

Chloride용액에서의 아말감부식에 대한 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

엄정문

Abstract

A STUDY ON THE CORROSION OF AMALGAMS IN CHLORIDE SOLUTION

Chung-Moon Um

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

The purpose of this study is to observe the corrosion characteristics of four dental amalgams(CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL, DISPERSALLOY, TYTIN) and to determine a function of chloride concentration 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. 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 6 months.

The anodic polarization curves were employed to compare the corrosion behaviours of the amalgam in KCl and KCl-NaCl solution, which had chloride concentration of 0.4 g/l, 0.8 g/l, 1.2 g/l, and 1.6 g/l at 37°C with 3-electrode potentiostat. After the immersion of specimen in electrolyte for 1 hour, the potential scan was begun. The potential scan range was -1500mV~+800mV(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 solution of high chloride concentration shifted to more cathodic direction than those in the solution of low concentration, and the current density in the solution of high chloride concentration was higher than that in the solution of low concentration.

2. The corrosion potential, the potential of anodic current peak, and transpassive potential for CAULK FINE CUT amalgam were the most cathodic among the others, and the current density were the highest among the others.
3. In the solution of low chloride concentration, the corrosion potential, the potential of anodic current peak, and transpassive potential for DISPERSALLOY were the most anodic among the others, however in the solution of high chloride concentration, those for TYTIN were the most anodic among the others.
4. The anodic polarization curve for CAULK SPHERICAL was similar to that for high copper amalgams.

Key words : Amalgam, Anodic polarization curve, KCl solution, KCl-NaCl solution, potential, anodic current density

I. 서 론

아말감은 구강 내에서 온도, 타액을 비롯한 부식을 일으키는 환경, 그리고 저작 등의 기계적인 힘에 의하여 많은 미세 구조적 변화가 일어난다.

Finkelstein등⁸⁾에 의하면 온도가 낮을수록 산화분극곡선에서 부식전위를 귀하게 만들며, 전류밀도를 낮게 만들어 부식에 영향을 준다고 하였으며, Gjerdet등¹⁰⁾과 Averte등¹¹⁾은 응력에 의하여 부식이 증가한다고 보고하였다. Marek²⁴⁾과 Shannon³¹⁾에 의하면 타액은 Na, K, Cl, Ca, PO₄, Urea nitrogen, Bicarbonate, 그리고 여러 Enzyme, Protein 등이 포함되어 있다고 하였으며, Finkelstein등⁸⁾, Häkansson등¹³⁾과 Do Duc등⁵⁾은 이중 phosphate등의 완충능과 Protein등의 유기 화합물은 부식억제작용을 나타낸다고 보고한바 있다. 또한 Palagias등²⁸⁾은 타액의 성분 중 phosphate는 Cl와 결합하여 부식을 억제한다고 보고하였으며, Mosberg등¹⁹⁾에 의하면 phosphate에 의한 부동태막은 Cl에 의한 부동태막보다 안정성이 있다고 보고하였다.

아말감의 부식에 대한 연구방법에는 여러 방법이 있으며, 이 중 산화분극법에 의하여 부식을 연구하는 방법은 실험용액 속에서 인공적으로 부식시키는 방법으로 실제 구강 내에서 하는 부식실험

은 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^{29,30)}과 엄³⁵⁾은 아말감의 부식을 산화분극법에 의하여 평가한바 있다. 아말감의 산화분극을 위한 전해액으로는 생리식염수에서부터 복잡한 인공타액까지 여러 용액이 사용되었으며, 이들 중 Ringer's solution과 생리 식염수는 부식실험에서 많이 사용한 전해액이다. 인공타액은 타액의 평균적 무기물성분을 기초로 제작되며, Marek등²¹⁾은 여러 조성의 인공타액을 전해액으로 아말감의 부식실험을 하여 각 조성에 따라 상이한 결과를 얻은바 있다. Finkelstein등⁸⁾은 chloride를 포함한 전해액에서의 재래형 아말감의 산화분극곡선은 타액에서의 것과 전반적인 곡선의 양상은 유사하지만 상이한 점이 있다고 보고한바 있다. 이에 본 실험에서는 타액 성분중 부식억제작용이 있는 성분을 제외한 chloride 용액에서 산화분극법에 의한 부식실험을 하여 chloride의 아말감 부식에 대한 영향에 관하여 지식을 얻었기에 보고하는 바이다.

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
DISPERSALLOY	high copper admixed	69.7	17.7	11.9	0.9	Johnson & Johnson
TYTIN	high copper unicomposition	59.4	27.8	13.0	0.0	S.S.White

wt%

II. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

1. 시편전극(working electrode)

1) 시편전극으로 사용할 아말감합금은 저동절삭형아말감인 CAULK FINE CUT, 저동구상형아말감인 CAULK SPHERICAL, 고동분산강화형아말감인 DISPERSALLOY, 고동단일조성형아말감인 TYTIN을 사용하였으며 제조사와 구성성분은 Table 1과 같다.

2) 시편제작

준비된 아말감합금을 제조회사의 지시에 따라 연화하여 내경 12mm의 금속주형에 넣은 후 유압식 압축기를 사용하여 150Kg/cm²의 압력으로 1분간 응축시킨 후 주형에서 꺼내 잉여수은을 제거한 후 실온에서 24시간동안 방치하여 #600, #1000, #1200 emery paper로 연마하였으며, 이를 6개월간 실온에 방치한 후 실험에 사용하였다.

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

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

3. 전해액(electrolytic solution)

전해액은 다음과 같은 8종을 사용하였으며, 온도는 37±1°C를 유지하였으며, 용해된 산소는 인위적으로 제거하지 않았다.

1) KCl용액

99.0% KCl분말(SHOWA CHEMICALS INC.)을 등비접시수동저울(형기제작소 No 87-B6)을 이용하여 0.4g, 0.8g, 1.2g, 1.6g을 무게를 측정한 후 각각 증류수 1000ml와 혼합하여 4종의 전해액을 얻었다.

Table 2 Polarization parameter

scan rate	50 mV/sec
delayed time	1 hour
initial potential	-1500mV(vs.S.C.E.)
final potential	+800mV(vs.S.C.E.)

