

불소화합물을 첨가한 생리식염수에서 아말감의 부식거동에 관한 전기화학적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

윤정훈 · 권혁춘 · 엄정문

Abstract

AN ELECTROCHEMICAL STUDY ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF AMALGAMS IN THE SALINE SOLUTIONS WITH FLUORIDE COMPOUNDS

Chong-Hun Yun, Hyuk-Choon Kwon, Chung-Moon Um

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

The purpose of this study is to observe the corrosion characteristics of five dental amalgams(CAULK FINE CUT, OPTALLOY II, DISPERSALLOY, TYTIN, and VALIANT) in the solutions with fluoride compound 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 hydraulic pressure(160 kg/cm²). Each specimen was removed from the metal mold. Specimens were polished with the silicone carbide grinding paper 24 hours after condensation and stored at room temperature for 1 week.

The anodic polarization curves were employed to compare the corrosion behaviours of the amalgams in 0.9% saline solution and in the saline solutions with 2.2 ppm, 0.05%, 2% NaF, and 8% SnF₂ at 37°C with 3-electrode potentiostat. After the immersion of specimen in electrolyte for 30 minutes, the potential scan was begun. The potential scan range was -1500mV to +800mV(vs. S.C.E.) in the working electrode and the scan rate was 50 mV/sec.

The results were as follows,

1. The corrosion potential, the potential of anodic current peak, and transpassive potential in the saline solutions with NaF shifted to lower direction than those in normal saline solution, and the current density in the saline solutions with NaF was higher than that

* 본 연구는 '96년도 서울대학교병원 임상연구비 지원에 의한 결과임.

in normal saline solution. The differences were increased as the concentrations of NaF became higher.

2. The corrosion potential and transpassive potential in the saline solution with SnF₂ shifted to higher direction than those in normal saline solution, and the current density in the saline solution with SnF₂ was higher than that in normal saline solution after the corrosion potential. The anodic polarization curves in the saline solution with SnF₂ had no outstanding anodic current peak.
3. The corrosion potentials for high-copper amalgams were much higher than those for CAULK FINE CUT and OPTALLOY II in normal saline solution, but, as the concentrations of fluoride compound became higher, the differences in corrosion potentials between them were decreased. The corrosion potentials had the similarity in the saline solution with 2% NaF or 8% SnF₂.
4. The current density for TYTIN was the lowest among the others in normal saline solution and in the saline solution with 2.2 ppm or 0.05% NaF.
5. There was no significant difference in current density between Pd-enriched VALIANT and other high-copper amalgams.

Key words : amalgam, corrosion, fluoride compound, anodic polarization curve, potentiostat

I. 서 론

수복치과학에 있어서 심미성 수복재료의 상당한 발전에도 불구하고, 적절한 물리적 성질, 조작성 용이성, 시간절약, 생체적합성, 임상적 영구성, 그리고 저렴한 가격 등의 이점으로 인해 아직도 아말감은 구치부의 치질결손 수복에 가장 널리 사용되는 수복재 중의 하나이다. 그러나 아말감은 시간이 경과함에 따라 수복물 주위의 재차우식 또는 파절 등으로 인해 재수복이 요구되는 경우가 많다. Dahl과 Erikson¹⁾에 의하면 아말감을 재수복한 200 예를 분석한 결과 재차우식이 수복물 교체의 가장 큰 요인이며 그 다음이 파절로서 이 두 가지가 전체의 86%에 이른다고 보고하였으며, Richardson과 Boyd²⁾도 같은 결과를 보고한 바 있다.

부식이란 액체용액에 의해서 금속이 퇴보되는 현상으로, 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격으로 정의된다³⁾. 구강내 환경에서 타액은 전해질로서 작용하며, 이로 인한 아말감의 부식은 이러한 재차우식 및 파절의 중요한 원인 중

하나이다. Kurosaki와 Fusayama⁴⁾는 아말감의 부식에 의한 치질의 탈회를 보고한 바 있으며, Jørgensen⁵⁾, Mahler 등^{6,7)} 그리고 Sarkar⁸⁾도 부식에 의한 변연부과절을 지적한 바 있다. 그러므로, 부식이나 기계적 균열에 의한 아말감의 변형을 개선하고자하는 많은 시도가 있었다. 하지만 이러한 부식산물은 수복물과 치아 사이의 공간을 매워 변연누출을 감소시키는 장점을 가지기도 한다.

대부분의 아말감은 전형적으로 Ag와 Sn이 3 : 1의 비율로, 그 외에 소량의 Cu, Zn 등이 포함되어 있다. Hg와의 반응이 일어난 후의 아말감은 기본적으로 3개의 상으로 구성된다. 원래의 구성요소인 Ag₃Sn은 γ 상이라고 한다. Hg와의 연화과정에서 γ_1 상(Ag₂Hg₃)과 γ_2 상(Sn₇-₈Hg)이 기질로 생성된다. 그리고, Cu의 함량이 많은 고동아말감은 특징적으로 η 상(Cu₆Sn₅)과 ϵ 상(Cu₃Sn)을 포함하고 있다. 그러므로, Marek⁹⁾과 Marek 등¹⁰⁾은 아말감의 부식성향이 각각의 상에 대한 부식성질과 주어진 환경에서 그들 간의 전기화학적 반응에 의존한다고 하였다.

Guthrow 등¹¹⁾은 γ 상은 링거액이나 인공타액

에서 소량의 부식만이 일어난다고 하였다. 이들은 γ_1 상은 비교적 귀한 안정전위를 가지며 기본적으로 이러한 용액에서 변화가 일어나지 않음을 발견하였다. Sn의 함량이 많은 γ_2 상은 이러한 용액에서 크게 부식되며 이는 아말감에서 파괴성부식이 일어나는 유일한 상이라고 하였고, 고통아말감에서는 η '상이 부식에 가장 민감하지만 저동아말감에서의 γ_2 보다는 부식 저항이 크다고 하였다.

아말감의 부식실험은 크게 부식전후의 무게 변화를 측정하여 부식의 정도를 알아보는 방법¹²⁾과 정전압분극곡선법을 이용한 전기화학적 방법¹³⁾이 있다. 아말감은 혼합상을 갖는 이유로 여러 국소전지가 형성되어 측정된 전류와 실제 부식정도 및 시간의 관계를 단순하게 해석하기가 힘들지만, 정전압분극곡선법을 아말감의 부식 연구에 적용하게 되면서 이러한 문제점들을 해결하게 되었다. 정전압분극곡선법은 실험용액 속에서 인공적으로 시편을 부식시키는 방법으로 실제 구강내에서 시행하지 않는다는 단점이 있지만, 시험장치설치가 용이하고, 결과를 신속하게 얻을 수 있으며, 재현성이 있고, 아말감의 부식에 관한 전기화학적 거동, 각상의 부식경향, 부식서열, 부식속도, 표면반응, 부식생성물의 흡착, 그리고 산화반응에 의한 부동태의 형성과 그 피막의 용해 등에 대한 다양한 정보를 제공해주는 장점이 있어 널리 사용되고 있다. 1967년 Ross 등¹⁴⁾이 정전압분극곡선법을 아말감의 부식 연구에 적용한 이래로 이 방법을 이용한 많은 연구가 현재에도 진행되고 있다. Marek과 Hochman¹⁵⁾은 아말감을 인공타액내에서 부식시켜 산화반응을 알아보고, Finkelstein과 Greener¹⁶⁾은 링거액내의 아말감의 chloride corrosion을 연구한 바 있다. Do Duc 등¹⁷⁾은 phosphate buffer 용액에서 아말감의 전기화학적 성질을 연구한 바 있고, Palaghias^{18,19)}는 부식과 phosphate, carbonate 완충계와의 관계 및 각종 유기산에서의 아말감 미세구조 변화를 연구한 바 있다. 또한 Matsuda²⁰⁾는 생리식염수에서 아말감을 산화시킨 후 다시 환원시켜 음극 및 양극에서 일어나는 산화환원정점을 분석하고 부식산물을 관찰한 바 있다.

