Potentiostat를 이용한 타액에서의 아말감부식에 대한 전기화학적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실
손윤희 · 엄정문

목 차

Ⅰ. 서론
Ⅱ. 실험재료 및 방법
Ⅲ. 실험 성적
Ⅳ. 총괄 및 고찰
Ⅴ. 결론
참고문헌
영문초록

Ⅰ. 서 론

치과용 충전재료로 널리 사용되고 있는 아말감은 조작이 간편하고 적당한 물리적 성질, 생체에 대한 적합성 등의 장점이 있다. 그러나 이러한 아말감수복의 실패의 원인으로 변연부 파절, 이차우식 등이 있으며, 이의 원인 중 하나로 부식을 들 수 있다[19,26,27]. Jörgensen[21]은 아말감실패의 원인으로 부식에 의한 이차우식을 지적했으며, Schoonover등[46]은 부식은 변연부에서 가장 심하게 일어나며, 따라서 파절에 민감해진다고 하였다. Jörgensen[19]에 의하면 γ_2상이 부식됨에 따라서 수은이 유리되어 merculoscopic expansion이 일어나 아말감의 변연을 변이 시켜 이것에 교합압이 가해져 변연부 파절을 일으킨다고 하였다. Mahler등[26,27]은 부식저항성과 인장강도와의 직접적인 관련성을 제시하였으며, 고동아말감의 경우는 Jörgensen의 모델을 적용할 수 없으며, 따라서 고동아말감은 변연부 파절에 덜 민감하다고 하였다. Johnson등[18]에 의하면 응력부식은 인장강도에 별 영향이 없다고 보고한바 있으며, Jörgensen[21]에 의하면 γ_2상의 부식은 아말감의 diametral tensile strength를 12.4－18.8% 저하 시킨다고 하였으며, Wang chen등[53]은 재래형아말감은 부식으로 인장강도가 27% 감소하는 것에 비하여 고동아말감은 부식에 의한 인장 강도의 감소는 거의 없다고 하였으며, Gjerdet등[12]과 Averrete등[2]은 응력에 의하여 부식이 증가한다고 보고하였다.

아말감의 부식실험은 부식전후의 무게변화를 측정하여 부식의 정도를 알아보는 방법이 있으며[31], 이는 부식산물의 대부분이 용해성이므로 정확한 부식정도를 알아보는 기준이 될 수 없어서 부식전위를 부식의 기준으로 삼는 방법이 사용된다[24,31,40]. 그러나 부식전위만으로 부식의 절대적인 척도로 삼는 것은 한계가 있다. 따라서 polarization resistance measurement와 tafle extrapolation에 의하여 부식전류를 결정하여 이를 부식의 기준으로 한다[49]. 그러나 아말감은 균일하지 못한 구조적 특성으로 아말감내에 국소적 부식전지를 형성하며, 부식전류와 부식에 의한 파괴 그리고 경과시간 사이에는 복잡한 관계가 성립된다. 또한 산화분극곡선을 얻어 부식을 비교하는 방법이 있으며, 이는 실험용액 속에서 인공적으로 부식시키는 방법으로 실제 구강내에서 하는 부식실험은 아니라는 단점은 있지만, 결과를 신속하게 얻을 수 있고, 측정이 용이하며, 재현성이 있으며, 부식기전에 대한 정보를 신속히 제공해주며, 아말감의 부식과정을 이해하고 새로운 아말감의 부식과정을 평가할 수 있는 장점이 있다. Sarkar등[43,44]

*본 연구는 1993년도 서울대학교병원 임상연구비에 의하여 이루어진 것임.

[45]과 엄등[52]은 아말감의 부식을 정전압산화분극법에 의하여 평가한바 있다.

아말감의 산화분극을 위한 전해액으로는 생리식염수에서부터 복잡한 인공타액까지 여러용액이 사용되었으며, 이들 중 Ringer's solution과 생리식염수는 부식실험에서 많이 사용한 전해액이다. 인공타액은 타액의 평균적 무기물성분을 기초로 제작되었으며[11,15,39,40], Marek등[28]은 여러 조성의 인공타액을 전해액으로 아말감의 부식실험을 하여 각 조성에 따라 상이한 결과를 얻은바 있다. Meyer와 Nally[38]는 여러 조성의 인공타액과 타액에서 치과용 주조합금의 부식거동을 연구해 전해액에 따라 각각 상이한 결과를 얻었으며, 인공타액 중 Fusayama등의 인공타액이 타액에 가장 근접한 전해액이라고 하였다. Finkelstein등[8]은 인공타액에서의 아말감의 산화분극곡선은 타액에서의 곡선과 동일하지 않다고 하였으며, Finkelstein[9]은 chloride를 포함한 전해액과 타액에서 재래형 아말감의 산화분극곡선은 공통점과 상이한 점이 있다고 보고한바 있다. 아말감부식 실험을 위한 전해액중 생리식염수는 chloride농도가 타액보다 높으며, 실제 구강내에서보다 과장된 부식을 나타내도록 한다[55]. 인공타액은 타액의 평균적 무기물성분을 기초로 하여 제작하며, 유기물을 첨가하는 경우도 있으며, 중성타액으로서 chloride농도는 혼합타액과 유사하다. 타액을 전해액으로 사용하는 실험에서 타액산도와 타액완충능이 매우 중요하며, 타액의 구성성분, 산도는 자극시, 비자극시, 시간별, 개인별 편차가 심하며, 타액완충능은 자극이 없는 경우 CO_2의 농도가 10−20Vol%이나 자극시 150Vol%로 증가하며, 이를 인공타액에서 재현하기는 불가능 한다[33]. 따라서 본 연구에서는 3극 정전압측정장치를 이용하여 7종 아말감의 부식을 생리식염수, Fusayama등[11]이 제시한 조성에 따라 제작된 인공타액, 그리고 채취된 이하선타액의 3종의 전해액에서 전기화학적 방법으로 분석하여 아말감의 부식에 관한 다소의 지식을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 시편전극(working electrode)

1. 시편전극으로 사용할 아말감합금은 저동절삭형아말감인 CAULK FINE CUT, 저동구상형아말감인 CAULK SPHERICAL, 고동아말감과 저동아말감의 중전정도의 구리를 함유하고 있는 분산강화형아말감인 OPTALLOY II, 고동분산강화형아말감인 DISPERSALLOY, 고동단일조성형아말감인 TYTIN, palladium이 함유된 단일조성구상형아말감인 VALIANT, 국산 고동분산강화형아말감인 HI VERALOY를 사용하였으며 제조사와 구성성분은 Table 1과 같다.

2. 시편제작

준비된 아말감합금을 제조회사의 지시에 따라 연화하여 내경 12mm의 금속주형에 넣은후 유압식 압축기를 사용하여 160Kg/㎠의 압력으로 1분간 응축시킨 후 주형에서 꺼내 잉여수은을 제거한후 실온에서 24시간동안 방치하여 #600, #1000, #1200 emery paper로 연마하였으며, 이를 일 주일간 실온에 방치한 후 실험에 사용하였다.

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

기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(saturated calo-

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

Name	Alloy type	Ag	Sn	Cu	Zn	Manufacture
CAULK FINE CUT	low copper lathe cut	68-70	26-28	2-4		L. D. Caulk, USA
CAULK SPHERICAL	low copper spherical	68-70	26-28	2-4		L. D. Caulk, USA
OPTALLOY II	medium copper admixed	69.9	21.6	8.1	0.2	L. D. Caulk, USA
DISPERSALLOY	high copper admixed	69.7	17.7	11.9	0.9	Johnson & Johnson
HI VERALOY	high copper admixed	45.0	30.0	25.0	0.0	Hankuk-Engelhard
TYTIN	high copper unicomposition	59.4	27.8	13.0	0.0	S. S. White
VALIANT	palladium enriched					L. D. Caulk, USA

wt%

Table 2. Composition of synthetic artificial saliva.

