

아말감의 표면연마에 관한 전기화학적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

석창인 · 엄정문

목 차

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 실험 성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
- 참고 문헌
- 영문초록

I. 서 론

치과용 아말감은 취급이 용이하며, 적절한 물리적 성질과 생체 적합성을 갖고있고, 또 비용이 적게 든다는 장점등으로 치질의 결손 부위를 수복하는 충전 재료로서 과거 1세기동안 가장 많이 사용된 재료이다.

이러한 치과용 아말감은 1826년 프랑스에서 처음 사용한 이래, 1929년 A.D.A 재료규격 No.1로 채택되었으며, 점차 아말감의 물리적 성질을 증진시키기 위해 분말을 미세화하기 시작하였다. 1961년 미국의 Probst 등³³⁾은 처음으로 구상아말감을 제조하였고, 1963년 Innes와 Youdelis¹⁰⁾는 종래의 Ag-Sn 합금 입자에 Ag-Cu 공정입자를 첨가하여 동의 함량이 높은 Dispersalloy를 개발하였다.

아말감 수복의 실패원인은 변연부의 재차우식, 충전물의 크기변화, 파괴, 변색과 부식 등^{12,13,38)}을 들 수 있으며, 부식의 결과로 수복물의 광택을 잃게되어 심미적 퇴행을 가져오며, pitting과 수복물의 약화를 유도하게 된다. 그러나 Mateer 등²⁸⁾은

부식의 결과로 부식생성물이 변연 누출을 줄여주는 장점도 있으며, 부식생성물로 인한 기계적 유지도 증가된다고 하였다.

구강내에서 아말감의 전기화학적 실험은 전류에 의한 동통유발과 함께 여러 난점들 때문에 실행하기 곤란하므로 von Fraunhofer 등⁴³⁾이 개발한 정전압 분극곡선법을 많이 사용하고 있다. 이 방법은 재현성이 있으며 부식속도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 각 상의 부식 경향과 부식 속도, 표면 반응, 부식생성물의 흡착, 그리고 산화 반응에 의한 부동태의 형성과 그 막의 용해를 관찰할 수 있다는 장점때문에 아말감의 부식 과정을 보다 잘 이해할 수 있고 평가할 수 있다. Ross 등³⁰⁾이 정전압분극 곡선법을 사용하여 부식연구를 시작한 이래 많은 전기화학적 연구가 발표되었다. Guthrow 등⁹⁾은 아말감과 각 상의 부식관계를 연구한 γ_2 상은 가장 친한 전위를 갖고 γ_1 상은 귀한 전위를 갖는다고 하였다.

Mahler 등²⁰⁾은 γ_2 상과 부식과의 상관관계를 기술하였으며, Jorgensen¹²⁾, Mahler 등²¹⁾과 Sarkar³⁰⁾는 저동아말감의 변연부 파괴는 γ_2 상의 부식에 그 원인이 있다고 하였다. 그러나 고통아말감에서는 아말감 성분중에서 가장 취약한 γ_2 상이 없음이 Mahler²⁰⁾, Sarkar³⁰⁾, 엄⁴¹⁾ 등에 의하여 확인되었고, Mahler²¹⁾, Osborne 등³²⁾과 Larson 등¹⁷⁾은 종래의 아말감에 비하여 변연부 파괴가 감소되었음을 관찰하였다. 그러나 Johansson¹¹⁾과 Marshall 등²⁵⁾은 reaction zone의 η' 상도 실질적으로 부식된다고 하였다.

한편 SEI(secondary electron image)는 아말감 각 상의 변화를 관찰하는데 이용되며 Bryant^{5,6)}, 김¹⁶⁾, 신 등³⁹⁾은 주사전자 현미경을 이용하여 γ_2 상과 η' 상의 미세구조와 조성 그리고 아말감 부식전후의

* 본 논문은 서울대학교병원 1990년도 특진연구비에 의하여 이루어졌음.

상변화에 관하여 연구하였고, 엄⁴¹⁾과 McTigue 등³¹⁾은 고동아말감의 부식에 관하여, Sarkar³⁵⁾와 Marshall 등^{26, 27)}은 아말감의 부식 생성물을 분석하였다.

실제 임상에서는 아말감수복물의 표면을 적절히 연마하여 위와 같은 부식과정을 지연 혹은 감소시키고 있으며 심미적 증진을 도모하고 있다. Kanai¹⁵⁾, Jorgensen 등¹⁴⁾은 postcarved burnishing 이 아말감 변연부의 잔여 수은을 감소시키며, micropore 도 줄여준다고 보고하였다. 또한 May 등²⁰⁾은 저동 절삭형 아말감의 경우 precarved burnishing 만 하여도 변연 연속성을 개선시킨다고 하였으며, precarved burnishing 과 함께 postcarved burnishing 을 수행한다면, polishing 과정을 생략할 수 있다고 하였다. 그러나 May 등²⁰⁾은 고동아말감의 경우에는 postcarved burnishing 을 하지 않아도 임상적으로 별 차이가 없고, Svare 등⁴⁰⁾은 burnishing 이 polishing 보다 아말감의 물리적 성질을 개선시킨다고 하였다.

Boyer 등^{2, 3)}은 아말감의 연마방법을 상이하게 하여 정전압 분극곡선을 관찰한 결과 polishing 한 아말감이 부식에 대한 저항이 가장 높으며 carving 만 한 예에서는 높은 부식전류를 보인다고 보고하였다.

이에 필자는 시중에 시판되는 4종의 아말감에 대하여 polishing, burnishing, carving 을 각각 시행한 뒤 생리식염수를 전해액으로하여 정전압분극곡선을 얻어서 아말감의 종류와 연마방법에 따른 부식전위, peak 전위등을 측정 비교하고, 또한 분극전후의 SEI 를 얻어 아말감의 상과 부식정도를 분석하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

시편전극의 재료로는 재래형 저동아말감 합금으로서 Vivadent사의 절삭형인 Amalcap alloy 와 Shofu사의 구상형인 Shofu spherical alloy 를 사용하였고, 고동아말감 합금으로서 Johnson & Johnson사의 Dispersalloy 와 단일조성인 S.S.White사의 Tytin 을 사용하였다. (Table 1)

보조전극을 백금전극으로 하여, 모든 전위는 포화카로멜전극(SCE)을 기준으로 나타내었다. 전해질 용액으로는 시판되는 0.9% 생리식염수(대한약품)를 사용하였다.

2. 시편제작

재료의 조작은 제조업자의 지시에 따라 시행함을 원칙으로 하였고, mechanical amalgamator (Samki Co.)로 상기 제품을 수은과 혼합하여 연화시킨후 내경 12.0 mm, 높이 10.0 mm의 금속 주형에 주입하고 유압식 응축기에 접합시켜 100 kg/cm²의 압력으로 응축시켰다. 이후 시편을 금속 주형에서 제거하고 표면연마방법에 따라 다시 3군으로 분리하여, 제 1군은 실온에 일주일간 방치 후 시편 상부를 silicone carbide abrasive paper (Deer Co.)에 #400부터 #1200까지 차례로 연마하고, 이어서 Metallographic pregrinder (Marumoto Co.) 위에서 0.5μm 와 0.06μm 산화 알루미늄 부유용액을 가하면서 최종 연마하였다. 제 2군은 아말감을 응축시킨 후 바로 egg burnisher (No. 26-27)를 이용하여 수분 동안 burnishing 한 후 실온에 일주일간 방치시켰다. 제 3군은 아말감을 응축시킨 후 바로 Hollenback

Table 1. Amalgam alloys.

| | | |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Amalcap alloy | low copper lathe cut | Vivadent Co. |
| Shofu spherical alloy | low copper spherical | Shofu Dental MFG Co. |
| Dispersalloy | high copper dispersed | Johnson & Johnson Co. |
| Tytin alloy | high copper single composition | S.S.White Co. |

(No. 3) 기구를 이용하여 carving 을 시행하고 실온에 일주일간 방치시켰다.

