 환원과 hydroxide의 형성 때문이며, 아말검 표면 직하방에서는 Cl^{-} 이온의 작용이 활성화되고 용액의 완충작용(buffer action)이 부족하므로 pH의 하강이 일어나서 아말검 내부의 부식이 일어난다³¹⁾.

부식이 진행됨에 따라 Ag-Cu, Ag-Cu-Sn입자에서 Cu가 용해되고 Ag는 γ_1 상과 반응하여 γ_1 상이 $\beta_1(\text{Ag}_3\text{Hg})$ 상으로 변성(transformation)되는 것을 촉진한다. 즉, $\text{Ag} + \gamma_1 \rightarrow \beta_1$ 의 반응이 일어난다^{9,12)}.

미 반응 입자인 γ 상은 60°C 이상에서 γ_1 상과 반응하여 β_1 상을 형성하며, 미반응 입자인 γ 상의 경계부 부식은 Ag를 방출하여 $\gamma_1 \rightarrow \beta_1$ 의 변성(transformation)을 일으키고 γ 상에서 유리된 Sn은 공공(void)이나 부식된 γ_2 상으로 확산되어 O_2 와 Cl^{-} 의 화합물을 형성하고, 이러한 $\gamma_1 \rightarrow \beta_1$ 의 변성은 아말검의 물리적 성질에 영향을 줄 수 있다^{12,36)}.

Lin등^{9,24)}은 고동아말검의 부식양상은 η' 상이 선택적으로 부식되고 고동분산강화형 아말검은 단일조성형 아말검보다 η' 상의 파괴가 더욱 심하고 Sn은 산화되어 SnO_2 를 형성하고 이 산화물이 주위의 기질이나 공공으로 침투되는 것을 관찰하였고, reaction zone내에 많은 양의 Cu가 존재하며 유리된 Cu와 Sn은 재결합하여 Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 의 화합물을 형성하기도 한다고 보고하였다.

Herö등³⁾은 고동아말검의 γ_1 상은 η' 상을 포함하고 있으며 Ag-Cu공정입자도 부식상이 관찰되나 γ 상의 부식상은 관찰되지 않았다고 보고했으며, Derand와 Johansson²³⁾은 고동분

산강화형아말감에서 Ag-Cu 공정입자와 γ_1 상의 변연부 부식을 관찰하였다. Moberg¹²⁾은 γ_1 상에 부착된 초기 부식산물은 Sn-Cl이었고 저동아말감에서 표면부식은 γ_2 상에서 시작되고 γ_1 상과 인접한 경계면 부식은 γ_1 상의 경계면에 γ_2 상이 포함되어 있기 때문이며, 고동아말감에서는 γ_1 상과 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 상, η' 상 사이의 입자경계에서 시작되며 아말감 경화시 γ_1 상의 경계부에 부식성이 높은 Cu-Sn상이 침착하게 된다고 보고하였다.

Brune⁴⁶⁾은 X-ray 회절기를 이용하여 고동아말감의 표면에서 CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 침착을 관찰하였고 재래형 아말감에서는 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 이 아말감 내부까지 생성된 것을 관찰하였다. Lim⁵⁸⁾은 5년 이상 경과한 아말감에서 Sn 산화물을 측정하였고, Kim⁵⁹⁾은 아말감의 전기부식 결과 AgCl 의 부식산물의 형성을 보고하였다.

Derand¹³⁾은 아말감을 1년간 NaCl , Na_2S , KH_2PO_4 용액에서 부식시킨 결과 부식깊이는 $100\sim 500\mu\text{m}$ 이었으며, 고동아말감이 저동아말감보다 부식깊이가 더 크고 표면도 거칠었으며 이것은 고동아말감에서 Cu화합물이 생성되면서 표면으로 팽창되어 돌출된 결과로 추정했다. 또한 EDX(Energy Dispersed X-ray Analyser)로 측정된 결과 표면 부식산물은 Sn-Cl과 Cu-Cl의 Oxide, Hydroxide로 구성되었다고 보고하였다.

아말감의 부식산물은 표면뿐 아니라 내부에도 존재하며^{12,32)}, Espevik³⁷⁾은 아말감 내부에서 SnOCl 의 부식산물과 γ_1 상과 η' 상의 부식도 관찰하였으며 이런 내부의 산화물은 산소가 표면에서 내부로 확산되어 부식산물을 형성하는 것이라고 하였으며, Moberg와 odén¹²⁾은 아말감 내부 및 표면의 부식산물의 형성되는 것은 결정내부 및 결정 상호간의 원자확산(intra- and transcrystalline atomic diffusion), 용액의 종류, 산소의 침투, 부식산물간의 용해도 차이에 의해 영향을 받는다고 하였다.

Jensen³⁸⁾은 1% NaCl 에서 1개월간 아말감을 부식시켜 X-ray 회절기로 연구한 결과 SnO_2 ,

$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ 를 검출하였다고 보고하였다.