2) KCl-NaCl 용액

99.0% KCl분말과 99.5% NaCl(富田製藥)분말을 동일한 양을 혼합하여 등비접시수동저울을 이용하여 0.4g, 0.8g, 1.2g, 1.6g을 무게를 측정한 후 각각 증류수 1000ml와 혼합하여 4종의 전해액을 얻었다.

나. 실험방법

0.8cm²의 노출면적을 갖도록 시편 holder를 제작하여 아말감시편을 넣고 시편전극에 연결 하고 기준전극과 보조전극을 시편과 가깝게 위치시키고 8종 전해액을 50cc씩 사용하여 1시간동안 기다린 후 전위주사를 시작하였다. 전위주사와 전류측정은 Functional generator HB-104(Hokuto Denko Corporation, Japan)와 Potentiostat HA-301(Hokuto Denko Corporation, Japan)을 사용하여 -1500mV(vs.S.C.E.)를 시작전위, +800mV를 최종전위로 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 산화정점을 충분히 관찰할 수 있는 50mV/sec로 하여 각 아말감의 주사곡선을 기록하였다. 이를 정리하면 table 2와 같다.

III. 실험성적

CAULK FINE CUT

KCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -1250mV~-900mV, 0.8g/l에서 -1300~-1150mV, 1.2g/l에서 -1250mV, 1.6g/l에서 -1300mV를 나타냈다. 0.4g/l에서 첫 산화정점은 명확하지 않은 완만한 곡선으로 지나가며, -650mV~-400mV까지의 부동태영역이 있으며, 0.8g/l에서도 첫 산화정점은 명확하지 않은 완만한 곡선이며, -650mV에서부터 불안정한 부동태영역을 나타냈다. 1.2g/l에서는 -1150mV에서 산화정점과 불안정한 부동태영역이 있으며, -750mV~-400mV까지의 비교적 안정된 부동태영역이 있었다. 1.6g/l에서 비교적 명확한 산화정점이 -1200mV와 -800mV에서 나타났으며, 부동태통과영역은 0.4g/l에서 -400mV, 0.8g/l에서는 명확하지 않으며, 1.2g/l에서 -400mV, 1.6g/l에서 -450mV를 나타냈다.

KCl-NaCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -1100~-1050mV, 0.8g/l에서 -1250~-1200mV, 1.2g/l에서 -1250~-1200mV, 1.6g/l에서 -1300~-1250mV를 나타냈으며, 0.4g/l에서 첫 산화정점은 명확하지 않은 완만한 곡선으로 지나가며, -600mV~-400mV까지의 부동태 영역이

있으며, 0.8g/l에서도 첫 산화정점은 명확하지 않은 완만한 곡선이며, -700~-400mV에서 부동태영역을 나타냈다. 1.2g/l에서는 -1150mV에서 불안정한 부동태영역이 있으며, -750mV~-450mV까지의 안정된 부동태영역이 있었다. 1.6g/l에서 비교적 명확한 산화정점이 -1150mV와 -750mV에서 나타났으며, 부동태통과영역은 0.4g/l에서 -400mV, 0.8g/l에서는 명확하지 않으며, 1.2g/l에서 -450mV, 1.6g/l에서 -500mV를 나타냈다.

CAULK SPHERICAL

KCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -1200~-1000mV, 0.8g/l에서 -1200~-1100mV, 1.2g/l에서 -1150~-1100mV, 1.6g/l에서 -1100~-1050mV를 나타냈으며, 0.4g/l에서 첫 부동태영역은 -600~-250mV에서 나타나며, 200~350mV에서 두 번째 부동태영역이 나타났다. 0.8g/l에서 부동태영역은 -700~-350mV와 -170~-80mV에서 나타나며, 1.2g/l에서 -800~-400mV와 50~300mV에서 부동태영역이 나타나며, 1.6g/l에서 -750~-450mV와 0~120mV에서 부동태영역이 나타났다. 부동태통과영역은 0.4g/l에서 +350mV, 0.8g/l에서 -80mV, 1.2g/l에서 +300mV, 1.6g/l에서 +120mV를 나타냈다.