Electrolyte Reference	Formula	Chloride Concentration	Formula	Phosphorus Concentration as (PO_4)	Protein	Other component
	g/l	mEq/l	g/l	mg per 100ml	g/l	g/l
Fusayama *et. al*	KCl 0.4		$Mg_2P_2O_7$ 0.0016			Na_2S 0.0016
1963	NaCl 0.4	12.22	Na_2HPO_4 0.6	40.21	mucin 4.0	urea 1.0

mel electrode, S. C. E.)을 사용하였으며, 보조전극으로는 백금전극(platinum electrode)을 사용하였다.

3) 전해액(electrolytic solution)

전해액은 다음과 같은 3가지 종류를 사용하였으며, 온도는 37±1℃를 유지하였으며, 용해된 산소는 인위적으로 제거하지 않았다.

1. 생리 식염수

50cc의 생리식염수(0.9% NaCl solution, 크린조)를 전해액으로 사용하였다.

2. 인공타액(synthetic artificial saliva)

Fusayama등[11]이 제시한 조성을 따라 제작된 50 cc의 인공타액을 전해액으로 사용하였으며, 이의 조성은 table 2와 같다.

3. 이하선타액(parotid saliva)

Finkelstein과 Greener[8]의 방법에 따라 10명의 공여자로부터 chewing gum 자극하에 Nasley's cup을 이용하여 이하선타액을 채취하여 이를 1시간이 넘지 않도록 시험관에 보관하여 4℃, 1200g에서 20분동안 원심분리하여 침전물은 남기고 나머지를 피펫으로 분리하여 37℃수조에서 전해액으로 사용하였다.

2. 실험방법

0.8㎠의 노출면적을 갖도록 시편 holder를 제작하여 아말감시편을 넣고 시편전극에 연결 하여 기준전극과 보조전극을 시편과 가깝게 위치시킨 다음 3종 전해액을 50cc씩 사용하여 1시간동안 기다린후 전위주사를 시작하였다. 전위주사와 전류측정은 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 −1700mV(vs. S. C. E.)에서 전위주사를 시작하여 대부분의 상이 산화될 수 있는 +400mV(vs. S. C. E.)까지로 하였다. 또한 불명확한 산화정점의 확인을 위하여 X−Y plotter의 감도를 조정하여 확인 하였다. 전위주사동안 시편전극과 보조전극사이의 전류를 측정하여 Log converter HG105(Hokuto Denko Corporation, Japan)를 거쳐 X−Y plotter에 입력시켜 전위 전류 분극곡선(Potential-current polarization curve)을 얻었다. 분극곡선을 얻기 위한 주사속도는 아말감을 과도하게 부식시키지 않고 전류감도가 양호해서 전류증가영역과 산화정점을 충분히 관찰할 수 있는 50mV/sec로 하여 각 아말감의 주사곡선을 기록하였다. 이를 정리하면 table 3과 같다.

Table 3. Polarization parameter

specimen polished through #1200 grit emery paper	
scan rate	50 mV/sec
delayed time	1 hour
initial potential	-1700mV(vs.S.C.E.)
final potential	+400mV(vs.S.C.E.)

Ⅲ. 실험성적

이하선타액, 인공타액, 생리식염수를 전해액으로 하여 아말감의 산화분극곡선을 얻었으며, 이는 Fig 1~7과 같으며, 이를 분석한 결과 Table 4−1~4−7와 같이 나타났으며, 이의 내용은 다음과 같다.

CAULK FINE CUT

생리식염수에서의 경우 −1400~−1350mV에서 부식전위와 −1250~−1200mV, −900~−800mV에서 산화정점을 보였으며, −450mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 인공타액에서의 경우 −1350~−1250mV에서 부식전위와 −1150~−1100mV에서 산화정점을 보였으며, −750~−700mV에서부터 전류밀도가 증가하지 않는 부동태영역을 나타냈으며,

Table 4−1 CAULK FINE CUT

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT
SALINE	-1400−-1350	-1250−-1200	-1100−-1050	-900−-800	-450
ARTIFICIAL	-1350−-1250	-1150−-1100	-1100−-950	-750−-700	-400
PAROTID	-1400−-1300	-1150−-1000	-900	-750−-700	-300−+50

POTENTIAL mV(vs. SCE)

Table 4−2 CAULK SPHERICAL

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT
SALINE	-1100−-1000	-950−-850	-550−-500	-300−-200	0−+50
ARTIFICIAL	-1050−-900	-800−-550	-400	-100−-50	+250<
PAROTID	-1100−-1000	-800−-750	-350	-100−-50	+250<

POTENTIAL mV(vs. SCE)

Table 4−3 OPTALLOY II

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT	THIRD PEAK	THIRD RISING POINT
SALINE	-1300−-1250	-1200	-1050−-1000	-950−-900	-450	-150−-50	+50
ARTIFICIAL	-1250−-1200	-1150−-1100	-1000	-900−-700	-400	-50−-0	?
PAROTID	-1250−-1200	-1150−-1100	-1000	-850−-800	-350	-100−-50	+250

Table 4−4 DISPERSALLOY

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT	THIRD PEAK	THIRD RISING POINT
SALINE	-1300	-1200	-1050	-950−-850	-500	-200−-150	0−+50
ARTIFICIAL	-1250−-1200	-1150−-1100	-1000	-650−-600	-400−-250	-100−-50	+200
PAROTID	-1250	-1150−-1100	-1000	-800−-600	-400−-350	-100−-50	+300

Table 4−5 TYTIN

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT
SALINE	-1100−-1000	-950−-900	-500	-200−-150	0
ARTIFICIAL	-1000−-900	-650−-600	-350−-250	-150−-100	0−+100
PAROTID	-1000−-900	-550−-500	-350−-250	-150−-100	+100−+200

Table 4-6 HI VERALOY

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT
SALINE	-1050--1000	-950--850	-500	-150--100	0
ARTIFICIAL	-1000--950	-700--650	-350--250	-100--50	+100
PAROTID	-900--850	-850--800	-500--450	-150--100	+100

Table 4-7 VALIANT

Corrosion potential, anodic current peak potential, anodic current rising potential

	CORROSION POTENTIAL	FIRST PEAK	FIRST RISING POINT	SECOND PEAK	SECOND RISING POINT
SALINE	-1050	-900	-550--500	-250--200	100--50
ARTIFICIAL	-950	-600--550	-400--350	-250--200	-50
PAROTID	-1000--900	-800--750	-500	-50--0	+200-+250

-400mV 이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 이하선타액에서의 경우 -1400~--1300mV에서 부식전위와 -1150~--1000mV에서 산화정점을 보였으며, -750~--700mV부근에서 다시 전류밀도가 일정하게 유지되었다가 -300~+50mV에서 부동태통과영역을 나타냈다.

CAULK SPHERICAL

생리식염수에서의경우 -1100~--1000mV에서 부식전위와 -950~--850mV, -300~--200mV에서 산화정점을 보였으며, 0~+50mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 인공타액에서의 경우 -1050~--900mV에서 부식전위와 -800~--650mV, -100~--50mV에서 더이상 전류가 증가하지 않는 부동태영역을 보였으며, +250mV 또는 그 이상에서 부동태통과영역을 나타내거나 부동태통과영역이 나타나지 않는 경우도 있었다. 이하선타액에서의 경우 -1100~--1000mV에서 부식전위와 -800~--750mV, -100~--50mV에서 부동태영역을 보였으며, +250mV 또는 그이상에서 부동태통과영역을 나타내거나 나타나지 않는 경우도 있었다.