Hanawa³⁹⁾은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 부식된 아말감의 표면을 관찰한 결과, Zn아말감의 표면은 Sn-Zn-OH 혼합물의 막으로 구성되고 Zn-free 아말감에서는 SnO_2 막으로 구성되었으며 표면하방 90nm 깊이에서 Sn, Zn의 양이 표면보다 현저히 감소된 것을 측정하였으며 이것은 아말감이 시간이 경과함에 따라 아말감표면으로 Sn, Zn이 이동, 확산되고 이것들은 Ag나 Cu보다 O_2 와 반응이 쉽게 일어남으로 Sn, Zn의 산화물이 표면에 산화물을 형성한 때문이라고 추정하였다. 또한 초기 아말감에서 표면의 Hg의 농도는 내부의 농도와 유사하였으나 시간이 경과함에 따라 Sn, Zn이 표면으로 이동 확산되어 Hg의 농도가 감소되었다고 보고하였다. 본 실험에서 표면 부식산물로 SnO 와 ZnO 를 검출하였으며 표면 직하부에 Sn-Cl의 생성을 관찰하였다.

많은 아말감이 Zn을 함유하고 있으며 이러한 Zn은 아말감 합금 제작시 CuO 나 SnO 를 제거할 목적으로 사용되었다. 즉 CuO 나 SnO 를 ZnO 로 대체시켜, 이를 쉽게 제거하기 위함이다. Zn은 아말감의 creep을 감소시키고 강도를 증가시키며²⁵⁾, Jensen²⁶⁾, Wilson²⁷⁾, Watson²⁹⁾은 Zn이 아말감의 부식저항을 증가시킨다고 보고하였고, Patsurakos¹⁸⁾는 Zn을 포함한 고동분산강화형 아말감이 Zn이 없는 고동단일조성형 아말감보다 변연부파괴가 적었다고 보고하였다. Jensen²⁶⁾은 Zn아말감이 Zn-free 아말감보다 초기 γ_2 상의 부식에 대한 부식저항이 높은 기전은 저동아말감에서 Zn원자는 아말감 연화후 γ 입자에 확산(diffusion)되고 γ 입자와 γ_1 입자사이의 경계로 이동되어 γ_1 입자내로 확산되며 이, Zn은 다시 γ_1 입자에서 아말감의 표면으로 확산되어 Zn^{2+} 의 형태로 용해된 후 γ_2 상의 부식이 일어나기 때문이라고 추정하였다.

고동아말감과 저동아말감의 변연부 파괴의 양상은 상이하다. Habu⁷⁾은 저동아말감에서는 γ_1 상과 γ_2 상이 점진적으로 용해되어 작은

조각으로 파절되고 고동아말감에서는 부식이 상당기간 아말감 내부로 진행된 후 일시에 큰 조각으로 파절(extensive fracture)된다고 보고하였다.

구강 내에서 서로 다른 금속이 접촉되어 galvanic current를 일으킨다. Moberg³⁰⁾는 아말감과 금합금(gold alloy)이 접촉한 경우 고동아말감이 저동아말감보다 적은 전류를 발생한다고 보고하였으며, Holland³⁰⁾는 저동아말감에서 금합금과 접촉면적이 증가할수록 부식전류밀도(corrosion current density)가 증가하였고 고동아말감에서는 접촉면적에 관계없이 저동아말감보다 부식전류 밀도가 낮았으며 따라서 금합금과 접촉하는 부위의 아말감 수복은 고동아말감이 더 적합하다고 추천하였다. Fraunhofer와 Staheli⁶⁰⁾는 아말감과 금합금이 접한 부위에 생긴 전류는 시간이 경과함에 따라 감소하고 이러한 전류의 감소는 부식산물의 형성을 의미한다고 추정하였다.

아말감의 부식과 변연부 파절에 대한 기전은 완전히 규명되지 않았으며, 아말감의 성분에 따른 물리적 성질과 변연부 파괴에 대한 기전 및 부식에 관한 계속적인 연구가 필요하다 하겠다.

V. 결 론

저동 절삭형(Cavex 68), 저동 구상형(Caulk Spherical Alloy), 고동 분산강화형(Dispersion Alloy)과 고동 단일조성형(Tytin)의 4종의 아말감을 Modified Fusayama 인공타액에 1개월, 3개월, 6개월간 침적한 후 인공 타액내에서 부식된 아말감으로부터 용해된 Ag, Hg, Sn, Cu, Zn을 Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP)와 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)를 이용하여 그 양을 측정하고 부식표면을 Electron Spectroscopy Chemical Analyser (ESCA)와 주사 전자 현미경의 이차전자상과 반사전자상 및 EDX(Energy Dispersed X-ray Analyser)로 측정, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu의 용해량은 고동분산강화형 아말감에서 가장 많았으며, 고동단일조성형아말감은 저동아말감보다 적었다.

2. Zn과 Sn은 전 기간에 걸쳐 용해되었으며 시간이 경과할수록 그 양이 감소되었다.

3. 아말감의 초기부식산물은 ZnO와 SnO이었다.