불소는 1938년 미국의 Dean이 음료수의 불소함량과 치아우식증 빈도가 반비례한다는 사실을 발표한 이후 그 항우식성이 입증되어, 치아우식 예방에 널리 사용되어 왔다^{21,22,23)}. 불소를 이용한 치아우식 예방법에는 상수도불소화가 대표적이며, 이외에도 불소국소도포, 불소보조제, 불소양치액과 불소치약 등이 소개되고 있다. 그러나, 불소는 그 양과 안전범위 및 독성에 대한 개념을 가지지 않은 상태에서 사용할 경우, 반상치의 발생을 비롯한 여러 부작용을 유발할 수 있다. 또한 불소제제의 사용은 구강내에 충전된 수복물의 전기화학적 성질에 영향을 줄 수 있다. Darvell²⁴⁾은 불소국소도포제제가 아말감의 부식에 상당한 영향을 준다고 하였으며, Stoner 등²⁵⁾은 용액에 NaF를 첨가하면 구상형 아말감의 부식을 상당히 증가시키므로 치약에 NaF를 첨가하거나 이를 국소도포용으로 사용하지 말아야 한다고 하였다. 또한 Johansson과 Bergman²⁶⁾은 NaF를 첨가한 생리식염수에서 Titanium과 인접한 아말감의 부식양상을 연구한 바 있다.

이에 필자는 시판되는 5종의 아말감 시편을 제작해 이를 생리식염수와, 여기에 상수도불소화에 이용되는 2.2 ppm NaF(1 ppm F)와 불소양치용액에 사용되는 0.05% NaF, 그리고 불소국소도포제제로 사용되는 2% NaF, 8% SnF₂를 각각 첨가한 용액 등 5종의 전해액에서 potentiostat를 이용해 인공적으로 부식시켜 정전압분극곡선을 얻고 이를 분석하여 불소화합물이 아말감의 부식에 미치는 영향에 대해 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 시편전극(working electrode)

1. 아말감합금

시편전극으로 사용할 아말감합금은 저동절삭형아말감인 CAULK FINE CUT, 고통아말감과 저동아말감의 중간정도의 Cu를 함유하고 있는 분산강화형아말감인 OPTALLOY II, 고통분산강화형아말감인 DISPERSALLOY, 고통

Table 1. Dental amalgam alloys and their chemical compositions in this study

Name	Alloy Type	Ag	Sn	Cu	Zn	Manufacturer
CAULK FINE CUT	low copper lathe cut	68-70	26-28	2-4		L.D. Caulk
OPTALLOY II	medium copper admixed	69.9	21.6	8.1	0.2	L.D. Caulk
DISPERSALLOY	high copper admixed	69.7	17.7	11.9	0.9	Johnson & Johnson
TYTIN	high copper unicompositional	59.4	27.8	13.0		S.S. White
VALINANT	palladium enriched					L.D. Caulk

단일조성형아말감인 TYTIN, 그리고 Pd가 함유된 단일조성구상형아말감인 VALIANT를 사용하였으며 제조사와 구성성분은 Table 1과 같다.

2. 시편제작

준비된 아말감합금을 제조사의 지시에 따라 mechanical amalgamator(Crescent Wig-L-Bug, USA)를 사용하여 Hg와 연화하여 내경 12mm, 깊이 20mm의 금속주형에 넣고 유압식압축기를 사용하여 160kg/cm²의 압력으로 1분간 응축하였다. 이를 금속주형에서 제거하여 잉여 Hg를 제거한 다음 실온에서 24시간 동안 경과시킨 후 연마기(Struers, Denmark)에 표면을 #220, #320, #500, #1000, #4000 silicone carbide grinding paper로 순차적으로 연마하고 polishing cloth에 각각 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m의 DP-Spray(Struers, Denmark)를 적용하여 연마하였고, 초음파세척기로 30초간 증류수를 가하며 세척하였으며, 이를 일주일간 실온에 방치한 다음 실험에 사용하였다.

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

기준전극으로는 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, S.C.E.)을 사용하여 이 기준전극에 대한 시편전극의 전위를 mV로 표기하였으며, 보조전극으로는 백금전극(platinum electrode)을 사용하였다.

3) 전해액(electrolytic solution)

37 \pm 1 $^{\circ}$ C, pH 6.8~7.0의 생리식염수(0.9% NaCl solution, 크린조, 중외제약) 100cc를 전해액으로 사용하여 이를 대조군으로, 또 여기에 각각 2.2 ppm, 0.05wt%, 그리고 2wt%의 NaF(Fluka, #71518)와 8wt%의 SnF₂(Sigma,

USA, #S-2877)를 첨가하여 이를 실험군으로 사용하였다. 또한 용해되어있는 산소는 인위적으로 제거하지 않았다.

2. 실험방법

0.79cm²의 노출면적을 갖도록 시편 holder를 제작하여 준비된 아말감시편을 넣고 시편전극에 연결하여 기준전극과 보존전극을 시편과 가깝게 위치시킨 다음, 시편을 전해액에 30분간 침적시킨 후 전위주사를 시행하였다. 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 -1500mV(vs. S.C.E.)에서부터 대부분의 상이 산화될 수 있는 +800mV(vs. S.C.E.)까지 전위주사를 시행하였다. 전위주사동안 시편전극과 보조전극사이의 전류를 측정하여 Log Converter HG-105(Hokuto Denko Corporation, Japan)를 거쳐 Type 3086 X-Y Recorder(Yokogawa, Japan)에 입력시켜 정전압분극곡선을 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 2와 같다.

III. 실험성적

생리식염수와 이에 NaF 및 SnF₂를 첨가한 용액을 전해액으로 하여 각 아말감의 정전압

Table 2. Polarization parameters in this study

Working Electrode	Specimen
Reference Electrode	Saturated Calomel Electrode
Counter Electrode	Platinum
Initial Potential	-1500mV
Final Potential	+800mV
Scan Rate	50mV/sec
Electrolyte	Normal Saline or Modified Saline
Temperature	37±1°C

분극곡선을 얻었으며, 이는 Fig. 1~5와 같다. 이를 분석한 결과 Table 3-1~3-5와 같이 나타났으며, 이의 내용은 다음과 같다. 또, 이 분극곡선을 전해질을 기준으로 하여 다시 그리면 Fig. 6~10과 같다.

CAULK FINE CUT

생리식염수에서의 경우 -800~-775mV에서 부식전위와 -700mV에서 산화정점을 보였으며, -450~-400mV에서 전류밀도가 증가하지 않는 부동태영역을 나타냈으며, -300mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2.2 ppm NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -825~-800mV에서 부식전위와 -750mV에서 산화

정점을 보였으며, -400~-375mV에서 전류밀도가 일정하게 유지되다가 -275mV 이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -825~-800mV에서 부식전위와 -750mV에서 산화정점을 보였으며, -425~-400mV에서 다시 전류밀도가 일정하게 유지되었다가 -275mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -925~-900mV에서 부식전위와 -800mV에서 산화정점을 보였으며, -475~-450mV에서 더 이상 전류가 증가하지 않는 부동태영역을 보였으며, -300mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 8% SnF₂를 첨가한 경우에는 -500~-475mV에서

