

인공타액에서 아말감의 부식거동에 관한 전기화학적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학 교실

김 영 남 · 엄 정 문

ELECTROCHEMICAL STUDY ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF DENTAL AMALGAM IN ARTIFICIAL SALIVA

Yeoung-Nam Kim, D.D.S., M.S.D., and **Chung-Moon Um**, D.D.S., M.S.D., Ph.D.
Department of Operative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University.

—Abstract—

The purpose of this study was to observe characteristic properties through the polarization curves and EMPA images from 4 different types of amalgam obtained by using the potentiostats (EG & G PARC) & EPMA (Jeol JSM-35), to investigate the degree of corrosion of each phase of amalgam on the oxidation peak, and to identify corrosion products from the corroded amalgam by use of X-ray diffractometer(Rigaku).

After each amalgam alloy and Hg were triturated as the direction of the manufacturer by means of the mechanical amalgamator(Shofu), the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold which was 12mm in diameter and 10mm in height and was condensed by means of routine manner.

The specimen was removed from the mold and stored at room temperature for about 7 days. The standard surface preparation was routinely carried out.

Anodic polarization measurement was employed to compare the corrosion behaviours of the amalgams in 0.9% saline solution(pH6.8~7.0) and artificial saliva(pH6.8~7.0) at 37°C.

The open circuit potential was determined after 30 minutes' immersion of specimen in electrolyte and the potential scan was begun at the potential of 100mV cathodic from the corrosion potential. The scan rate was 1mV/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). EPMA images on the determined oxidation peaks of each amalgam in artificial saliva were observed.

X-ray diffraction patterns of each sample were recorded before and after polarization in artificial saliva (Aristaloy, Caulk Spherical, Dispersalloy and Tytin: at +770mV, +585mV, +810mV and +680mV respectively) by use of a recording diffractometer. Nickel filtered Cu K α_1 radiation was used and sample was scanned at 4°(2 θ)/min. from 25° to 80°.

The following results were obtained.

1. Oxidation peak potential in artificial saliva shifted to more anodic direction than that

in saline solution.

2. The corrosion potential of high copper amalgam was more anodic than the potential of low copper amalgam.
3. The current density was lower in artificial saliva than in saline solution.
4. One of the corrosion products, AgCl was identified by X-ray diffraction analysis.
5. γ_2 phase was the most susceptible to corrosion and ϵ phase was stable in low copper amalgam and η' phase and Ag-Cu eutectic were susceptible to corrosion in high copper amalgam.

— 목 차 —

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

I. 서 론

치과용 아말감은 가장 많이 쓰이는 수복재의 하나이다. 아말감의 실패원인은 변연부의 재차우식, 파괴, 변색과 부식등을 들 수 있으며, 이 중 아말감의 부식은 수복물의 광택을 잃게하여 심미적인 결여를 가져오 고 더 나아가 pitting과 수복물의 약화도 유발시킬 수 있다. Jorgensen¹⁹⁾, Mahler 등²⁶⁾과 Sarkar⁵⁰⁾는 저동 아말감의 변연부 파괴는 γ_2 상의 부식에 기인한다고 하였고, Sarkar 등⁵²⁾은 변연부 파괴와 부식의 상관계를 제시하였다. Mahler 등²⁶⁾은 부식은 γ_2 상의 양과 직접적인 관계가 있다고 하였으며 Johansson 등²⁰⁾은 고동 분산형아말감은 응력부식(stress corrosion)으로 변연부 파괴가 일어난다고 하였다.

구강내에서 이루어지는 아말감의 부식에 관한 연구는 장시간을 요하는 단점이 있지만 정전압분극곡선법을 이용한 전기화학적 방법은 재현성이 있으며 결과를 신속하게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 부식속도와 부식 기전에 대한 정보를 제공해 주기 때문에 아말감의 부식과정을 보다 잘 이해하고 새로운 아말감의 부식양상을 단시간 내 평가할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Ross 등⁴⁴⁾이 치과용 아말감의 부식연구에 von Fraunhofer 등⁵³⁾이 개발한 정전압분극곡선법을 소개한 이후 전기화학적 연구가 많이 발표되었다.^{7,15,27,45,47-49)}

Guthrow 등¹⁵⁾은 인공타액에서 그리고 Sarkar 등⁴⁸⁾은 Ringer 용액에서 아말감에 존재하는 각 상의 전기화학적 거동을 연구하여 γ_2 상이 전기화학적으로 가장 안정성이 없으며 선택적으로 용해된다고 하였다. Cahoon 등⁷⁾은 인공타액의 경우 아말감은 부식전위에서 부동태 상태를 보이거나 부식전위보다 높은 전위로 분극시킬 때 부동태가 파괴되며 이는 γ_2 상에 기인한다고 하였다.

이와 같이 부식되기 쉽고 약한 γ_2 상을 제거하기 위해서 Sn과 친화력이 있는 Cu를 12~30% 함유한 non- γ_2 아말감이 개발되었다. 이러한 고동아말감은 γ_2 상이 거의 존재하지 않기 때문에 이화학적 면에서 저동아말감보다 장점을 가지고 있다. Sarkar 등⁴⁷⁾은 γ_2 상이 없기 때문에 부식에 내성이 높다고 하였고, Mahler 등²⁵⁾과 Larson²³⁾ 등은 임상연구에서 고동아말감이 재래형아말감보다 변연부 파괴에 대한 저항성이 크다고 발표하였다. 그러나 Jahansson 등²⁰⁾과 Marshall 등³²⁾은 reaction ring의 η' 상도 임상에서 실질적으로 부식되는 것을 관찰하였으며, Sarkar 등⁴⁸⁾은 η' 상의 부식거동이 γ_2 상과 유사하며 부식저항이 약하다고 하였고, Lin 등²³⁾도 고동아말감을 Ringer 용액에 침적시킨 결과 η' 상이 심하게 부식되고 Cu가 용해되는 것을 관찰하였다.