4. 저동아말감에서 γ 과 γ_2 상의 부식을 관찰하였으며, 특히 저동구상형 아말감의 Ag-Cu공정입자의 부식이 있었다.

5. 고동아말감에서 γ 상, η' 상의 부식을 관찰하였으며, 고동분산강화형 아말감에서 Ag-Cu공정입자의 부식이 있었다.

6. 저동아말감과 고동분산강화형아말감의 표면하부에 Sn-Cl이 생성되었다.

REFERENCES

1. Marzouk, M.A. and et al : Operative Dentistry : Modern theory and practice. IEA 1st edition. 105-120,1985.
2. Qvist, V., Thylstrup, A. and Mjör, I.A. : Restorative treatment patterns and longevity of amalgam restorations in Denmark. Acta Odont. Scand. 44 : 343-349, 1986.
3. Herö, H., Brune, D., Jorgensen, R.B., and Evje, D.M. : Surface degradation of amalgams in vitro during static and cyclic loading. Scan.J.Dent.Res. 91 : 488-495, 1983.
4. Mahler, D.B., Terkla, L.G., and Eysden, J.V. : Marginal fracture of amalgam restorations. J Dent. res. 52 : 823-827, 1973.
5. Johansson, B.I., and Mjör, I.A. : Marginal degradation and corrosion of dispersed high copper amalgam. Scan. J. Dent. Res. 96 : 75-82, 1988.
6. Marshall, G.W., Jackson, B.L. and Marshall, S.J. : Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use. JADA 100 : 43-47, 1980.
7. Habu, H. and et al : Amalgam corrosion determined by dissolution of component elements

- and microstructural changes. *Dent. Mat. J.* 5(1) : 26-36, 1986.
8. Moberg, L.E. and Odén, A. : Long-term corrosion studies in vivo of amalgams in contact. *Acta Odontol. Scand.* 43 : 205-213, 1985.
 9. Lin, C.J., Marshall, S.J. and Marshall, G.W. : Microstructures of high copper amalgams after corrosion in various solutions. *Dent. Mat.* 3 : 176-182, 1987.
 10. Sarkar, N.K. and Eyer, C. : Corrosion of zinc in dental amalgams. *J. Dent. Res.* 61 : abs. 446, 1982.
 11. Greener, E.H. : Anodic polarization of new dental amalgams. *J. Dent. Res.* 55 : 1142-1145, 1976.
 12. Moberg, L.E. and Odén, A. : The microstructure of corroded amalgams. *Acta Odontol. Scand.* 43 : 179-190, 1985.
 13. Derand, T. : Test of long-term corrosion of dental amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 94 : 253-258, 1986.
 14. Johansson, B. and Derand, T. : Corrosion of amalgams with special regard to zinc. *Scan. J. Dent. Res.* 91 : 320-324, 1983.
 15. Palaghias, G. : Corrosion of dental amalgams in solutions of sodium chloride, sodium sulfide and ammonia. *Scan. J. Dent. Res.* 94 : 264-28, 1986.
 16. Sarkar, N.K. and Greener, E.H. : In vitro chloride corrosion behavior of Dispersion alloy. *J. Oral Rehab.* 2 : 139-144, 1975.
 17. Patsurakos, A. and Moberg, L.E. : Marginal microhardness of corroded amalgams : a comparative in vitro study. *Scan. J. Dent. Res.* 98 : 326-335, 1990.
 18. Patsurakos, A. and Moberg, L.E. : Corrosion behavior and microhardness of three amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 96 : 376-383, 1988.
 19. Mahler, D.B., Terkla, L.G., Eysden, J.V. and Reisbick, M.H. : Marginal fracture vs. mechanical properties of amalgam. *J. Dent. Res.* 49 : 1452-1457, 1970.
 20. Osborne, J.W., Gale, E.N., Chew, C.L., Rhodes, B. F. and Phillips, R.W. : Clinical performance and physical properties of twelve amalgam alloys. *J. Dent. Res.* 57 : 983-988, 1978.
 21. Jordan, R.E., Suzuki, M. and Mills, A.R. : Marginal integrity of amalgam alloys in relation to creep : A preliminary report. *JPD* 40 : 299-303, 1978.
 22. Gjerdet, N.R. and Espevik, S. : Corrosion and creep of dental amalgams. *J. Dent. Res.* 57(1) : 21-26, 1978.
 23. Derand, T. and Johansson, B. : Corrosion of non- γ_2 amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 91 : 55-60, 1983.
 24. Lin, C.J., Marshall, G.W. and Marshall, S.J. : Microstructures of Cu-rich amalgams after corrosion. *J. Dent. Res.* 62(2) : 112-115, 1983.
 25. Johnson, L.B. and Paffenbarger, G.C. : The role of zinc in dental amalgams. *J. Dent. Res.* 59 : 1412-1419, 1980.
 26. Jensen, S.J. : Corrosion of zinc-containing amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 91 : 325-328, 1983.
 27. Wilson, C.J. and Ryge, G. : Clinical study of dental amalgams. *JADA* 66 : 763-771, 1963.
 28. Mosteller, J.H. : Role of silver amalgam in modern dental practice. *JADA* 55 : 335-343, 1957.
 29. Watson, P.A. and et al : A comparison of zinc-containing and zinc-free amalgam restorations. *JPD* 29(5) : 537-541, 1973.
 30. Brune, D. and Evje, D.M. : Initial corrosion of amalgams in vitro. *Scan. J. Dent. Res.* 92 : 165-171, 1984.
 31. Moberg, L.E. : Long-term corrosion studies in vitro amalgams and casting alloys in contact. *Acta Odontol. Scand.* 43 : 163-177, 1985.
 32. Palaghias, G. : Corrosion of dental amalgams in solutions of organic acids. *Scan. J. Dent. Res.* 94 : 267-273, 1986.
 33. Holland, R.I. : Galvanic currents between gold and amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 88 : 2269-2272, 1980.
 34. Gjerdet, N.R. and Berge, M. : Liberation of copper, zinc, and cadmium from different amalgams. *Acta Odontol. Scand.* 41 : 217-220, 1983.
 35. Darwell, B.W. : The development of an arti-