3. 실험방법

아말감에 대한 부식거동(corrosion behavior)을 관찰하기 위해 인위적인 산화를 일으킬 수 있는 Universal programmer (EG & Park model 175)를 연결한 정전압장치(EG & Park model 173)를 사용하여 정전압분극곡선을 얻었으며, 시편 전극에 흐른 전류를 알기위해 Logarithmic current converter (EG & Park model 376)를 부착하여 X-Y 기록계 (Kipp & Zonen)로 기록하였다.

전위주사속도는 1 mV/sec 로 하였고 전해액과 시편의 접촉면적이 0.64 cm²인 specimen holder 를 사용하여 37°C 생리식염수 전해질 용액내에 침적시켜 부식전위(corrosion potential)를 측정하였다.

또한, 각 아말감시편의 표면연마방법에 따른 부식 전후의 표면 상태를 비교 분석하기 위하여 주사전자현미경(Jeol JSM-35)으로 SEI(secondary electron image)를 얻었다.

III. 실험성적

1. 표면연마방법에 따른 부식전위(corrosion potential)

상기 방법에 의해서 얻은 부식전위는 Table 2 와 같으며, 고동아말감의 부식전위가 저동아말감의 부식전위보다 귀하게 나타났다.

2. 생리식염수에서의 정전압분극곡선

graph 1은 저동절삭형 Amalcap 아말감의 표면연마방법에 따른 각각의 정전압분극곡선을 나타낸 것으로서 가로축은 시편에 흐른 전류의 log 수치이고 세로축은 포화카로멜전극에 대한 전위를 나타낸다. polishing 을 시행한 시편의 분극곡선에서는 2개의 뚜렷한 산화 peak 와 미약한 1개의 산화 peak 가 나타났다. -45 mV(SCE)부근에서 3.26 mA/cm²의 최대전류밀도를 나타내었고 이후 약간 감소하다가, 다시 +175 mV(SCE)에서 1.67 mA/cm²의 전류밀도를 보였으며, 제 3의 peak 는 전자와 같이 뚜렷하지 않으나 +240 mV(SCE)에서 1.75 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다. 그 이상의 전위에서는 전

Table 2. Corrosion potential of amalgams with surface finish procedures.

| Type of amalgam | Finish procedure | Corrosion potential (mV vs SCE) |
|-----------------|------------------|---------------------------------|
| Amalcap | polishing | -330 |
| | burnishing | -431 |
| | carving | -382 |
| Shofu spherical | polishing | -380 |
| | burnishing | -407 |
| | carving | -423 |
| Dispersalloy | polishing | -244 |
| | burnishing | -328 |
| | carving | -390 |
| Tytin | polishing | -115 |
| | burnishing | -427 |
| | carving | -395 |

류밀도가 큰 변화없이 일정하게 유지되었다. burnishing 을 시행한 시편의 분극곡선에서는 1개의 뚜렷한 산화 peak 와 또 하나의 완만한 산화 peak 가 나타났다. -70 mV(SCE)부근에서 2.98 mA/cm²의 최대 전류밀도를 보여주었고 이후 감소추세를 보이다가 다시 전류밀도가 증가한 뒤 일정하게 유지되는 양상을 보였다. carving 을 시행한 시편에서는 크고 뚜렷한 1개의 산화 peak 가 있었으며 +90 mV(SCE)근처에서 5.17 mA/cm²의 최대 전류밀도를 보였다. 이 peak 를 지나서는 점차 감소하다가 안정적으로 유지되었다.

graph 2는 저동구상형 Shofu spherical 아말감의 표면연마방법에 따른 각각의 정전압분극곡선을 나타낸다. polishing 을 시행한 시편의 분극곡선에서는 -75 mV(SCE)와 +150 mV(SCE)부근에서 각각 2.60 mA/cm²과 1.49 mA/cm²의 전류밀도를 나타내는 2개의 산화 peak 가 존재하였다. 두번째 peak 를 지나서는 전류밀도가 감소하다가 다시 완만한 경사로 증가하였다. burnishing 을 시행한 시편에서는 하나의 뚜렷한 산화 peak 가 +280 mV(SCE)부근에서 나타났으며 이때의 전류밀도는 1.01 mA/cm²였다. carving 을 시행한 시편에서는 polishing 의 분극곡선과 거의 유사한 양상을 보여주었으나 다만 전

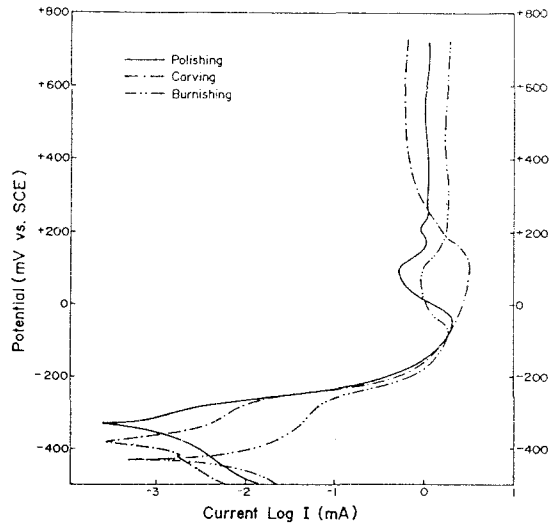
체적인 전류밀도만 polishing의 전류밀도보다 높았다. 첫번째 산화 peak는 -55 mV(SCE) 에서 4.30 mA/cm^2 의 최대전류밀도를 보여 주었고, 두번째 산화 peak는 $+170\text{ mV(SCE)}$ 에서 2.36 mA/cm^2 의 전류밀도를 보여주었다.

graph 3은 고동분산강화형 Dispersalloy 아말감의 표면연마방법에 따른 각각의 정전압분극곡선을 나타낸다. polishing을 시행한 시편의 분극곡선에서는 뚜렷한 산화 peak는 없으나 부식전위를 지나 계속 전류밀도가 상승하였으며, 약 $+440\text{ mV(SCE)}$ 근처에서 최대전류밀도인 2.65 mA/cm^2 를 보였다가 약간 감소된 뒤 거의 일정한 전류밀도를 유지하였다. burnishing을 시행한 시편에서는 -90 mV(SCE) 와 $+140\text{ mV(SCE)}$ 에서 미약한 산화 peak를 보였으며 각각의 전류밀도는 0.08 mA/cm^2 와 1.01 mA/cm^2 이었다. 두번째 peak를 지나서는 다시 전류밀도가 약간 증가한 뒤 큰 변화없이 유지되었다. carving을 시행한 시편에서는 3개의 산화 peak가 나타났으며, -200 mV(SCE) , $+190\text{ mV(SCE)}$ 와 $+300\text{ mV(SCE)}$ 부근의 전위에서 각각 0.94 mA/cm^2 , 2.21 mA/cm^2 그리고 2.36 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었다. 그 이상의 전위에서는 polishing과 burnishing의 예와 유사한 전류밀도를 유지하였다.

