

Amalgam 부식산물의 정성분석에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

임병목 · 엄정문

목 차

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

I. 서 론

치과용 amalgam은 과거 100여년동안 치질의 결손 부위를 수복하는 충전재로써 가장 많이 사용된 재료중의 하나이다. A.D.A 통계^{1,2)}에 의하면 amalgam은 전체 수복물의 약 75%에 달하며 Moen과 Poetsch등³⁾의 보고에 의하면 미국에서 매년 약 1억 6천만개의 amalgam 수복이 시술되며 이는 단일치아 수복물의 약 80%에 달한다고 하였다.

Amalgam 충전물은 시간이 경과함에 따라 변연부의 약화와 더불어 전반적인 부식이 일어난다. Wolcott⁴⁾는 이러한 변연부의 약화를 amalgam의 내적인 문제로 보았고 Wagner⁵⁾는 부식과정에서 생긴 부식산물이 변연부를 폐쇄하고, 수복물이 와동벽에 유지하는데 도움을 준다고 생각하였다. 그러나 Schoonover와

Souder⁶⁾는 amalgam부식이 충전재의 기계적 성질을 감소시킨다고 하였다.

Wagner⁵⁾는 처음으로 amalgam의 구성요소 중 γ_2 상이 부식에 가장 민감함을 밝혀냈고, 부식은 수복물 표면에서 시작되어 점차 내부로 이행된다고 하였다. Jorgensen⁷⁾은 amalgam수복물의 변연부 파괴를 γ_2 상의 부식과 연관지어, 와벽에 접촉되어 있는 amalgam표면과 구강내 노출된 amalgam사이 산소접촉량이 상이하여 전류가 발생되고 전기화학적 부식이 일어난다고 하였다. 이때 와벽에 접촉되어 있는 amalgam표면은 수복물의 다른부위보다 전기화학적으로 더 anodic⁸⁾하고 산성^{3,10,52)}을 띠기 때문에 치질의 탈회및 amalgam의 부식이 가속화된다. γ_2 상이 부식되어 유리된 수은은 amalgam내로 침투해서 γ 상에 재반응하여 결국 amalgam을 팽창시킨다. 팽창된 amalgam은 와벽에서 노출되어 저작압에 파괴된다고 Jorgensen⁷⁾은 보고 하였다. Mahler, Terkla¹¹⁾, 그리고 Sarkar등¹⁰⁾도 γ_2 상의 부식이 amalgam변연부 파괴에 중요한 역할을 한다고 지적하였고, Marshall과 Lin^{11,12,13,14)} 그리고 Kim과 Um등¹⁵⁾은 amalgam의 인공부식산물을 연구한바 있으며, Morberg등¹⁶⁾은 실험적으로 부식된 amalgam의 미세구조를 연구한바 있다. Chen과 Greener등¹⁷⁾은 인공부식과 인장강도의 관계를 연구하여 γ_2 상의 부식으로

* 본 논문은 서울대학교병원 1990년도 임상연구비에 의하여 이루어졌음.

amalgam의 인장강도가 약 25%까지 감소될 수 있다고 보고하였다. 또한 Marek¹⁸⁾은 염화나트륨용액내에서 amalgam에 인공연마를 가하여 진행되는 부식과정을 연구한바 있다.

고동 amalgam이 출현하게 되면서 부식에 대한 저항성이 높아지게 되었다. 고동 amalgam은 부식에 약한 γ_2 상을 포함하지 않으나 η' 상을 갖는다. Sarkar와 Greener⁴¹⁾는 고동분산형 amalgam인 Dispersalloy는 γ_2 상이 없으므로 부식저항성이 증대된다고 하였고, Johnson¹⁹⁾, Takatsu²⁰⁾, Okabe²¹⁾, 그리고 Um^{22,23)}등의 연구에서 실제로 고동 amalgam은 γ_2 상이 없거나 있을지라도 미량이 존재함이 밝혀졌다. Sarkar등³¹⁾은 Potentiodynamic cyclic polarization technique을 사용하여 γ_2 상과 η' 상의 부식저항성을 측정할 결과 η' 상이 γ_2 상보다 훨씬 크다는 사실을 증명하였다. Marek^{24,25)}은 염화나트륨용액내에서 순수한 γ , γ_1 , γ_2 , η' 와 ϵ 상의 부식저항성을 각각 측정한 결과 η' 상은 γ 나 ϵ 상보다는 낮으나 γ_2 , γ_1 보다는 높다고 증명하였고, η' 상을 γ_1 상과 혼합하거나 η' 상의 표면을 소량의 수은으로 도금하여 부식시키면 그 저항성이 상당히 감소됨을 보였다. 결국 η' 상 주위의 수은이 η' 상부식성 증가에 영향을 미친다고 해석하였다. 따라서 η' 상이 γ_2 상보다 높은 부식저항성을 갖으나 고동 amalgam의 주요상 중에서는 가장 부식되기 쉬운상이라고 추정된다. Lin과 Marshall등²⁶⁾은 고동 amalgam의 부식실험에서 동이 용해되는 것을 관찰하였으며, Marek과 Okabe등²⁴⁾도 η' 상이 고동 amalgam에서 가장 부식저항성이 낮다고 보고하였다. 또한 Johansson, Mjör²⁷⁾, 그리고 Marshall등²⁸⁾은 구강내에서 η' 상도 실질적으로 부식되는 것을 관찰한바 있다.

치과용 amalgam은 서로 다른 수종의 상이 혼합된 불균질한 구조를 갖음으로 amalgam의 부식거동은 각 상들의 전기화학적 상호작용에 의해 결정된다. 또한 amalgam의 부식과정은 치질과 타액등 구강내 환경과 복잡하게 반응하여 일어나는 과정임을 점차 인식하게 되었다²⁹⁾. 따라서 부식에 관한 이해와 연구는

amalgam의 물성을 증진시키고 수복물의 지속성을 증가시키는데 필수적인 요소라고 볼수 있다.

이에 저자는 본 실험에서 치과에 내원한 환자의 재수복이 필요하거나 근관치료가 요구되는 자연치아에서 약 5년이상된 amalgam을 제거하여, S.E.M(Scanning Electron Microscope) 및 E.D.A.X.(Energy Dispersive Micro X-ray Analyzer)를 이용하여 amalgam 표면 및 내부에 존재하는 자연부식 산물의 형태 및 구성요소를 분석하여 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

근관치료나 재수복을 요하는 치아에서 5년이상 경과된 amalgam 30개를 선택하였다. amalgam수복물에 손상을 주지않게 하기 위하여 치질을 제거하여 채득한 amalgam시편을 83% Ethanol에 약 72시간 동안 침적시킨후 ultrasonic cleanser로 약 10분간 세척하였다. 제거된 amalgam이 매몰될 acrylic resin을 수용할수 있도록 rubber impression material (Provil^R Bayer Co.)로 직경 1.8cm 높이 1.0cm의 mold를 제작하였고 관찰될 amalgam면을 상부로 위치시켜 acrylic resin(Dura Hue, Reliance Dental MFG Co.)으로 사용하여 연마하였다. Resin block은 denture bur, rubber cup 그리고 pumice를 이용하여 연마하였다. Resin에 매몰된 나머지 5개의 시편은 연마없이 표면을 그대로 관찰하였다.

Resin에 매몰되지 않는 10개의 amalgam은 인접면에 흠을 준 후 wire-cutter를 사용하여 교합면을 절단시켜 그 파절면을 관찰하였다.

상기 30개의 시편을 vacumm evaporator (Polaron^R)에서 carbon으로 약 20nm의 두께로 피복하여 전도성을 증가시켜 각 원소의 검출을 용이하게 하였다.

나. 관찰 방법

가속 전압 25KeV하에서 주사전자현미경의

이차전자상 (Secondary Electron Image)과 반사전자상(Back-scattered Electron Image)을 얻었고, E.P.M.A(Electron Probe Micro X-ray Analyzer ; JEOL Co.Superprobe 733^R)의 E.D.A.X.(Energy Dispersive Micro X-ray Analyzer)로 시편에서 검출이 예상되 각 원소, 즉 Ag, Hg, Sn, Cl, Cu, Zn, Ca, P와 S등을 농도별로 Mapping하고 Spot Analysis를 통해 특정부위의 구성원소 Peak를 그래프화 하였다.