- cial saliva for amalgam corrosion studies. *J Oral Rehab.* 5 : 41-49, 1978.
36. Brune, D. : Corrosion of amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 89 : 506-514, 1981.
 37. Espevik, S. : In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content. : *Scan. J. Dent. Res.* 85 : 631-636, 1977.
 38. Jensen, S.J. : Corrosion products of dental amalgams. *Scan. J. Dent. Res.* 90 : 239-242, 1988.
 39. Hanawa, T. : Surface characterization of amalgams using x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Dent. Res.* 66(9) : 1470-1478, 1987.
 40. Soeremark, R. and et al : Penetration of metallic ions from restorations into teeth. *JPD* 20 : 513-520, 1968.
 41. Catsakis, L.H. and Sulica, V.I. : Allergy to silver amalgams. *Oral Surg.* 46 : 371-375, 1978.
 42. Banoczy, J. and et al : Clinical and histologic studies on electrogalvanically induced oral white lesions. *Oral Surg.* 48 : 319-323, 1979.
 43. Lundström, I.M.C. : Allergy and corrosion of dental materials in patients with oral lichen planus. *Int. J. Oral Surg.* 13 : 16-24, 1984.
 44. Kim, M.J. and Lee, M.J. : An experimental study on the initial amalgam corrosion in artificial saliva. *J. Kor. Acad. Conserv. Dent.* 17 : 1992.
 45. Osborne, J.W. and Gale, E.N. : Clinical performance of certain commercial high-copper-content amalgams. *JADA* 100 : 867-869, 1980.
 46. Revised American Dental Association Specification No.1 for Alloy for Dental amalgam. *JADA* 95 : 614-617, 1977.
 47. Vrijhoef, M.A. and Letzel, H. : Creep vs. marginal fracture of amalgam restorations. *J. Oral Rehab.* 13 : 299-303, 1986.
 48. Osborne, J.W., Leinfelder, K.F., Gale, E.N. and Sluder, T.B. : Two independent evaluations of ten amalgam alloys. *JPD* 43 : 622-626, 1980.
 49. Gale, E.N. and et al : Fracture at the margins of amalgam as predicted by creep, zinc content, and gamma-2 content. *J Dent. Res.* 61(5) : 678-680, 1982.
 50. Sarkar, N.K., Osborne, J.W. and Leinfelder, K.F. : In vitro corrosion and in vivo marginal fracture of dental amalgams. : *J. Dent. Res.* 61 : 1262-1268, 1982.
 51. Brune, D. and et al : Gastrointestinal and in vitro release of copper, cadmium, indium, mercury and zinc from conventional and copper-rich amalgams. *Scan. J Dent. Res.* 91 : 66-71, 1983.
 52. Okabe, T. and et al : Dissolution of mercury from amalgam into saline solution. *J. Dent. Res.* 66(1) : 33-37, 1987.
 53. Reinhardt, J.W. and et al : Exhaled mercury following removal and insertion of dental amalgam restorations. *JPD* 49(5) : 652-656, 1983.
 54. Moberg, L.E. : Corrosion of dental amalgam and mercury vapor emission in vitro. *Scan. J Dent. Res.* 96 : 473-477, 1988.
 55. Finkelstein, G.F. and Greener, E.H. : Mechanism of chloride corrosion of dental amalgams. *J. Oral Rehab.* 6 : 189-197, 1979.
 56. Brune, D. : Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. *Int. Endo. J.* 21 : 135-142, 1983.
 57. Hakansson, B. and et al : An examination of the surface corrosion state of dental fillings and constructions. : I. A laboratory investigation of the corrosion behavior of the dental alloys in natural saliva and saline solutions. *J Oral Rehab.* 13 : 235-236, 1986.
 58. Lim, B.M. and Um, C.M. : A quantitative analysis of amalgam corrosion products in vivo. *J. Kor. Acad. Conserv. Dent.* 16 : 1991.
 59. Kim, Y.N. and Um, C.M. : Electrochemical study on the corrosion behavior of dental amalgam in artificial saliva. *J. Kor. Acad. Conserv. Dent.* 13(2) : 221-252, 1988.
 60. Fraunhofer, J.A. and Staheli, P.J. : Gold-amalgam galvanic cells. *Br. Dent. J.* 132 : 357-362, 1972.