Sarkar 등⁴⁶⁾과 Marshall 등^{33,34)}은 아말감 부식실험에서 구강내와 Ringer용액 모두에서 SnO와 Sn₄(OH)₆-Cl₂ 등의 부식생성물을 확인하였으며, Marshall 등³⁴⁾은 고동아말감을 Ringer 용액에 장기간 침적시켜 Cu₂O와 CuCl₂·3Cu(OH)₂ 등의 부식생성물을 확인하였다. Lin 등²⁴⁾은 여러 전해액에서 형성되는 부식생성물에 관해서 시간에 따른 변화를 관찰하였다.

Kozono 등²¹⁾은 생리식염수에서 용해되는 부식생성물을 연구한 결과 Sn은 불용성의 부식생성물을 형성하므로 용액에서 발견되지 않는 반면, Cu와 Hg는 특히 고동아말감에서 대량 용해됨을 관찰하였다. Brune 등^{5,6)}은 인공타액에서 아말감 각 성분원소의 용해량을 측정 비교하였으며, Espevik¹⁰⁾은 분산형고동아말감에서 Cu

가 다량 용해된다고 보고하였다. Moberg 등³⁷⁾은 인산염 환층 생리식염수에서 부식생성물의 용해량과 미세구조를 분석하여 부식영향을 연구한 바 있다.

필자는 37°C 인공타액과 생리식염수를 전해액으로 정전압장치를 이용하여 4종의 아말감에 대해서 각기 분극곡선을 얻어서 아말감의 종류와 전해액에 따른 부식전위, 전류밀도, peak 전위등을 측정비교하고, 또한 인공타액을 전해액으로 하여 4종의 아말감을 각 peak 전위에서 분극시킨 후 EPMA와 X-선 회절제를 이용하여 각 peak 전위에서 부식되는 아말감의 상, 부식정도, 부식서열 및 부식생성물 등을 규명하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

실험재료 : 시편전극으로서는 치과용 아말감(Table 1)을 장착하고 백금전극을 보조전극으로 하여, 모든 전위는 포화카로멜전극(SCE)을 기준으로 나타내었다. 전해질용액은 pH 6.8~7.0이고 온도 $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 인 인공타액(Table 2)과 0.9% 생리식염수를 사용하였으며 용해된 산소는 인위적으로 제거하지 않았다.

Table 1. Amalgam alloys

Aristaloy—Low copper lath cut; Engelhard Co.
Caulk Spherical—Low copper spherical; L.D. Caulk Co.
Dispersalloy—High copper dispersed; Johnson & Johnson Co.
Tytin—High copper single composition; S.S. White Co.

Table 2. Composition of artificial saliva (Fusayama et al)

Chloride formula	KCl 0.4g/l, NaCl 0.4g/l
Phosphorus formula	Mg ₂ P ₂ O ₇ 0.0016g/l, Na ₂ HPO ₄ 0.6g/l
Protein	mucin 4.0g/l
Other components	Na ₂ S 0.0016g/l urea 1.0g/l

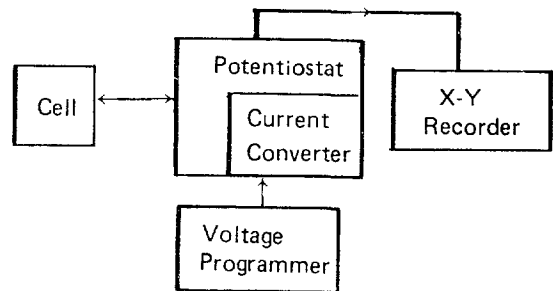
시편제작 : 재료의 조작은 각 제조업자의 지시에 따라 시행함을 원칙으로 하였고, mechanical amalgamator (Shofu 사제)로 상기 아말감합금을 수은과 연화한 후

내경 12.0mm 높이 10.0mm의 금속 주형에 주입하고 주형의 내경에 해당하는 원주형 응축기를 집합시켜 160kg/cm² 충전압으로 응축시킨 후 시편을 금속 주형에서 제거하고 실온에 일주일간 방치 후 시편상부틀 #1, 200 emery paper로 연마하고 이어서 연마포 위에서 0.3 μm 산화알루미늄 부유용액을 가하면서 연마한 후 acetone 내에서 30초간 초음파 세척을 하였다.

실험방법 : Volt programmer(EG & G Parc model 175)를 연결한 정전압장치(EG & G Parc model 173)를 사용하여 정전압분극곡선을 얻었으며, 이 때 전류는 Logarithmic current converter(EG & G Parc model 376)를 부착하여 X-Y 기록계(Hitachi 057)로 기록하였다(Schematic illustration 1). 전위주사속도는 1mV/sec로 하였고 전해액과 시편의 접촉면적이 0.64cm²인 specimen holder를 사용하였다. 인공타액을 전해액으로 사용하여 얻은 분극곡선의 각 산화 peak 전위에서 해당 아말감 시편을 10분간 분극시킨 후 Electron probe microanalyser(Jeol JSM-35)를 이용하여 부식된 아말감 표면의 SEI(Secondary electron image)와 Sn, Ag, Cu, Hg, Cl의 X-선지도를 얻어 부식전(Fig. 1, 5, 9, 14)과 비교 검토하였다.

인공타액에서 부식시킨(Aristaloy, Caulk Spherical, Disperalloy와 Tytin을 각각 +770mV(SCE), +585mV(SCE), +810mV(SCE) 및 +680mV(SCE)까지) 아말감 표면의 부식생성물을 확인하기 위해서 X-선 회절계(Rigaku D/MAX IIIA)를 사용하였다. 25°~80° 2 θ 범위를 4°/min의 속도로 Cu K α_1 line으로 주사하였으며 연마한 아말감 시편의 X-선 회절영상과 비교하였다.