III. 실험 결과

가. 교합면의 관찰상(Fig.1, 2, 3)

수복물의 표면은 얇은 무정형의 층으로 전면 덮여 있거나 또는 일부분만 덮여 있는 양상을 보이기도 하였다(Fig.1, 2). 이러한 무정형의 표층은 주로 Sn, Ca, P와 S로 구성되 있었고(Fig.2, Gr.1) 간헐적으로 미량의 Cu, Ag, Hg와 Zn등도 함께 나타났다(Fig.3, Gr.2). 그리고 많은 crack이 표면을 불규칙하게 주행함을 관찰할 수 있었다(Fig.1).

나. 연마면의 관찰상

A. 저동 amalgam (Fig. 4, 5, 6)

주사전자 현미경의 이차전자상과 E.D.A.X.로 분석한 결과, Ag-Hg로 구성된 기질 γ_1 상 사이에 tin oxide와 Sn-Cl을 주성분으로 하는 두가지 형태의 결정이 관찰되었다. Sn-Cl로 구성된 결정이 양적으로 많았으며(Fig. 4, 5-A) 그 모양은 빗살무늬 형태로 보였고, tin oxide로 구성된 결정은 둥근형태를 가진 다면체모양을 이루고 있었다(Fig.5-B).

반사전자상에서는 연마면이 대략 세가지의 농도차로 분리되어 나타났다. E.D.A.X.분석 결과 검은 부위는 Sn-Cl 및 tin oxide로 구성되어 있고(Fig.6-A, Gr.3), 회색부위는 Ag-Sn으로 구성된 γ 상(Fig.6-B, Gr.4), 그리고 기질을 이루는 백색부위는 Ag-Hg로 구성된 γ_1 상임을 알수 있었다(Fig.6-C, Gr.5).

B. 고동 amalgam(Fig. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,15)

고동 amalgam의 부식산물은 저동 amalgam예와 같이 관찰하기가 용이하지 않다. 반사전자상과 E.D.A.X.분석으로 Sn의 분포가 높게 나타나는 부위가 관찰되었고(Fig.7, 8), 그 부위에서 소량의 동이 함께 검출되었다.

단일 조성 고동 amalgam을 E.D.A.X.로 element mapping을 시행했을때 Cu-Sn으로 구성된 상은 Cu가 우세하거나 혹은 Sn이 우세한 두가지로 분리되어 기질 γ_1 상주변에 존재하였다(Fig.9, 10, 11).

Dispersal amalgam의 Cu-Sn상은 주로 recation zone에 분포하였으며(Fig.12, 13, 14) 기질은 γ_1 상으로 구성되었고 공정합금의 중심부는 Ag-Cu-Sn으로 구성되어 있었다(Fig.15, Gr6).

다. 절단면의 관찰상

A. 저동 amalgam(Fig.16, 17, 18, 20, 21)

주사전자현미경의 이차전자상에서 약간 굴곡된 얇은 판상이 여러층 누적되어 괴(塊)를 이루는 결정이 산재했으며 분석결과 순수한 Sn-Cl로만 구성된 상을 확인할수 있었다.(Fig. 19, 20, 21, Gr.7) 또한 간헐적으로 다면체구조물을 관찰할수 있었으며 분석결과 tin oxide를 확인하였다(Fig.16, 17, 18, Gr.8).

B. 고동 amalgam(Fig.22, 23, 24, 25, 26, 27)

이차전자상에서는 다각기둥의 결정들이 관찰되었으며 이 기둥의 단면은 4각(Fig.22, 23) 또는 8각(Fig.22-B)의 다각형을 이루고 있었다. 이러한 결정들은 E.D.A.X.분석결과 순수한 tin oxide로 판명되었고(Fig.22, 23, 24, 27, Gr.9) Sn-Cl로 구성된 상은 확인되지 않았다(Fig.24, 25, 26).

IV. 총괄 및 고안

Amalgam수복물은 시간이 경과함에 따라

부식이 진행되며 구체적으로 어떤 조성과 관련이 있는지는 Sarkar 등³⁰⁾에 의해 규명되었다. 이들은 amalgam 충전후 시간 경과에 따라 그 조성을 관찰한 결과 오래된 amalgam에서는 Sn을 많이 함유한 부위가 존재했으며 이 부위는 원래의 γ_2 상의 위치로 수은은 존재하지 않는 특성을 갖는다고 하였다. 본 실험에서 저등 amalgam의 연마면(Fig. 4, 5)을 관찰결과 γ_1 상들 사이에 Sn-Cl 혹은 tin oxide로 구성되고 수은은 포함하지 않는 결정들을 관찰하였고 다른 부위에서도 γ_2 상이 존재하지 않는 것으로 미루어 결정들이 존재하는 부위는 원래의 γ_2 상의 위치였음을 짐작할 수 있었다. 또한 원래의 γ_2 상의 위치가 모두 용해되어 공간으로 남은 양상은 찾아 볼 수 없었으며 모두 부식산물의 결정들로 채워져 있었다.

Kozono 등³²⁾은 생리식염수에서 부식산물의 용해에 관해 연구한 결과 Sn의 산화물은 불용성이므로 용액내에서 발견되지 않는 반면 Cu의 산화물은 용해됨을 관찰하였다. 여러 학자들^{7,33,34)}에 의하여 γ_2 상은 원래의 위치에서 부식되어 다른 상으로 변화되며 빈 공간은 형성하지 않음이 입증되었다. 이러한 변화는 amalgam 수복물내의 모든 γ_2 상의 소실이 일어날 때까지 지속된다. 이 때 γ_2 상의 Sn은 산화물을 형성하여 원래의 위치에 존재하거나, 이온으로 치질과 수복물간의 인접면으로 빠져나와 산화물을 형성하여 그 계면을 채우기도 한다^{35,36)}. amalgam으로 수복된 치아의 변색은 amalgam 성분중의 은이나 수은에 의한 것으로 여겨져 왔으나, Muzzy 등³⁷⁾에 의하면 γ_2 상이 부식되어 Sn 이온이 상아세관내로 침투하여 변색이 가능하다고 보고 하였다. Wei³⁸⁾의 보고에 의하면 실제로 amalgam이 부식된 부위의 치질에서 Sn이 검출되었으며 이는 법랑질에서 보다 상아질에서 현저히 나타나며 은이나 수은은 나타나지 않는다고 하였다. 결국 치아의 변색이 Galvanic action에 의하여 수은이 법랑질과 상아질내로 침투하여 생긴다는 Massler³⁹⁾와 Fain⁴⁰⁾의 주장은 신빙성을 잃게 되었다. γ_2 상의 부식에서 유리된 수은은 수복물내에 남아 있다가 인접 치질등의 조직으로

빠져나가기 보다는 amalgam내의 미반응 입자와 다시 반응하므로 부식과정에는 관여하지 않는 것으로 Mctigue³⁾의 3인은 주장하고 있다.

반면에 음식물이나 타액에서 유래되는 몇 이온이나 치질에서 유리되는 calcium과 phosphate 등도 amalgam과 반응하게 된다. Mateer 등⁴²⁾은 X-ray 회절분석을 통해서 SnS₃를, Otani 등⁴³⁾은 amalgam 부식층에서 Sn과 P를 그리고 Holland 등⁴⁴⁾은 P, S와 Cl을 발견하였다. 본 실험의 amalgam 표층 분석에서 Sn과 더불어 Ca, P 그리고 S등이 높게 분포함은 이들의 결과와 일치하였다. 또한 Mctigue 등⁹⁾에 의하면 amalgam과 인접한 와동벽에서 Sn-Ca-P 화합물이나 또는 Cl이 추가된 화합물이 약 100 micron의 두께까지 형성될 수 있다고 하였다.

치과용 amalgam의 전기 화학적 부식에 관하여는 많은 연구가 있었다. 그 중 Jorgensen과 Saito²³⁾, Marek과 Hochman^{46,47)}, Otani⁴⁸⁾, Sarkar³⁶⁾, Stevenson⁴⁹⁾ Staheli 등⁵⁰⁾은 Jorgensen⁷⁾이 처음 주장했던 γ_2 상의 부식이 amalgam의 변연부 파절에 관여한다는 것을 입증하게 되었다.