CAULK FINE CUT

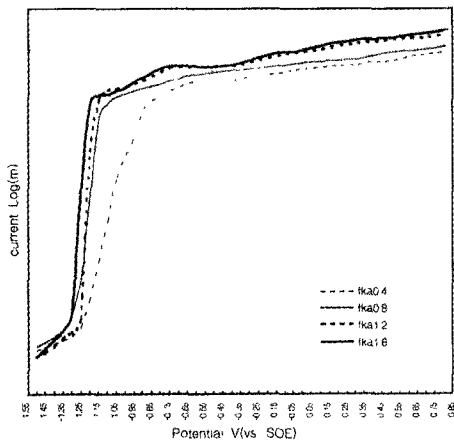


Fig. 1. Anodic polarization curves CALLKFINE-CUT in KCl solution

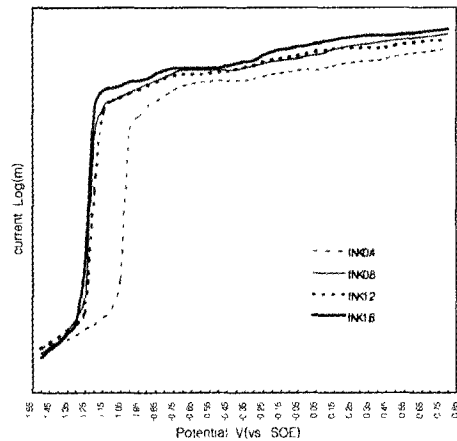


Fig. 2. Anodic polarization curves of CALLK-SPHERICAL in NaCl-KCl solution

CAULK SPHERICAL

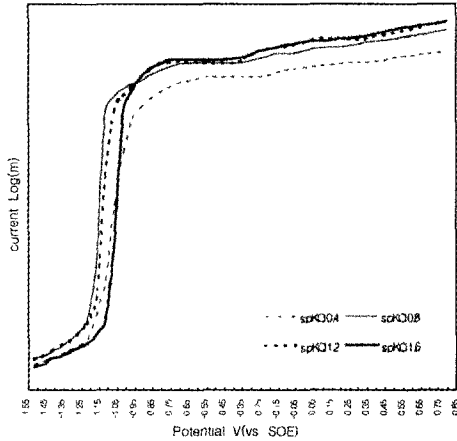


Fig. 3. Anodic polarization curves of CAULK SPHERICAL in KCl solution

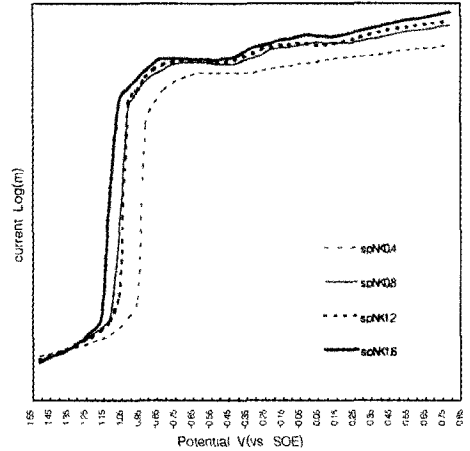


Fig. 4. Anodic polarization curves of CAULK SPHERICAL in KCl-NaCl solution

KCl-NaCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -950mV, 0.8g/l에서 -1100~-1000mV, 1.2g/l에서 -1050mV, 1.6g/l에서 -1150~-1100mV를 나타냈으며, 산화정점은 0.4g/l에서 명확하지 않으며, -600~-300mV, -50~50mV에서 부동태 영역이 나타났다. 0.8g/l에서는 -700~-400mV, 0~200mV에서 부동태 영역이 나타났다. 1.2g/l에서는 -700~-450mV와 -50~50mV, 1.6g/l에서 -800~-500mV와 0~150mV에서 부동태 영역이 나타났으며, 부동태통과영역은 0.4g/l에서 300mV, 0.8g/l에서 250mV, 1.2g/l에서 50mV, 1.6g/l에서 150mV를 나타냈다.

DISPERSALLOY

KCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -950~-900mV, 0.8g/l에서 -1000~-950mV, 1.2g/l에서 -1100~-1050mV, 1.6g/l에서 -1250~-1200mV를 나타냈으며, 산화정점은 0.4g/l에서 -700mV와 -50mV, 0.8g/l에서 -750mV와 -100mV, 1.2g/l에서 -800mV와 -50mV, 1.6g/l에서 -1150mV, -850mV와 -50mV를 나타냈으며, 부동태통과영역은 0.4g/l에서 150mV, 0.8g/l에서 50mV, 1.2g/l에서 150mV, 1.6g/l에서 +100mV를 나타냈다.

KCl-NaCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -950~-900mV, 0.8g/l에서 -1050mV, 1.2g/l에서 -1050mV, 1.6g/l에서 -1000mV를 나타냈으며, 0.4g/l에서 첫 산화정점은 명확하지 않으며, -500mV에서 첫 부동태영역이 보이며, 0mV에서 두번째 부동태영역이 나타났다. 0.8g/l에서도 첫 산화정점은 명확하지 않으며, -800mV에서 부동태영역이 나타나며, -50mV에서 산화정점이 나타났다. 1.2g/l에서 -800mV와 -100mV, 1.6g/l에서 -850mV와 -100mV에서 산화정점이 나타났다. 부동태통과영역은 0.4g/l에서 200mV, 0.8g/l에서 150mV, 1.2g/l에서 100mV, 1.6g/l에서 100mV를 나타냈다.

TYTIN

KCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -1000~-900mV, 0.8g/l에서 -1000~-900mV, 1.2g/l에서 -1000~-950mV, 1.6g/l에서 -1000mV를 나타냈으며, 산화정점은 0.4g/l에서 -700mV와 50mV, 0.8g/l에서 -700mV와 0mV, 1.2g/l에서 -750mV와 0mV, 1.6g/l에서 -750mV와 -100mV를 나타냈으며, 부동태통과영역은 0.4g/l에서 +350mV, 0.8g/l에서 +250mV, 1.2g/l에서 +200mV, 1.6g/l에서 +50mV를 나타냈다.