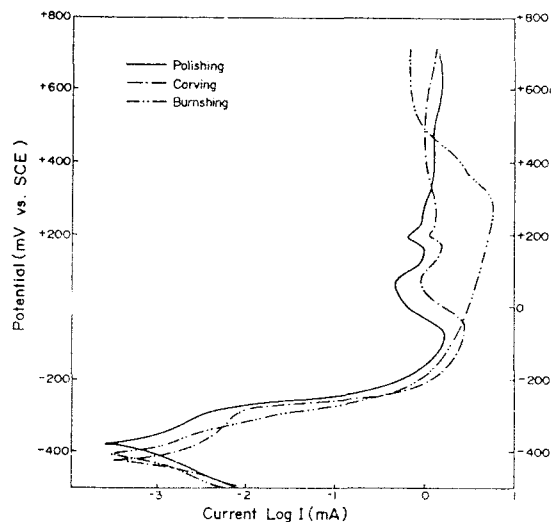
graph 4는 고동단일조성 Tytin 아말감의 표면연마방법에 따른 각각의 분극곡선을 나타낸다. polishing을 시행한 시편의 분극곡선은 부식전위를 지나 급격히 전류밀도가 증가하며 $+350\text{ mV(SCE)}$ 에서 첫번째 산화 peak를 나타내었고, 이때의 전류밀도는 2.59 mA/cm^2 였다. 그 이상의 전위에서는 완만하게 전류밀도가 증가하였다. burnishing을 시행한 시편에서는 $+25\text{ mV(SCE)}$ 근처에서 2.20 mA/cm^2 의 산화 peak를 가진 뒤 약간 감소된 후 다시 완만하게 전류밀도가 증가하였다. carving을 시행한 시편에서는 미약한 2개의 산화 peak가 나타났으며, -75 mV(SCE) 와 $+175\text{ mV(SCE)}$ 부근에서 각각 0.09 mA/cm^2 와 0.34 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었다. 그 이상의 전위에서는 점차 전류밀도가 증가하는 양상을 보였다.

graph 5, 6, 7은 각 아말감의 분극곡선을 표면연마방법에 따라서 비교한 것으로서, polishing을 시행한 graph 5에서 보던 고동아말감인 Tytin과 Dispersalloy 아말감이 저동아말감인 Shofu spheri-

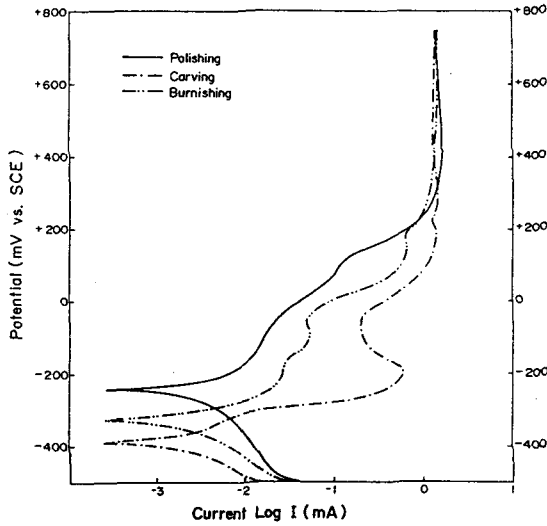
cal과 Amalcap 아말감보다 부식전위가 높게 나타났으며 또한 전류밀도는 낮게 나타났다. Shofu spherical과 Amalcap 아말감에서는 전형적인 저동아말감의 분극곡선 양상을 보여주었다. graph 6, 7은 각각 burnishing과 carving을 시행한 분극곡선을 비교한 것으로 polishing과는 달리 전형적인 분극곡선 양상을 나타내지 않았으며, 부식전위와 전류밀도도 아말감의 종류에 따라 상이하였다.



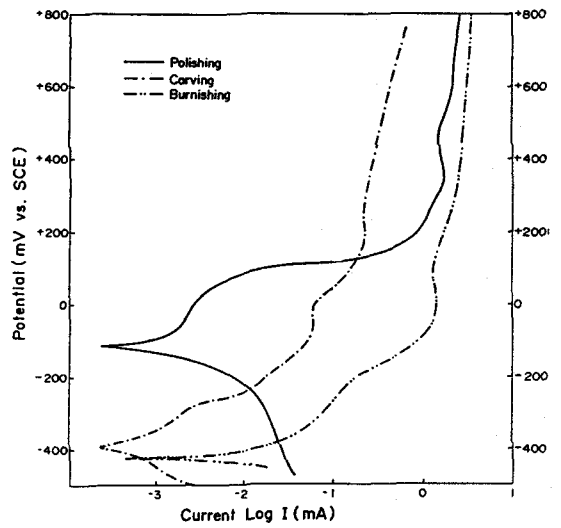
Graph 1. Polarization curves of Amalcap amalgam at 37°C in Saline.



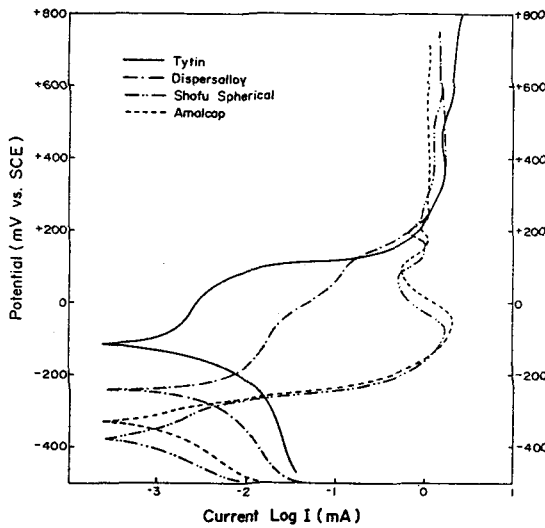
Graph 2. Polarization curves of Shofu Spherical amalgam at 37°C in Saline.



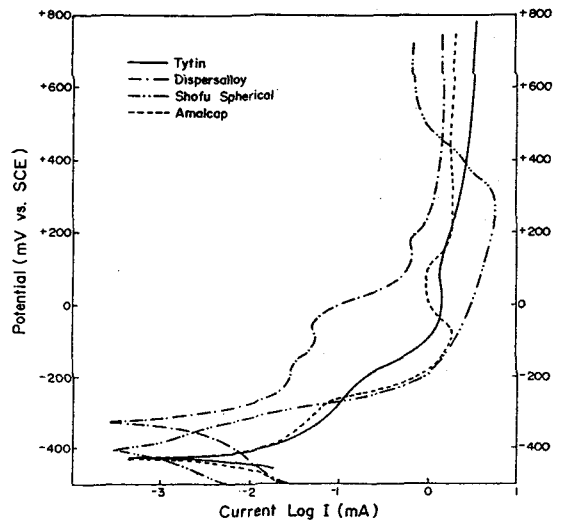
Graph 3. Polarization curves of Dispersalloy amalgam at 37°C in Saline.



Graph 4. Polarization curves of Tytin amalgam at 37°C in Saline.



Graph 5. Polarization curves of four Polished amalgam at 37°C in Saline.