Schematic illustration 1
CORROSION INSTRUMENTATION



III. 실험 성적

1. 인공타액과 생리식염수에서의 정전압분극곡선

graph 1은 인공타액을 전해액으로 사용하였을 때 각 아말감에 대한 분극곡선을 나타낸 것으로서 가로축은 시편에 흐른 전류의 log수치이고 세로축은 포화칼로멜전극에 대한 전위를 나타낸다. 각 아말감의 부식전위는 Aristaloy가 -335mV(SCE) , Caulk Spherical이 -275mV(SCE) , Dispersalloy가 -140mV(SCE) , Tytin이 -45mV(SCE) 로 고통아말감이 저동아말감보다 귀한(anodic) 부식전위를 나타내었다.

Aristaloy 아말감의 경우 부식전위를 지나 서서히 전류밀도가 증가하다가 -140mV(SCE) 부근에서 급격히 전류밀도가 상승하여 $+305\text{mV(SCE)}$ 에서 1.25mA/cm^2 의 최대전류밀도를 나타내고 이후 약간 감소하였다가 $+450\text{mV(SCE)}$ 에서 0.95mA/cm^2 , $+570\text{mV(SCE)}$ 에서 0.94mA/cm^2 의 peak 전류밀도를 보였으며 그 이상의 전위에서는 전류밀도가 약간 감소하며 큰 변화는 없었다. Caulk Spherical의 경우 $+130\text{mV(SCE)}$ 에서 0.67mA/cm^2 , $+260\text{mV(SCE)}$ 에서 0.36mA/cm^2 및 $+385\text{mV(SCE)}$ 에서 0.47mA/cm^2 인 세개의 peak가 나타나며, Dispersalloy의 경우는 $+260\text{mV(SCE)}$ 에서 0.33mA/cm^2 과 $+610\text{mV(SCE)}$ 에서 1.13mA/cm^2 인 두개의 peak를 가지며 Tytin의 경우는 $+260\text{mV(SCE)}$ 에서 0.16mA/cm^2 과 $+480\text{mV(SCE)}$ 에서 0.78mA/cm^2 인 두개의 peak를 나타내었으며, 모든 아말감에서 부식전위 근처에 낮은 전류밀도를 나타내는 영역이 존재하였다.

Graph 2는 생리식염수를 전해액으로 사용하였을 때 각 아말감에 대한 분극곡선을 나타낸 것으로서 부식전위는 Aristaloy의 경우가 -403mV(SCE) , Caulk Spherical의 경우 -340mV(SCE) , Dispersalloy의 경우 -130mV(SCE) 및 Tytin의 경우 -135mV(SCE) 로 고통아말감이 저동아말감보다 귀한 부식전위를 나타내었다.

Aristaloy의 경우 부식전위를 지나 급격히 전류밀도가 증가하여 -115mV(SCE) 에서 2.97mA/cm^2 의 최대 전류밀도를 나타내고 그 후 감소하였다가 다시 증가하여 $+165\text{mV(SCE)}$ 에서 1.95mA/cm^2 , $+235\text{mV(SCE)}$ 에서 2.03mA/cm^2 의 peak 전류밀도를 보였으며 그 이상의 전위에서는 전류밀도가 거의 일정하였다. Caulk Spherical의 경우 -170mV(SCE) 에서 1.42mA/cm^2 , $+85\text{mV(SCE)}$ 에서 0.53mA/cm^2 및 $+300\text{mV(SCE)}$

에서 1.45mA/cm^2 인 세개의 산화 peak가 존재하며 Dispersalloy의 경우 $+30\text{mV(SCE)}$ 에서 0.27mA/cm^2 , $+260\text{mV(SCE)}$ 에서 2.66mA/cm^2 인 두개의 산화 peak가 존재하고, Tytin의 경우 $+290\text{mV(SCE)}$ 에서 2.97mA/cm^2 , $+490\text{mV(SCE)}$ 에서 3.59mA/cm^2 인 두개의 산화 peak가 존재한다.

인공타액의 경우에 비해서 산화 peak가 더욱 뚜렷이 분리되어 나타나고 첫산화 peak에 도달할 때까지 전위와 전류밀도의 관계가 거의 일직선상으로 나타나는 일차식의 양상을 보이는 반면에 인공타액에서는 첫 peak에 이르는 과정에서 낮은 전류밀도를 나타내는 영역이 존재하였다.

Graph 3, 4, 5, 6은 각 아말감의 분극곡선을 전해질 용액에 따라서 비교해 본 것으로서 모든 아말감에서 인공타액내에서의 부식전위와 산화 peak 전위가 생리식염수에서 보다 더 귀한 값을 나타내고, 인공타액에서의 전류밀도는 생리식염수에서 보다 훨씬 낮은 값을 보였다. 인공타액에서는 생리식염수에서와는 달리, 부식전위로 부터 약 200mV 정도 높은 전위사이에 10^{-2}mA/cm^2 이하의 낮은 전류밀도를 나타내는 영역이 존재하였다.

2. 인공타액에서 각 산화 peak전위 적용시 주사 전자현미경적 소견

1) Aristaloy 아말감

i) $+305\text{mV(SCE)}$ 에서 분극시 (Fig. 2)

주로 부식되는 부위는 γ_2 상으로서, γ_2 상에 부식생성물이 부착되어 있고 해당 부위에 Cl이 짙게 분포하고, γ 상에는 γ_1 상과의 경계에서 부터 내부로 향하여 작은 선상의 입자가 분포한다. γ 상과 γ_1 상은 명확히 구별되며 γ_1 상과 ϵ 상은 거의 변화되지 않았다.

ii) $+450\text{mV(SCE)}$ 에서 분극시 (Fig. 3)

주로 부식되는 상은 γ 와 γ_2 상으로서 γ 와 γ_2 상은 γ_1 에 비해서 부식되어 돌출되고 pitting에 의해서 거칠고 불규칙하게 보이며 이 부위를 따라서 Sn과 Cl이 짙게 나타난다. γ_1 상도 부식되기 시작하며 ϵ 상은 주위에 비해서 짙은 검은 농도로서 변화되지 않은 상을 보인다.

iii) $+570\text{mV(SCE)}$ 에서 분극시 (Fig. 4)

γ_2 , γ 와 γ_1 상은 부식생성물에 의해서 거의 덮혀 있으며 서로의 구분이 명확하지는 않으나 특히 γ_1 상이 돌출되고 더 불규칙해 보이며 Sn과 Cl은 전 표면에 고르게 분포한다. ϵ 은 여전히 주위에 비해서 짙은 검은 농도로서 변화되지 않은 상을 보인다.