일반적으로 amalgam 부식은 와벽과 접한 amalgam면과 와벽에서 어느정도 떨어진 amalgam 표면에서 시작된다고 생각할 수 있다. Marek⁴⁶⁾과 Sarkar 등⁵¹⁾에 의하면 amalgam 표면의 부식과정은 γ_2 상이 직접 산화되어 oxide나 hydroxide를 형성하고 결국 수복물이 변색된다고 하였다. 이러한 oxide나 hydroxide 층은 칫솔질이나 저작에 의해 떨어져 나가고 다시 형성된다. Sarkar와 Greener 등⁵¹⁾에 의하면 이러한 oxide층의 축적부위와 다른 부위와의 Galvanic interaction으로 국소부위에서 electrode potential 즉, 전기화학적으로 분극되어 oxide층의 파괴와 더불어 tin oxychloride가 형성된다고 하였다. 와벽과 인접된 amalgam면은 산소가 결핍되고 주변에는 유입되는 Cl로 산성^{9,10,52)}을 띠게 된다. Marek^{8,52)} 등의 부식실험에서는 치질과 amalgam 인접면에서 pH가 2까지 낮아질 수 있다고 보고하였다. 이러한 환경에서 γ_2 상은 안정한 oxide나

hydroxide 물질을 형성하기가 힘들어 Sn이온이 녹아서 빠져 나오게 된다. 이 이온은 chloride가 존재하는 환경에서 tin oxychloride를 형성하게 된다.

Amalgam 충전물의 기포는 부식과정에 중요한 역할을 한다. Taylor등⁵³⁾에 의하면 이온을 함유한 타액이 이러한 공간을 통해 γ_2 상에도달하게 되면 한정된 공간적 관계로 인하여 원래 γ_2 상이 있던 위치에서 주로 tin oxychloride로 전환이 일어난다고 하였다. 결국 amalgam수복물에 대한 부식작용은 표면뿐 아니라 그 심부에서도 일어나며 모든 γ_2 상이 없어질때 까지 지속된다. 따라서 amalgam 충전시 응축력을 크게하여 amalgam과 치질의 적합성을 증대시켜 수복물내의 기포를 제거하는 것이 필요하다.

Amalgam의 부식에 의한 변연부의 파절은 곧 재차우식증의 시발이라 보아야 한다. Kurosaki와 Fusauama⁵⁴⁾는 amalgam의 부식이 곧 치질을 탈회시킨다고 하였다. Wing⁵⁵⁾이나 Holland등⁵⁶⁾은 amalgam의 표면뿐 아니라 심부의 부식산물에도 치아에서 탈회된 calcium과 phosphate를 발견한바 있다.

Sarkar등³⁰⁾에 의하면 Sn의 oxide나 hydroxide 물질은 SnO, SnO₂, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄ 등이며 이들이 서로 혼합되어 나타날수도 있고 tin-chloride complex는 Sn(OH)Cl·H₂O로 보고한바 있다. Otani등⁴³⁾과 Marshall등¹²⁾은 각기 염화나트륨용액과 Ringer용액에서 인공부식시켜 X-선 회절기를 이용하여 SnO와 Sn(OH)₆Cl₂에 해당하는 물질을 확인하였다. 이제까지 tin oxide계로 SnO, SnO₂, Sn(OH)₄ 등이 알려져 왔고 tin oxychloride계로는 Sn(OH)₆Cl₂가 알려져 왔으나 결정광학적으로 볼때 가능한 화합물은 그 외에도 SnCl₂·2H₂O와 SnCl₄·5H₂O등이 있을수 있다.

그러나 일반적인 E.P.M.A.의 성분분석으로는 Na이하의 가벼운 원소, 즉 산소나 수소 등은 검출이 안되므로 본 실험에서는 Sn, Cl, Ag, Hg 그리고 Cu등에 중점을 두었다. 따라서 Sn-Cl로만 구성된 물질은 tin oxychloride로 보며 tin oxide형태는 다른 원소없이 Sn으

로만 나타나게 된다. 따라서 부식산물의 정확한 원자구성은 X-선 회절기를 이용하여 알아낼수 있다.

부식산물의 결정형태는 Sarkar^{29,30)}, Averette⁵⁷⁾, Marshall등¹²⁾의 연구에서 tin oxide의 결정은 다면체(Polyhedra)이고 tin oxychloride는 침적상(針積狀: brush-heap)이라고 하였다. 그러나 본 실험의 저동 amalgam 연마면(Fig. 4, 5) 및 절단면(Fig. 19) 관찰상에서 tin oxychloride는 침적상이라기 보다는 약간 굴곡된 판적상의 괴(塊)를 이루고 있었고 tin oxide의 형태는 저동 amalgam 연마면(Fig. 5)에서 Sarkar등이 지적한 바와 같이 다면형의 구조를 갖고 있었다.

한편 고동 amalgam은 γ_2 상이 거의 없기때문에 저동 amalgam에서보다 부식산물의 검출이 용이하지 않았다. 고동 amalgam의 부식은 크게 Ag-Cu 공정합금과 η' (Cu₆Sn₅)상의 부식, 그리고 γ_1 입계(grain boundary)부식으로 대별된다. Marshall²⁸⁾, Meyer⁵⁸⁾, Averette⁵⁹⁾ 그리고 Marek등⁶⁰⁾은 dispersal amalgam에서 η' 상이 먼저 부식된다고 하였고, Sarkar등⁴⁵⁾은 Ag-Cu공정합금이 먼저 부식된 다음 η' 상이 부식된다고 기술하였다. Lin과 Marshall등²⁶⁾은 Ringer액을 사용한 부식실험에서 dispersal amalgam의 η' 상은 부식시 Cu가 빠져나가고 Sn이 남으며 X-선 회절분석결과 SnO₂임을 입증하였다.

단일조성 고동 amalgam에서도 η' 상이 가장 먼저 부식되어 구리는 전해액에 용해되고, Sn은, SnO₂로 전환됨을 Lin등²⁶⁾은 실험으로 밝혔다. 그러나 본 실험에서는 고동 amalgam연마면을 E.D.A.X.로 분석한 결과 Cu가 없는 순수한 Sn만 존재하는 부위를 발견할수 없었으며 Cu가 함께 검출되므로 η' 상이나 ϵ 상이 완전히 부식된 것으로 보기는 어려웠다.

Sarkar등⁹⁾은 Dispersalloy에서 η' 상의 부식은 Sn이 원래의 위치에서 산화되거나 또는 이온으로 빠져나와 다른 부위에 옮겨져 불용성인 tin oxide나 tin oxychloride로 변화되고, 동시에 Cu가 산화되어 Cu복합체(Cu-complex)를 이루어 타액에 용해되어 빠져나간다고 하였다.

이때의 Cu복합체는 Lin등²⁶⁾의 실험에서 적색을 띠는 Cu₂O와 녹색을 띠는 CuCl₂·3Cu(OH)₂로 밝혀졌으나 육안으로 색의 구별이 어렵고 주사전자현미경으로도 관찰하기가 어렵다. 결국 η'상이 부식되면 γ₁상은 돌출되고 reaction zone은 pitting양상으로 보인다.

본 실험결과 단일조성 고동 amalgam의 절단면에서 간헐적으로 부식결정을 발견할 수 있었다. E.D.A.X. 분석결과 tin oxide임이 밝혀졌고 그 형태는 Sarkar^{29,30)}, Everette⁶⁰⁾, Marshall등¹²⁾이 지적한 다면체의 모습과는 달리 사각 및 팔각 등의 기둥형을 이루고 있었다 (Fig. 22, 23). 시편의 절단면에서는 부식결정이 기질에서 노출되어 연마면에서 보다 형태의 관찰이 용이하였다.

실제로 SnO₂는 결정광학상으로 Cassiterite라는 학명을 갖는 ditetragonal, dipyramidal 구조를 갖는다. 즉 몸통은 팔각에 가까운 기둥형을 이루고 그 양끝은 뾰족한 파라미드형을 갖는다. 그러나 모든 결정이 반드시 기본 결정형을 갖는 것은 아니고 결정이 성장도중에는 어느정도 다양한 모양을 갖을 수도 있다. 따라서 서로 형태학적 차이는 있으나 본 실험에서 나타난 고동 amalgam 절단면 내의 tin oxide 구조는 순수한 SnO₂의 구조에 가깝다고 사료된다.