OPTALLOY II

생리식염수에서의 경우 -1300~--1250mV에서 부식전위와 -1200mV에서 산화정점을 보였으며, 이는 다른 산화정점에 비하여 낮은 전류밀도를 나타냈다. -950~--900mV와 -150~--50mV에서 산화정점을 보였으며, +50mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 인공타액에서의 경우 -1250~--1200mV에서 부식전위와 -1150~--1100mV, -900~--700mV에서 부터 전류밀도가 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되는 부동태영역을 보였으며, -400mV에서 다시 전류밀도가 증가하여 -50~0mV에서부터 부동태영역을 나타냈으며, +300mV이상에서부터 전류밀도가 약간 증가하는 경향을 보였다. 이하선타액에서의 경우 -1250~--1200mV에서 부식전위와 -1150~--1100mV에서 산화정점을 보였으며, -1000mV에서 전류밀도가 다시 증가하여 -850~--800mV부근에서부터 부동태영역을 나타냈다. -350mV에서 전류밀도가 다시 증가하여 -100~--50mV에서부터 부동태영역을 보였으며, 부동태통과영역은 +250mV에서 나타났다.

DISPERSALLOY

생리식염수에서의 경우-1300mV에서 부식전위와 -1200mV, -900~--850mV, 그리고 -200~--150mV에서 산화정점을 보였으며, 0~+50mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 인공타액에서의 경우 -1250~--1200mV에서 부식전위와 -1150~--1100mV, -650~--600mV, 그리고 -100~--50mV에서 산화정점을 보였으며, +200mV이상에서 부동태통과영역을 나타냈다. 이하선타액에서의 경우 -1250mV에서 부식전위와 -1150~--1100mV, -

800~−600mV, 그리고 −100~−50mV에서 산화정점을 보였으며, +300mV에서 다시 산화전류가 급격히 증가했다.

TYTIN

생리식염수에서의 경우 −1100~−1000mV에서 부식전위와 −950~−900mV, −200~−150mV부근에서 산화정점을 보였으며, 0mV이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 인공타액에서의 경우 −1000~−900mV에서 부식전위와 −650~−600mV부근과 −150~−100mV부근에서 산화정점을 보였으며, 0~+100mV부터 부동태통과영역을 나타냈다. 이하선타액에서의 경우 −1000~−900mV에서 부식전위를 나타냈으며, 완만히 전류밀도가 증가하다가 −550~−500mV부근과 −150~−100mV에서 산화정점은 보였으며 +100~+200mV부근에서 부동태통과영역을 나타내거나 변화없이 일정하게 유지되었다.

HI VERALOY

생리식염수에서의 경우 −1050~−1000mV에서 부식전위와 −950~−850mV, −150~−100mV에서 산화정점을 보였으며, 0mV에서 부동태통과영역으로 나타났다. 인공타액에서의 경우 −1000~−950mV에서 부식전위와 −700~−650mV부근과 −100~−50mV에서 산화정점을 보였으며, +100mV이상에서 부동태통과영역으로 나타났다. 이하선타액에서의 경우 −900~−850mV에서 부식전위와 −850~−800mV, −150~−100mV에서 산화정점을 보였으며, +100mV에서 부동태통과영역을 나타냈다.

VALIANT

생리식염수에서의 경우 −1050mV에서 부식전위와 −900mV와 −250~−200mV부근에서 산화정점을 보였으며, −100~−50mV부근에서 부동태통과영역으로 이행했다. 인공타액에서의 경우 −950mV에서 부식전위를 나타냈으며, −600~−550mV부근과 −250~−200mV에서 전류밀도의 증가 없는 부동태영역을 보였으며, −50mV부근에서부터 부동태통과영역으로 나타났다. 이하선타액에서의 경우 −1000~−900mV부근에서 부식전위와 −800~−750mV부근에서 산화정점을 보였으며, −50~0mV부근에서부터 전류밀도의 증가 없는 좁은 부동태영역을 나타냈으며, +200~+250mV에서 부동태통과영역으로 나타났다.

Ⅳ. 총괄 및 고안

아말감은 구강내에서 온도, 타액을 비롯한 부식을 일으키는 환경, 그리고 저작등의 기계적인 힘에 의하여 많은 미세 구조적 변화가 일어난다.

본 실험에서 전해액으로 사용한 타액은 자극에 의하여 촉진된 이하선 타액과 Fusayama등[11]이 제시한 조성에 따라 제작된 타액을 사용하였다. 이하선 타액의 chloride농도는 자극시와 비자극시에 차이가 없으며, 타액산도는 비자극시 pH5.5에서 자극시 pH 6.7~7.8로 중성화된다고 알려져 있으며[56], Shannon[47]에 의하면 이하선타액은 phosphate와 bicarbonate 완충능을 갖고 있으며, chloride농도가 24.78mEq/ℓ가 포함되었다고 하였다. Fusayama 인공타액은 중성타액이며, chloride 농도가 12.22mEq/ℓ이며, mucin을 4.0g/ℓ포함하고 있다.

Finkelstein등[9]에 의하면 분극곡선에서 급격한 전류밀도의 증가를 나타내는 영역이 존재하며, 이 영역보다 천한 전위에 나타나는 낮은 전류밀도 영역을 면역 영역 또는 부동태영역이라 하였으며, 이 영역이 오래 동안 지속될수록 부식에 저항성이 있으며, 부식전위와 산화정점전위가 가깝고 산화정점의 전류밀도가 낮을수록 빨리 부동태가 되며, 부동태영역에서 낮은 전류밀도는 부동태의 안정성을 나타낸다고 하였다.

본 실험에서 얻은 분극곡선은 생리식염수, 인공타액, 이하선타액에서 전체적인 곡선의 양상은 유사성을 보이지만, 인공타액과 이하선타액에서 생리식염수에서보다 부식전위가 귀한 전위로 이동하여 부식전위 전의 낮은 전류밀도영역이 넓게 나타났다(Fig 1~7). 이는 인공타액과 이하선타액에서 부식에 대한 면역영역이 오랫동안 지속됨을 의미한다. 인공타액과 이하선타액에서 산화정점전위는 생리식염수에서 보다 귀한 전위에서 나타났으며, 인공타액과 이하선타액에서 산화정점의 전류밀도는 생리식염수에서보다 낮으며, 뚜렷한 산화정점없이 완만한 전류밀도의 증가 후에 부동태영역이 나타났다. 인공타액과 이하선타액에서 부동태통과전위는 생리식염수에서 보다 귀한 전위에서 나타났으며, 부동태의 파괴 없이 완만한 증가를 보이거나 일정한 전류밀