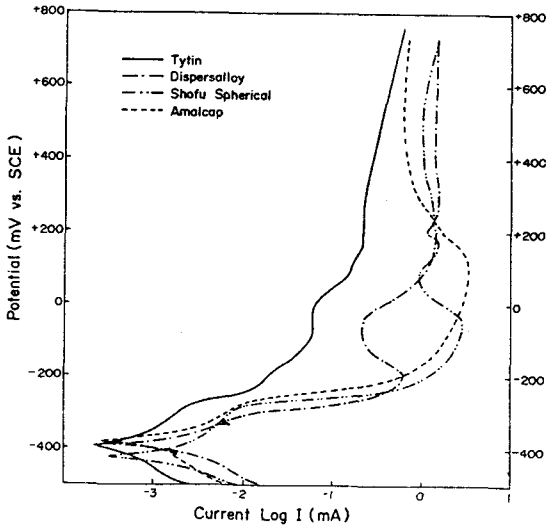
Graph 6. Polarization curves of four Burnished amalgam at 37°C in Saline.

3. 생리식염수에서 부식 후의 주사전자현미경적 조건

1) Amalcap 아말감

polishing을 시행한 시편 +800 mV(SCE)까지 분극시킨 부식상(Fig. 1-b)은 침상과 불규칙한 다면체의 부식생성물로 표면이 덮혀있음을 보여준다.

burnishing과 carving을 시행한 시편의 부식 전후 사진(Fig.2,3)에서는 부식전에도 아말감의 각 상을 구별할 수 없을 만큼 불규칙하고 거친 조면을 나타내며, +800 mV(SCE)까지 분극시킨 후에는 비늘모양과 구형의 부식생성물로 인하여 전 표면에 거칠게 나타났다.



Graph 7. Polarization curves of four Carved amalgam at 37°C in Saline.

2) Shofu spherical 아말감

polishing 을 시행한 시편의 사진(Fig.4)에서, 부식 후에는 구상입자를 중심으로 돌출된 형태로 부식 생성물이 나타났으며, 작은 과립형태의 부식산물도 관찰되었다.

burnishing 한 시편의 부식전 사진(Fig.5-a)에서는 burnishing 으로 인한 수은의 표면 집중때문에 특이한 형태의 표면을 보여준다. 부식 후 사진(Fig.5-b)에는 거칠고 큰 입자들 사이로 작은 부식 생성물이 눈송이 모양으로 자라고 있었다. carving 을 시행한 시편의 부식후 사진(Fig.6-b)에서는 침상의 부식물들이 산발적으로 나타났다.

3) Dispersalloy 아말감

polishing 을 시행한 시편의 부식후 사진(Fig.7-b)에서는 Ag-Cu 공정입자 부위에서 부식생성물이 집중되어 나타났으며 마치 분화구 모양을 이루었다. burnishing 과 carving 을 시행한 시편의 사진(Fig.8,9)에서 부식 전보다 부식 후에는 표면이 더 불규칙하고 거칠어졌으며, 많은 부식생성물이 침상 및 눈송이모양등으로 전 표면에 부착되어 나타났다.

4) Tytin 아말감

polishing 을 시행한 시편의 사진 (Fig.10-a,b)에서 부식 전에는 다양한 크기의 구상입자가 나타났고,

부식 후에는 구상입자 표면으로부터 다면체와 작은 과립들이 불규칙한 층을 이루었다. burnishing 과 carving 을 시행한 시편은(Fig.11,12) 부식 후에 작은 과립형과 눈송이모양의 부식산물들이 큰 다면체입자들 사이에 채워져 나타났으며 많은 pitting 들이 관찰되었다.

IV. 총괄 및 고안

아말감의 정전압분극곡선에 영향을 주는 인자들은 아말감 합금의 조성, 각 상의 구성성분, 아말감의 표면상태 및 전해질 용액의 종류와 상태 그리고 아말감연화 후의 경과시간등이다. 일반적으로 저동아말감은 고통아말감보다 산화되기 쉬운 상을 갖고 있어서 저동아말감이 고통아말감보다 낮은 전위를 나타낸다. 본 실험에서 측정된 부식전위의 값은 -115 mV(SCE)에서 -431 mV(SCE)사이였으며 polishing 을 시행한 시편들은 저동아말감의 부식전위가 고통아말감보다 낮게 나타나서 다른 실험들의 결과와 일치하였다^{1,8,31,42}.

graph 1과 2는 저동아말감인 Amalcap 과 Shofu spherical amalgam 의 분극곡선으로 첫번째 산화 peak 는 γ_2 상의 부식에 의한 것으로 사료되며, 김 등¹⁶⁾은 EPMA 분석을 통하여 이를 확인하였다. Marek²²⁾은 γ_2 상의 분극곡선양상과 저동아말감의 분극곡선양상이 유사하므로 저동아말감의 부식거동은 γ_2 상에 따라 좌우된다고 하였다. Sarkar 등³⁷⁾은 저동아말감에서 두번째 산화 peak 는 γ 상과 γ_1 상의 부식에 기인한 것이라 하였으나, 김 등¹⁶⁾은 두번째 peak 가 주로 γ 상의 부식에 의한 것이라 하였다. 또한 김 등은 저동아말감에서 각 상의 부식 서열은 $\gamma_2, \gamma, \gamma_1$ 그리고 ϵ 순이라 추정하였다.

graph 3과 4는 고통아말감인 Dispersalloy 와 Tytin amalgam 의 분극곡선이다. Marek 등²³⁾은 인공 타액에서 η 상을 분극시킨 결과 γ_2 상의 분극곡선과 유사한 산화 peak 를 관찰하였다. 고통아말감의 η 상과 저동아말감 γ_2 상의 부식거동이 유사한 것은 Cu_6Sn_5 시편 조성이 균일하지 못하고 Sn의 편재로 부식감수성이 증가되었기 때문으로 추정된다. 또 Marek 등²⁴⁾은 아말감 내에서는 η 상 주위에서 Hg가

존재하므로 순수한 η' 상 보다 더 잘 부식된다고 하였다. 김 등¹⁶⁾은 그의 연구에서 Dispersalloy의 부식 서열을 Ag-Cu 공정 입자, η' , γ 및 γ_1 상 순으로 저항한다고 하였고, 단일조성인 Tytin에서는 η' , γ 및 γ_1 상 순으로 추정하였다. 본 실험에서 고동아말감인 Dispersalloy와 Tytin의 전류밀도(graph 3,4)를 비교하면, +200 mV(SCE)를 지난 후 부터는 Tytin 아말감은 부동태를 보이지않고 계속 전류밀도가 증가하는 반면, Dispersalloy 아말감은 전류밀도가 서서히 감소하는 양상을 나타내었다. 이는 Tytin 아말감의 경우에 부동태막이 충분히 형성되지 못하여 계속적으로 산화가 진행되기 때문이다.

일반적으로 아말감 수복 과정에서 마지막의 표면처리과정은 여러가지 이유에서 중요한 의미를 갖는다. 우선 수복물과 치질 사이의 적절한 연속성을 부여하며, 부식에 대한 저항성을 높이고 또 인접 연조직에 좋은 적합성을 갖게 하기 때문이다¹⁶⁾. 종래에는 burnishing으로 아말감 표면에 유리수은이 집중되어 유해한 것으로 생각되었으나, 근래에는 아말감의 물리적 성질이 개선됨에 따라 burnishing에 의해 표면경도가 높아지며, porosity와 잔여수은이 감소되고, 부식속도를 늦출 수 있게 되었다.