아직도 amalgam의 부식에 관해서는 그 기전이 완전히 밝혀지지 않고 있는 상태이다. 따라서 이를 규명하고 부식에 저항성이 큰 amalgam의 개발을 위해 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

V. 결 론

근관치료나 재수복을 요하는 치아에서 5년 이상 경과된 30개의 amalgam 수복물을 제거하여 amalgam의 부식산물을 S.E.M.과 E.D.A.X.로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수복물의 표면은 주로 Sn-Ca-P-S로 구성되는 얇은 무정형의 층으로 덮혀있고, 많은 crack이 주행하는 양상을 보였다.

2. 저동 amalgam의 부식산물은 Sn-Cl과 tin oxide로 구성된 상이 관찰되었으며 주로 Sn-Cl상으로 이루어져 있었다.
3. 고동 amalgam에서는 저동 amalgam에서 보다 부식산물의 관찰이 어려웠으며 tin-oxide로 구성된 상을 확인할 수 있었으나 Sn-Cl상은 확인할 수 없었다.
4. 부식산물의 결정구조는 연마면에서 보다 절단면에서 관찰이 훨씬 용이하였으며 Sn-Cl상은 약간 굴곡된 판적상(板積狀: stack of plates)의 괴(塊)를 이루었고, tin oxide로 구성된 상은 다면체나 다각기둥 모양을 나타내었다.

REFERENCES

1. Brekhouse, P.J. and Armstrong, W.D.: Civilization—a disease. J. Am. Dent. Assoc. 23:1459, 1936.
2. Phillips, R.W.: Science of dental materials. 7th Ed. Philadelphia, W.B. Saunders Co. 301, 1973.
3. Moen, B.D. and Poetsch, W.E.: More preventive care, less tooth repair. J. Am. Dent. Assoc. 56:497, 1958.
4. Wolcott, R.B.: Failure in dental amalgam. J. Am. Dent. Assoc. 56:497, 1958.
5. Wagner, E.: Beiteag zur klarung des korrosionverhaltens der Silber-Zinc Amalgame. Deutch Zahnaerztl Z 17:99-106, 1962.
6. Schoonover, I.C. and Souder, W.: Corrosion of dental alloys. J. Am. Dent. Assoc. 28: 1278-1291, 1941.
7. Jorgensen, K.D.: The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings. Acta. Odont. Scand. 23:347-389, 1965.
8. Williams, D.E. and Cunningham, J.: Materials in clinical dentistry. Oxford medical publication. 110-138, 1979.
9. Mctigue, D., Brice, C., Nanda, C.R. and Sarkar, N.K.: The in vivo corrosion of

- dispersally. *J. Oral. Rehab.* Vol. 1, 351-359, 1984.
10. Sarkar, N.K.: Creep, corrosion and marginal fracture of dental amalgams. *J. Oral. Rehab.* Vol. 5, 413-423, 1978.
 11. Mahler, D.B., Terkla, L.G. and Eysden, J.V.: Marginal fracture of amalgam restorations. *J. Dent. Res.* 52. No. 4. 823-827, 1973.
 12. Marshall, S.J., Marshall, G.W.: $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. *J. Dent. Res.* 59. No. 5, 820-823, 1980.
 13. Marshall, S.K., Lin, J.C. and Marshall, G.W.: Cu_2O and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ corrosion products on Cu-rich dental amalgams. *J. Biomed. Mat. Res.* Vol. 16, 81-85, 1982.
 14. Lin, J.C., Marshall, G.W. and Marshall, S.J.: Corrosion product formation sequence on Cu-rich amalgams in various solutions. *J. Biomed. Mat. Res.* Vol. 17, 913-920, 1983.
 15. Kim, Y.N. and Um, C.M.: Electrochemical study on the corrosion behavior of dental amalgam in artificial saliva. *J. Kor. Acad. Conserv. Dent.* Vol. 13, No. 2, 1988.
 16. Moberg, L.E. and Oden, A.: The microstructure of corroded amalgams. *Acta. Odont. Scand.* 43:179-190, 1985.
 17. Chen, C.P. and Greener, E.H.: The effect of anodic polarization on the tensile strength of dental amalgam. *J. Oral Rehab.* 3:326-332, 1976.
 18. Marek, M.: Acceleration of corrosion of dental amalgam by abrasion. *J. Dent. Res.* 63:1010-1013, 1984.
 19. Johnson, L.N. et al.: Microanalysis of Cu-Sn phase in dental amalgam. *J. Dent. Res.* Sept-Oct. 827, 1969.
 20. Takatsu, T. et al: Structure and effects of non-gamma-2 amalgam. *J. Dent. Res.* Vol. 56, 40, 1977.
 21. Okabe, T. et al.: A study of high copper amalgam. IV. Foundation of Cu_6Sn_5 Crystals in high copper dispersant Amalgam matrix. *J. Dent. Res.* Vol. Res. Vol. 58, 1087, 1979.
 22. Um, C.M.: A study on the microstructure of dental Amalgam. *J. Korean Dent. Assoc.* Vol. 19, 943, 1981.
 23. Um, C.M.: A study of microstructure of high copper amalgams. *J. Korean. Dent. Assoc.* Vol. 21, No. 3, 245, 1983.
 24. Marek, M. and Okabe, T.: Corrosion behavior of structural phases in high copper dental amalgam. *J. Biomed. Mat. Res.* Vol. 12, 857-866, 1978.
 25. Marek, M. and Okabe, T.: Corrosion of the η' (Cu-Sn) phases in dental amalgam. *J. Biomed. Mat. Res.* Vol. 17, 921-929, 1983.
 26. Lin, J.C., Marshall, G.W. and Marshall, S.J.: Microstructure of Cu-rich amalgams after corrosion. *J. Dent. Res.* 62(2):112-115, 1983.
 27. Johansson, B.I. and Mjör, I.A.: Marginal degradation and corrosion of a dispersed high copper amalgam. *Scand. J. Dent. Res.* 96:75-82, 1988.
 28. Marshall, G.W., Jackson, B.L., Marshall, S.J.: Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use. *J. Am. Dent. Assoc.* 100:43-47, 1980.
 29. Sarkar, N.K., Fuys, R.A., Schoenfeld, C.M., Armstrong, L.M. and Stanford, J.W.: The tooth-amalgam interaction. *J. Oral Rehab.*
 32. Kozono, Y., Moore, B.K., Philpips, R.W. and Swartz, M.L.: Dissolution of amalgam in saline solution. *J. Biomed. Mater. Res.* 16:767-744, 1982.
 33. Jorgensen, K.D., Saito, T.: Structure and corrosion of dental amalgam. *Acta. Odon-*