도를 나타냈다. Finkelstein등[10]은 산화분극곡선에서 chloride농도가 높아질수록 부식전위가 더 천한 전위로 이동하며, 부동태영역이 줄어들며, 전류밀도가 증가한다고 하였으며, 본 실험에서의 산화분극곡선에서도 chloride농도가 높은 생리식염수는 천한 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위 그리고 높은 전류밀도를 나타냈다(Fig 1~7). 인공타액과 이하선타액 사이에는 아말감에 따라 상이한 결과를 나타냈으며, 부식전위에서 산화정점전위로 이행하는 완만한 산화전류의 증가와 산화전류증가전위에서 산화정점전위로 이행하는 완만한 곡선을 보였으며, 이는 유기성분과 완충능에 의하여 지연된 전기화학적 반응을 나타낸 것으로 사료된다. Finkelstein등[9]은 전해액의 유기성분은 부식과정 자체에는 참여하지 않으면서 전기 화학적 반응을 지연시키며, 부식전위를 귀하게 하여 전위주사 초기에 낮은 전류밀도 영역이 나타난다고 하였다. 전기 화학적 반응이 지연되는 것은 유기성분이 음극전지에 부착되어 수소와 산소과도전압을 증가시키며, 양극의 표면에 흡착되어 물리적인 장벽을 형성하며, 유기성분중의 극성이 있는 부분이 양극의 표면을 hydrophobic하게 만들어 반응을 지연시키는 것으로 추측했다. 또한 유기성분은 산소전지의 탈분극 반응을 감소시켜, 주석과 반응할 OH^-의 형성을 방해한다고 하였다. Häkansson등[16], Do Duc등[5]과 Palgias등[42]은 자연타액의 성분중 phosphate 완충능과 유기화합물이 부식억제작용이 있다고 보고한바 있으며, Palgias등[42]은 phosphate완충능의 phosphate는 Cl^-와 결합하여 부식을 억제한다고 하였다. Mosberg등[24]에 의하면 phosphate완충능은 부식전위를 귀한 전위로 이동시키며, 이는 phosphate자체가 부동태막을 형성하며, 이 보호막은 chloride에 의한 보호막보다 안정성이 있으며, γ와 γ_1상의 부식을 억제하는 작용이 있다고 보고하였다.

생리식염수에서 부식전위는 CAULK FINE CUT이 가장 천한 전위를 나타냈으며, 다음이 OPTALLOY II, DISPERSALLOY가 유사하며, CAULK SPHERICAL, TYTIN, HI VERALOY, VALIANT가 유사하게 귀한 전위로 나타났다. 인공타액에서 부식전위는 CAULK FINE CUT이 가장 천한 전위를 나타냈으며, 다음이 OPTALLOY II, DISPERSALLOY가 유사하며, CAULK SPHERICAL, HI VERALOY가 그 다음이며, TYTIN과 VALIANT까 가장 귀한 전위를 나타냈다. 이하선타액에서 부식전위는 CAULK FINE CUT이 가장 천한 전위를 나타냈으며, OPTALLOY II, DISPERSALLOY순으로 나타났으며, CAULK SPHERICAL이 그 다음이며, TYTIN, VALIANT, HI VERALOY순으로 나타났다(table 4-1~4-7).

CAULK FINE CUT(저동절삭형)은 인공타액에서 가장 귀한 부식전위를 나타냈으며, 이하선 타액에서 부식전위 후 산화정점에 도달하는데 완만한 산화전류증가영역과 넓고 안정된 부동태를 보였다. 전류밀도는 모든 전해액에서 다른 시편보다 높게 나타났다(Fig 1). CAULK SPHERICAL (저동구상형)은 CAULK FINE CUT보다 귀한 부식전위를 나타냈으며, 특히 인공타액에서 가장 귀한 부식전위를 보였다(Table 4). 인공타액과 이하선타액에서 부식전위 후 완만한 산화전류 증가영역이 존재하며, 이하선타액에서 가장 낮은 전류밀도를 나타냈다(Fig 2). Staheli등[49]에 의하면 구상형아말감은 절삭형아말감이나 DISPERSALLOY보다 수은의 양이 적고 입자의 크기와 형태가 다르며, 절삭형아말감은 γ_1, γ_2상이 무작위적으로 배열된 것에 비하여 구상형아말감은 규칙적 병렬배열을 하고 있으며, 이에 의하여 구상형아말감은 절삭형아말감이나 DISPERSALLOY보다 낮은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였으며, 본실험에서도 CAULK SPHERICAL이 CAULK FINE CUT과 DISPERSALLOY보다 낮은 전류밀도와 귀한 부식전위를 보였다(Fig 2). 중간정도의 구리를 포함하고 있는 OPTALLOY II(분산강화형)는 첫산화정점이 낮은 전류밀도를 나타났으며, 첫 산화정점은 CAULK FINE CUT과 유사하였다(Fig 3). Greener[13]는 OPTALLOY II는 구리의 함량이 8.1%로서 고동아말감과 저동아말감의 중간정도이며, 분산강화형이지만 다른 고동아말감에 비하여 많은 γ_2상을 함유하며, 산화분극곡선에서 높은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였으며, 본 실험에서도 고동아말감에 비하여 높은 전류밀도를 나타냈다. CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL, OPTALLOY II은 전해액에 따른 부식전위의 차이가 크게 나타나지 않았다(Fig 1, 2, 3). DISPERSALLOY(고동분산강화형)는 이하선타액과 인공타액에서 부식전위가 생리식염수에서 보다 귀하게 나타나며, 전류밀도는 인공타액

에서 가장 낮게 나타났다(Fig 4). Sarkar등[45]에 의하면 DISPERSALLOY는 저동아말감과 달리 시간이 지남에 따라 낮은 전류밀도와 귀한 부식전위를 나타내며, 이는 시간이 지남에 따라 γ_2상이 제거되며, 전기화학적으로 불안정한 η' 상이 안정된 상으로 변하는 고체상태전환반응의 결과라고 하였다. 본 실험에서는 연화 후 일주일간 지체한 후 분극실험을 하였으므로 이러한 고체상태전환반응이 충분히 일어나지 않은 것으로 사료된다. DISPERSALLOY보다 은의 함량이 적고 구리의 함량이 많은 HI VERALOY (고동분산강화형)는 이하선타액에서 귀한 부식전위와 낮은 전류밀도를 나타냈으며, 산화정점전위와 부동태통과전위는 인공타액에서 가장 귀한 전위를 나타냈다(Fig 6). Muhler[40]에 의하면 은의 함량이 많은 아말감일수록 낮은 전류밀도를 나타낸다고 하였으나 DISPERSALLOY보다 은의 함량이 적은 HI VERALOY의 곡선에서 낮은 전류밀도를 나타냈으며, 이는 같은 분산강화형이지만 구성성분의 차이에 의하여 다른 결과를 나타낸 것으로 사료된다. HI VERALOY의 곡선은 같은 분산형아말감인 DISPERSALLOY보다는 단일조성형아말감인 TYTIN과 유사했다(Fig 4, 5, 6). TYTIN(고동단일조성형)은 인공타액과 이하선타액에서 부식전위가 생리식염수보다 귀한 전위로 나타나며, 산화정점전위와 부동태통과전위가 HI VERALOY와 유사했으며, 인공타액과 이하선타액에서 부식전위 후에 완만한 산화전류 증가영역이 다른 아말감에 비하여 넓게 존재하여 산화정점전위가 모든 시편중 가장 귀한 전위로 나타났다(Fig 5). Greener[13]와 Dérand[49]에 의하면 TYTIN은 DISPERSALLOY와 OPTALLOY II보다 낮은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였으며, 본 실험에서도 같은 결과를 얻었다. 이하선 타액에서 모든 시편중 TYTIN이 가장 낮은 전류밀도를 나타냈다. palladium이 포함되어 있는 단일조성 구상형아말감인 VALIANT는 인공타액과 이하선타액에서 부식전위가 생리식염수보다 귀한 전위에서 나타났다(Fig 7). Marshall등[35]과 Ömar등[41]에 의하면 palladium이 첨가된 아말감은 산화분극곡선에서 낮은 전류밀도를 나타내며, 부식저항성이 높으며, palladium은 γ_1상을 안정화시킨다고 보고하였으며, Greener와 Szurgot[14]는 Ringer's solution에서 Ag-Cu-Pd상은 Ag-Cu eutectic보다 낮은 전류밀도를 보이며, 물리적 성질에는 큰 차이가 없다고 하였다. 본실험에서 VALIANT는 DISPERSALLOY, OPTALLOY II, CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL보다는 귀한 부식전위와 낮은 전류밀도를 나타냈으며, TYTIN, HI VERALOY보다 높은 전류밀도를 나타냈으며, 부식전위의 큰 차이가 없었다.