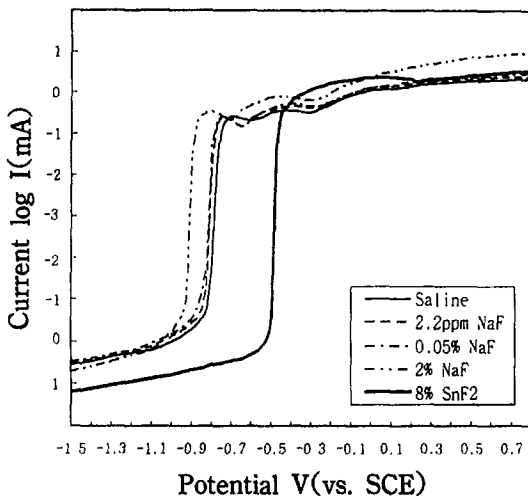


Fig. 1. Anodic polarization curves of CAULK FINE CUT

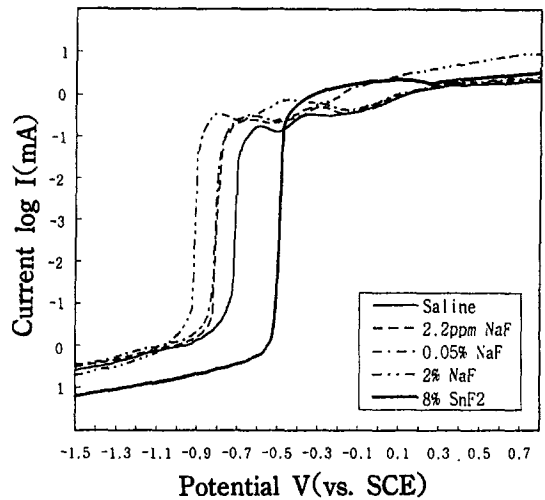


Fig. 2. Anodic polarization curves of Optalloy II

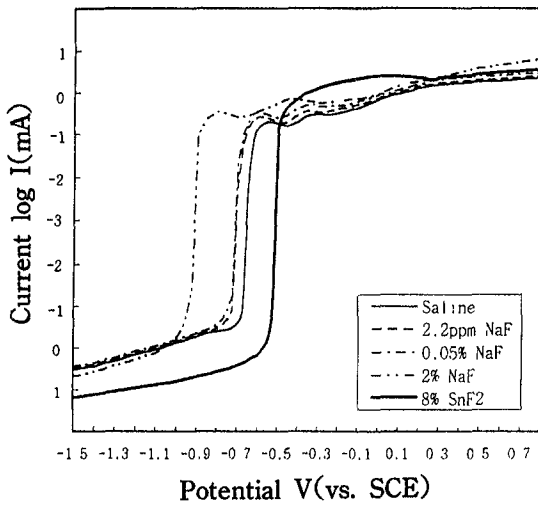


Fig. 3. Anodic polarization curves of DISPE-RSALLOY

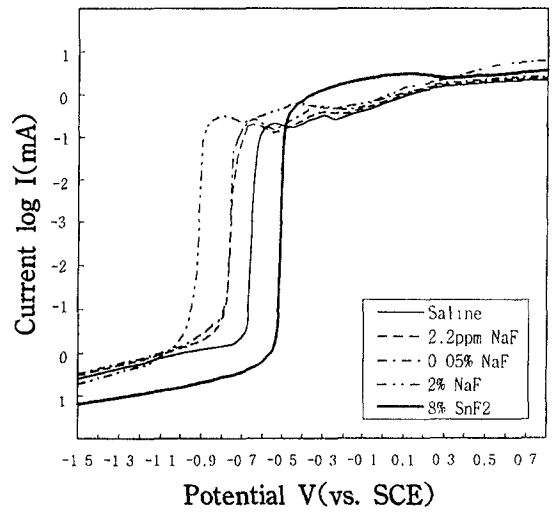


Fig. 4. Anodic polarization curves of TYTIN

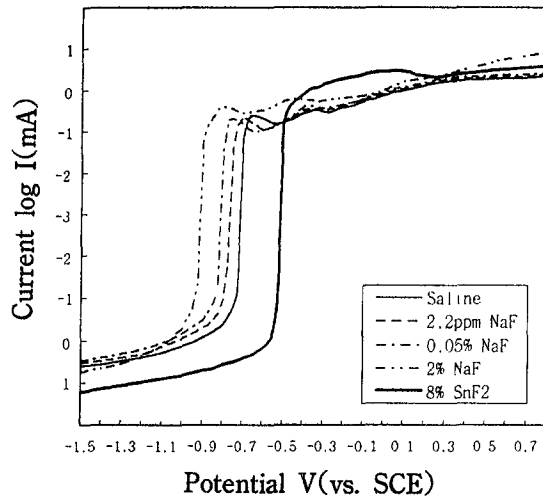


Fig. 5. Anodic polarization curves of VALIANT

Table 3-1 CAULK FINE CUT

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

	Corrosion Potential	First Peak	First Rising Point	Second Peak	Second Rising Point
Saline	-800~-775	-700	-600	-425	-300
2.2 ppm NaF	-825~-800	-750	-650	-400~-375	-275
0.05% NaF	-825~-800	-750	-650	-425~-400	-275
2% NaF	-925~-900	-800	-700	-475~-450	-300
8% SnF ₂	-500~-475	50~75	225		

Potential mV(vs. SCE)

Table 3-2 OPTALLOY II

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

	Corrosion Potential	First Peak	First Rising Point	Second Peak	Second Rising Point
Saline	-725~-700	-600	-500	-350	-250
2.2 ppm NaF	-800	-650	-525	-300	-150
0.05% NaF	-825~-800	-650	-525	-300	-150
2% NaF	-925~-900	-800	-700	-450	-300
8% SnF ₂	-500~-475	100	250		

Potential mV(vs. SCE)

Table 3-3 DISPERSALLOY

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

	Corrosion Potential	First Peak	First Rising Point	Second Peak	Second Rising Point
Saline	-650	-550	-450	-300	-250
2.2 ppm NaF	-700	-600	-500	-350	-275
0.05% NaF	-725~-700	-600	-500	-350~-325	-275
2% NaF	-925~-900	-800	-700	-450~-425	-275
8% SnF ₂	-525~-500	25~50	275		

Potential mV(vs. SCE)

Table 3-4 TYTIN

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

	Corrosion Potential	First Peak	First Rising Point	Second Peak	Second Rising Point
Saline	-650	-550	-450	-300	-225
2.2 ppm NaF	-750	-650	-550	-300~-275	-200
0.05% NaF	-775~-750	-650	-550	-350~325	-175
2% NaF	-925~-900	-800	-700	-450~-425	-225
8% SnF ₂	-525~-500	125	325		

Potential mV(vs. SCE)

Table 3-5 VALIANT

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

	Corrosion Potential	First Peak	First Rising Point	Second Peak	Second Rising Point
Saline	-725~-700	-650	-525	-350	-275
2.2 ppm NaF	-775~-750	-700	-600	-350	-300
0.05% NaF	-825~-800	-750	-650	-375	-300
2% NaF	-925~-900	-800	-700	-450~-425	-325
8% SnF ₂	-525~-500	50~75	250		

Potential mV(vs. SCE)