- tol. Scand. 23:347, 1965.
34. Guthrow, C.E., Johnson, L.B., Lawless, K.R.: Corrosion of dental amalgam and its component phases. *J. Dent. Res.* 46:1372, 1967.
 35. Marek, M., Hochman, R.F. and Okabe, T.B.: In vitro corrosion of dental amalgam phases. IADR program and Abstracts of papers, No. 546, 1975.
 36. Sarkar, N.K., Leonard, R., Fuy, R.A., Jr. & Stanford, J.W.: Surface and interface corrosion of dental amalgams. IADR program and Abstracts of papers. No. 892, 1976.
 37. Muzzy, J.D., Hochman, R.F., Quinn, D.A. and Eames, W.B.: Inhibition of dentin discoloration from amalgam by copalite liners. IADR program and Abstracts of papers. No. 189, 1973.
 38. Wei, S.H., and Ingram, M.J.: Analyses of the amalgam-tooth interface using the electron microscope. *J. Dent. Res.* Vol. 42, No. 2, 1969.
 39. Massler, M., and Barber, T.K.: Action of amalgam on dentin. *J. Am. Assoc.* 47:415-422, 1953.
 40. Fain, C.W.: The effect of a cavity liner on the staining of Dentin, *J. Dent. Child.* 28:171-176, 1961.
 41. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: In vitro chloride corrosion behavior of Dispersalloy. *J. Oral Rehab.* 2, 139-144, 1975.
 42. Mateer, R.S. and Reitz, C.D.: Corrosion of amalgam restorations. *J. Dent. Res.* 49:399-407, 1970.
 43. Otani, H., Williams, A.J. and Heins, G.F.W.: The in vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 7:523-539, 1973.
 44. Holland, G.A. and Asgar, K.: Some effects on the phases of amalgam induced by corrosion. *J. Dent. Res.* 53:1245-1254, 1974.
 45. Sarkar, M.K. and Greener, E.H.: In vitro chloride corrosion behavior of Dispersalloy. *J. Oral, Rehab.* 2, 139-144, 1975.
 46. Marek, M. and Hochman, R.F.: Corrosion behavior of amalgam electrodes in artificial saliva. IADR Program and Abstracts of papers. No. L166, 1975.
 47. Marek, M., and Hochman, R.F.: Mechanism of crevice corrosion of dental Amalgam. IADR Program and Abstracts of papers, No. L166, 1975.
 48. Otani, H., Jesser, W.A. and Wilsdorf, H.C.F.: The in vivo and in vitro corrosion products of dental amalgams. *J. Biomed. Mater. Res.* 7, 523, 1973.
 49. Stevenson, R.V.: Chemical and electrochemical corrosion of silver-tin amalgams. Thesis for Master of Dental Surgery. Univ. of Sydney. Australia, 1973.
 50. Staheli, P.J.: The physical and electrochemical properties of dental amalgam surfaces in natural and artificial saliva. ph. D. Thesis. Univ. of London, 1973.
 51. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgam. *J. Oral. Rehab.* 2:49, 1975.
 52. Marek, M., Hochman, R.F. and Butler, M.F.: Crevice corrosion in dental amalgam restorations. IADR Program and Abstracts of papers. N. 194, 1973.
 53. Taylor, D.F.: Prospects for improving amalgam. Proceedings Symposium-Dental Biomaterials research priorities. DHEW publications. No. (NIH). 74-548, p. 45, 1973.
 54. Kurosaki, N. and Fusayama, T.: Penetration of elements from amalgam into dentin. *J. Dent. Res.* 52, 309, 1973.

55. Wing, G.: The amalgam tooth interface. J. Dent. Res., 53, 707, 1974.
56. Holland, G.A. and Asgar, K.: Some effects on the phases of amalgam induced by corrosion. J. Dent. Res. 53, 1245, 1974.
57. Averette, D.F., Hochman, R.F. and Marek, M.: J. Dent. Res. 57 (special issue A), Abstract No. 361.
58. Meyer, J.M. and Mally, N.J.: Early and delayed corrosion resistance of dental amalgams. IADR Program and Abstract. 56, No. 241, 1977.
59. Averette, D.F., Hochman, R.F. & Marek, M.: The effects of corrosion in vitro on the structure and properties of dental amalgam. IADR Prog. & Abst. 57, No. 361, 1978.
60. Marek, M. & Mahler, D.B.: The corrosion susceptibility of a high copper amalgam as a function of the mercury content. IADR Prog. & Abst. 58, No. 968, 1979.

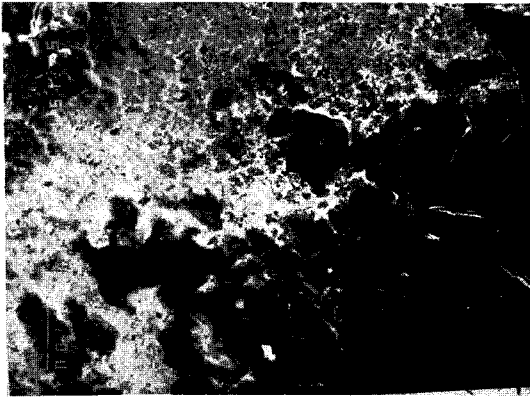


Figure 1.

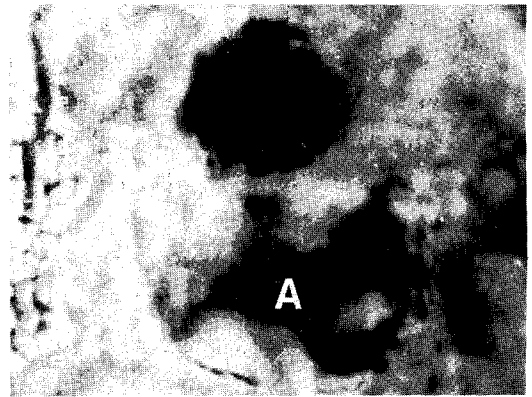


Figure 3.

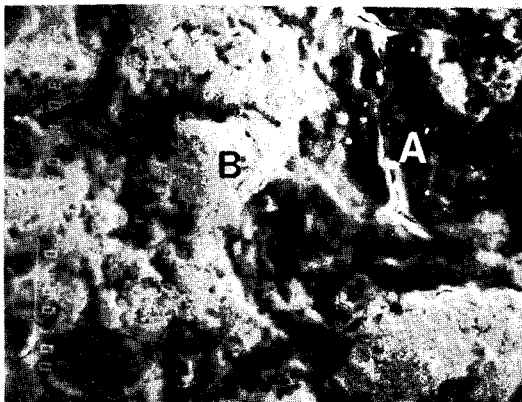
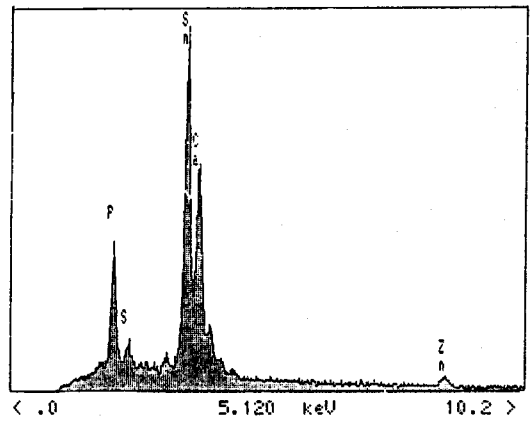
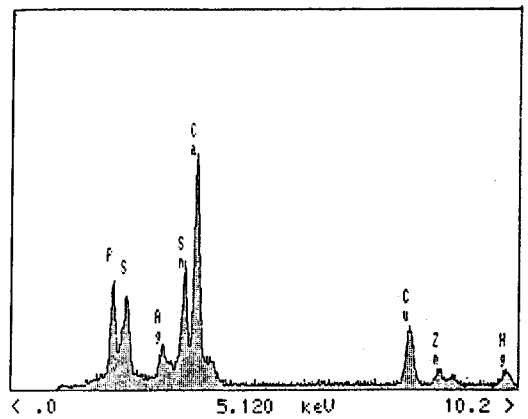


Figure 2.



Graph 1.



Graph 2.

Fig. 1. SEI (Secondary Electron Image) of the unpolished amalgam surface covered by amorphous layer.

Fig. 2. SEI of the unpolished amalgam surface partially covered by amorphous layer.

Fig. 3. The magnification of B in Fig. 2.

Graph 1. EDAX spectrum (X-ray intensity vs energy, keV) from A in Fig. 2.

Graph 2. EDAX spectrum from A in Fig. 3.