DISPERSALLOY

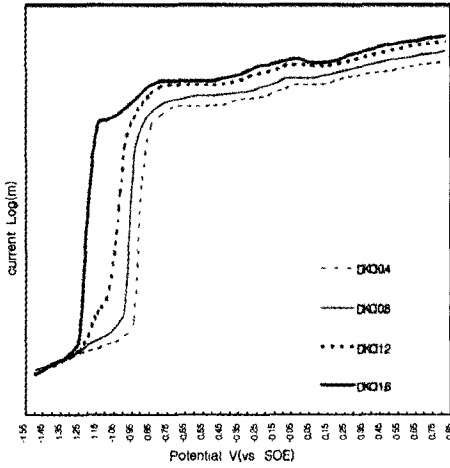


Fig. 5. Anodic polarization curves of DISPERSALLOY in KCl solution

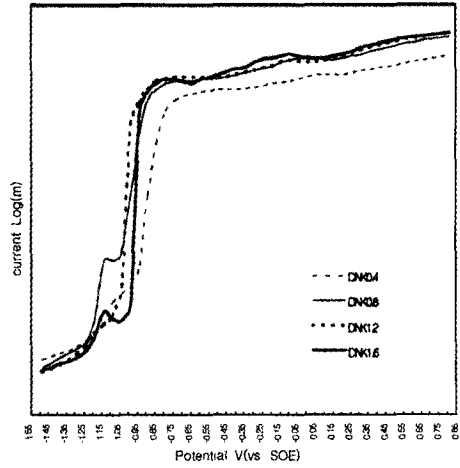


Fig. 6. Anodic polarization curves of solution DISPERSALLOY in KCl-NaCl solution

TYTIN

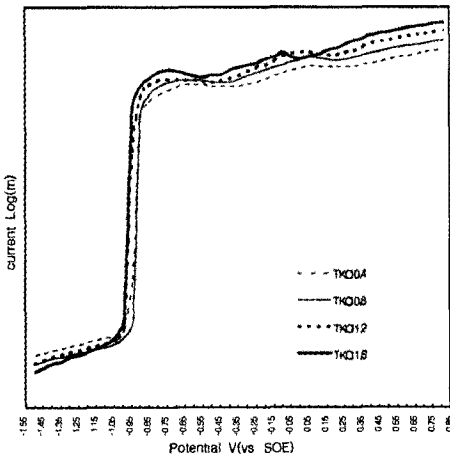


Fig. 7. Anodic polarization curves of TYTIN in KCl solution

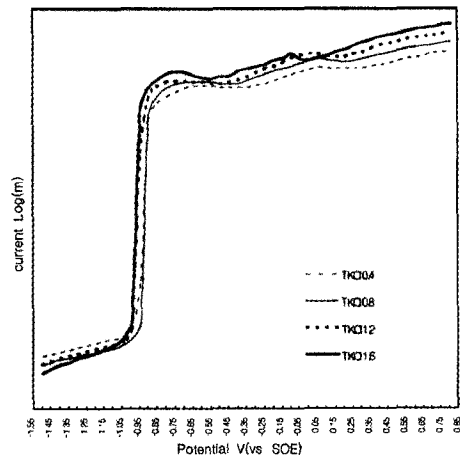


Fig. 8. Anodic polarization curves of TYTIN in KCl-NaCl solution

KCl-NaCl용액

부식전위는 0.4g/l에서 -1000~-930mV, 0.8 g/l에서 -1000~-950mV, 1.2g/l에서 -1000~-950mV, 1.6 g/l에서 -1000~-980mV를 나타냈으며, 산화정점은 0.4g/l에서 -650mV와 0mV, 0.8g/l에서 -750mV와 0mV, 1.2g/l에서 -750mV와 -100mV, 1.6g/l에서 -800mV와 -50mV를 나타냈으며, 부동태통과영역은

0.4g/l에서 +250mV, 0.8g/l에서 +200mV, 1.2g/l에서 +150mV, 1.6g/l에서 +150mV를 나타냈다.

IV. 총괄 및 고안

구강 내에서의 유사한 농도인 0.8 g/l농도의 KCl-NaCl 용액에서 4종 아말감의 부식전위를 비교하

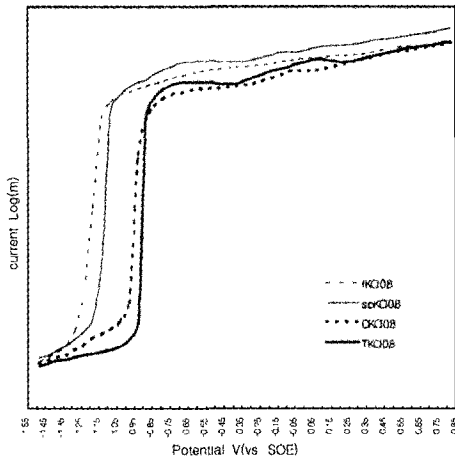


Fig.9. Anodic polarization curves in 0.8 % KCl solution

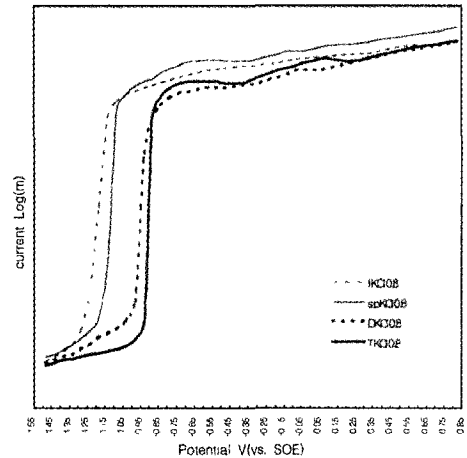


Fig. 10. Anodic polarization curves in 0.8 % KCl-NaCl solution

면 CAULK FINE CUT은 -1250~-1200mV, CAULK SPHERICAL은 -1100~-1000mV, DISPERSALLOY는 -1050mV, TYTIN은 -1000~-950mV를 나타냈다. CAULK FINE CUT은 -1150mV에서 명확하지 않은 완만한 곡선으로 첫 산화정점이 나타나며, -700~-400mV에서 부동태영역을 나타냈다. CAULK SPHERICAL은 부식전위를 지나 CAULK FINE CUT과 유사하게 완만하게 전류밀도가 증가하다가 -700~-400mV와 0~200mV에서 부동태 영역이 나타났다. DISPERSALLOY는 부식전위 이전의 전류밀도는 CAULK FINE CUT과 유사한 형태로 진행되다가 부식전위 이후로는 TYTIN과 유사하게 진행되었다. 첫 산화정점은 명확하지 않으며, -800mV에서 부동태영역이 나타나며, -50mV에서 산화정점이 나타났다. TYTIN은 -750mV와 0mV를 나타냈으며, 부동태통과전위는 CAULK FINE CUT은 -350mV부근으로 명확하지 않으며, CAULK SPHERICAL은 250mV, DISPERSALLOY는 150mV, TYTIN은 +200mV를 나타냈다.

0.8g/l농도의 KCl-NaCl 용액에서 CAULK SPHERICAL의 곡선을 분석하면 -1500mV(vs.SCE)에서는 환원전류가 흐르는 영역이며, -1100mV부근에서 급격한 환원전류의 감소를 보여 순 전류가 0에 이르는 부식전위에 이르며, 이는 아말감의 산