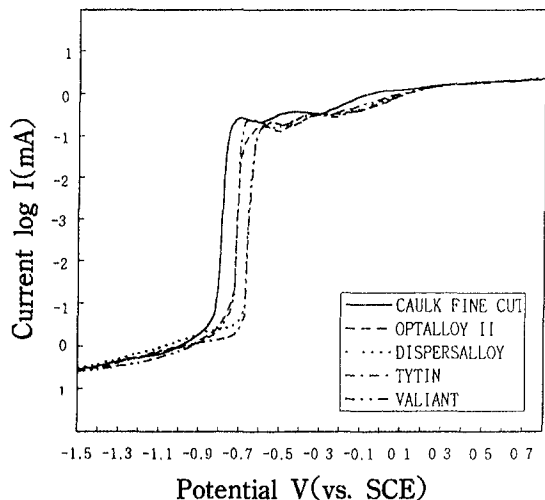


Fig. 6. Anodic polarization curves in SALINE

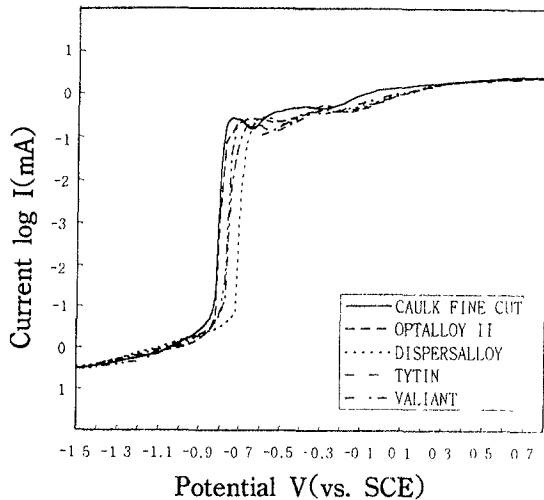


Fig. 7. Anodic polarization curves in 2.2ppm NaF

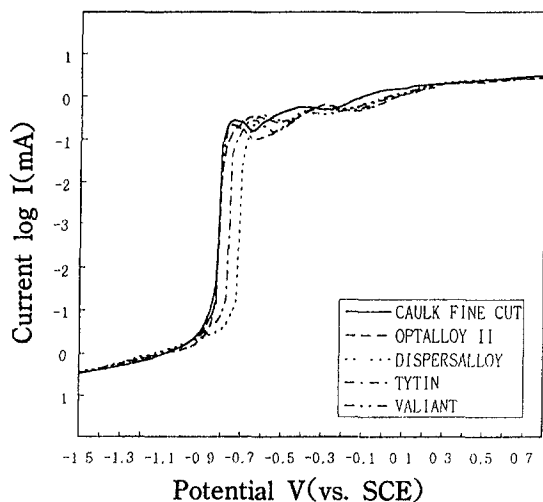


Fig. 8. Anodic polarization curves in 0.05% NaF

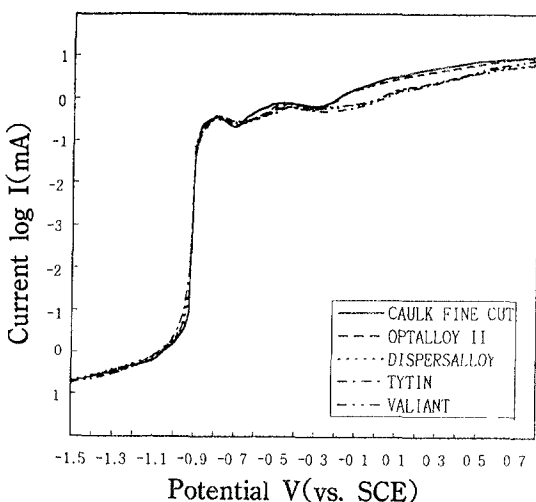


Fig. 9. Anodic polarization curves in 2% NaF

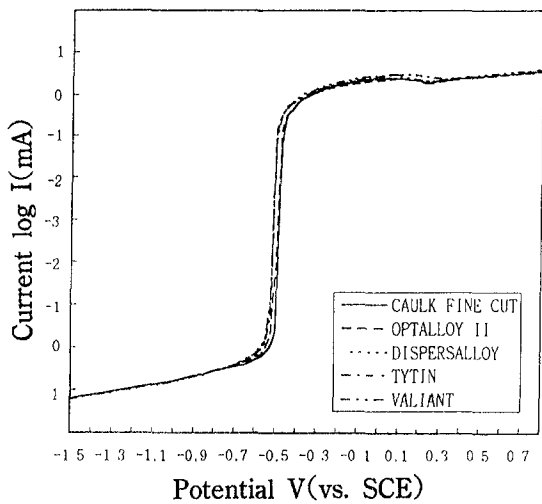


Fig. 10. Anodic polarization curves in 8% SnF₂

부식전위를 보였으며, 0mV까지 전류밀도가 완만히 증가하다가 0~125mV에서 전류가 일정히 유지되는 부동태영역을 나타냈으며, 이후 전류밀도가 다시 완만히 감소하다가 225mV에서 부동태통과영역을 나타냈다.

OPTALLOY II

생리식염수에서의 경우 -725~-700mV에서 부식전위와 -600mV, -350mV에서 산화정점을 보였으며, -250mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2.2 ppm NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -800mV에서 부식전위와 -650mV, -300mV에서 산화정점을 보였으며, -150mV 이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -825~-800mV에서 부식전위와 -650mV, -300mV에서 산화정점을 보였으며, -150mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -925~-900mV에서 부식전위와 -800mV, -450mV에서 산화정점을 보였으며, -300mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 8% SnF₂를 첨가한 경우에는 -500~-475mV에서 부식전위를 보였으며, 100mV까지 전류밀도가 완만히 증가하다가 100mV에서 전류가 일정히 유지되는 부동태영역을 나타냈으며, 이후 전류밀도가 다시 완만히 감소하다가 250mV에서 부동태통과영역을 나타냈다.

DISPERSALLOY

생리식염수에서의 경우 -650mV에서 부식전위와 -550mV에서 산화정점을 보였으며, -300mV에서 전류밀도가 증가하지 않는 부동태영역을 나타냈으며, -250mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2.2 ppm NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -700mV에서 부식전위와 -600mV에서 산화정점, -350mV에서 미약한 산화정점을 보였으며, -275mV 이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -725~-700mV에서 부식전위와 -600mV에서 산화정점을 보였으며, -350~-325mV에서 미약한 산화정점을

나타낸 후, -275mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -925~-900mV에서 부식전위와 -800mV, -450~-425mV에서 산화정점을 보였으며, -275mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 8% SnF₂를 첨가한 경우에는 -525~-500mV에서 부식전위를 보였으며, -25mV까지 전류밀도가 완만히 증가하다가 -25~100mV에서 전류가 일정히 유지되는 부동태영역을 나타냈으며, 이후 전류밀도가 다시 완만히 감소하다가 275mV에서 부동태통과영역을 나타냈다.

TYTIN

생리식염수에서의 경우 -650mV에서 부식전위와 -550mV, -300mV에서 산화정점을 보였으며, -225mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2.2 ppm NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -750mV에서 부식전위와 -650mV에서 산화정점을 보였으며, -300~-275mV에서 전류밀도가 일정하게 유지되다가 -200mV 이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -775~-750mV에서 부식전위와 -650mV에서 산화정점과 -350~-325mV에서 미약한 산화정점을 보였으며, -175mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 -925~-900mV에서 부식전위와 -800mV에서 산화정점을 보였으며, -450~-425mV에서 미약한 산화정점을 보인 후, -225mV에서 부동태통과영역을 나타냈다. 8% SnF₂를 첨가한 경우에는 -525~-500mV에서 부식전위를 보였으며, 100mV까지 전류밀도가 완만히 증가하다가 100~150mV에서 전류가 일정히 유지되는 부동태영역을 나타냈으며, 이후 전류밀도가 다시 완만히 감소하다가 325mV에서 부동태통과영역을 나타냈다.

VALIANT

생리식염수에서의 경우 -725~-700mV에서 부식전위와 -650mV, -350mV에서 산화정점을 보였으며, -275mV에서 부동태통과영

역을 나타냈다. 2.2 ppm NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 $-775 \sim -750\text{mV}$ 에서 부식전위와 -700mV 에서 산화정점을 보였으며, -350mV 에서 전류밀도가 일정하게 유지되다가 -300mV 이후는 부동태통과영역을 나타냈다. 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 $-825 \sim -800\text{mV}$ 에서 부식전위와 -750mV 에서 산화정점을 보였으며, -375mV 에서 다시 전류밀도가 일정하게 유지되었다가 -300mV 에서 부동태통과영역을 나타냈다. 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서의 경우 $-925 \sim -900\text{mV}$ 에서 부식전위와 -800mV 에서 산화정점과 $-450 \sim -425\text{mV}$ 에서 미약한 산화정점을 보였으며, -325mV 에서 부동태통과영역을 나타냈다. 8% SnF_2 를 첨가한 경우에는 $-525 \sim -500\text{mV}$ 에서 부식전위를 보였으며, 50mV까지 전류밀도가 완만히 증가하다가 50~75mV에서 전류가 일정히 유지되는 부동태영역을 나타냈으며, 이후 전류밀도가 다시 완만히 감소하다가 250mV 부근에서 부동태통과영역을 나타냈다.

IV. 총괄 및 고찰

아말감은 복합적인 상으로 구성되어 있기 때문에 합금의 조성, 각 상의 구성성분, 표면 상태 및 전해질의 종류와 온도, pH 그리고 아말감 연화 후의 경과시간 등의 여러 인자들에 의해 그 부식양상이 달라진다. 이러한 아말감의 부식연구를 위한 실험방법은 여러 가지가 있으며, 그 중 본 연구에서 이용한 정전압분극곡선법은 일반적으로 많이 이용되고 있는 방법으로, 빠르고 쉽게 시도할 수 있으며, 재시도가 가능하고 한 번의 시도로 여러 가지 정보를 얻을 수 있다는 점에서 치과용 합금의 부식경향을 평가하기에 적당한 것으로 알려져 있다. 그러나, Holland²⁷⁾는 아말감의 경우 Hg와 같은 비전하 입자가 형성되기 때문에 이 방법으로 부식연구를 하였을 때 다른 합금보다 정확도가 떨어진다고 하였다. 본 실험에서는 anodic polarization curve를 얻어 각각의 부식전위, 각 전위간의 전류비교, 그리고 산화정점전위, 부동태범위의 비교를 통하여 부식성향을 비교하였다.

아말감의 산화분극을 위한 전해액으로는 생리식염수에서부터 복잡한 인공타액까지 여러 용액이 사용되었으며, 이들 중 링거액과 생리식염수는 부식실험에서 많이 사용된 전해액이다. 인공타액은 타액의 평균적 무기물성분을 기초로 제작되었으며²⁸⁾, Meyer와 Nally²⁹⁾는 인공타액 중 Fusayama 등³⁰⁾의 인공타액이 타액에 가장 근접한 전해액이라고 하였다. Finkelstein과 Greener^{16,31)}는 인공타액에서의 아말감의 산화분극곡선은 타액에서의 곡선과 동일하지 않다고 하였으며, Cl을 포함한 전해액과 타액에서 재래형 아말감의 산화분극곡선은 공통점과 상이한 점이 있다고 보고한 바 있다. 아말감부식 실험을 위한 전해액 중 생리식염수는 Cl 농도가 타액보다 높으며, 실제 구강 내에서보다 과장된 부식을 나타내게 된다³²⁾. 인공타액은 중성타액으로서 Cl 농도는 혼합타액과 유사하다. 타액의 구성성분, 산도는 자극시, 비자극시, 그리고 시간별, 개인별 편차가 심하며, 타액완충능은 자극이 없는 경우 CO_2 농도가 10-20Vol%이나 자극시 150Vol%로 증가하며, 이를 인공타액에서 재현하기는 불가능하다¹³⁾. 따라서 본 연구에서는 생리식염수를 대조군으로 하고, 여기에 농도가 다른 불소화합물을 첨가하여 전해액으로 사용하였다.