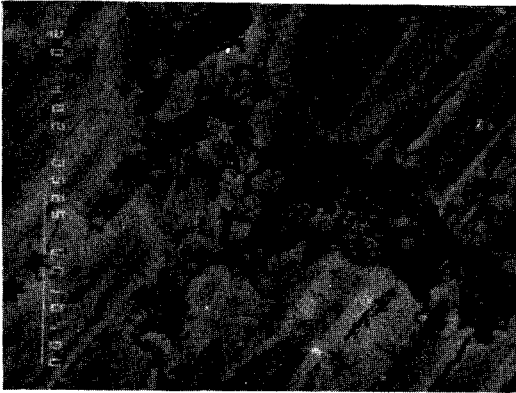
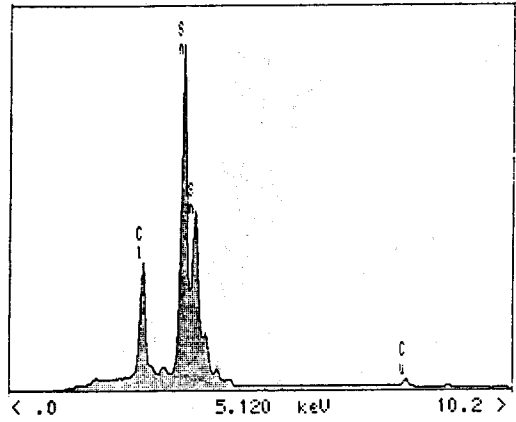


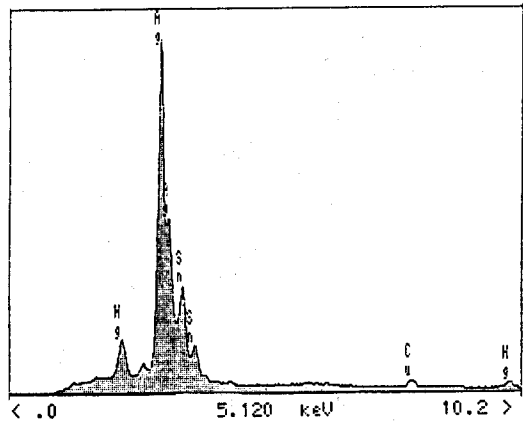
Fig. 4. Sn-Cl phase (A) in the polished surface of conventional amalgam (SEI).



Graph 3. EDAX spectrum from A in Fig. 6.



Fig. 5. Sn-Cl phase (A) & tin oxide (B) in the polished surface of conventional amalgam (SEI).



Graph 4. EDAX spectrum from B in Fig. 6.

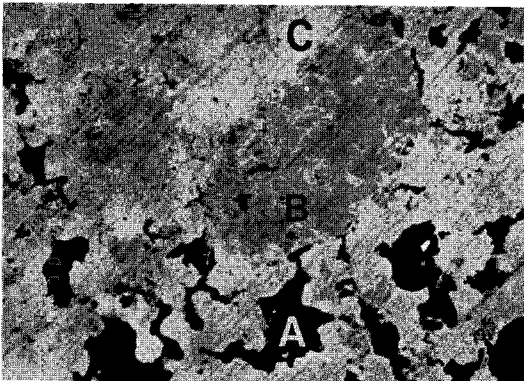
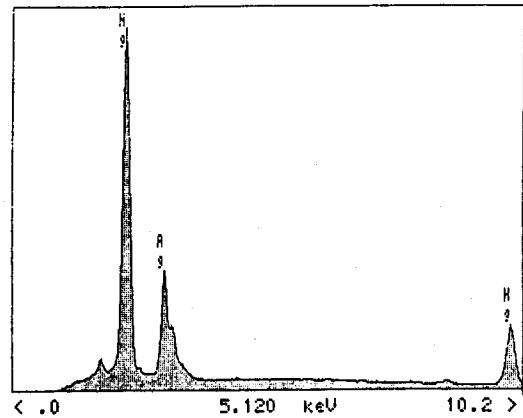


Fig. 6. BEI (Back-scattered Electron Image) of the polished conventional amalgam surface.



Graph 5. EDAX spectrum from C in Fig. 6.

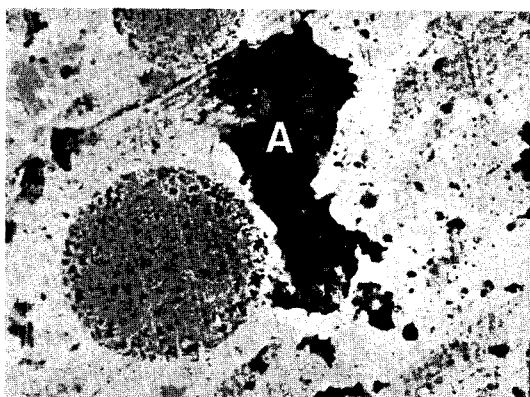


Figure 7.

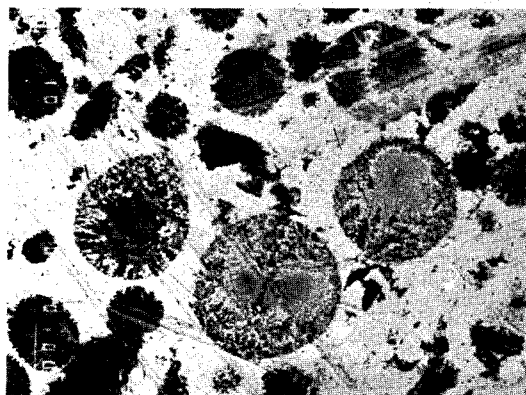


Figure 9.

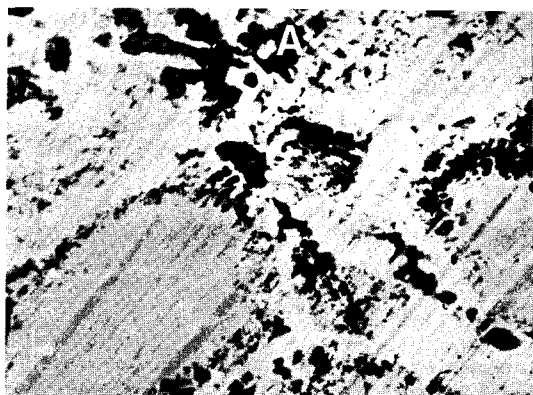


Figure 8.

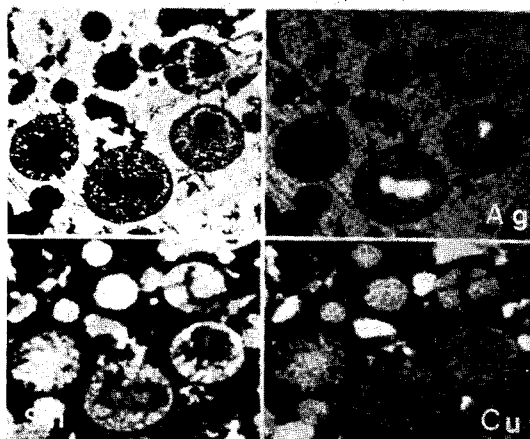


Figure 10.

Fig. 7. Tin-rich area (A) with some copper in the polished surface of single composition high copper amalgam (BEI).

Fig. 8. Tin-rich area (A) with some copper in the polished surface of single composition high copper amalgam (BEI).

Fig. 9. BEI of single composition high copper amalgam.

Fig. 10. X-ray distribution maps of Fig. 9.

Fig. 11. X-ray distribution maps of Fig. 9.

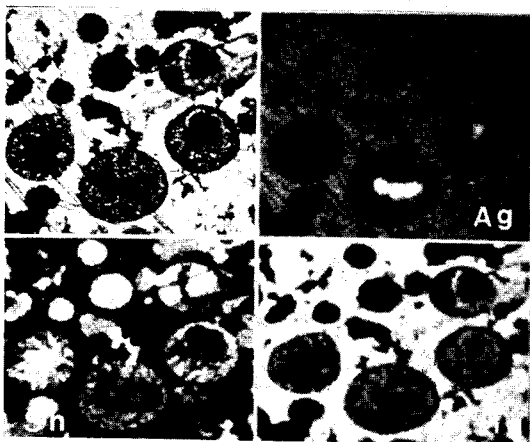


Figure 11.

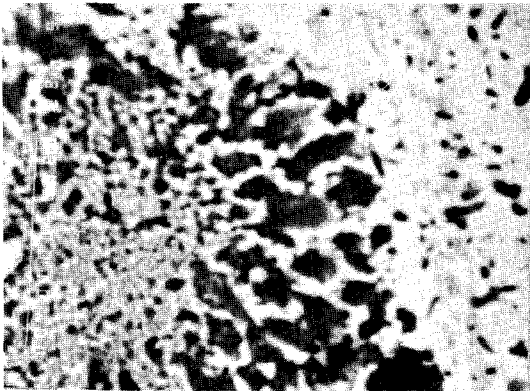


Figure 12.