화가 시작되어 발생한 산화전류와 계속되고 있는 환원전류의 크기가 서로 균형을 이루어 순 전류가 0으로 나타나기 때문이다. Sarkar등²⁹⁾과 Matsuda등¹⁷⁾에 의하면 부식전위에서 $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ 상의 주석은 2가 이온으로 산화되며, 산화된 주석은 주변에 존재하는 oxide, hydroxide, chloride등과 결합하여 SnO , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnCl_2 와 같은 화합물을 이루어 아말감표면에 산화막을 형성하게 된다고 하였다. 부식전위를 지나 전류밀도가 증가하는 것은 이러한 산화막이 용해되기 때문이며, Jensen¹⁴⁾과 Marshall등²⁶⁾은 $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 로 구성된 비용해성 부동태 피막을 형성하여 산화전류가 더 이상 증가하지 않는 부동태상태가 된다고 하였다. Jørgensen등¹⁵⁾은 안정성이 낮은 $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ 상의 부동태막은 chloride에 의하여 쉽게 파괴된다고 하였으며, Marek등²²⁾은 $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ 상의 분극곡선과 저동아말감의 분극곡선이 유사하므로 첫 산화정점이 γ_2 상의 부식에 의한 것이라고 하였다. -700mV에서 산화정점이 출현하고 이어서 -400mV까지의 산화전류밀도의 감소하는 것은 Sn산화물 부동태막에 의한 것으로 해석할 수 있다. -400mV에서부터 전류밀도가 증가하며, 이는 Sarkar등²⁹⁾과 김등¹⁶⁾에 의하면 γ 상과 γ_1 상의 부식에 의한 것이라 하였으며, Nomoto등³²⁾, Matsuda등¹⁷⁾과 이등³⁰⁾에 의하면 2상의 Sn의 2가 이온이 4가이온으로 산화되어 나타나는

것으로 보고한바 있다. 분극곡선은 전류밀도의 증가 후에 0mV에서 두번째 산화정점을 이루며, 이는 SnO₂, Sn(OH)₄, SnCl₂ 등의 Sn의 2차 산화물로 이루어진 부동태라고 이등³⁶⁾이 보고한바 있다. 이 부동태 영역은 250mV부근에서 파괴되는데, 김등¹⁶⁾에 의하면 모든 상에서 부식이 진행된다고 하였으며, 이등³⁶⁾에 의하면 여기서는 Sn의 산화뿐만 아니라 Cu의 산화도 진행되어 전류가 증가하는 것으로 추측하였다. CAULK FINE CUT(저동절삭형)은 가장 천한 부식전위와 높은 산화전류밀도를 나타냈으며, 산화정점전위와 부동태통과전위 또한 가장 천한 전위를 나타냈다. 또한 Cl⁻의 농도가 증가할수록 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위는 천한 전위로 이동하였으며, 전류밀도 또한 증가하였다. 첫 산화정점전위가 불명확할 뿐만 아니라 뚜렷한 부동태영역이 존재하지 않고 완만한 전류밀도의 증가를 나타낸 후에 두번째 산화정점을 나타냈다. 이는 Finkelstein등⁸⁾의 산화분극곡선 해석에 따르면 첫 부동태는 빨리 생성되지만 이의 안정성은 매우 취약한 것으로 사료된다.

CAULK SPHERICAL(저동구상형아말감)은 KCl-NaCl 용액에서 Cl⁻농도가 증가 할수록 부식전위, 산화정점전위가 천한 전위로 이동하며, 전류밀도가 증가하였으나 부동태통과전위의 뚜렷한 차이는 존재하지 않았다. KCl 용액에서는 0.4g/l KCl 용

액을 제외하면 Cl⁻농도에 따른 부식전위의 큰 차이는 없었으나 산화정점전위, 부동태통과전위, 산화전류밀도는 차이가 있었다. Cahoon등⁴⁾에 의하면 구상형아말감은 절삭형아말감보다 전위주사 초기에 낮은 전류밀도를 나타내는 것 이외에는 큰 차이는 없다고 하였으나 본 실험에서는 전위주사 초기뿐만 아니라 전위주사 전 영역동안 구상형아말감은 절삭형아말감보다 낮은 전류밀도를 나타냈다. Staheli등³³⁾에 의하면 구상형아말감은 입자형태가 절삭형아말감과 다르고, 적은 수을을 함유하며, 절삭형아말감은 γ₁, γ₂상이 무작위적으로 배열된 것에 비하여 구상형아말감은 규칙적 병렬배열을 하고 있으며, 이에 의하여 절삭형아말감보다 낮은 전류밀도를 나타낸다고 하였다. 본 실험에서도 CAULK SPHERICAL이 CAULK FINE CUT보다 낮은 전류밀도와 귀한 부식전위를 보였다.

DISPERSALLOY(고동분산구화형아말감)는 Cl⁻농도의 증가에 따른 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위의 차이가 가장 뚜렷하게 나타났다. 0.4 g/l KCl과 KCl-NaCl용액에서는 4종의 아말감 중에서 가장 귀한 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위를 나타냈으며, 전류밀도 또한 가장 낮게 나타났지만 구강 내에서와 유사한 0.8g/l KCl과 KCl-NaCl용액에서는 TYTIN의 산화분극곡선과 유사하지만 천한 부식전위와 산화정점전위, 그리고