분극곡선을 기준전극전위(standard electrode potential)를 참고하여 CAULK SPHERICAL의 곡선에서 얻어진 정보를 순차적으로 분석하면 전위주사를 시작한 −1700mV(vs.SCE)에서는 수소의 환원으로 인한 환원전류가 흐르는 영역이며, 생리식염수에서는 −1100~−1000mV부근에서 급격한 환원전류의 감소를 보여 순 전류가 0에 이르는 부식전위에 이르며, 이는 아말감의 산화가 시작되어 발생한 산화전류와 계속되고 있는 환원전류의 크기가 서로 균형을 이루어 순 전류가 0으로 나타나기 때문이다. Sarkar등[43]과 Matsuda등[23]에 의하면 부식전위에서 $\gamma_2(Sn_{7-8}Hg)$상의 주석은 2가 이온으로 산화되며, 산화된 주석은 주변에 존재하는 oxide, hydroxide, chloride등과 결합하여 SnO, $Sn(OH)_2$, $SnCl_2$와 같은 안정된 화합물을 이루어 아말감표면에 침착하게 된다. 부식전위를 지나 전류밀도가 증가하는 것은 이러한 산화막이 용해되기 때문이며, Jensen[17]과 Marshall등[34]등에 의하면 $Sn_4(OH)_6Cl_2$와 같은 화합물이 피막을 형성하여 산화전류가 더이상 증가하지 않은 부동태상태가 된다고 하였다. Jörgensen등[19,20]은 안정성이 낮은 $\gamma_2(Sn_{7-8}Hg)$상의 부동태막은 chloride에 의하여 쉽게 파괴된다고 하였으며, Marek[33]은 $\gamma_2(Sn_{7-8}Hg)$상의 분극곡선과 저동아말감의 분극곡선이 유사하므로 첫 산화정점이 γ_2상의 부식에 의한 것이라고 하였다. 생리식염수의 경우 −900mV에서 산화정점이 출현하고 이어서 −500mV까지의 산화전류밀도의 감소하는 것은 Sn산화물 부동태막에 의한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 인공타액과 이하선타액의 경우 조금 다른 양상을 나타내며, 이는 급속한 전류밀도 증가 후 완만한 전류밀도의 증가에 의하여 부식전위에서 산화정점(인공타액 : −800~−650 mV, 이하선타액 : −800~−750mV)에 이르며, Finkelstein등[9]이 보고한바와 같은 결과를 얻었다. 생리식염수의 경우 −500mV(인공타액, 이하선타액 : −400~−350mV)에서부터 전류밀도가 증가하며, 이는 Sarkar등[43]과 김등[22]에 의하면 γ상과 γ_1상의

부식에 의한 것이라 하였으며, Nomoto등[48], Matsuda등[23]과 이등[54]은 γ_2상의 Sn의 2가 이온이 4가 이온으로 산화되어 나타나는 것으로 보고한바 있다. 분극곡선은 전류밀도가 증가 후에 −300mV~−200 mV에서 두번째 산화정점을 이루며, 이등[54]에 의하면 이는 SnO_2, $Sn(OH)_4$, $SnCl_4$등의 Sn의 2차 산화물로 이루어진 부동태라고 보고한바 있다. 이 부동태 영역은 생리식염수의 경우 OmV부근에서 파괴되는데, 김등[22]에 의하면 모든 상에서 부식이 진행된다고 하였으며, 이등[54]에 의하면 여기서는 Sn의 산화뿐만 아니라 Cu의 산화도 진행되어 전류가 증가하는 것으로 추측하였다.

아말감의 부식기전에 대한 초기의 연구는 열역학적으로 불안정한 γ_2상이 선택적으로 용해되는 간단한 과정으로 여겨졌으며, Guthrow등[15]는 γ_2가 인공타액에서 부식에 활성임을 입증하였다. 그러나 Marek[28,29]은 γ_2상이 타액내에서 passive하여 급속한 용해가 일어나지 않음을 입증함으로서 위의 모델을 부정하였다. Jörgensen등[19,20]과 Staheli등[49]은 γ_2상의 부식은 오직 국소적인 porosity와 관련해서 발생하며, 산소농도의 차이에 의한 酸素濃淡電池에 의하여 crevice와 pore에서 부식이 증가된다고 하였다. Marek등[29,33]은 crevice는 pH1까지 될 수 있으며, chloride 농도는 증가하여 γ_2상은 산화가 급격히 증가하며, γ_1상의 주변부까지 부식되며, crevice이외의 부분은 큰 변화가 일어나지 않는다고 하였다. Marek[33]이 제시한 저동아말감의 부식모델은 porosity가 없는 부위의 γ_2상은 passive해지고, SnO막으로 보호되며, γ_1상에도 비슷한 막이 형성되며, γ, ε상에서 용해산소의 환원반응이 일어난다고 하였다. 이러한 부동태막이 마모에 의하여 파괴되고, 노출된 면의 주석은 산화반응에 의하여 재부동태화된다. 이러한 과정의 반복으로 γ_2상이 점차적으로 제거되고, γ_1상의 주석도 제거된다. 이에 의하여 전해액의 이동이 제한받게 되는 전지가 형성되며, 이러한 조건은 酸素濃淡電池와 유사한 조건을 만든다. 이러한 조건은 밀폐된 전지안에 주석의 2가 이온 농도를 증가시키며, chloride 이온이 이동해 오고, 용해산소가 고갈되어 음극환원반응이 중단된다. Sn산화물이 용해되어 포화상태가 되면, $Sn+H_2O=SnO+2H^++2e^-$ 반응으로 침전되기 시작한다. 이에 의하여 수소이온농도가 높아지며, 침전물은 전해액의 이동을 더욱 제한시킨다. 부식산물은 높은 산도와 chloride농도라는 조건하에서 Sn−OH−Cl의 형태로 된다. Mateer등[37]은 부식은 γ_2의 network와 void를 따라 진행된다고 보고한바 있다.

고동아말감의 부식모델은 γ_2상이 거의 존재하지 않으므로 저동아말감의 부식모델과 상이하다[36,50,51]. Marek등[29]은 고동분산형아말감의 reaction zone의 부식을 보고한바 있으며, Espevik[6]는 reaction zone의 η'상의 산화주석 형태의 부식산물로 대체되며, 이의 대부분은 Lin[25]과 Marshall등[35]에 의하면 저동아말감에서 발견되는 산물이라고 하였으며, γ_1상 주변에서도 tin, chlorine, oxygen등의 부식산물이 발견된다고 보고하였다. Jörgensen등[20]은 sodium citrate용액을 이용하여 고동분산형아말감의 구조에서 reaction zone에 전해질이 침투한다는 것을 규명한바 있으며, Espevik[6]는 고동아말감의 부식은 γ_1상을 통하여 산소가 침투해 들어가서 일어나는 내부적 산화과정이라고 추측한다. Brune등[3,4], Espevik[7], 그리고 Dérand등[50]에 의하면 대부분의 구리성분은 Cu−O, Cu−OH−Cl의 형태로 전해액으로 유리된다고 하였으며, 유리되는 구리성분은 TYTIN이 DISPERSALLOY보다 적다고 하였다. Averette등[1], Marshall등[34]에 의하면 고동단일조성형아말감은 η'상과 Ag−Sn−Cu상 모두 부식되며, Ag−Hg−Sn (γ_1)상은 Cu_6Sn_5상보다 부식에 민감하여, crevice조건하에서 불규칙하게 파괴된다고 보고하였다. Matsuda등[23]은 γ, γ_2, η'은 분극곡선에서 정점전위가 유사하며, 전류밀도는 γ_2, η', γ순으로 나타났다고 보고하였다. Marek등[30,32]은 crevice를 모방한 부식실험의 결과 순수한 Cu_6Sn_5은 부식에 민감하지 않으며, Sarkar등[45]에 의하여 부식에 민감한 것으로 나타난 이유는 많은 주석을 함유한 파생된 상때문이거나, 주위에 존재하는 수은 때문이라고 하였다. Fairhurst등[7]은 고동아말감의 산화분극곡선에서 산화정점은 Cu_6Sn_5상에 의한 것이 아니라 γ_2상에 의한 것이며, 그 외에 γ_1, β_1상에 있는 주석에 의한 것이라고 보고하였다. 본 실험에서 DISPERSALLOY의 곡선이 전위주사초기에 CAULK FINE CUT과 유사하게 나타났으며, 이는 고체상태전환반응이 충분히 일어나지 않은 것으로 사료되며, 고동아말감의 산화정점은 저동아말감과 마찬가지로 γ_2상, η'상과 그 외에 γ_1, β_1상에 있는 주석에 의한 것으로 사료된다.