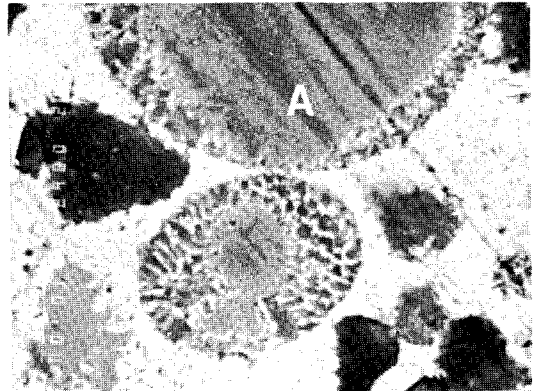


Figure 15.

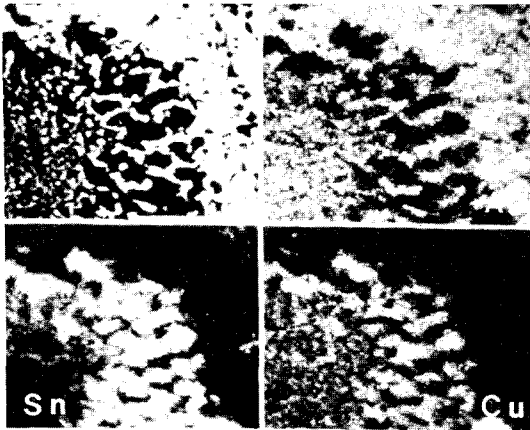


Figure 13.

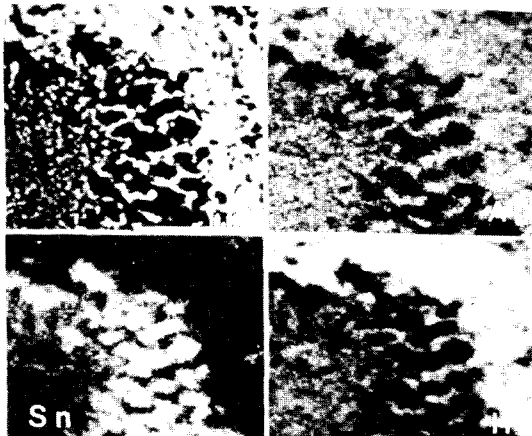
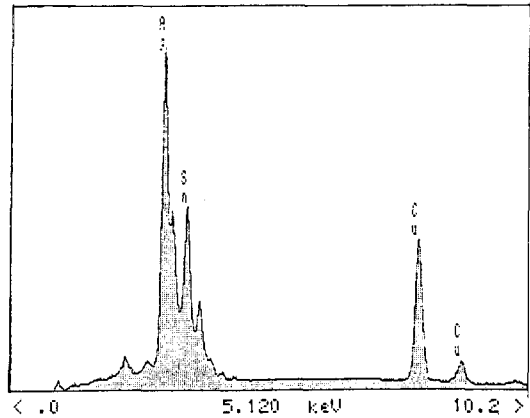


Figure 14.



Graph 6.

Fig. 12. BEI of eutectic particle boundary in the polished surface of admixed high copper amalgam.

Fig. 13. X-ray distribution maps of Fig. 12.

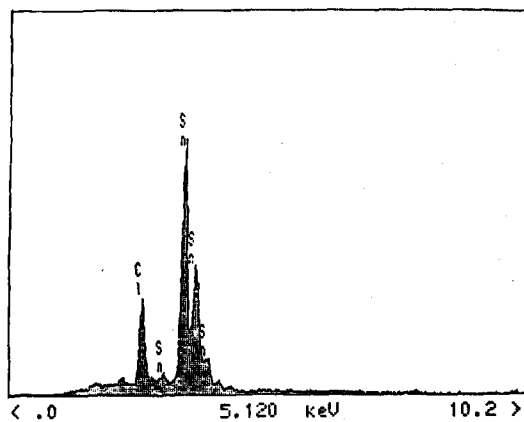
Fig. 14. X-ray distribution maps of Fig. 12.

Fig. 15. BEI of single composition high copper amalgam.

Graph 6. EDAX spectrum from A in Fig. 15.



Figure 16.



Graph 7.

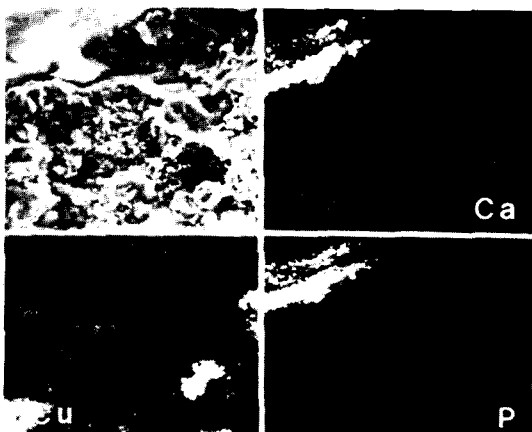
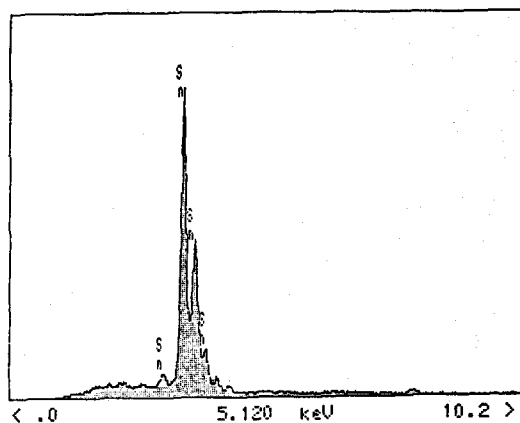


Figure 17.



Graph 8.

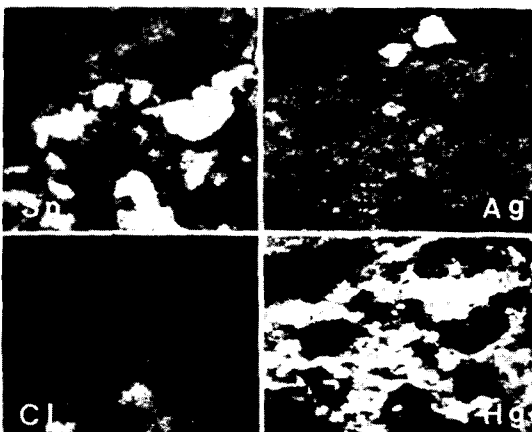


Figure 18.

Fig. 16. SEI of the fracture surface including occlusal area in conventional amalgam.

Fig. 17. X-ray distribution maps of Fig. 16.

Fig. 18. X-ray distribution maps of Fig. 16.

Graph 7. EDAX spectrum from A in Fig. 16.

Graph 8. EDAX spectrum from B in Fig. 16.

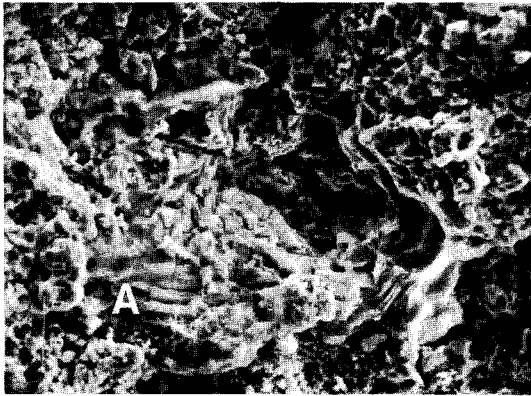


Figure 19.

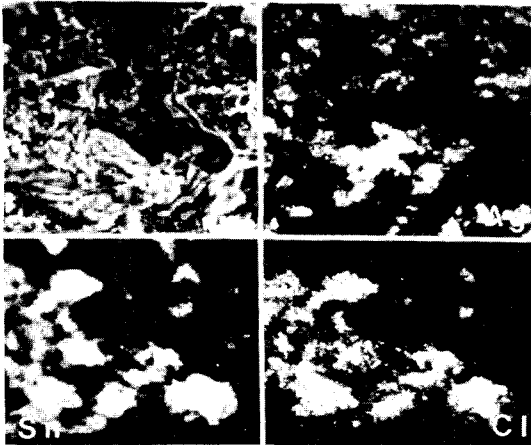


Figure 20.