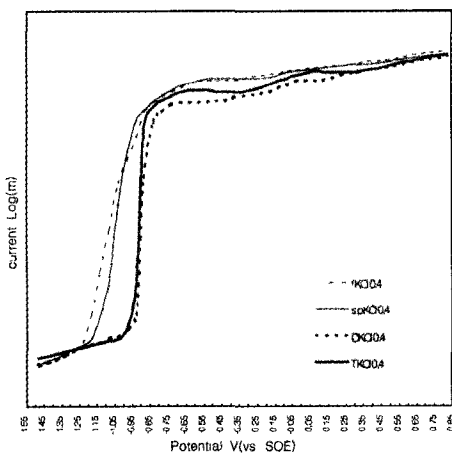


Fig. 11. Anodic polarization curves in 0.4 % KCl solution

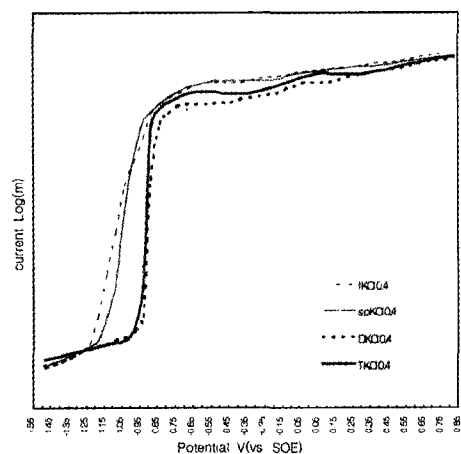


Fig. 12. Anodic polarization curves in 0.4 % KCl+NaCl solution

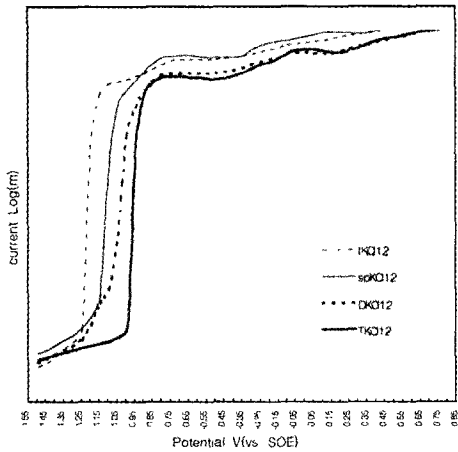


Fig. 13. Anodic polarization curves in 1.2 % KCl solution

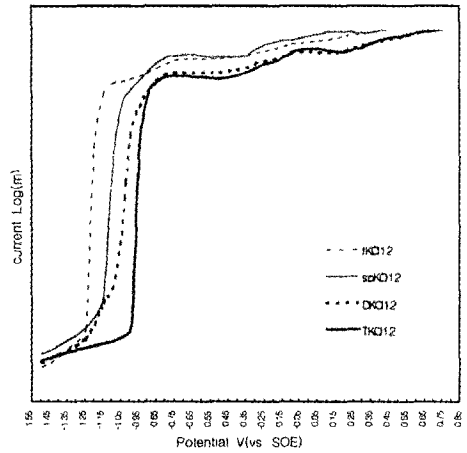


Fig. 14. Anodic polarization curves in 1.2 % KCl-NaCl solution

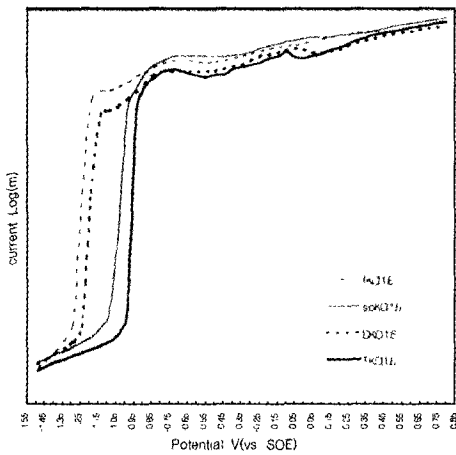


Fig. 15. Anodic polarization curves in 1.6 % KCl solution

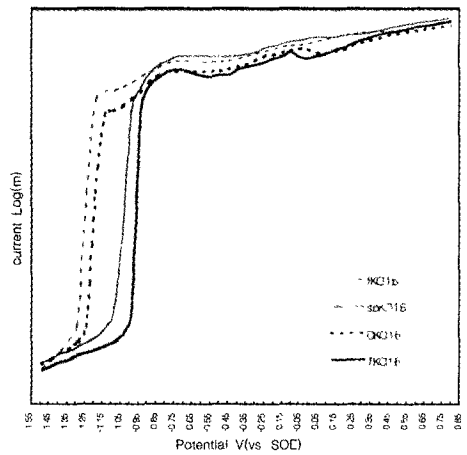


Fig. 16. Anodic polarization curves in 1.6 % KCl-NaCl solution

높은 전류밀도를 나타냈다. 1.2g/l KCl과 KCl-NaCl 용액에서는 CAULK SPHERICAL보다도 천한 산화정점전위와 부동태통과전위를 나타냈으며, 부식전위와 첫 산화정점전위가 근접해 있지 않고 큰 차이를 나타냈으며, 1.6g/l KCl과 KCl-NaCl 용액에서는 저 농도의 Cl에서는 존재하지 않는 뚜렷한 산화정점이 존재하며, 부식전위가 천한 전위로 이동하여 CAULK FINE CUT과 유사한 부식

전위와 산화정점전위를 나타냈다. 이는 저 농도에서는 산화가 되지 않는 DISPERSALLOY의 성분이 1.2g/l용액에서는 소량 산화가 되어 완만한 산화전류증가를 나타내지만, 1.6g/l 용액에서는 충분한 양이 산화가 진행되어 뚜렷한 산화정점과 부동태영역을 나타내는 것으로 사료된다. Marek²³⁾과 Cahoon등⁹⁾에 의하면 고동아말감의 산화분극곡선은 저동아말감과 차이가 있으며, 고동아말감의

곡선에서는 저동아말감에서 보이는 부동태의 파괴는 존재하지 않는다고 보고하였으며, 본 실험에서는 CAULK FINE CUT에서 존재하는 -250~-400mV의 부동태의 파괴는 고동아말감에서 발견되지 않았으며, 또한 CAULK SPHERICAL의 곡선에서도 존재하지 않았으며, CAULK SPHERICAL의 곡선은 고동아말감과 유사성을 나타냈다. Marek²⁵⁾에 의하면 고동분산강화형아말감의 V_2 상은 대부분 제거되었지만 이의 완전성은 동의 함량, 연화과정, 그리고 연화 후 경과된 시간과 깊은 관련이 있다고 하였으며, Sarkar²⁶⁾에 의하면 연화한 후 시간이 지나지 않은 DISPERSALLOY의 산화분극곡선은 저동아말감의 곡선과 유사한 양상을 나타내며, 시간이 지남에 따라 귀한 부식전위를 나타내며, 산화전류밀도는 감소하여 결국 산화정점도 사라진다고 보고하였으며, 이는 시간이 지남에 따라 V_2 상이 제거되며, 전기화학적으로 불안정한 η 상이 안정된 상으로 변하는 고체상태전환반응에 의한 것이라고 설명하였다. 본 실험에 사용한 DISPERSALLOY는 연화 후 6개월이 지난 시편이므로 고체상태전환반응이 충분히 일어난 상태로서 1.6g/l KCl과 KCl-NaCl용액을 제외하면 Sarkar²⁶⁾의 주장과 같은 결과를 얻었다. 1.6g/l KCl과 KCl-NaCl용액에서는 소량 존재하는 부식에 민감한 불안정한 상들이 고농도의 Cl라는 조건에서 부식되어 나타난 결과로 사료된다. Marek²⁵⁾은 고동분산형아말감의 reaction zone의 부식을 보고한 바 있으며, Mosberg¹⁸⁾은 고동분산강화형아말감은 Ag-Cu 공정합금주위의 V_1 상과 η 상이 부식에 민감하다고 보고하였으며, Espevik⁶⁾은 reaction zone의 η 상은 산화주석 형태의 부식산물로 대체되며, 이의 대부분은 Lin²⁰⁾과 Marshall²⁷⁾에 의하면 저동아말감에서 발견되는 부식산물과 동일하다고 하였으며, V_1 상 주변에서도 tin, chlorine, oxygen등의 부식산물이 발견된다고 보고하였다. Espevik⁶⁾은 고동아말감의 부식은 전해질의 산소가 내부로 침투해 V_1 상과 η 상의 internal oxidation을 일으키는 과정과 주석이 표면으로 확산해 Cl와 반응하는 external oxidation이 동시에 일어나는 것이라고 보고한바 있다.