그러나 고동아말감은 귀한 부동태통과전위와 낮은 전류밀도를 나타냈다. 아말감의 특성에 대한 연구는 여러 가지 방법이 있으며, 그 중 산화분극곡선에 의하여 실제 구강내와 유사한 조건을 부여한 상태에서 7종의 아말감을 평가한 결과 저동절삭형아말감보다는 저동구상형아말감이나 고동아말감이 부식저항성이 높으며, 분산형아말감보다는 단일조성형아말감이 부식저항성이 높은 것으로 사료되며, palladium이 첨가된 VALIANT는 TYTIN, HI VERALOY와 유사한 부식저항성을 나타냈으나, 최종적인 결론은 미세구조적연구에 의하여 내려야 할 것으로 보이며, 임상평가가 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

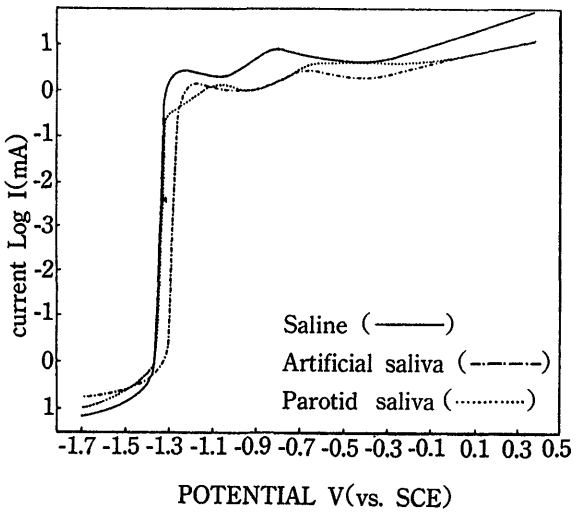

Fig. 1. Anodic polarization curve of CAULK FINE CUT

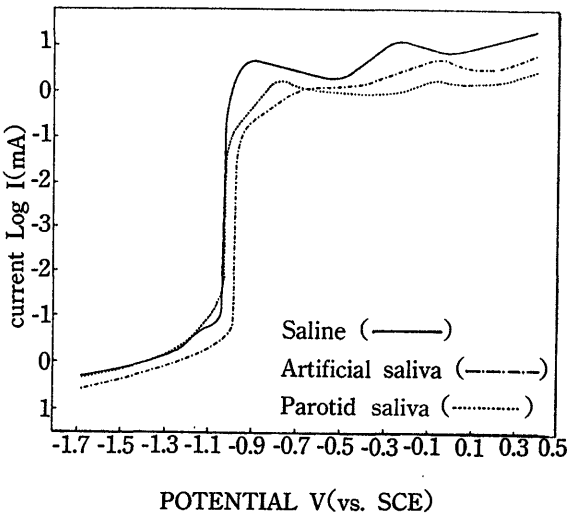

Fig. 2. Anodic polarization curve of CAULK SPHERICAL

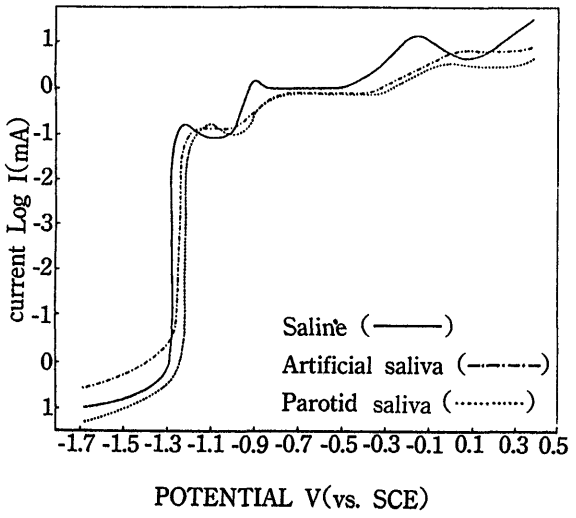

Fig. 3. Anodic polarization curve of OPTALLOY II

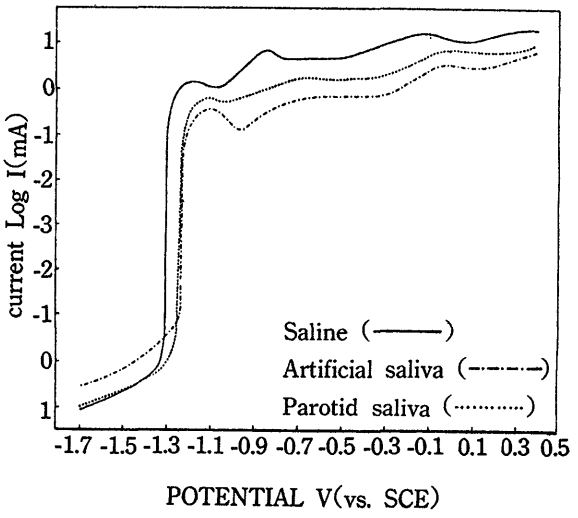

Fig. 4. Anodic polarization curve of DISPERSALLOY

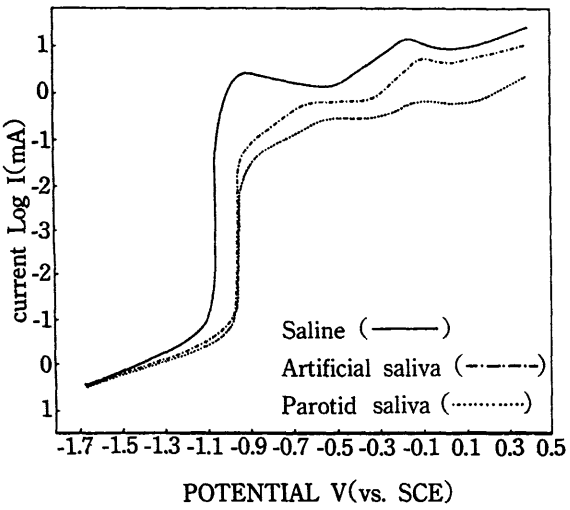

Fig. 5. Anodic polarization curve of TYTIN

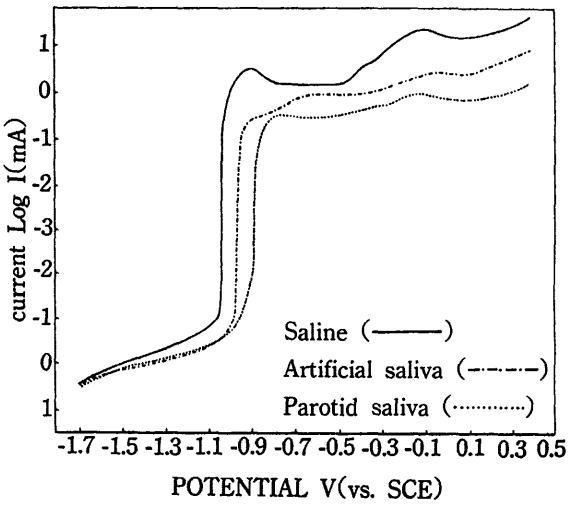

Fig. 6. Anodic polarization curve of HI VERALOY

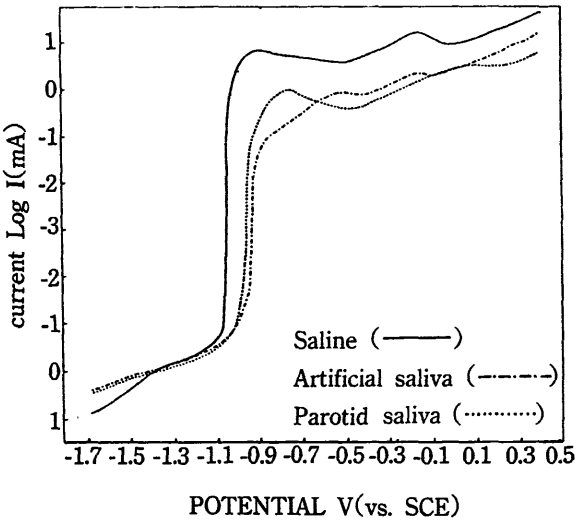

Fig. 7. Anodic polarization curve of VALIANT

V. 결 론

치과용 아말감의 이하선타액, 인공타액, 생리식염수에서의 부식거동을 관찰하기 위하여 저동절삭형아말감인 CAULK FINE CUT, 저동구상형아말감인 CAULK SPHERICAL, 중간정도의 구리를 포함하고 있는 OPTALLOY II, 고동분산형아말감인 DISPERSALLOY, 고동단일조성형아말감인 TYTIN, 은의 함량이 적고 상대적으로 구리의 함량이 많은 고동분산형아말감인 HI VERALOY 및 palladium이 함유되고 있는 VALIANT를 아말감합금으로 하여 제조사의 지시에 따라 수은과 연화하여 금속주형에 넣고 이를 유압식압축기로 1분간 응축한 후 이를 주형에서 꺼내 24시간이 지난후 emery paper로 연마하여 일주일간 실온에 방치한후 시편전극으로 하였다. 포화 칼로멜 전극을 기준전극으로 하고, 백

금전극을 보조전극으로 하여, 전해액으로는 50cc의 0.9% 생리식염수, Fusayama등이 제시한 조성에 따라 제작된 인공타액 및 채취된 이하선타액을 사용하였다. Potentiostat를 이용하여 −1700mV를 시작전위로 하고 +400mV를 최종전위로 하여 전위주사를 하여 시편전극과 보조전극사이의 전류를 측정하여 Log converter를 거쳐, X−Y plotter에 입력시켜 전위−전류 분극곡선을 얻었으며, 이를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이하선타액은 생리식염수보다 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위가 귀한 전위를 보였고, 산화전류밀도는 낮게 나타났으며, 인공타액은 이하선타액과 유사성을 보였다.
2. 이하선타액과 인공타액은 부식전위에서 산화정점전위로 이르는데 완만한 산화전류증가 영역을 보이나, 생리식염수는 부식전위에 이어서 급격하게 산화정점전위로 이어지는 양상을 보였다.
3. 구리의 양이 적게 포함된 CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL, OPTALLOY II는 전해액의 종류에 관계없이 부식전위가 유사하게 나타났으나 고동아말감은 전해액에 따라 큰 차이를 보였다.
4. 이하선 타액에서 TYTIN은 전류밀도가 가장 낮게 나타났다.
5. palladium이 첨가된 VALIANT는 다른 고동아말감과 비교하여 전류밀도의 차이는 발견하지 못하였다.