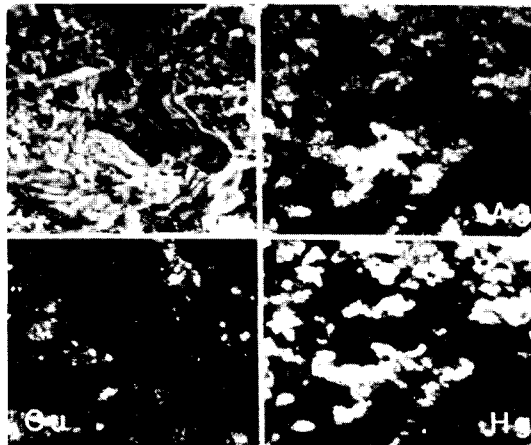


Figure 21.

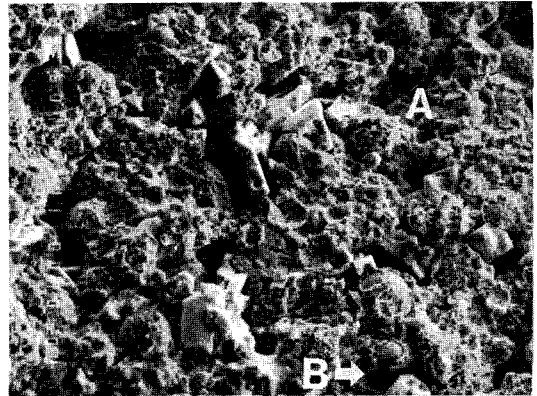


Figure 22.

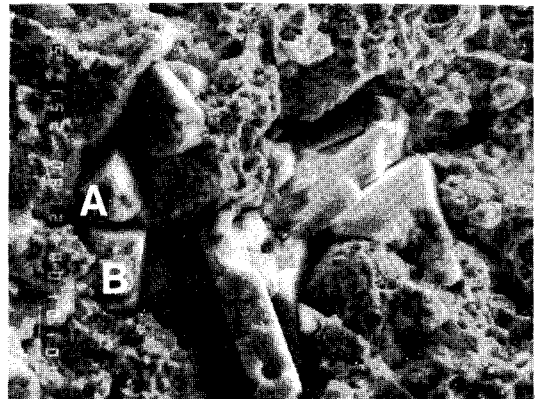


Figure 23.

Fig. 19. SEI of the fractured surface in conventional amalgam (A;Sn-Cl phase of corrosion product).

Fig. 20. X-ray distribution maps of Fig. 19.

Fig. 21. X-ray distribution maps of Fig. 19.

Fig. 22. SEI of the fractured surface in single composition high copper amalgam.

Fig. 23. The magnification of A in Fig. 22. tetragonal (A) and octagonal (B,B in Fig. 22) shapes in the fractured surface are seen.

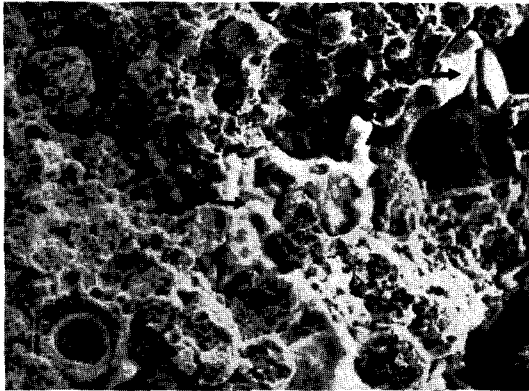


Figure 24.

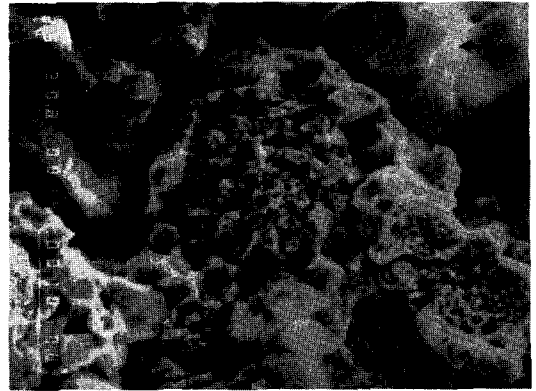


Figure 27.

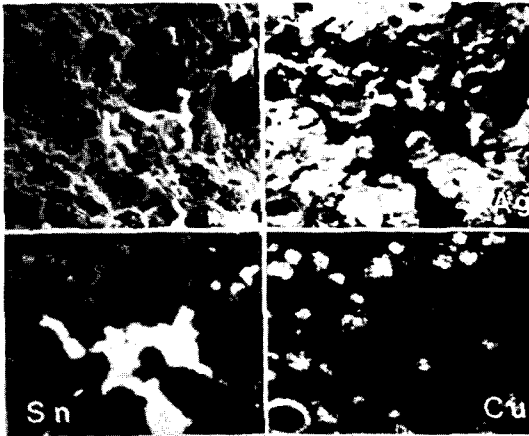
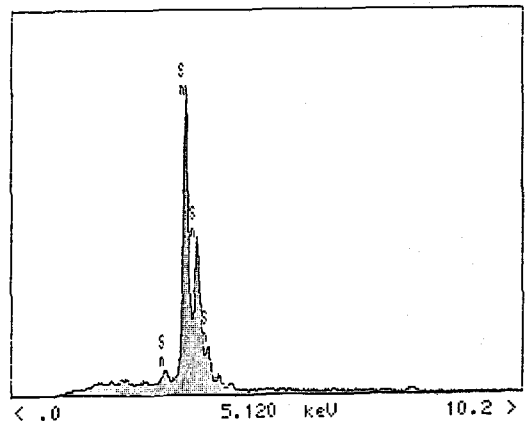


Figure 25.



Graph 9.

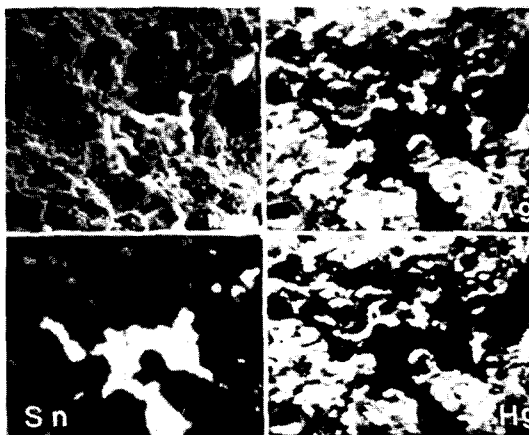


Figure 26.

Fig. 24. SEI of the fractured surface in single composition high copper amalgam.

Fig. 25. X-ray distribution maps, of Fig. 24.

Fig. 26. X-ray distribution maps of Fig. 24.

Fig. 27. SEI of spherical eutectic particle surrounded by γ_1 matrix phase and tin oxide crystals.

Graph 9. EDAX spectrum of corrosion products in Fig. 22, 23, 24, 27.

– ABSTRACT –

A QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE IN VIVO AMALGAM CORROSION PRODUCTS

Byong-Mok Lim, 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 was to analyze the in vivo amalgam corrosion products qualitatively.

30 molars with large, intact amalgam restorations were selected. All the restorations were more than 5 years old. Twenty of the removed amalgams were embedded in acrylic resin block. The exposed surfaces of fifteen embedded amalgams were polished by amalgam polishing kit, and the rest were observed without polishing.

The remaining 10 amalgams were fractured centrally and perpendicular to the occlusal surface with a wire-cutter.

After all specimens were cleaned ultrasonically in distilled water, each surface was examined under S.E.M. and E.D.A.X. (Energy Dispersive Micro X-ray Analyzer) to determine the morphology and chemical nature of the corrosion products.

The following results were obtained:

1. The surfaces of the unpolished amalgam restorations were covered with thin amorphous layer of Sn-Ca-P-S complex with numerous cracks.
2. In the conventional amalgams, the major corrosion products were Sn-Cl phases however, tin oxide phases were also observed.
3. Only tin oxide phase was identified in the high copper amalgam, but it was less frequently observed than in the conventional amalgam.
4. It was easier to observe the corrosion product morphology in the fractured surfaces than in the polished ones. The morphologies of the corrosion product crystals looked like a stack of slightly bended plates in the Sn-Cl phases and polyhedra or polygonal prisms in the tin oxide phases.