TYTIN(고동단일조성형아말감)은 0.4g/l KCl과 KCl-NaCl용액에서는 DISPERSALLOY보다

천한 부식전위를 나타내지만 그 외의 용액에서는 농도에 관계 없이 4종의 아말감 중에서 가장 귀한 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위와 낮은 전류밀도를 나타냈다. TYTIN은 초기에 V_2 상의 제거가 거의 완전하여 DISPERSALLOY에서 나타나는 고체상태전환반응에 의한 부식저항성의 증가는 나타나지 않았으며, Cl⁻농도에 따른 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위, 전류밀도의 차이는 DISPERSALLOY에서처럼 크게 나타나지 않았다. Greener¹²⁾와 Dérand³⁴⁾에 의하면 TYTIN은 DISPERSALLOY보다 낮은 전류밀도를 나타낸다고 하였으며, 본 실험에서도 같은 결과를 얻었다.

Jörgensen¹⁵⁾과 Staheli³³⁾은 V_2 상의 부식은 오직 국소적인 porosity와 관련해서 발생하며, 산소농도의 차이에 의한 酸素濃淡電池에 의하여 crevice와 pore에서 부식이 증가된다고 하였다. Marek²⁵⁾은 crevice는 pH 1 까지 될 수 있으며, chloride 농도는 증가하여 V_2 상은 산화가 급격히 증가하며, V_1 상의 주변부까지 부식된다고 하였다. Marek²⁵⁾이 제시한 저동아말감의 부식모델은 porosity가 없는 부위의 V_2 상은 수화된 Sn-O 막으로 부동태화되며, 이러한 부동태막이 마모에 의하여 파괴되고, 노출된 면의 주석은 재부동태화된다. 이러한 과정의 반복으로 전해액의 이동이 제한받게 되는 전지가 형성되며, 이러한 조건은 酸素濃淡電池와 유사한 조건을 만든다. 이러한 조건으로 밀폐된 전지 안에는 주석의 V_2 가 이온 농도가 증가되며, Cl⁻가 이동해 오고, 용해산소가 고갈되어 음극환원반응이 중단된다. Sn산화물이 포화상태가 되면, $Sn+H_2O=SnO+2H^++2e^-$ 반응으로 침전되기 시작한다. 침전물은 전해액의 이동을 더욱 제한시키며, 수소이온 농도는 높아진다. 부식산물은 높은 산도와 chloride 농도라는 조건하에서 비용해성 Sn-OH-Cl의 형태로 된다. Finkelstein⁹⁾은 Cl⁻농도가 낮을수록 부식전위는 더 귀한 전위로 이동하며, Sn-O, Sn-OH가 Sn-O-Cl, Sn-OH-Cl로 전환되는 전위가 귀한 전위로 이동한다고 하였으며, 본 실험에서도 Cl⁻농도가 낮을수록 부식전위와 Sn-O, Sn-OH가 Sn-O-Cl, Sn-OH-Cl로 전환되는 산화정점전위가 귀한 전위로 이동하여 같은 결과를 얻었다. Greener¹¹⁾에 의하면 Cl⁻농도는 산화분극곡선의 전체적인 모양을 결정하며, 용해산소의 농도가 부식전위에 가장 큰

영향을 준다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 DISPERSALLOY를 제외하면 곡선의 전체적인 모양은 Cl 농도에 관계없이 유사하였으나 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위, 그리고 산화전류밀도에 영향을 주었다. Brune등^{2,3)}, Espevik⁶⁾, 그리고 Dérand등³⁴⁾에 의하면 아말감 부식산물중 대부분의 구리성분은 Cu-O, Cu-OH-Cl의 형태로 전해액으로 유리된다고 하였으며, 유리되는 구리성분은 TYTIN이 DISPERSALLOY보다 적다고 하였다. Marshall등²⁷⁾에 의하면 고동단일조성형아말감은, 상과 Ag-Sn-Cu상 모두 부식되며, Ag-Hg-Sn(γ_1)상은 Cu_6Sn_5 상보다 부식에 민감하며, crevice 조건하에서 불규칙하게 파괴된다고 보고하였다. Matsuda등¹⁷⁾은 γ , γ_2 , η 는 분극곡선에서 정점전위가 유사하며, 전류밀도는 γ_2 , η , γ 순으로 나타났다고 보고하였다. 이러한 결과는 주석이 포함된 상의 분극곡선은 주석의 산화에 의하여 나타나며, 이의 전류밀도는 주석이 포함된 상의 안정성에 의하여 결정된다고 사료된다. Marek등²⁰⁾은 crevice를 모방한 부식실험의 결과 순수한 Cu_6Sn_5 은 부식에 민감하지 않으며, Sarkar등²⁶⁾에 의하여 부식에 민감한 것으로 나타난 이유는 많은 주석을 함유한 파생된 상태문이거나, 주위에 존재하는 수은 때문이라고 하였다. Fairhurst등⁷⁾은 고동아말감의 산화분극곡선에서 산화정점은 Cu_6Sn_5 상에 의한 것이 아니라 γ_2 상에 의한 것이며, 그 외에 γ_1 , β 상에 있는 주석에 의한 것이라고 보고하였다. 본 실험에서 1.6g/l농도의 KCl용액과 KCl+NaCl혼합용액에서 DISPERSALLOY의 곡선이 전위주사초기에 CAULK FINE CUT과 유사하게 나타났으며, 고동아말감의 산화정점은 저동아말감과 마찬가지로 γ_2 상, η 상과 그 외에 γ_1 , β 상에 있는 주석에 의한 것으로 사료된다. 그러나 고동아말감은 귀한 부동태 통과전위와 낮은 전류밀도를 나타냈다. 아말감의 특성에 대한 연구는 여러 가지 방법이 있으며, 그 중 산화분극곡선에 의하여 실제 구강내와 유사한 조건을 부여한 상태에서 4종의 아말감을 평가한 결과 저동절삭형아말감보다는 저동구상형아말감이나 고동아말감이 부식저항성이 높으며, 분산형아말감보다는 단일조성형아말감이 부식저항성이 높은 것으로 사료되며, 임상평가가 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