2) Caulk Spherical 아말감

i) $+130\text{mV(SCE)}$ 에서 분극시 (Fig. 6)

주로 부식되는 상은 γ_2 로서 γ_2 상에 부식생성물이 부착되어 있고 해당 부위에 Cl이 길게 분포하고, γ 상은 γ_1 상과의 경계에서부터 내부로 향하여 작은 선상의 입자가 분포한다. γ 상과 γ_1 상은 명확히 구별되며 γ_1 상과 ε 상은 거의 변화하지 않았다.

ii) +260mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 7)

주로 부식되는 상은 γ_2 상과 γ 상으로서 γ 상의 Ag농도는 감소하였으며 γ 와 γ_2 상의 Sn과 Cl농도가 현저히 증가되어 있다. γ_1 도 부식이 시작되었으며 γ_1 과 γ 상은 모두 거칠고 불규칙해 보이나 γ_1 상과 γ 상과는 구별 가능하다.

iii) +385mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 8)

γ 상은 주위와 구별은 되나 명확하지 않으며, γ_1 상의 일부를 제외하고 전 표면에 Sn과 Cl이 증가되어 있고 Ag는 감소되었다. ε 는 여전히 주위에 비해서 짙은 검은 농도로서 변화되지 않은 상을 보인다.

3) Dispersalloy 아말감

i) +130mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 10)

Ag-Cu 공정입자 가장자리부터 내측으로 과립형이 연결되어 환형을 이루는 부식생성물의 성장을 보이며 해당 부위의 Ag와 Cu가 감소하고 Cl이 길게 분포한다. γ , γ_1 , ε 및 η' 상들은 거의 변화하지 않고 원 상태를 유지하고 있었다.

ii) +200mV(SCE)에 위 분극시 (Fig. 11)

Ag-Cu 공정입자에 균일하게 부식생성물이 부착되어 주위 기질로부터 돌출되어 쉽게 구별할 수 있으며 전 자들에 비해서 불규칙한 과립형이나 pitting 이 동반되지 않은 평활한 용기 양상을 보인다. 이 부위의 Cu가 현저히 감소하고 Cl은 길게 분포한다. γ , γ_1 , ε 및 η' 상은 거의 변화하지 않았다.

iii) +260mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 12)

Ag-Cu 공정입자와 reaction ring에 부식생성물이 부착되어 있으며 공정입자 주위의 reaction ring은 비교적 불규칙한 원형으로 주위 기질로부터 약간의 용기를 보이고 간헐적으로 과립입자도 관찰된다. 공정입자도 전자에 비해서 부식이 진행되어 불규칙한 용기를 이루며 reaction ring이 공정입자보다 밝은 농도를 나타내므로 서로의 구별이 뚜렷하다. reaction ring의 Cu가 감소하고 부식된 공정입자와 reaction ring에는 Cl이 길게 분포한다. reaction ring의 Sn은 소실되지 않았으며 γ 상에는 작은 과립모양이 생기기 시작하고 γ_1 과 ε 상은 거의 변화가 없었다.

iv) +610mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 13)

거의 모든 상에 부식이 일어나 γ 와 γ_1 은 구별되지 않

으며 reaction ring의 부식생성물은 거의 탈락되어 있고 일부는 표면에서부터 유리되어 탈락되어지는 양상을 보인다. 손상된 reaction ring의 Sn과 Cu는 거의 소실되었으며, Ag는 전 표면에 산재하여 분포하고 Cl은 전표면에 분포하나 Ag-Cu 공정입자 부위에 가장 길게 나타났다.

4) Tytin 아말감

i) +260mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 15).

Ag-Cu-Sn 구상입자 주위에 확실히 구별은 되지 않으나 γ_1 과 η' 상에 해당되는 부위에 미세한 과립들이 불연속적으로 산재한다. 이 부위에 Cl이 다소 나타나며, 구상입자와 구상입자에서 멀리 떨어진기질은 부식되지 않았다.

ii) +480mV(SCE)에서 분극시 (Fig. 16)

거의 모든 상에 변화가 있으며 불규칙한 양상을 보인다. 구상입자는 과립이 밀집된 부식양상을 보이고 기질은 구상입자에 비해서 돌출되었으며 그 경계는 명확하지 않다. Sn과 Cl은 전역에 거의 산재하여 분포하고 Cu는 감소하였다.