Kanai¹⁵⁾와 Jorgensen¹⁴⁾은 실제 임상에서 precarved burnishing을 수행함으로써 아말감 변연부의 수은을 감소시키고, micropore도 줄여줄 수 있다고 하였다. May 등²⁰⁾은 precarved burnishing이 저동결삭형 아말감의 변연 연속성을 개선시키는 간편한 술식이라고 하였다.

Boyer 등²⁾은 정전압분극 실험을 통하여 polishing과 burnishing을 시행한 고동아말감은 비슷한 속도로 부식이 진행되며, carving한 시편은 부식속도가 빠르다고 하였다.

이런 결과의 원인은 burnishing한 표면은 기포가 감소되고 전기화학적으로 γ 와 η' 보다 안정성이 큰 γ_1 상이 많이 형성되어 상대적으로 γ 와 η' 상이 감소되기 때문이다^{16,36,37)}.

본실험에서는 Dispersalloy와 Tytin의 분극곡선에서 polishing을 시행한 것이 월등히 높은 부식전위를 보였다. 이는 polishing용 아말감시편 제작방법이 임상에서 일반적으로 사용하는 연마방법이 아닌 고도의 금속연마방법을 취했기 때문으로 사

료된다.

또한 Dispersalloy에서는 carving을 한 것이 가장 천한 부식전위를 가졌고, Tytin의 경우에는 미세한 차이로 burnishing한 시편이 가장 천한 부식전위를 가졌으나 유의성은 없었다.

Boyer 등³⁾은 표면처리방법에 따른 저동구상형 아말감의 산화분극곡선 실험에서 burnishing한 시편이 가장 부식에 저항성을 가지며, carving한 시편이 가장 부식에 민감하다고 하였다. 이는 burnishing을 시행하였을 경우 porosity가 감소되고, 또 표면에 γ_2 상이 많은 비율로 존재함으로 해서 쉽게 passivation이 일어나기 때문으로 추정된다.

본 실험에서는 앞서 언급한 바대로 polishing, burnishing 그리고 carving을 시행한 예중에서 polishing이 가장 부식에 대한 저항성이 높게 나타나고, 다음으로 burnishing 그리고 carving 순으로 나타났다. 대체적으로 3종류의 연마방법 중 polishing을 시행한 것이 전류밀도가 가장 낮게 나타났으며 특히 4종의 아말감을 polishing을 시킨뒤의 분극곡선을 비교한 결과, 고동아말감이 저동아말감 보다 낮은 전류밀도를 나타내었다.

통상 아말감의 부식생성물을 확인하기 위해서 SEM과 EPMA, EDX 등을 사용하며, 생성된 화합물을 완전히 규명하는 데는 아직 어려움이 있다. 이는 EDX 등으로 분석할 때 원자번호가 낮은 가벼운 원소들은 추적이 불가능하기 때문이다. Sarkar 등³⁵⁾은 수복한지 오래된 아말감과 새롭게 수복한 아말감을 인공부식 시킨뒤, SEM과 EDX로 분석한 결과, 양쪽 모두의 부식산물이 Sn(OH)Cl와 SnO으로 일치하였으며, SEM사진에서 침상의 부식산물은 Sn(OH)Cl이라 하였고, 다면체의 부식산물은 SnO라고 하였다.

Marshall 등²⁶⁾은 아말감의 생체 내와 생체 외 부식실험에서 Sn₄(OH)₆Cl₂와 SnO가 모두 생성된다고 하였으며, 이 Sn-Cl 화합물은 γ_2 상의 변화에서 유도되어 생긴다고 하였다. 또한 그는 Sn-Cl 화합물은 저동아말감에서 주로 존재하며 고동아말감에서도 소량 존재한다고 하였다. Espevik⁷⁾은 고동아말감에서 생성되는 부식화합물은 Sn₄(OH)₆Cl₂와 SnO라 하였고 고동아말감의 Sn은 아말감내에 계속 남아있으나, Cu는 전해액인 인공타액내로 용해됨을 관찰하였다. Lin 등¹⁹⁾은 고동아말감을 링

거용액에 침적시켰을 경우, SnO₂가 가장 먼저 생성되고, Cu₂O가 그 다음이며, CuCl₂·3Cu(OH)₂가 마지막으로 생성된다고 하였다. 또, Marshall 등²⁰⁾은 고동아말감의 부식실험에서 Cu를 포함하는 부식생성물은 Cu₂O와 CuCl₂·Cu(OH)₂라 하였고 그 색조는 각각 붉은색과 초록색을 띄며, 두 층을 이루어 형성된다고 하였다. Brune⁴⁾은 X-ray 회전 실험을 통하여 고동아말감의 표면에서 CuCl₂·3Cu(OH)₂가 표면에 부착되어 있음을 관찰하였다. 본 실험에서는 +800 mV(SCE)까지 최종분극 후의 시편표면을 SEM으로 분석하였기에, 부식생성물이 형성되는 과정이나 아말감의 어느 상이 가장 부식에 민감한지를 추적하는 것은 불가능하였다. 다만 최종 부식생성물의 형상을 분석함으로써 그 부식화합물이 무엇인지를 추정할 수 있었다.

저동아말감의 부식 후 사진에서 침상과 다면체의 부식생성물이 일부에 나타나고 있는 바, 이 생성물이 Sn₄(OH)₆Cl₂와 SnO임을 추측할 수 있다. 고동아말감에서도 역시 이러한 형태의 부식생성물이 출현함으로써 해서 아말감의 주 부식산물이 Sn을 포함하는 화합물인 것으로 사료된다.

본 실험의 결과를 총체적으로 살펴볼 때, 임상에서 아말감수복 재료로는 고동아말감 합금을 가능한 한 선택하여 부식의 감수성을 최대한 줄여 주도록 하여야 하며, 또 수복후에는 반드시 polishing과 같은 최종 연마과정을 통하여 심미성의 개선을 도모하고 부식에 의한 아말감수복 실패의 기회를 감소시키는 데 주력하여야 한다.

V. 결 론

저동절삭형과 저동구상형 아말감합금 그리고 고동분산 강화형과 단일조성 아말감합금을 각각 대표할 수 있는 4종의 아말감을 재료로 선택하여 수은과 반응시켜 시편을 제작한 후, polishing, burnishing 그리고 carving군으로 분리하여 37°C생리식염수에서 정전압분극곡선 측정장치를 이용하여 전위주사속도 1 mV/sec로 분극곡선을 얻었고, 아말감의 종류와 표면연마방법에 따른 각 시편의 부식전과 부식 후의 SEI를 얻어 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고동아말감의 부식전위가 저동아말감의 부식전

위보다 귀하였다.

2. 아말감 표면 연마방법중 polishing을 한 것이 부식에 대한 저항이 가장 크게 나타났다.
3. polishing을 했을 경우, 고동아말감이 저동아말감보다 전류밀도가 낮게 나타났다.