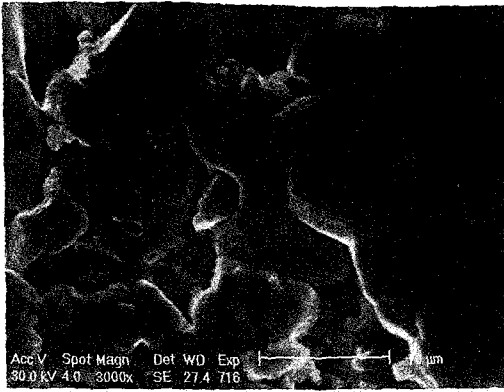


Fig. 28. Second electron image of unpolished surface of Cavex 68 amalgam before immersion in artificial saliva

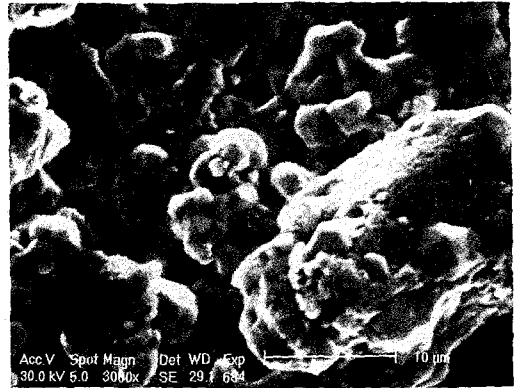


Fig. 29. Second electron image of unpolished surface of Cavex 68 amalgam after 1 month in artificial saliva

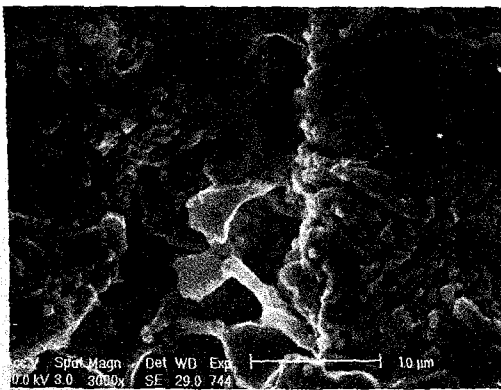


Fig. 30. Second electron image of unpolished surface of Cavex 68 amalgam after 3 months in artificial saliva

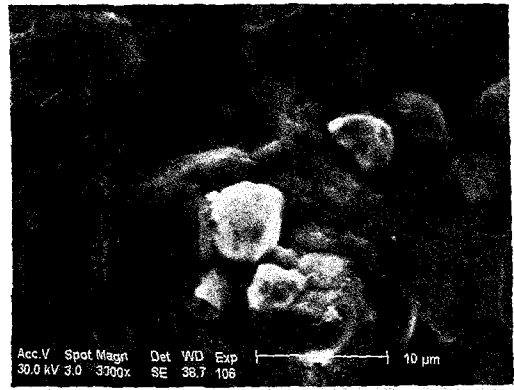


Fig. 31. Second electron image of unpolished surface of Cavex 68 amalgam after 6 months in artificial saliva

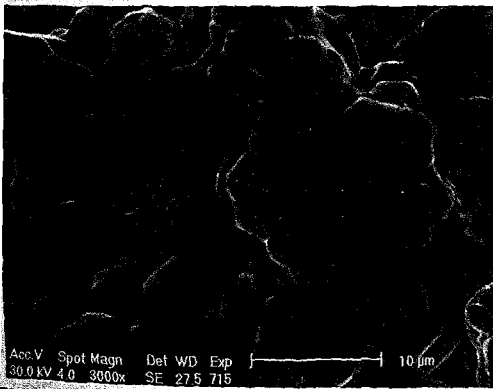


Fig. 32. Second electron image of unpolished surface of Caulk Spherical Alloy amalgam before immersion in artificial saliva

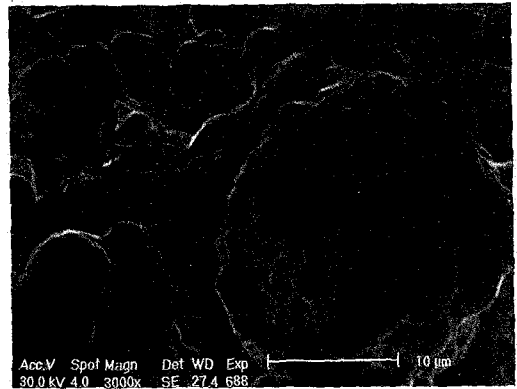


Fig. 33. Second electron image of unpolished surface of Caulk Spherical Alloy amalgam after 1 month in artificial saliva