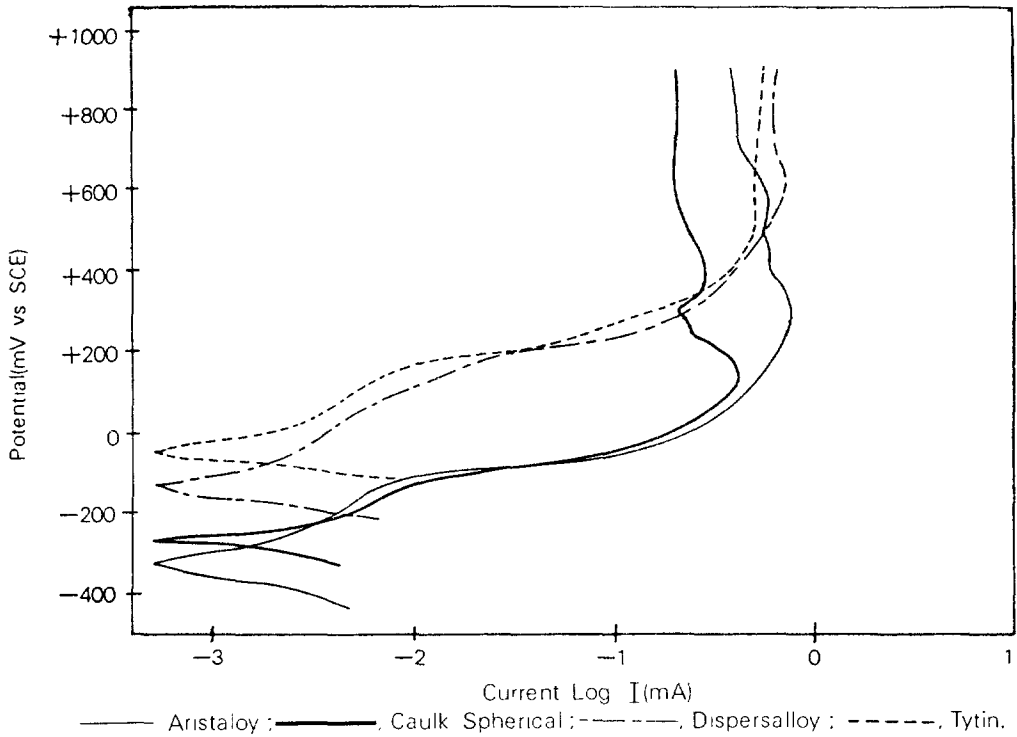
3. X-선 회절분석에 의한 부식생성물의 관찰

Graph 7, 8, 9, 10은 각 아말감에 대한 부식전과 부식후의 X-선 회절 양상을 비교한 것으로서, 사용한 모든 아말감에서 공히 부식전에 비해서 부식후에는 peak의 강도가 2 θ 값 37.9°, 39.4°, 42.1°, 43.0°, 68.7° 등에서 현저히 감소하나 27.8°, 32.2°에서는 새로운 peak가 나타났다. 46.1°에서는 원래의 강도보다 증가하였고 76.7°에서는 원래의 강도와 유사하거나 증가하였다.

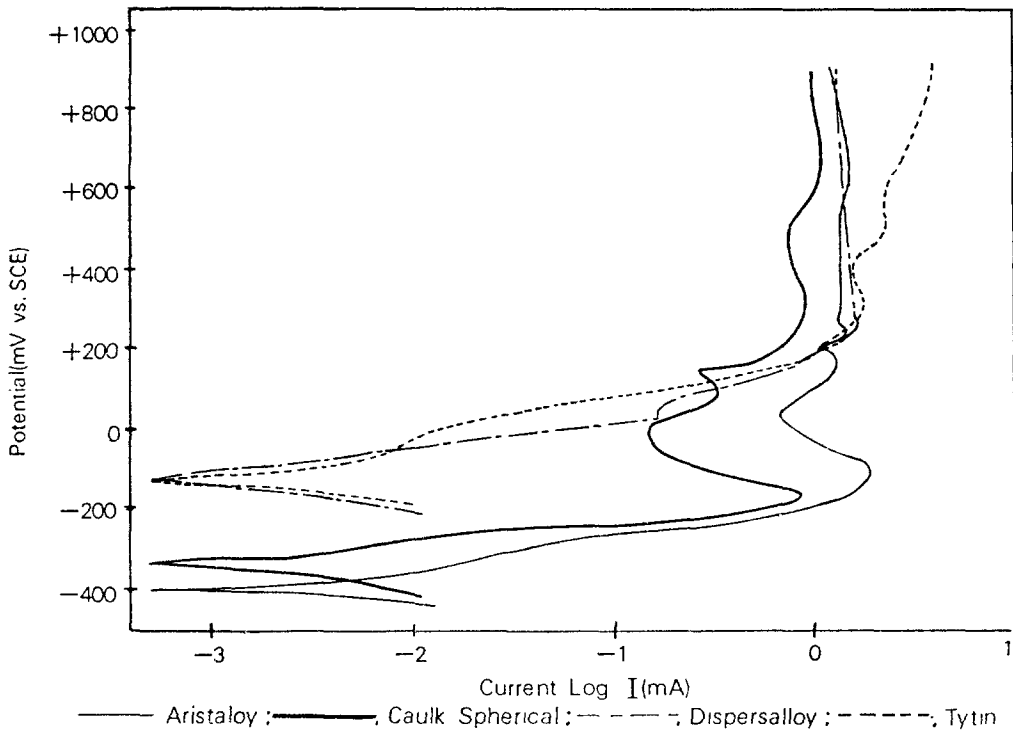
JCPDS card¹²⁾에서 확인한 결과 부식생성물은 AgCl이었다. AgCl의 X-선 회절양상을 graph 11에 나타내었다.