V. 결론

1. 전해질의 Chloride의 농도가 증가함에 따라 모든 곡선에서 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위는 천한 전위로 이동하였으며, 전류밀도는 증가하였다.
2. 저동절삭형아말감인 CAULK FINE CUT는 모든 전해질에서 다른 아말감보다 천한 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위 그리고 높은 전류밀도를 나타냈다.
3. 저 농도의 chloride용액에서는 고동분산강화형아말감인 DISPERSALLOY가 가장 귀한 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위를 나타냈지만 고농도의 chloride용액에서는 고동단일조성형아말감인 TYTIN이 가장 귀한 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위를 나타냈다.
4. 저동구상형아말감인 CAULK SPHERICAL은 고동아말감과 유사한 부식저항성을 나타냈다.

참고문헌

1. AVERETTE, D. F., MAREK, M.:The effect of tensile strain on corrosion of dental amalgam. J. Dent. Res., 62(7), 842, 1983
2. BRUNE, D.:Corrosion of amalgams. Scan. J. Den. Res., 89, 506, 1981
3. BRUNE, D., EVJE, D. M.:Initial corrosion of amalgams in vitro. Scand. J. Dent. Res., 92, 165, 1984
4. CAHOON, J. R., CARMELO REGALBUTO:Electrochemical behavior of some commercial dental amalgams in artificial saliva. Biomat., Med. Dev., Art. Org., 3(4), 411, 1975
5. DO DUC, H. *et. al.*:Electrochemical behaviour of $Sn_8Hg(\gamma_2)$ and dental amalgam in a phosphate buffer solution, Electrochem. 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.: Role of mucin and albumin in saline polarization of dental amalgam. *J. Oral Rehabil.*, 5, 95, 1978
 9. FINKELSTEIN, G. F., GREENER, E. H.: Mechanism of chloride corrosion of dental amalgam. *J. Oral Rehabil.*, 6, 199, 1979
 10. GJERDET N. R., ESPEVIK S.: Corrosion and creep of dental amalgam. *J. Dent. Res.*, 57, 21, 1978
 11. GREENER, E. H., K. MATSUDA: Effect of oxygen on the corrosion of dental amalgam. *J. of Oral Rehabil.*, 12, 123, 1985
 12. GREENER, E. H.: Anodic polarization of new dental amalgams. *J. Dent. Res.*, 55, No.6, 1978
 13. HÅKANSSON, 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 Rehabil.*, 13, 235, 1986
 14. JENSEN, STIG JORGO.: Corrosion products of dental amalgam. *Scan. J. Dent. Res.*, 90, 239, 1982
 15. JØRGENSEN, K. D., SAITO, T.: Structure and corrosion of dental amalgams. *Acta Odontol. Scand.*, 28, 129, 1970
 16. 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
 17. 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
 18. LARS-ERIC MOSBERG, AGNETA OD N.: The microstructure of corroded amalgams. *Acta Odontol Scand*, 43, 179, 1985
 19. LARS-ERIC MOSBERG: Electrochemical properties of corroded amalgams. *Scand. J. Dent. Res.*, 95, 441, 1987
 20. LIN J. C. *et al.*: Corrosion product formation sequence on copper rich amalgams in various solution. *J. Biomed. Mater. Res.*, 17, 913, 1983
 21. MAREK, M., HOCHMAN, R. F.: IADR program and abstracts of papers, Abstract No. 63, 1972
 22. MAREK, M. *et al.*: In vitro corrosion of dental amalgam phases. *J. Biomed. Mater. Res.*, 10, 780, 1976
 23. MAREK, M.: Corrosion behavior of structural phases in high copper dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.*, 12, 857, 1978
 24. MAREK, M. *et al.*: Corrosion of the η' (Cu-Sn) phase in dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.*, 17, 921, 1983
 25. MAREK, M.: Treatise on materials science and technology. Vol. 23, Corrosion.: Academic Press, Chapter 6 The corrosion of dental materials, 331, 1983
 26. MARSHALL, S. J. *et al.*: $\text{Sn}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. *J. Dent. Res.* 59(5), 820, 1980
 27. MARSHALL, S. J. *et al.*: Cu_2O and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams. *J. Biomed. Mater. Res.*, 16, 81, 1982
 28. PALAGHIAS, G.: The role of phosphate and carbonic acid-bicarbonate buffers in the corrosion processes of the oral cavity. *Dent. Mater.*, 1, 139, 1985
 29. SARKAR, N. K., GREENER, E. H.: Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. *J. Oral Rehabil.*, 2, 49, 1975
 30. SARKAR, N. K., GREENER, E. H.: In vitro chloride corrosion behaviour of Dispersalloy. *J. Oral Rehabil.*, 2, 139, 1975
 31. SHANNON IRA, L.: A formula for human parotid fluid collected without exogenous stimulation. *J. Dent. Res.*, 46, 309, 1967
 32. SHIGEMITSU NOMOTO *et al.*: Electrochemical reduction of corrosion products of dental amalgam. *J. Dent. Res.*, 56(10), 1238, 1977
 33. 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, 1977
34. TORE DÉRAND, BEATRICE JOHANSSON: Corrosion of non- γ_2 -amalgams. *Scand. J. Dent. Res.*, 91, 55, 1983
35. Um, C. M.: A study on the anodic polarization of dental amalgams. *J. Korean Academy of Conservative Dentistry*, 14, 199, 1989
36. 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