Reference

1. Arvidson, F. and Johansson, E.G.: Galvanic series of some dental alloys, *J. Dent. Res.* 85: 485-491, 1977.
2. Boyer, D.B., Chan, K.C., Svare, C.W. and Bramson, J.B.: The effect of finishing on the anodic polarization of high copper amalgams. *J. Oral Rehabil.* 5: 223-228, 1978.
3. Boyer, D.B. and Chan, K.C.: The effect of surface finish on the anodic polarization of a conventional spherical amalgam. *J. Biomedical Mat. Res.* 12: 541-555, 1978.
4. Brune, D. and Evje, D.M.: Initial corrosion of amalgams in vitro. *Scand J. Dent. Res.* 92: 165-171, 1984.
5. Bryant, R.W.: The reaction zone around experimental amalgam alloy particles of Ag-Cu eutectic composition. *J. Oral Rehabil.* 12: 27-36, 1985.
6. Bryant, R.W.: The reaction zone around commercially available amalgam alloy particles of Ag-Cu eutectic composition. *J. Oral Rehabil.* 12: 37-48, 1985.
7. Espevik, S: In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content. *Scand. J. Dent Res.* 85: 631-636, 1977.
8. Grajower, R. and Greener, E.H.: Corrosion currents of dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 14: 547-556, 1980.
9. Guthrow, C.E., Johnson, L.B. and Lawless, K.B.: Corrosion of dental amalgam and its component phases. *J. Dent. Res.* 46: 1372-1381, 1967.
10. Innes, D.B.K. and Youdelis, W.V.: Dispersion strengthened amalgams. *J. Can. Dent. Assoc.* 29: 587, 1963.
11. Johansson, B.I. and Mjoer, I.A.: Marginal degra-

- dation and corrosion of a dispersed high copper amalgam. *Scand. J. Dent. Res.* 96 : 75 - 82, 1988.
12. Jorgensen, K. D. : The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings. *Acta Odontol. Scand.* 23 : 347 - 389, 1965.
 13. Jorgensen, K.D. : Saito, T. : Structure and corrosion of dental amalgams. *Acta Odontol. Scand.* 28 : 129, 1970.
 14. Jorgensen, K.D. and Saito, T. : Structure studies of amalgam. V : The marginal structure of occlusal amalgam fillings. *Acta Odontol. Scand.* 25 : 233, 1967.
 15. Kanai, S. : Structure studies of amalgam. II : Effect of burnishing on the margins of occlusal amalgam fillings. *Acta Odontol. Scand.* 24 : 47, 1966.
 16. Kim, Y.N. and Um, C.M. : Electrochemical study on the corrosion behavior of dental amalgam in artificial saliva. *J. Korean Academy of Conservative Dentistry.* 13 : 221 - 235, 1988.
 17. Larson, T.H., Sabott, D., Colley, R. & Greener, E.H. : A clinical study of three Cu - rich amalgam systems. Blackwell Scientific Publications : 61 - 66, 1979.
 18. Leinfelder, K.F. and Lemons, J.E. : Clinical restorative materials and techniques. Lea & Febiger Philadelphia, 1988.
 19. Lin, J.H.C., Marshall, G.W. and Marshall, S.J. : Corrosion product formation sequence on Cu - rich amalgams in various solution. *J. Bio. Mat. Res.* 17 : 913 - 920, 1983.
 20. Mahler, D.B., Adey, J.D. and Marek, M. : Creep and corrosion of amalgam. *J. Dent. Res.* 61 (1) : 33 - 35, 1982.
 21. Mahler, D.B., Terkla, L.G. and Eysden, J.V. : Marginal fracture of amalgam restorations. *J. Dent. Res.* 52 : 823 - 827, 1973.
 22. Marek, M. : The corrosion of dental materials. In : Scully JC, ed Treatise on materials science and technology. Vol. 23, Corrosion : Academic Press : 331 - 394, 1983.
 23. Marek, M. and Hochman, R.F. : *J. Dent. Res.* 52 (Special issue), Abstract No. 192, 1973.
 24. Marek, M., Okabe, T., Butts, M.B. and Fairhurst, C.W. : Corrosion of the (Cu - Sn) phase in dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 17 : 921 - 929, 1983.
 25. Marshall, G.W., Jackson, B.L. and Marshall, S.J. : Copper - rich and conventional amalgam restorations after clinical use. *JADA*, 100 : 43 - 47, 1980.
 26. Marshall, S.J. and Marshall, G.W.Jr. : $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. *J. Dent. Res.* 59 (5) : 820 - 823, 1980.
 27. Marshall, S.J., Lin, J.H.C., and Marshall, G.W.Jr. : Cu_2O and $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Corrosion products on copper rich dental amalgams. *J. Biomed. Res.* 16 : 81 - 85, 1982.
 28. Mateer, R.S. and Reitz, C.D. : Corrosion of amalgam restoration, *J. Dent. Res.* 49 : 399 - 407, 1970.
 29. May, K.N.Jr., Wilder, A.D.Jr. and Leinfelder, K.F. : Burnished amalgam restorations : A two - year clinical evaluation. *J. of Prosthetic Dentistry* 49 : 193 - 197, 1983.
 30. Mctique, D., Brice, C., Nanda, C.R. and Sarkar, N.K. : The in vivo corrosion of Dispersalloy, *J. of Oral Rehab.* 11 : 351 - 359, 1983.
 31. Nomoto, S., Ano, M. and Onose, H. : Microprobe for measurement of corrosion potential of metallic restorations in mouth. *J. Dent. Res.* 58 : 1688 - 1690, 1979.
 32. Osborne, J.W. and Gale, E.N. : Clinical performance and physical properties of twelve amalgam, *J. Dent. Res.* 57 : 983, 1978.
 33. Probst, R.L. et. al. : Atomizing nozzle and purging cap assembly for manufacture of metal powder, U.S. patent No. 2968062, Granted Jan. 17, 1961.
 34. Ross, T.K., Carter, D.A. and Smith, D.C. : A potentiostatic study of the corrosion of dental silver - tin amalgam. *Corrosion Science.* 7 : 373 - 376, 1967.
 35. Sarkar, N.K., Marshall, G.W., Mouse, J.B. and Greener, E.H. : In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam. *J. Dent. Res.* 54 : 1031 - 1038, 1975.

36. Sarkar, N.K. and Greener, E.H. : In vitro chloride corrosion behaviour of Dispersalloy. *J. Oral Rehabil.* 2 : 139 - 144, 1975.
37. Sarkar, N.K. and Greener, E.H. : Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. *J. Oral Rehabil.* 2 : 49 - 62, 1975.
38. Sarkar, N.K. : Creep, corrosion and marginal fracture of dental amalgams, *J. Oral Rehab.* 5 : 413 - 423, 1978.
39. Shin, D.H. and Um, C.M. : A study on the corrosion behaviour of amalgams by using of potentiostatic polarization method. *J. Korean Academy of Conservative Dentistry* 12 : 39 - 49, 1986.
40. Svare, C.W. and Chan, K.C. : Effect of surface treatment on the corrodibility of dental amalgam. *J. Dent. Res.* 51 : 44 - 47, 1972.
41. Um, C.M. : A study on the microstructure of high copper amalgams. *J. Korean Dental Asso.* 21 : 245 - 252, 1983.
42. Um, C.M. : A study on the anodic polarization of dental amalgams. *J. Korean Academy of Conservative Dentistry* 14 : 199 - 204, 1989.
43. Von Fraunhofer, J.A. and Banks, C.H. : *Potentiostat and its applications.* Butterworths. London. 1972.