IV. 총괄 및 고안

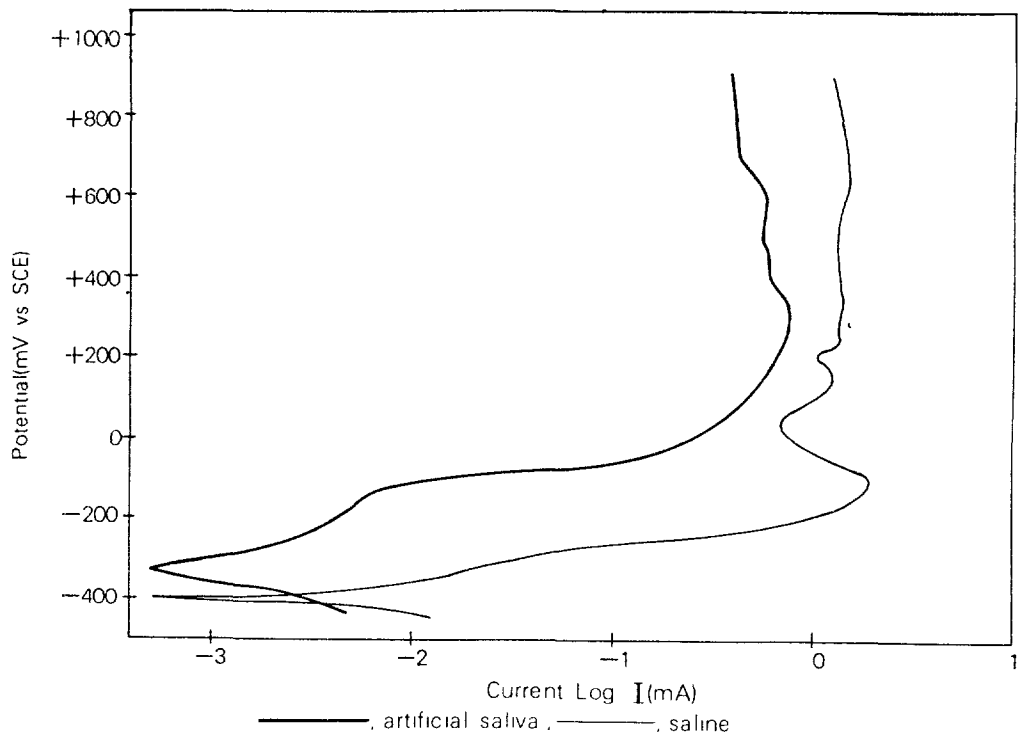
아말감의 부식전위는 전해질 용액의 종류와 상태, 아말감 연화 후 경과시간과 아말감 합금의 조성에 따라서 상이하게 나타나며, 일반적으로 저동아말감이 고동아말감보다 낮은 전위를 나타낸다.^{1,14,39)} 이는 고동아말감이 저동아말감보다 산화되기 어려운 상을 갖고 있으며 부식감수성이 적기 때문이다. 본 실험에서 측정된 인공타액에서의 부식전위 값은 -45mV(SCE) ~ -335mV(SCE)이며, 생리식염수에서 측정된 부식전위 값은 -130mV(SCE) ~ -403mV(SCE)로서 Nilner 등³⁸⁾이 구강내의 아말감 충전물에서 측정된 부식전위 값인 -23mV ~ -595mV(vs. Ag/AgCl) 범위에 속



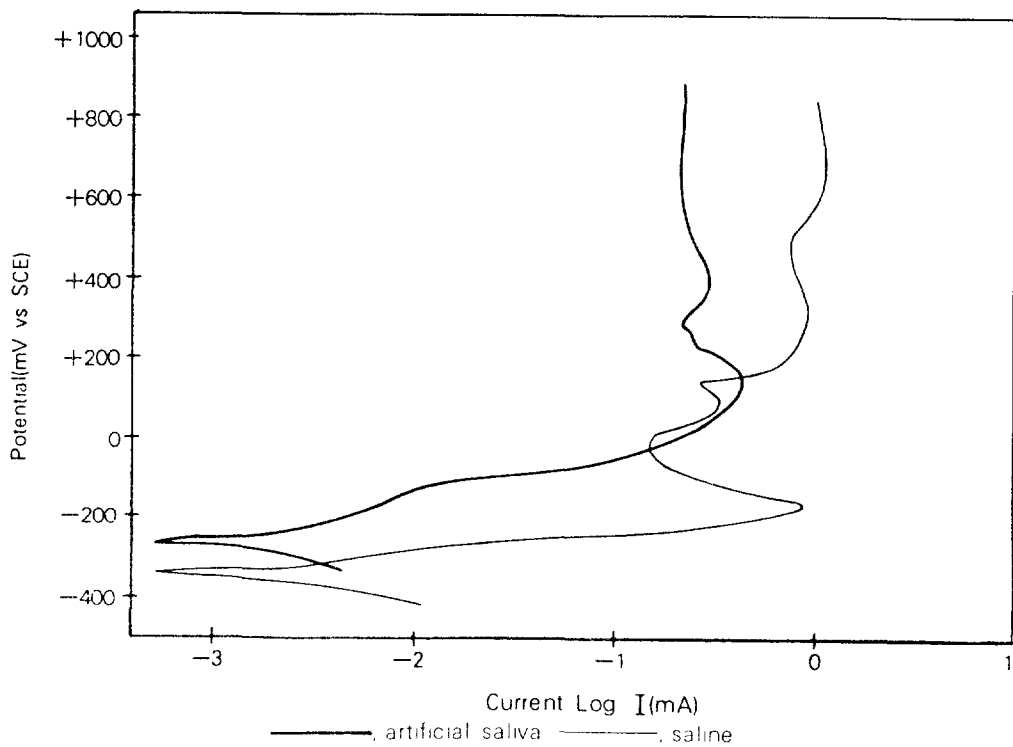
Graph 1. Polarization curves of four dental amalgams at 37°C in artificial saliva



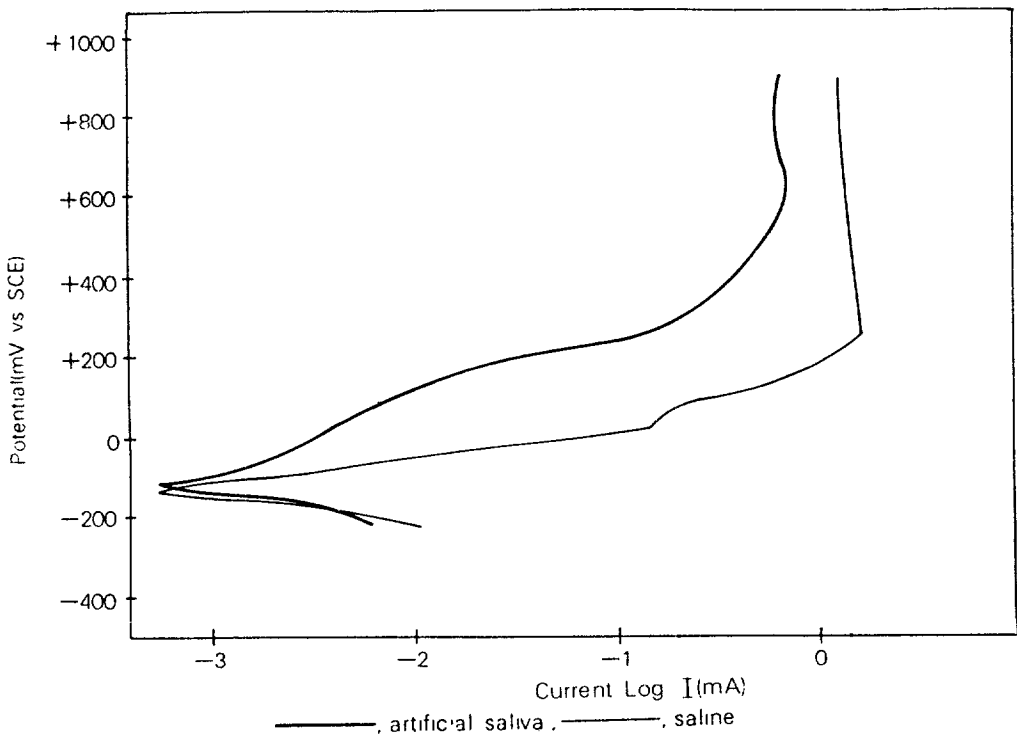
Graph 2. Polarization curves of four dental amalgams at 37°C in saline.