Finkelstein과 Greener³¹⁾에 의하면 분극곡선에서 급격한 전류밀도의 증가를 나타내는 영역이 존재하며, 이 영역보다 천한 전위로 나타나는 낮은 전류밀도 영역을 면역영역이라 하였으며, 이 영역이 오랫동안 지속될수록 부식에 저항성이 있으며, 부식전위와 산화정점전위가 가깝고 산화정점의 전류밀도가 낮을수록 빨리 부동태가 되며, 부동태영역에서 낮은 전류밀도는 부동태의 안정성을 나타낸다고 하였다.

본 실험에서 얻은 분극곡선은 생리식염수와 이에 NaF를 첨가한 경우에는 전체적인 곡선의 양상은 유사성을 보이지만, 첨가된 NaF의 농도가 증가할수록 부식전위가 천한 전위로 이동하여 부식전위 전의 낮은 전류밀도영역이 좁게 나타났다(Fig. 1~5). 이는 NaF의 첨가에 따라 부식에 대한 면역영역이 감소됨을 의미한다. NaF를 첨가한 경우의 산화정점전위는

생리식염수에서보다 천한 전위에서 나타났으며, 산화정점의 전류밀도는 생리식염수에서보다 높게 나타났다. NaF를 첨가한 경우 부동태통과 전위는 생리식염수에서와 유사하거나 약간 천한 전위에서 나타났으며, 부동태통과전위보다 귀한 전위에서 전류밀도가 더 빠른 속도로 증가하는 양상을 보였다. Stoner 등²⁵⁾은 링거액에 NaF를 첨가한 경우 부식속도가 증가하며, 부식전위도 천한 쪽으로 이동한다고 하였으며, 본 실험에서의 산화분극곡선에서도 NaF의 농도가 증가할수록 부식전위, 산화정점전위, 그리고 부동태통과전위가 천한 쪽으로 이동하였으며, 전류밀도는 높게 나타났다(Fig. 1~5). Johansson과 Bergman²⁶⁾도 생리식염수에 NaF를 첨가한 용액에서 아말감의 부식감수성이 높아지며, 이는 불소의 첨가로 산화막의 조성이 변화되어, 음극에서의 산소의 환원을 촉진시키는 동시에 양극에서의 부식을 증가시키기 때문이라고 하였다.

그러나, SnF₂를 첨가한 경우는 전체적인 곡선의 양상이 생리식염수나, NaF를 첨가한 경우와는 다르게 나타났다. SnF₂를 첨가한 경우, 부식전위가 상당히 귀한 전위로 이동하여 부식전위 전의 낮은 전류밀도영역이 넓게 나타났으며, 이 부위에서의 전류밀도도 상당히 낮게 나타났다. 이는 SnF₂의 첨가에 따라 부식에 대한 면적영역이 오랫동안 지속됨을 의미한다(Fig. 1~5). SnF₂를 첨가한 경우, 부식전위에 이른 후 이보다 귀한 전위에서 다른 전해액에서와는 달리 뚜렷한 산화정점없이 넓은 영역에 걸쳐 완만한 전류밀도의 증가 후에 부동태영역이 나타났으며, 이 부위에서의 전류밀도는 생리식염수에서보다 높게 나타났고, 다른 전해액에서보다 귀한 전위인 250~350mV에서 부동태통과전위를 보였다. 부동태통과전위보다 귀한 전위에서도 생리식염수와 저농도의 NaF를 첨가한 용액에서보다는 높지만 2% NaF를 첨가한 용액에서보다는 낮은 전류밀도를 나타냈다. Stoner 등²⁵⁾은 링거액에 SnF₂를 첨가한 경우 시편의 부식속도에 대체적으로 영향을 주지 않는 것으로 보인다고 하였으나, 본 실험에서는 조금 다른 양상을 보였다(Fig. 1~5).

용액에 충분한 양의 F⁻가 존재하는 경우 Sn²⁺와 Sn⁴⁺는 각각 SnF₃⁻, SnF₆²⁻ 형태의 복합이온을 형성하게 된다. Schaap 등³³⁾은 이 복합물의 instability constant를 측정하고 total ionic strength가 0.8인 용액에서 다음식과 같다고 하였다.

$$\begin{aligned} C[\text{Sn}^{2+}] \times C^3[\text{F}^-] / C[\text{SnF}_3^-] &= 1.2 \times 10^{-10} \\ C[\text{Sn}^{4+}] \times C^6[\text{F}^-] / C[\text{SnF}_6^{2-}] &\approx 10^{-25} \end{aligned}$$

이 식에 의하면 충분한 양의 NaF가 존재하는 경우, SnO 부동태막이 형성되지 않고 아말감 내의 Sn이 더 천한 전위에서 쉽게 용액 내로 이동하게 된다. 그러나, 용액에 SnF₂를 첨가한 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않게 되며, 이 경우에는 Sn²⁺와 F⁻가 같은 양만큼 첨가되므로 용액 내의 F가 아말감의 성분인 Sn과 복합물을 형성하지 않기 때문이다.

생리식염수에 첨가된 NaF의 영향을 전기음성도의 관점에서 해석하면 다음과 같다. 어떤 원소가 전자와 결합하는 능력을 그 원소의 전기음성도라고 한다³⁴⁾. 전기음성도가 큰 원소는 공유결합에서 음전하를 띄거나, 전자를 얻음으로써 음이온이 되려는 경향이 있다. 즉 전자친화도가 높은 원소는 고도로 전기음성적이며 높은 이온화에너지를 가진다. 그러므로 전기음성도가 큰 원소는 다른 원소와 이온결합을 하려는 성향이 강하게 된다. O의 전기음성도는 3.5이며, Cl의 전기음성도는 3.0인데 비해 F의 전기음성도는 4.0으로서 가장 전기음성도가 큰 원소이다. 그러므로 F는 전해질 내에서 O나 Cl과 경쟁적으로 산화된 Sn이온과 결합하여 복합물을 형성함으로써 SnO나 SnCl₂와 같은 산화부동태막의 생성을 방해하게 된다. 이러한 이유로 NaF를 첨가한 생리식염수에서는 아말감의 부식전위는 낮아지고 산화전류밀도는 높아지게 되는 것이다.

Darvell²⁴⁾은 불소에 노출시킨 경우 아말감의 부식거동은 상당히 변화하게 되며, 이러한 현상은 F이온이 아말감의 표면에 흡착되거나 아말감의 microporosity 내로 침투하기 때문인 것으로 보인다고 하였으며, 이러한 불소는 세척이나 용액의 교환으로 쉽게 제거되지 않는

다고 하였다.

본 실험에서 SnF₂를 첨가한 경우, 부식전위는 귀한 전위로 이동하였으며 이보다 천한 전위에서는 생리식염수에서보다 낮은 전류밀도를, 귀한 전위에서는 높은 전류밀도를 보였다.

생리식염수에 첨가된 SnF₂의 영향은 ‘화학적 평형의 법칙’³⁰⁾으로 설명할 수 있다. 어떤 화학반응에서 평형상수 K가 일정하다면, 반응물이나 생성물의 양이 변하게 될 경우 그 반응의 방향은 반응물과 생성물이 평형을 이루는 방향으로 진행되게 된다. 아말감부식의 주된 원소인 Sn의 산화는 다음 반응식으로 표현할 수 있다.



이 식에서 생리식염수나 생리식염수에 NaF를 첨가한 용액에서는 반응이 주로 정방향으로 일어나 Sn의 산화반응이 주를 이루게 된다. 하지만 8% SnF₂를 첨가한 용액에서는 이미 용액 내에 고농도의 Sn²⁺ 이온이 존재하므로 초기에는 산화반응이 일어남과 동시에 역방향으로의 환원반응도 활발히 일어나게 된다. 그러므로 부식전위는 그만큼 귀한 전위로 이동하게 되며, 전류밀도도 낮아지는 것이다.