참 고 문 헌

1. AVERETTE, D. F. *et. al.* : J. Dent. Res. 57(Special Issue A), Abstract No. 361, 1978.
2. AVERETTE, D. F., MAREK, M. : The effect of tensile strain on corrosion of dental amalgam. J. Dent. Res., 62(7), 842, 1983.
3. D. BRUNE : Corrosion of amalgams. Scan. J. Den. Res., 89, 506, 1981.
4. D. BRUNE, D. M. EVJE : Initial corrosion of amalgams in vitro. Scand. J. Dnet. Res., 92, 165, 1984.
5. DO DUC, H. *et. al.* : Electrochemical behaviour of Sn_8Hg(gamma-2) and dental amalgam in a phosphate buffer solution. Elctrochemi. Acta., 25, 851, 1980.
6. ESPEVIK S. : In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content. Scand. J. Dent. Res., 85, 631, 1977.
7. FAIRHURST C. W. *et. al.* : New information on high copper amalgam corrosion. J. Dent. Res., 57, 725, 1978.
8. FINKELSTEIN, G. F., GREENER, E. H. : In vitro polarization of dental amalgam in human saliva. J. Oral. Rehabil., 4, 347, 1977.
9. FINKELSTEIN, G. F., GREENER, E. H. : Role of mucin and albumin in saline polarization of dental amalgam. J. Oral. Rehabil., 5, 95, 1978.
10. FINKELSTEIN, G. F., GREENER, E. H. : Mechanism of chloride corrosion of dental amalgam. J. Oral. Rehabil., 6, 199, 1979.
11. FUSAYAMA, T. *et. al.* : Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. J. Dent. Res., 42, 1183, 1963.
12. GJERDET N. R., ESPEVIK S. : Corrosion and creep of dental amalgam. J. Dent. Res., 57, 21, 1978.
13. GREENER, E. H. : Anodic polarization of new dental amalgams. J. Dent. Res., 55, No. 6, 1978.
14. GREENER E. H., K. SZURGOT : Properties of Ag−Cu−Pd dispersed phase amalgam : compressive strength, creep and corrosion. J. Dent. Res., 61(10), 1192, 1982.
15. GUTHROW, C. E. *et. al* : Corrosion of dental amalgam and its component phases. J. Dent. Res., 46, 1371, 1967.
16. HÄKANSSON, B. *et. al.* : An examination of the surface corrosion state of dental fillings and constructions, I. A laboratory investigation of the corrosion behaviour of dental alloys in natural saliva and saline solutions. J. Oral Rehebil., 13, 235, 1986.
17. JENSEN, STIG, JORGO. : Corrosion products of dental amalgam, Scan. J. Dent. Res., 90, 239, 1982.
18. JOHNSON I. B., LAWLESS K. R. : Corrosion