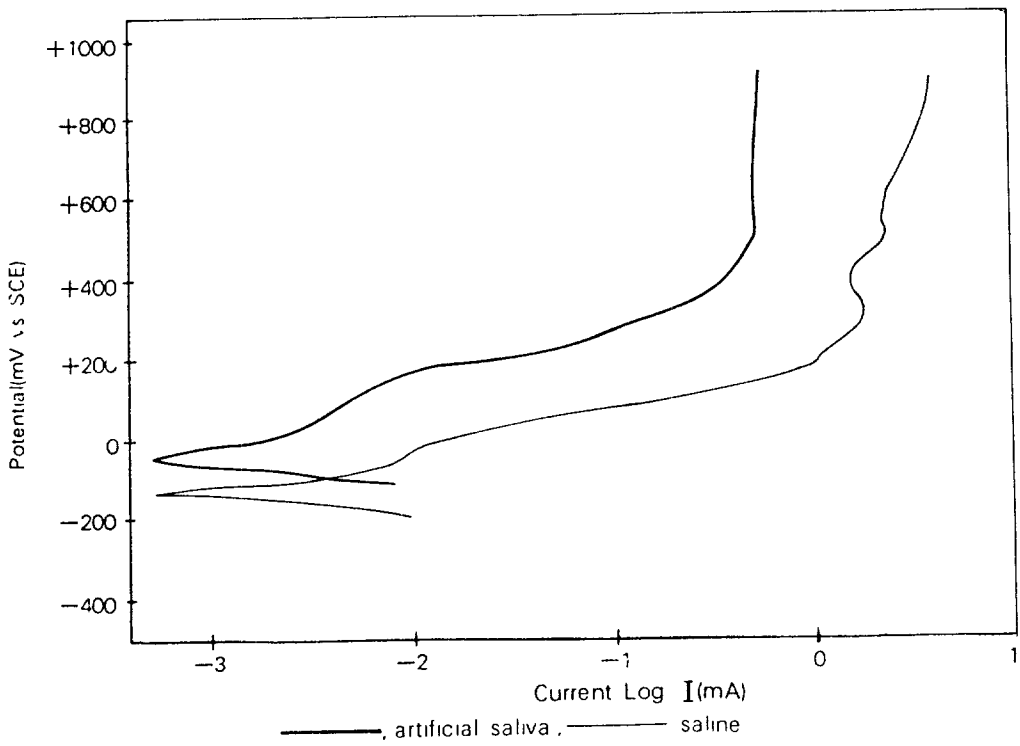
Graph 3. Polarization curves of Aristaloy at 37°C.



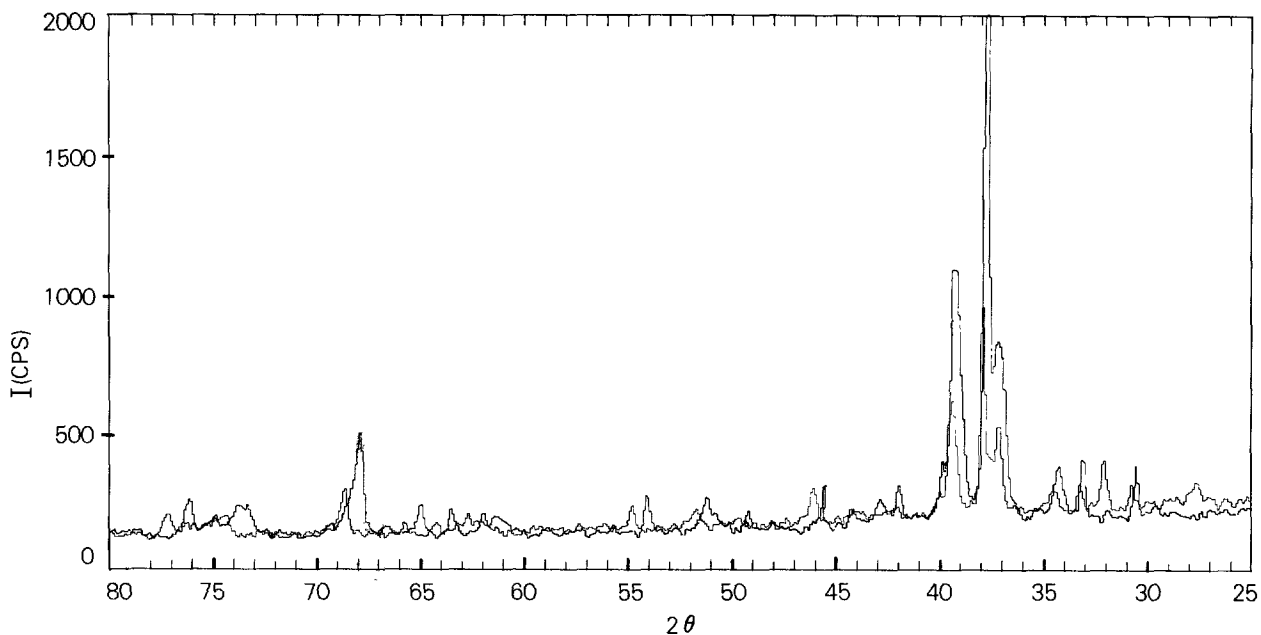
Graph 4. Polarization curves of Caulk Spherical at 37°C.