이러한 F⁻이온의 영향을 이해하기 위해서는 부동태이론에 대해 좀더 자세히 알아볼 필요가 있다. 부식연구에 있어서 부동태에 대한 정의를 내리는 것은 힘들 뿐 아니라 그 현상도 대단히 복잡하다³¹⁾. 부동태화된 금속 표면은 활성화상태일 때와 외관상 큰 차이가 없으며 그 두께도 수십 Å 정도이다. 부동태피막은 환경의 부식 작용에 대해서 확산장벽층(diffusion-barrier layer)으로 작용하게 된다. 또한 부동태 금속에서는 양극분극곡선에 특이한 현상이 나타난다. 부동태 이론은 이러한 모든 현상을 설명해 줄 수 있어야 한다. 현재 부동태피막의 성질에 관해서는 두 가지의 이론이 있다. 그 첫번째는 부동태피막이 반응생성물(금속 산화물 또는 다른 화합물)의 확산장벽층이 되어 금속을 그 주위 환경과 단절시킴으로써 반응속도를 억제시킨다는 것이다. 이것을 산화물피막설(oxide

film theory)이라고 한다. 부동태에 대한 두번째 이론은 소위 흡착설(adsorption theory)로서, 부동태 금속이 화학적으로 흡착된 피막, 예를 들면 산소에 의해서 덮여있게 되며 이러한 피막이 생성됨으로 인해 흡착된 물분자가 떨어져 나가게 되고 따라서 금속 이온의 수화를 포함하고 있는 양극용해속도가 느려지게 된다는 것이다. 이를 다른 말로 표현하면 흡착된 산소가 반응 $M \rightleftharpoons M^{+} + e^{-}$ 에 해당하는 교환전류밀도를 감소시킨다는 것이다. 부동태 효과를 나타내는 이러한 피막은 그 두께가 10~30Å 정도로 매우 얇다는 것이 관찰되었으며 따라서 확산장벽층으로 작용할 수 없다는 것을 알 수 있다.

F⁻이온은 할로젠 이온으로서 금속의 부동태를 파괴하거나 그 생성을 방해할 수 있다. 먼저 산화물피막설의 관점에서 보면, F⁻이온은 다른 이온에 비해서 산화물피막 내의 기공(pore)이나 결함(defect)을 통해서 더욱 쉽게 소지금속으로 도달해 가게 된다. 한편, 흡착설의 관점에서 생각해 보면, F⁻이온은 용해된 O₂ 또는 OH⁻ 등과 경쟁적으로 금속 표면에 흡착하게 된다. 일단 금속 표면에 흡착하게 되면 F⁻이온은 금속이온의 수화(hydration)를 촉진시키게 되고 따라서 금속이온이 더욱 쉽게 용액 속으로 들어갈 수 있게 된다. 이것은 흡착된 산소의 영향과는 정반대가 되며, 산소의 경우 금속 표면에 흡착하면 금속이온의 수화를 저지시킴으로써 금속의 용해를 감소시키게 된다. 이를 다른 말로 표현하면, 흡착된 F⁻이온은 금속의 양극용해에 대한 교환전류밀도를 증가시키며 과전압을 감소시키게 된다. 이러한 효과는 매우 크기 때문에 상당한 양의 F⁻이온을 포함하고 있는 용액에서는 금속이 쉽게 부동태화되지 아니하며 따라서 활성화전위(active potential)에서의 마찬가지로 부동태전위(passive potential)에서도 이러한 상태의 금속은 용해속도가 매우 크다.

F⁻이온에 의한 부동태의 파괴는 부동태표면 전반에 걸쳐 일어나지 않고 국부적으로 발생하게 되며 부동태피막의 조직이나 두께 등이 주위의 다른 영역과 조금 차이가 나는 곳에 이러한 국부적 부동태 파괴 현상이 발생한다. 이리하여 활성화된 소면적의 양극이 커다란

면적의 음극에 둘러 쌓여서 소위 소양극-대음극의 위험한 국부전지가 형성되고 그 전지의 기전력(E.M.F.)이 0.5V 혹은 그 이상으로 되어 심한 공식(pitting) 현상을 나타낸다. 이와 같이 형성된 국부전지를 부동태-활성태 전지(passive-active cell)라 하며 이 때 양극에서의 전류밀도가 높기 때문에 그 부분의 부식속도가 대단히 빠르게 되고 반면 양극 주변은 음극방식(cathodic protection)이 되므로 심한 공식(pitting) 형태의 부식을 일으키는 것이다. 어떤 핏트(pit)에서의 전류밀도가 높을수록 그리하여 음극방식이 클수록 그 핏트 주변에 다른 핏트가 생겨날 확률은 적어진다. 따라서 핏트가 깊을수록 단위 면적당 그 수는 적어지는 것이다. 부동태-활성태 전지의 발생 가능성은 부동태 현상을 나타내지 아니하는 금속에서 보다 부동태 금속에서 훨씬 크므로 심한 공식(pitting) 현상은 주로 부동태 금속에서 관찰된다.

불소화합물을 첨가하지 않은 생리식염수에서 5종의 아말감의 부식전위는 CAULK FINE CUT이 가장 친한 전위를 나타냈으며, 다음이 OPTALLOY II, VALIANT가 유사하며, DISPERSALLOY, TYTIN이 유사하게 가장 귀한 전위로 나타났다. 2.2 ppm NaF를 첨가한 생리식염수에서의 부식전위는 CAULK FINE CUT이 가장 친한 전위를 나타냈으며, OPTALLOY II가 그보다 약간 귀한 부식전위를 보이며, 그 다음이 VALIANT, TYTIN 순이었고, DISPERSALLOY가 가장 귀한 전위를 나타냈다. 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서는 CAULK FINE CUT과 OPTALLOY II, VALIANT가 유사하게 가장 친한 부식전위를 나타냈고, 그 다음이 TYTIN, DISPERSALLOY 순으로 가장 귀한 부식전위를 나타냈다. 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서는 아말감합금에 상관없이 유사한 부식전위를 보였다. 8% SnF₂를 첨가한 생리식염수에서도 DISPERSALLOY, TYTIN, VALIANT가 유사하게 약간 친한 부식전위를, CAULK FINE CUT, OPTALLOY II가 유사하게 귀한 부식전위를 보였으나 그 차이는 약 25mV 이하로 전반적으로 유사하게 나타났다(Table 3-1~3-5).

CAULK FINE CUT(저동절삭형)은 생리식염수와 2.2 ppm NaF, 0.05%와 2% NaF를 첨가한 생리식염수에서 다른 시편보다 높은 전류밀도를 나타냈다(Fig. 6~9). 이는 이전의 여러 연구^{35,36)}에서 저동아말감은 고동아말감에 비해 전류밀도가 높게 나타난다고 한 것과 일치한다. 중간정도의 Cu를 포함하고 있는 OPTALLOY II(분산강화형)는 부식전위와 전류밀도에서 CAULK FINE CUT과 유사하거나, CAULK FINE CUT과 고동아말감의 중간값을 나타냈다. Greener³⁷⁾는 OPTALLOY II는 Cu의 함량이 8.1%로서 고동아말감과 저동아말감의 중간정도이며, 분산강화형이지만 다른 고동아말감에 비해 많은 γ_2 상을 함유하며, 산화분극 곡선에서 높은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였으며, 본 실험에서도 유사한 결과를 나타냈다. CAULK FINE CUT과 OPTALLOY II는 전해액에 따른 부식전위의 차이가 고동아말감에 비해 크지 않게 나타났다(Fig. 1,2). DISPERSALLOY(고동분산강화형)는 TYTIN과 유사하게 가장 낮은 전류밀도와 가장 귀한 부식전위를 보이며, 2.2 ppm과 0.05% NaF를 첨가한 생리식염수에서는 오히려 TYTIN보다 귀한 부식전위를 나타냈다(Fig. 7,8). Sarkar와 Greener³⁸⁾에 의하면 DISPERSALLOY는 저동아말감과 달리 시간이 지남에 따라 낮은 전류밀도와 귀한 부식전위를 나타내며, 이는 시간이 지남에 따라 γ_2 상이 제거되며, 전기화학적으로 불안정한 η 상이 안정된 상으로 변하는 고체상대전환반응의 결과라고 하였다. TYTIN(고동단일조성형)은 생리식염수에서 다른 시편들보다 귀한 부식전위를 보였으며, 전류밀도 또한 모든 용액에서 가장 낮게 나타났다(Fig. 6). Greener³⁷⁾와 Dérand와 Johansson³⁹⁾에 의하면 TYTIN은 DISPERSALLOY와 OPTALLOY II에 비해 낮은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였으며, 본 실험에서도 같은 결과를 얻었다. Pd가 포함되어 있는 단일조성 구상형아말감인 VALIANT는 OPTALLOY II와 유사하거나 OPTALLOY II와 다른 고동아말감의 중간정도의 부식전위를 보였으며 전류밀도는 다른 고동아말감과 유사하게 나타났다(Fig. 5). Marshall 등⁴⁰⁾과 Ömar 등⁴¹⁾에 의하면

Pd가 첨가된 아말감은 산화분극곡선에서 낮은 전류밀도를 나타내며, 부식저항성이 높으며, Pd는 γ_1 상을 안정화시킨다고 보고한 바 있으며, Greener와 Szurgot⁴²⁾는 링거액에서 Ag-Cu-Pd 상은 Ag-Cu eutectic 상보다 낮은 전류밀도를 보이며, 물리적 성질에는 큰 차이가 없다고 하였다.