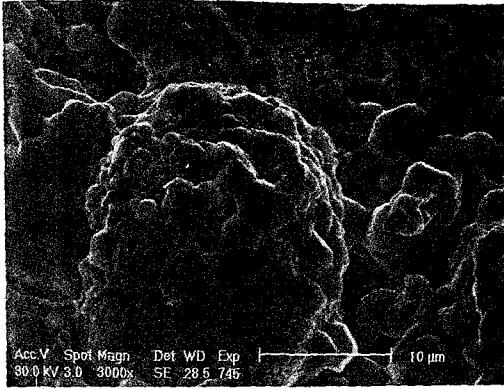


Fig. 34. Second electron image of unpolished surface of Caulk Spherical Alloy amalgam after 3 months in artificial saliva

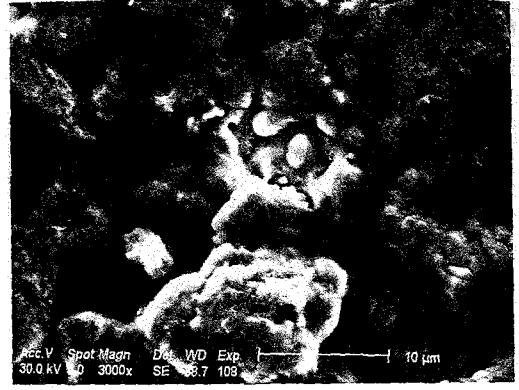


Fig. 35. Second electron image of unpolished surface of Caulk Spherical Alloy amalgam after 6 months in artificial saliva

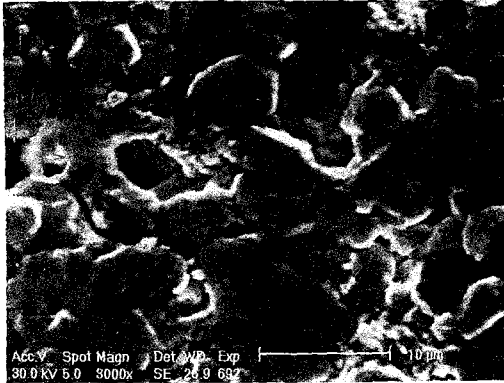


Fig. 36. Second electron image of unpolished surface of Dispersalloy amalgam before immersion in artificial saliva

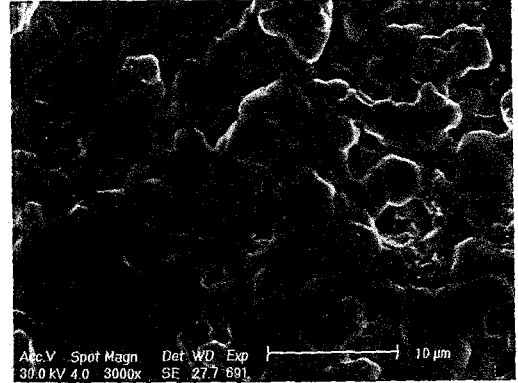


Fig. 37. Second electron image of unpolished surface of Dispersalloy amalgam after 1 month in artificial saliva

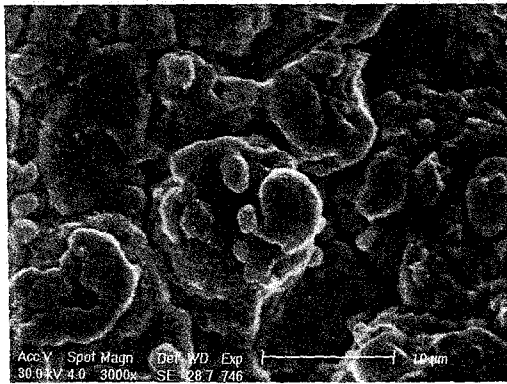


Fig. 38. Second electron image of unpolished surface of Dispersalloy amalgam after 3 months in artificial saliva

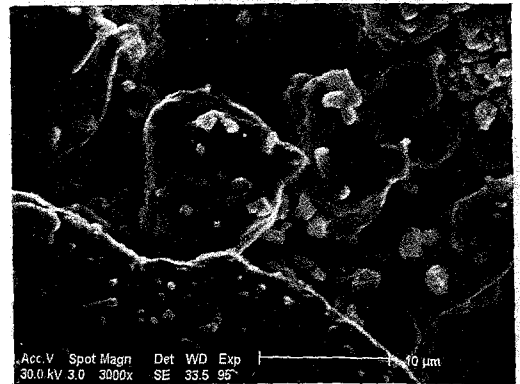


Fig. 39. Second electron image of unpolished surface of Dispersalloy amalgam after 6 months in artificial saliva