under stress of materials composing dental amalgam. J. Biomed. Mater. Res., 3, 569, 1969.
19. JÖRGENSEN, K. D. : The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings. Acta. Odontol. Scand., 23, 347, 1965.
20. JÖRGENSEN, K. D., SAITO, T. : Structure and corrosion of dental amalgams. Acta. Odontol. Scand., 28, 129, 1970.
21. JÖRGENSEN, K. D. : The strength of corroded amalgam. Acta Odontol. Scand., 30, 33, 1972.
22. Kim, Y. N., Um, J. M. : Electrochemical study on the corrosion behaviour of dental amalgam in artificial saliva. J. Korean Academy of Conservative Dentistry, 13(2), 221, 1988.
23. K. MATSUDA *et. al.* : In vitro corrosion of dental amalgams and their phases in 0.9% NaCl solution. Dental Material Journal, 5(2), 267, 1986.
24. LARS-ERIC MOSBERG : Electrochemical properties of corroded amalgams. Scand. J. Dent. Res., 95, 441, 1987.
25. LIN J. C. *et. al* : Corrosion product formation sequence on copper rich amalgams in various solution. J. Biomed. Mater. Res., 17, 913, 1983.
26. MAHLER, D. B. *et. al.* : Marginal fracture of amalgam restoration. J. Dent. Res., 52, 823, 1973.
27. MAHLER, D. B. *et. al.* : A predictive model for the clinical marginal fracture of amalgam. J. Dent. Res., 59, 1420, 1980.
28. MAREK, M., HOCHMAN, R. F. : IADR program and abstracts of papers, Abstract No. 63, 1972.
29. MAREK, M. *et. al.* : In vitro corrosion of dental amalgam phases. J. Biomed. Mater. Res., 10, 780, 1976.
30. MAREK, M. : Corrosion behavior of structural phases in high copper dental amalgam. J. Biomed. Mater. Res., 12, 857, 1978.
31. MAREK, M. : Corrosion test for dental amalgam. J. Dent. Res., 59, 63, 1980.
32. MAREK, M. *et. al.* : Corrosion of the η'(Cu-Sn) phase in dental amalgam. J. Biomed. Mater. Res., 17, 921, 1983.
33. MAREK, M. : Treatise on materials science and technology. Vol.23, Corrosion : Academic Process, Chapter 6 The corrosion of dental materials, 331, 1983.
34. MARSHALL, S. J. *et. al.* : $Sn_4(OH)_6Cl_2$ and SnO corrosion products of amalgams. J. Dent. Res. 59(5), 820, 1980.
35. MARSHALL, S. J. *et. al.* : Cu_2O and $CuCl_2 3Cu(OH)_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams. J. Biomed. Mater. Res., 16, 81, 1982.
36. MASATO SUGIURA *et. al.* : A study of changes in high copper amalgam surface in vivo and in vitro. Bull. Tokyo. dent. Coll. 22-2, 67, 1981.
37. MATEER R. S., C. D. REITZ : Corrosion of amalgam restorations. J. Dent. Res., March-April, 399, 1970.
38. MEYER, J. M., NALLY, J. N. : Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. J. Dent. Res., 54, 678, 1975.
39. MUHLER, J. C., SWENSON, H. W. : Preparation of synthetic saliva form direct analysis of human saliva. J. Dent. Res., 26, 474, Abstr. 81, 1947.
40. MUHLER H. J. : Silver-tin alloys and amalgams : Electrochemical considerations. Biomat. Med. Dev. Art. Org. 8, 59, 1980.
41. ÖMAR I. M. *et. al.* : Solubility of Pd in γ_1 and its effect on the γ_1 to β_1 transformation in dental amalgam. Northwest Dent. Res. 1, 10, 1989.
42. PALGHIAS, G. : The role of phosphate and carbonic acid-bicarbonate buffers in the corrosion processes of the oral cavity. Dent. Mater., 1, 139, 1985.
43. SARKAR, N. K., GREENER, E. H. : Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. J. Oral Rehabil., 2, 49, 1975.
44. SARKAR N. K. *et. al.* : In vivo and in vitro

corrosion products of dental amalgam. J. Dent. Res. Sep-Oct, 1031, 1975.

45. SARKAR, N. K., GEENER, E. H. : In vitro chloride corrosion behaviour of Dispersalloy. J. Oral Rehabil., 2, 139, 1975.
46. SCHOONOVER, I. C., SOUDER, W. : Corrosion of dental alloy. J. Am. Dent. Ass., 28, 1278, 1941.
47. SHANNON IRA. L. : A formula for human parotid fluid collected without exogenous stimulation. J. Dent. Res., 46, 309, 1967.
48. SHIGEMITSU NOMOTO *et. al.* : Electrochemical reduction of corrosion products of dental amalgam. J. Dent. Res., 56(10), 1238, 1977.
49. STAHELI P. J., von FRAUNHOFER J. A. : The in vitro measurement of amalgam corrosion rates by the polarization resistance technuque. J. Oral Rehabil., 4, 261, 1977.
50. TORE DE'RAND, BERATRICE JOHANSSON : Corrosion of non-γ_2-amalgams. Scand. J. Dent. Res., 91, 1983.
51. Um, C. M. : A study on the microstructure of high copper amalgams. J. Korean Dent. Asso., 21, 245, 1983.
52. Um, C. M. : A study on the anodic polarization of dental amalgams. J. Korean Academy of Conservative Dentistry, 14, 199, 1989.
53. WANG CHEN, C. P., GREENER, E. H. : The effect of anodic polarization on the tensile strength of dental amalgam. J. Oral Rehabil., 3, 323, 1976.
54. Yi, I. B., Lee, M. C. : An Electrochemical study on the oxidation and reduction of dental amalgam. J. Korean Academy of Conservative Dentistry, 18(2), 1993.
55. YOSHIO KOZONO : Dissolution of amalgam in saline solution. J. Biomed. Mater. Res., 16, 767, 1982.
56. 이종흔, 김중수 : 구강생리학, 제9장 타액과 타액선의 생리, 신광출판사, 175, 1989.

AN ELECTROCHEMICAL STUDY BY USING A POTENTIOSTAT ON THE CORROSION OF AMALGAMS IN SALIVA

Yoon-Hee Son, D. D. S., Chung-Moon Um, D. D. S., M. S. D. Ph. D.
Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

The purpose of this study is to observe the corrosion characteristics of seven dental amalgams (CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL, OPTALLOY II, DISPERSALLOY, HI VERALOY, TYTIN, VALIANT) through the anodic polarization curve obtained by using a potentiostat.

After each amalgam alloy and Hg being triturated, the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold, and condensed by hydrolic pressure(160 kg/㎠). Each specimen was removed from the metal mold. 24 hours after condensation, specimens were polished with the emery paper and stored at room temperature for 1 week.

The anodic polarization curves were employed to compare the corrosion behaviours of the amalgam in 0.9% saline solution, Fusayama's artificial saliva, and stimulated parotid saliva at 37℃ with 3-electrode potentiostat. After the immersion of specimen in electrolyte for 1 hour, the potential scan was begun. The potential scan range was −1700mV ~ +400mV(vs. S. C. E) in the working electrode and the scan rate was 50mV/sec.

The results were as follows,

1. The corrosion potential, the potential of anodic current peak, and transpassive potential in the stimulated parotid saliva shifted to more anodic direction than those in saline solution, and the current density in the stimulated parotid saliva was lower than that in saline solution. Those in Fusayama's artificial saliva was similar to those in stimulated parotid saliva.
2. The anodic polarization profiles in Fusayama's artificial saliva and stimulated parotid saliva indicated a region of slow slope current density, which is extending from the corrosion potential to the potential of anodic current peak, but that in 0.9% saline solution indicated no region of slow slope.
3. The corrosion potentials for CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL, and OPTALLOY II had the similarity in 0.9% saline solution, Fusayama's artificial saliva and stimulated parotid saliva, but those for high copper amalgam and VALIANT had no similarity.
4. The current density for TYTIN amalgam in stimulated parotid saliva was the lowest among the others.
5. As for current density, there was no significant difference between palladium enriched VALINAT and other high copper amalgams.

Key words : Amalgam, Anodic polarization curve, Saline, Fusayama's artificial saliva, Stimulated parotid saliva, Slow slope current density.