논문 사진부도 ①



Fig. 1. Secondary electron image of polished Amalcap amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

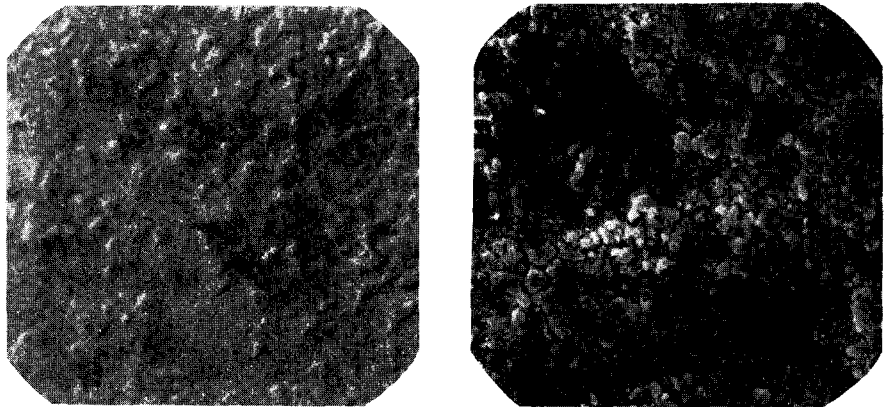


Fig. 2. Secondary electron image of burnished Amalcap amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b)

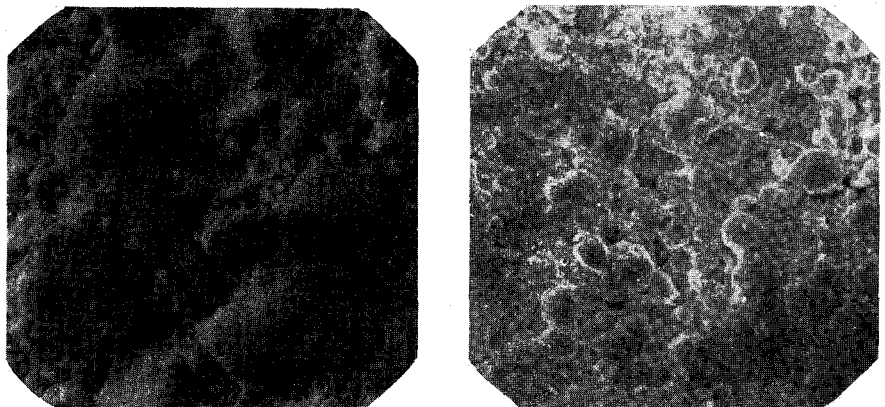


Fig. 3. Secondary electron image of carved Amalcap amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b)

논문 사진부도 ②

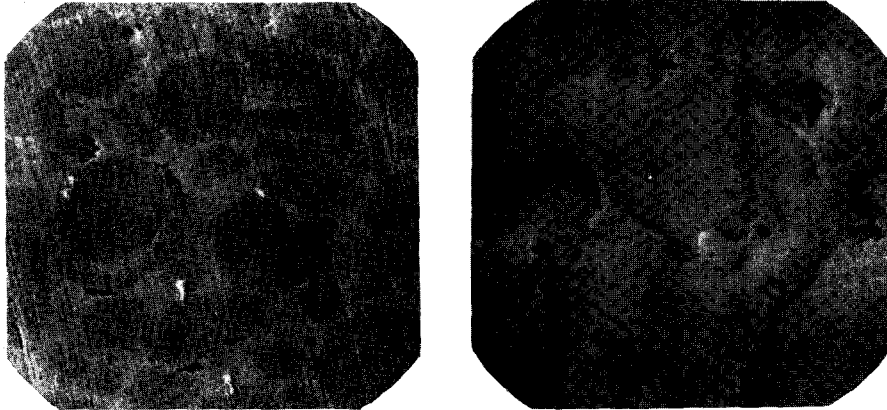


Fig. 4. Secondary electron image of polished Shofu spherical amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

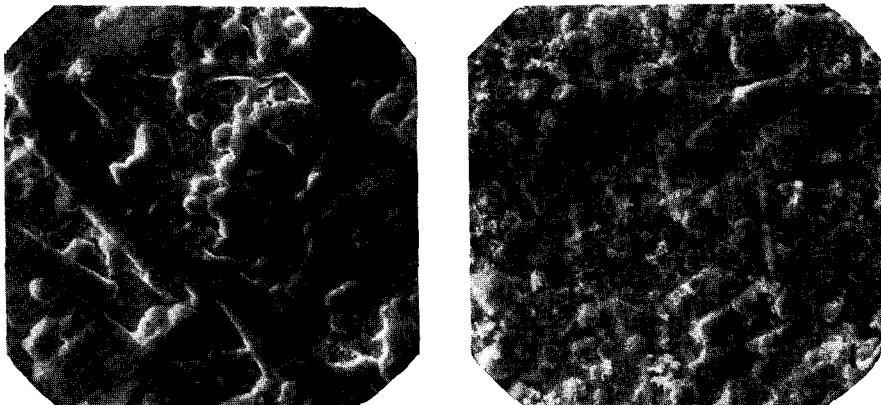


Fig. 5. Secondary electron image of burnished Shofu spherical amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).



Fig. 6. Secondary electron image of carved Shofu spherical amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

논문 사진부도 ③

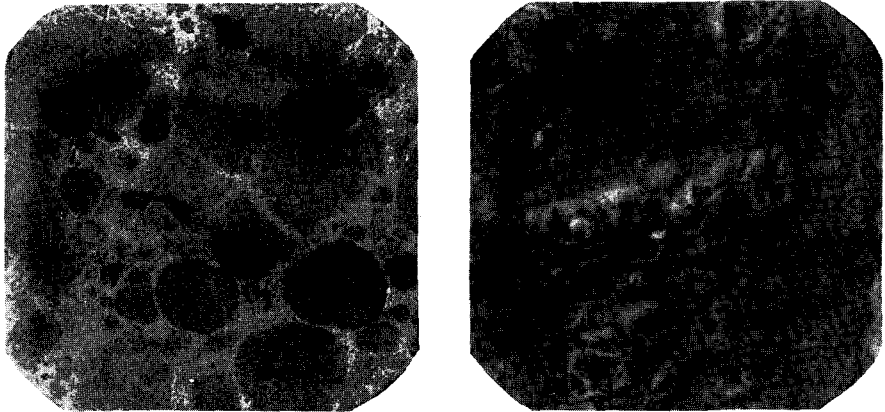


Fig. 7. Secondary electron image of polished Dispersalloy amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

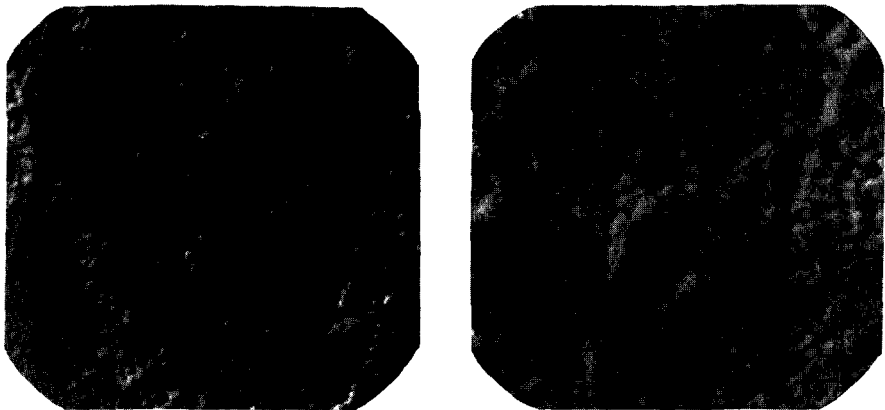


Fig. 8. Secondary electron image of burnished Dispersalloy amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