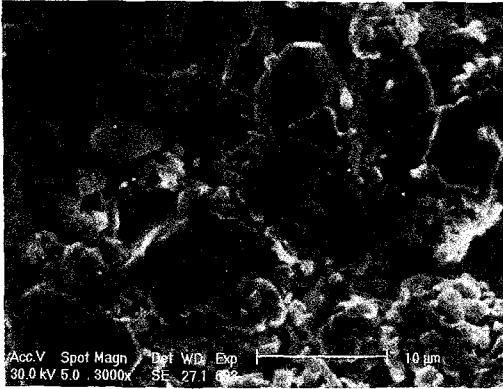


Fig. 40 Second electron image of unpolished surface of Tytin amalgam before immersion in artificial saliva

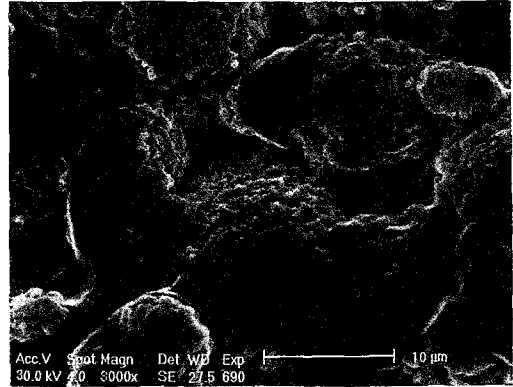


Fig. 41. Second electron image of unpolished surface of Tytin amalgam after 1 month in artificial saliva

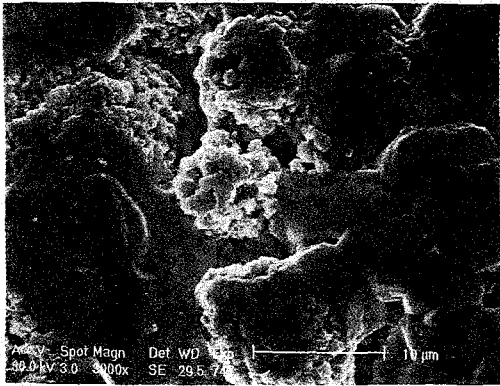


Fig. 42. Second electron image of unpolished surface of Tytin amalgam after 3 months in artificial saliva

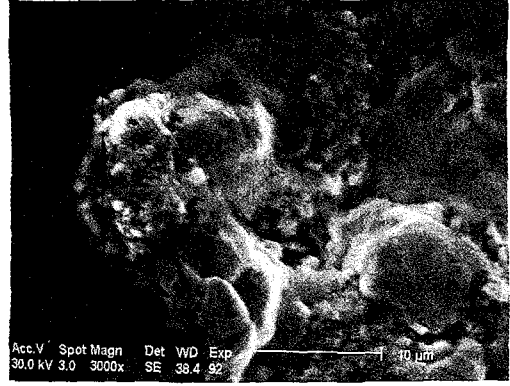


Fig. 43. Second electron image of unpolished surface of Tytin amalgam after 6 months in artificial saliva

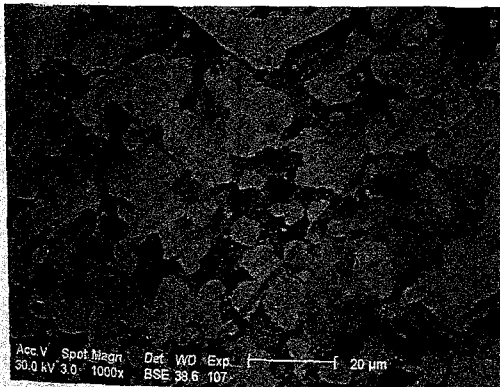


Fig. 44 Back scattered image of polished surface of Cavex 68 amalgam after 6 months in artificial saliva

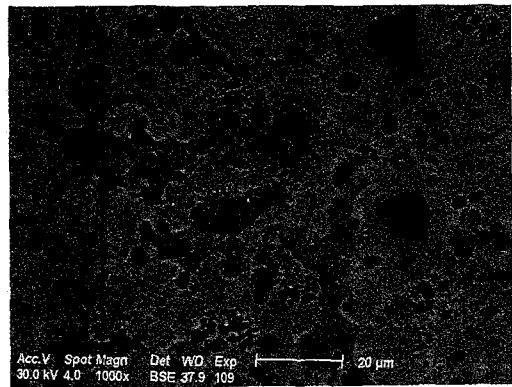


Fig. 45 Back scattered image of polished surface of Caulk Spherical Alloy amalgam after 6 months in artificial saliva

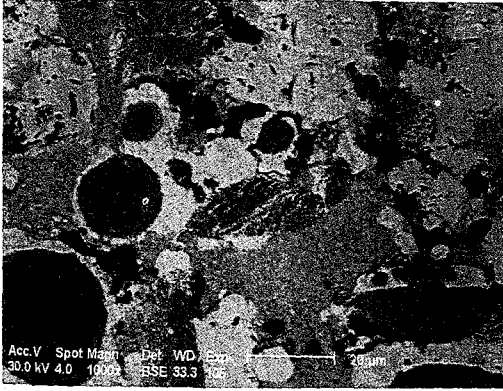


Fig. 46 Back scattered image of polished surface of Dispersalloy amalgam after 6 months in artificial saliva