분극곡선을 기준전극전위(standard electrode potential)를 참고하여 생리식염수에서 CAULK FINE CUT을 분극시킨 곡선에서 얻어진 정보를 순차적으로 분석하면, 전위주사를 시작한 -1500mV (vs. SCE)에서는 수소의 환원으로 인한 환원전류가 흐르는 영역이며, 수소의 발생으로 인해 전해액의 pH가 낮아지게 된다. $-800\sim-775\text{mV}$ 에서 급격한 환원전류의 감소를 보여 순전류가 0에 이르는 부식전위에 이르며, 이는 아말감의 산화가 시작되어 발생한 산화전류와 계속되고 있는 환원전류의 크기가 서로 균형을 이루어 순전류가 0으로 나타나기 때문이다. Sarkar와 Greener⁴³⁾, Matsuda 등²⁰⁾과 Stoner 등²⁰⁾에 의하면 부식전위에서 $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ 상의 Sn은 2가이온으로 산화되며, 산화된 Sn은 주변에 존재하는 oxide, hydroxide, chloride 등과 결합하여 SnO, Sn(OH)₂, SnCl₂와 같은 안정된 화합물을 이루어 아말감표면에 침착하게 된다. 부식전위를 지나 전류밀도가 증가하는 것은 이러한 산화막이 용해되기 때문이며, Jensen⁴⁴⁾과 Marshall과 Marshall⁴⁵⁾에 의하면 첫번째 산화정점에 이르면 Sn₄(OH)₆Cl₂와 같은 화합물이 피막을 형성하여 산화전류가 더 이상 증가하지 않는 부동태상태가 된다고 하였다. Jörgensen⁵⁾과 Jörgensen과 Saito⁴⁶⁾는 안정성이 낮은 $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ 상의 부동태막은 Cl에 의하여 쉽게 파괴된다고 하였으며, Marek¹⁰⁾은 $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ 상의 분극곡선과 저동아말감의 분극곡선이 유사하므로 첫 산화정점이 γ_2 상의 부식에 의한 것이라고 하였고, 저동아말감은 두개의 산화정점이 존재하고 이 정점을 지나 전류가 감소함은 용해되지 않은 반응산물의 침착때문이라고 하였다. -700mV 에서 산화정점이 출현하고 이어서 -600mV 까지 산화전류 밀도가 감소하며, 이는 Sn의 산화부동태막에

의한 것으로 해석할 수 있다. -600mV 에서부터 전류밀도가 증가하며, 이는 Sarkar와 Greener⁴³⁾, 신과 엄⁴⁷⁾, 그리고 김과 엄⁴⁸⁾에 의하면 γ 상과 γ_1 상의 부식에 의한 것으로 AgCl과 Hg₂Cl₂ 등이 생성된다고 하였으며, 고동아말감에서는 Cu₃Sn과 Cu-Hg에 의해 CuCl과 CuO가 생성된다고 하였다. Nomoto 등⁴⁹⁾, Matsuda 등²⁰⁾, 그리고 이와 이⁵⁰⁾는 γ_2 상의 Sn의 2가이온이 4가이온으로 산화되어 나타나는 것이라고 보고한 바 있다. 분극곡선은 -425mV 에서 두번째 산화정점을 이루며, 이와 이⁵⁰⁾에 의하면 이는 SnO₂, Sn(OH)₄, SnCl₄ 등의 Sn의 2차산화물로 이루어진 부동태가 형성되기 때문이다. 이 부동태 영역은 -300mV 에서 파괴가 진행되며, 신과 엄⁴⁷⁾, 김과 엄⁴⁸⁾에 의하면 아말감의 모든 상에서 파괴가 일어남에 기인한다고 하였고, 이와 이⁵⁰⁾는 여기서는 Sn의 산화뿐만 아니라 Cu의 산화도 진행되어 전류가 증가하는 것으로 추측하였다.

아말감의 특성에 대한 연구는 여러 가지 방법이 있으며, 그 중 산화분극곡선에 의하여 실제 구강내와 유사한 조건을 부여한 상태에서 5종의 아말감을 생리식염수와 이에 종류와 농도가 다른 불소화합물을 첨가한 5종의 전해질에서 평가한 결과 저동아말감보다는 고동아말감이, 분산형아말감보다는 단일조성형아말감이 부식저항성이 높은 것으로 사료되며, Pd가 첨가된 VALIANT는 다른 고동아말감과 유사한 부식저항성을 나타냈다. NaF는 아말감의 부식전위를 친한 쪽으로 이동시키고 전류밀도를 높게 하며, SnF₂는 부식전위를 귀한 쪽으로 이동시키는 작용이 있는 것으로 사료되나, 최종적인 결론은 미세구조적연구에 의하여 내려야 할 것으로 보이며, 또한 임상평가가 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

불소용액에서의 치과용 아말감의 부식거동을 관찰하기 위하여 저동질산형아말감인 CAULK FINE CUT, 저동아말감과 고동아말감의 중간 정도의 Cu를 포함하고 있는 분산강화형 아말감인 OPTALLOY II, 고동분산강화형아말감인

DISPERSALLOY, 고동단일조성형아말감인 TYTIN, Pd가 함유되어있는 단일조성구상형아말감인 VALIANT를 제조사의 지시에 따라 Hg와 연화하여 금속주형에 넣고 이를 유압식 압축기로 1분간 응축하였다. 이를 주형에서 꺼내 실온에서 24시간 경과시킨 후 silicone carbide grinding paper로 연마하여 일주일간 실온에 방치한 다음 시편전극으로 하였다. 포화카로멜 전극을 기준전극으로 하고, 백금전극을 보조전극으로 하여, 전해액으로는 100cc의 0.9% 생리식염수와 이에 각각 2.2 ppm, 0.05%, 그리고 2% NaF와 8% SnF₂를 첨가한 용액을 사용하였다. Potentiostat를 이용하여 -1500mV를 시작전위로 하고 +800mV를 최종전위로 전위주사를 하여 시편전극과 보조전극 사이의 전류를 측정하여 Log converter를 거쳐, X-Y recorder에 입력시켜 정전압분극곡선을 얻었으며, 이를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NaF를 첨가한 생리식염수에서 아말감의 부식전위, 산화정점전위, 그리고 부동태통과전위는 이를 첨가하지 않은 생리식염수에서보다 더 천한 쪽으로 이동하였고, 산화전류밀도는 높게 나타났으며, 첨가한 NaF의 농도가 증가할수록 그 차이도 증가하는 양상을 보였다.
2. SnF₂를 첨가한 생리식염수에서 아말감의 부식전위와 부동태통과전위는 이를 첨가하지 않은 생리식염수에서보다 더 귀한 쪽으로 이동하였고, 부식전위보다 귀한 전위에서 산화전류밀도는 높게 나타났으나, 뚜렷한 산화정점은 나타나지 않았다.
3. 생리식염수에서 Cu의 양이 적게 포함된 CAULK FINE CUT과 OPTALLOY II에 비해 고동아말감이 훨씬 더 귀한 부식전위를 나타냈으나, 첨가한 불화물의 농도가 증가함에 따라 점점 그 차이가 감소하는 양상을 보였으며, 2% NaF를 첨가한 용액과 8% SnF₂를 첨가한 용액에서는 Cu의 함량에 상관없이 유사한 부식전위를 보였다.
4. 생리식염수와 2.2 ppm, 0.05% NaF를 첨가한

용액에서 TYTIN은 전류밀도가 가장 낮게 나타났다.