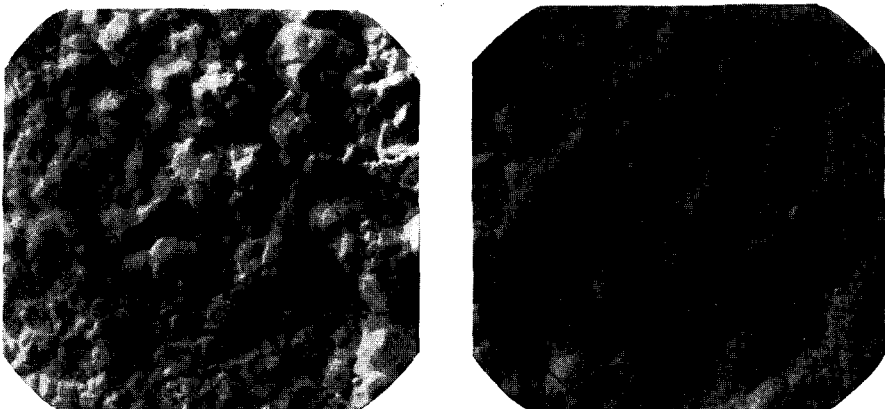


Fig. 9. Secondary electron image of carved Dispersalloy amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

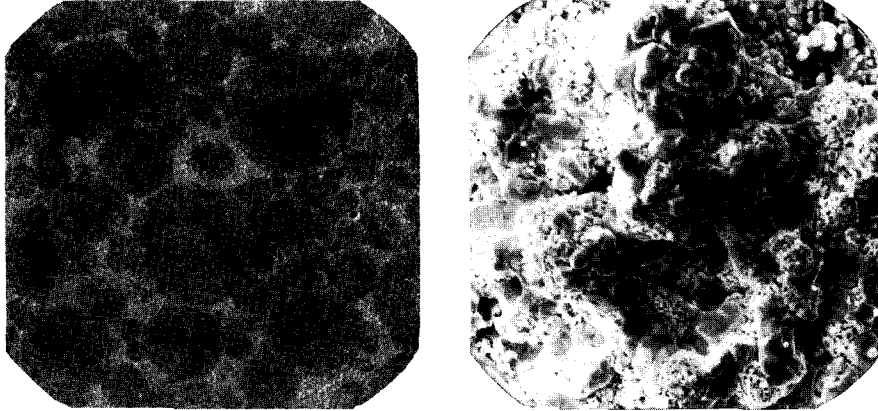


Fig. 10. Secondary electron image of polished Tytin amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

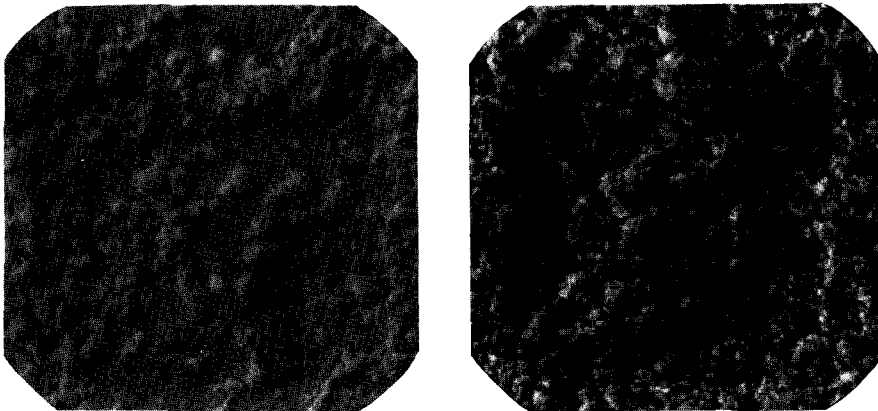


Fig. 11. Secondary electron image of burnished Tytin amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

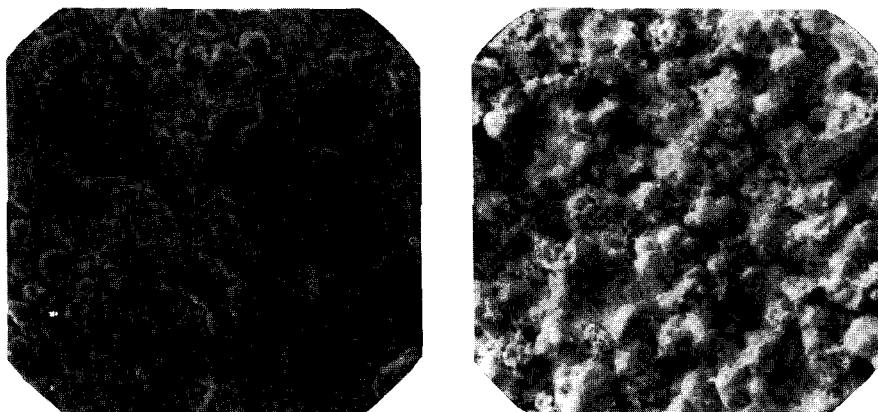


Fig. 12. Secondary electron image of carved Tytin amalgam before corrosion (a) and after corrosion (b).

— Abstract —

AN ELECTROCHEMICAL STUDY ON SURFACE FINISH OF DENTAL AMALGAM

Chang-In Suk, 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 observe characteristic properties of amalgam through the polarization curves and SEM images from 4 type amalgams (Amalcap, Shofu spherical, Dispersalloy and Tytin) with 3 different surface finish procedures (polishing, burnishing and carving) by using the potentiostats (EG & GPARC) and SEM (Jeol JSM - 35).

After each amalgam alloy and Hg was triturated as the direction of the manufacturer by means of mechanical amalgamator (Samki), the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold which was 12 mm in diameter and 10 mm in height and was pressed with 100 kg/cm².

4 specimens of each type amalgam were burnished with egg burnisher and another 4 specimens of each type amalgam were carved with Hollenback carver.

Above 8 specimens and remaining untreated 4 specimens were stored at room temperature for about 7 days.

Untreated 4 specimens of each type amalgam were polished with abrasive papers (Deer) from #400 to #1200 and finally on the polishing cloth with 0.5 μ m and 0.06 μ m Al₂O₃ powder suspended water.

Anodic polarization measurements was employed to compare the corrosion behaviours of the amalgams in 0.9% saline solution at 37°C.

The open circuit potential was determined after 30 minutes immersion of specimen in electrolyte. The scan rate was 1 mV/sec and the surface area of amalgam exposed to the solution was 0.64cm² for each specimen.

All the potentials reported are with respect to a saturated calomel electrode (SCE). SEM images of each specimen were taken after +800 mV (SCE) polarization.

The results were as follows :

1. The corrosion potential of high copper amalgam was more anodic than that of low copper amalgam.
2. The polished amalgam were more resistant to corrosion than any other burnished and carved amalgam.
3. In the case of polishing, current density of high copper amalgam was lower than that of low copper amalgam.