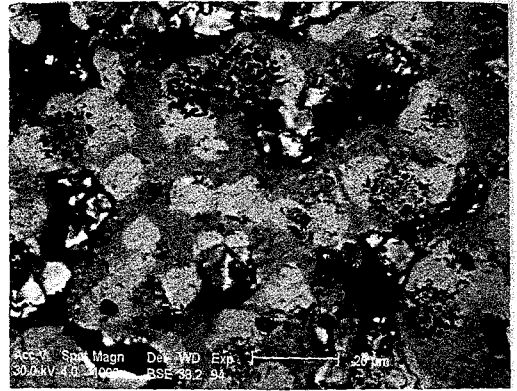


Fig. 47 Back scattered image of polished surface of Tytin amalgam after 6 months in artificial saliva



Fig. 48 Back scattered image of cutting surface of Cavex 68 amalgam after 6 months in artificial saliva



Fig. 49 Back scattered image of cutting surface of Caulk Spherical Alloy amalgam after 6 months in artificial saliva



Fig. 50 Back scattered image of cutting surface of Dispersalloy amalgam after 6 months in artificial saliva

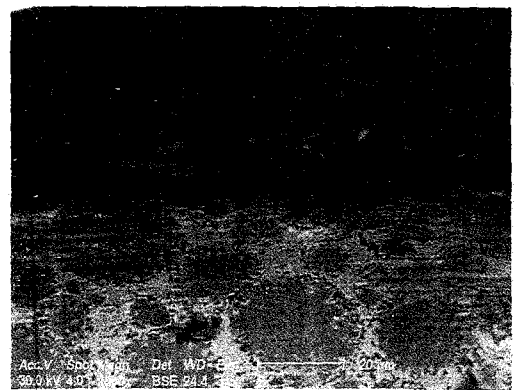


Fig. 51 Back scattered image of cutting surface of Tytin amalgam after 6 months in artificial saliva

—ABSTRACT—

A EXPERIMENTAL STUDY ON THE DISSOLUTION COMPONENTS AND
CORROSION PRODUCTS OF SEVERAL AMALGAMS
IN ARTIFICIAL SALIVA

Seung-Joo Cho, D. D. S., M. S. D., Myung-Jong Lee, D. D. S., Ph. D

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

The purpose of this study was to investigate the dissolution components during corrosion of amalgams and to identify surface corrosion products in the modified Fusayama artificial saliva. Four type of amalgam alloys were used: low copper lathe cut amalgam alloy (Cavex 68), low copper spherical amalgam alloy (Caulk Spherical Alloy), high copper admixed amalgam alloy (Dispersalloy) and high copper single composition amalgam alloy (Tytin).

Each amalgam alloy and Hg were triturated according to the manufacturer's direction by means of mechanical amalgamator (Capmaster, S.S.White), and then the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold which was 10mm in diameter and 2.0mm in height and condensed with compression of 150kg/cm² using oil pressor.

The specimens were removed from the mold and stored at room temperature for 7 days and cleansed with distilled water for 30 minutes in an ultrasonic cleaner.

The specimens were immersed in the modified Fusayama artificial saliva for the periods of 1 month, 3 months and 6 months.

The amounts of Hg, Cu, Sn and Zn dissolved from each amalgam specimen immersed in the artificial saliva for the periods of 1 month, 3 months and 6 months were measured using Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICPQ-1000, Shimadzu, Japan) and amount of Ag dissolved from amalgam specimen was measured using Atomic Absorption Spectrophotometry (Atomic Absorption/Flame emission spectrophotometer AA-670, Shimadzu, Japan).

A surface corrosion products of specimens were analysed using Electron Spectroscopy Chemical Analyser (ESCA PHI-558, PERKIN ELMER, U.S.A.).

The secondary image and back scattered image of corroded surface of specimens was observed under the SEM, and the corroded surface of specimens was analysed with the EDX.

The following results were obtained.

1. The dissolution amount of Cu was the most in high copper admixed amalgam(Dispersalloy) and the least in high copper single composition amalgam(Tytin).

2. Sn and Zn were dissolved during all the experiment periods, and dissolution amounts were decreased as the time elapsed.

3. Initial surface corrosion products were ZnO and SnO.
4. Corrosion of γ and γ_2 phase in low copper amalgams was observed and Ag-Cu eutectic alloy phase was corroded in low copper spherical amalgam(Caulk Spherical Alloy).
5. Corrosion of γ and η' phase in high copper amalgams was observed and Ag-Cu eutectic alloy phase was corroded in high copper admixed amalgam(Dispersalloy).
6. Sn-Cl was produced in the subsurface of low copper amalgams and high copper admixed amalgam.