5. Pd가 첨가된 VALIANT는 다른 고동아말감과 비교하여 전류밀도의 차이는 발견하지 못했다.

참 고 문 헌

1. Dahl, J.E., Erickson, H.M. : Reasons for replacement of amalgam dental restorations. *Scand. J. Dent. Res.*, 86 : 404-407, 1978.
2. Richardson, A.S., Boyd, M.A. : Replacement of silver amalgam restorations by 50 dentists during 246 working days. *J. Canad. Dent. Assoc.*, 39(8) : 556-559, 1973.
3. 손영택 : 금속부식학. 남영문화사, 서울, 21-81, 1981.
4. Kurosaki, N., Fusayama, T. : Penetration of elements from amalgam into dentin. *J. Dent. Res.*, 52(2) : 309-317, 1973.
5. Jørgensen, K.D. : The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings. *Acta Odont. Scand.*, 23 : 347, 1965.
6. Mahler, D.B., Terkla, L.G., van Eysden, J. : Marginal fracture of amalgam restorations. *J. Dent. Res.*, 52(4) : 823-827, 1973.
7. Mahler, D.B., Marantz, R.L., Engle, J.H. : A predictive model for the clinical marginal fracture of amalgam. *J. Dent. Res.*, 59(8) : 1420-1427, 1980.
8. Sarkar, N.K. : Creep, corrosion and marginal fracture of dental amalgams. *J. Oral Rehabil.*, 5 : 413, 1973.
9. Marek, M. : Corrosion of dental materials. in *Aqueous corrosion and passive films, Treatise on materials science and technology*. Scully, J.C. Ed., Academic press, New York, 331-394, 1982.
10. Marek, M., Okabe, T., Butts, M.B., Fairhu-

- rst, C.W. : Corrosion of the η' (Cu-Sn) phase in dental amalgam. *J. Biomed. Mat. Res.*, 17 : 921-929, 1983.
11. Guthrow, C.E., Johnson, L.B., Lawless, K. R. : Corrosion of dental amalgam and its component phases. *J. Dent. Res.*, 46(6) : 1372-1381, 1967.
 12. Marek, M. : Corrosion test for dental amalgam. *J. Dent. Res.*, 59(1) : 63-69, 1980.
 13. Staheli, P.J., von Fraunhofer, J.A. : The in vitro measurement of amalgam corrosion rates by the polarization resistance technique. *J. Oral Rehabil.*, 4 : 261-267, 1977.
 14. Ross, T.K., Carter, D.A., Smith, D.C. : A potentiostatic study of the corrosion of dental silver-tin amalgam. *Corrosion science*, Pergamon press, 7 : 373-376, 1967.
 15. Marek, M., Hochman, R.F. : Corrosion behavior of amalgam electrodes in artificial saliva. *J. Dent. Res.*, 51(4) : 64, 1972. IADR abstracts No. 63.
 16. Finkelstein, G.F., Greener, E.H. : Mechanism of chloride corrosion of dental amalgam. *J. Oral Rehabil.*, 6 : 189-197, 1979.
 17. Do Duc, H., Meyer, R.M., Tissop, P. : Electrochemical behaviour of Sn_8Hg (γ -2) and dental amalgam in a phosphate solution. *Electrochem. Acta.*, 25 : 851-856, 1980.
 18. Palaghias, G. : The role of phosphate and carbonic acid-bicarbonate buffers in the corrosion processes of the oral cavity. *Dent. Mater.*, 1 : 139-144, 1985.
 19. Palaghias, G. : Corrosion of dental amalgams in solutions of organic acids. *Scand. J. Dent. Res.*, 94 : 267-273, 1986.
 20. Matsuda, K., Ibaraki, Y., Sakai, H., Shimokobe, H. : In vitro corrosion of dental amalgams and their phases in 0.9% NaCl solution. *Dent. Mater. J.*, 5(2) : 267-275, 1986.
 21. 김종철 : 치아우식증 예방과 불소. *대한치과의사협회지*, 33(1) : 18-21, 1995.
 22. 이광희 : 불소의 임상적 응용-불소보충제, 불소양치약, 불소세치제. *대한치과의사협회지*, 33(1) : 22-26, 1995.
 23. 김신 : 전분가에 의한 불소도포. *대한치과의사협회지*, 33(1) : 27-37, 1995.
 24. Darvell, B.W. : The effect of topical fluoride on amalgam. *Brit. Dent. J.*, 142 : 47-51, 1977.
 25. Stoner, G.E., Senti, S.E., Gileadi, E. : Effect of sodium fluoride and stannous fluoride on the rate of corrosion of dental amalgams. *J. Dent. Res.*, 50(6) : 1647-1653, 1971.
 26. Johansson, B.I., Bergman, B. : Corrosion of titanium and amalgam couples : Effect of fluoride, area size, surface preparation and fabrication procedures. *Dent. Mater.*, 1 : 41-46, 1995.
 27. Holland, R.I. : Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys. *Scand. J. Dent. Res.*, 19 : 75-85, 1991.
 28. Muhler, J.C., Swenson, H.M. : Preparation of synthetic saliva from direct analysis of human saliva. *J. Dent. Res.*, 26 : 474, 1947. Abstr. No. 81.
 29. Meyer, J.M., Nally, J.N. : Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. *J. Dent. Res.*, 54(3) : 678, 1975. Abstr. No. 76.
 30. Fusayama, T. et al. : Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J. Dent. Res.*, 42 : 1183-1197, 1963.
 31. Finkelstein, G.F., Greener, E.H. : In vitro polarization of dental amalgam in human saliva. *J. Oral Rehabil.*, 4 : 347-354, 1977.
 32. Kozono, Y. : Dissolution of amalgam in saline solution. *J. Biomed. Mater. Res.*, 16 : 767, 1982.
 33. Schaap, W.B., Davis, J.A., Nebergall, W.H.

- : Polarographic study of the complex ions of tin in fluoride solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 : 5226, 1954.
34. Moeller, T., Bailar Jr J.C., Kleinberg, J., Guss, C.O., Castellion, M.E., Metz, C. : Chemistry with inorganic qualitative analysis. International Ed. Academic press, 251-492, 1980.
 35. Nomoto, S. et al. : Microprobe for measurement of corrosion potential of metallic restorations in mouth. *J. Dent. Res.*, 58 : 1688-1690, 1979.
 36. Grajower, R., Greener, E.H. : Corrosion currents of dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.*, 14 : 547-556, 1980.
 37. Greener, E.H. : Anodic polarization of new dental amalgams. *J. Dent. Res.*, 55(6) : 1142, 1976.
 38. Sarkar, N.K., Greener, E.H. : In vitro chloride corrosion behaviour of Dispersalloy. *J. Oral Rehabil.*, 2 : 139-144, 1975.
 39. Dérand, T., Johansson, B. : Corrosion of non- γ_2 -amalgams. *Scand. J. Dent. Res.*, 91 : 55-60, 1983.
 40. Marshall, S.J. et al. : Cu_2O and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{C}(\text{OH})_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams. *J. Biomed. Mater. Res.*, 16 : 81, 1982.
 41. Ömar, I.M., Chern-Lin, J.H., Greener, E.H., Marshall, S.J. : Solubility of Pd in 1 and its effect on the 1 to 1 transformation in dental amalgam. *Northwest Dent. Res.*, 1 (2) : 10-15, 1989.
 42. Greener, E.H., Szurgot, K. : Properties of Ag-Cu-Pd dispersed phase amalgam : Compressive strength, creep, and corrosion. *J. Dent. Res.*, 61(10) : 1192-1194, 1982.
 43. Sarkar, N.K., Greener, E.H. : Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. *J. Oral Rehabil.*, 2 : 49, 1975.
 44. Jensen, S.J. : Corrosion products of dental amalgam. *Scand. J. Dent. Res.*, 90 : 239-242, 1982.
 45. Marshall, S.J., Marshall Jr., G.W. : $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. *J. Dent. Res.*, 59(5) : 820-823, 1980.
 46. Jörgensen, K.D., Saito, T. : Structure and corrosion of dental amalgams. *Acta Odontol. Scand.*, 28 : 129, 1970.
 47. 신동훈, 엄정문 : 정전압 분극곡선법에 의한 아말감의 부식 거동에 관한 연구. *대한치과보존학회지*, 12(1) : 39-49, 1986.
 48. 김영남, 엄정문 : 인공타액에서 아말감의 부식거동에 관한 전기화학적 연구. *대한치과보존학회지*, 13(2) : 221-235, 1988.
 49. Nomoto, S., Kobayashi, K., Onose, H. : Electrochemical reduction of corrosion products on dental amalgam. *J. Dent. Res.*, 56(10) : 1238, 1977.
 50. 이인복, 이명종 : 치과용 아말감의 산화환원에 관한 전기화학적 연구. *대한치과보존학회지*, 18(2) : 431-445, 1993.