Graph 5. Polarization curves of Dispersalloy at 37°C.

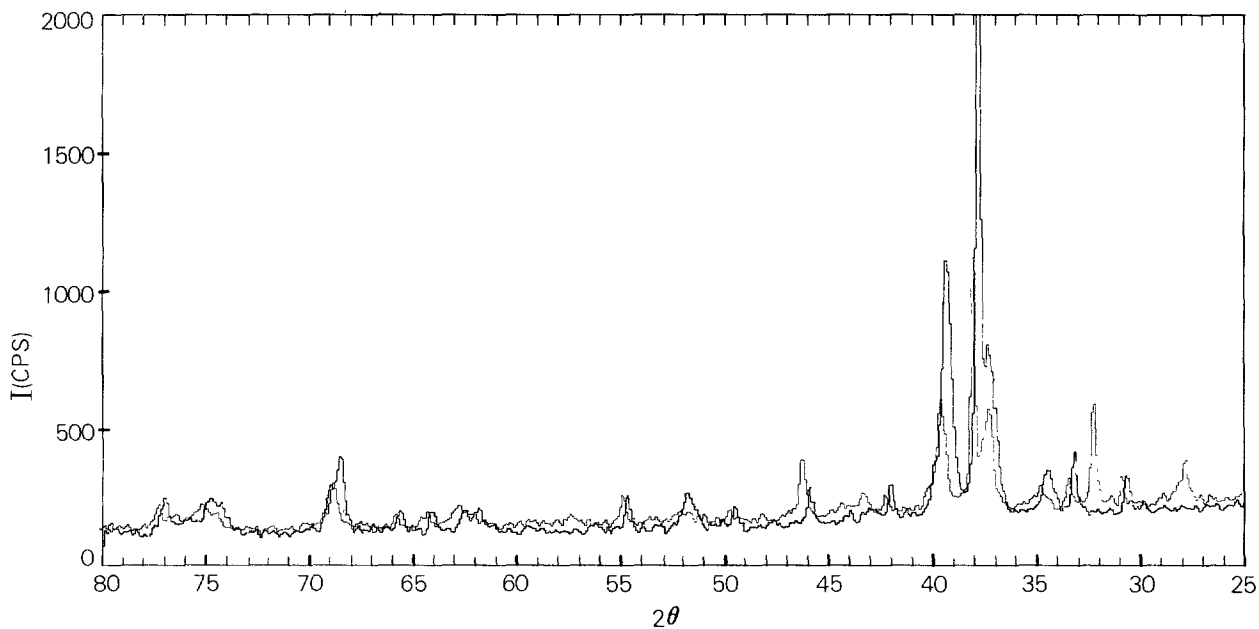


Graph 6. Polarization curves of Tytin at 37°C.



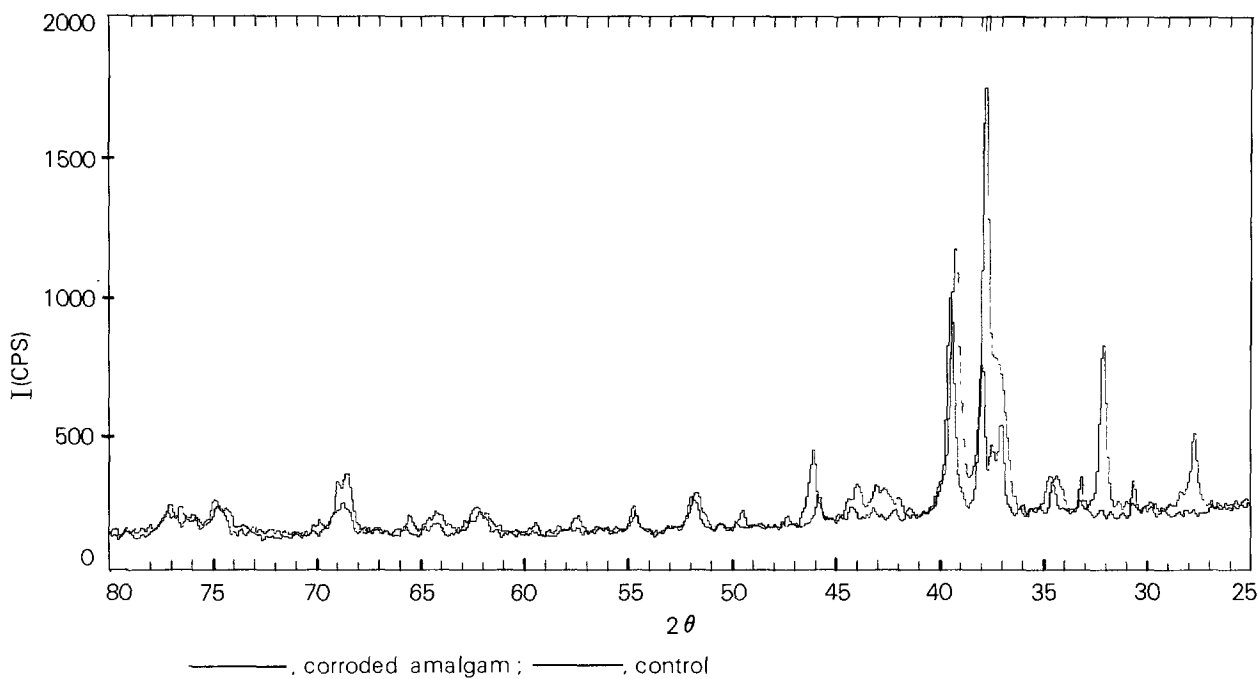
—————, corroded amalgam, - - - - - , control

Graph 7. Portions of X-ray diffraction patterns of Aristaloy, showing AgCl peaks from the amalgam corroded at +770mV in artificial saliva.

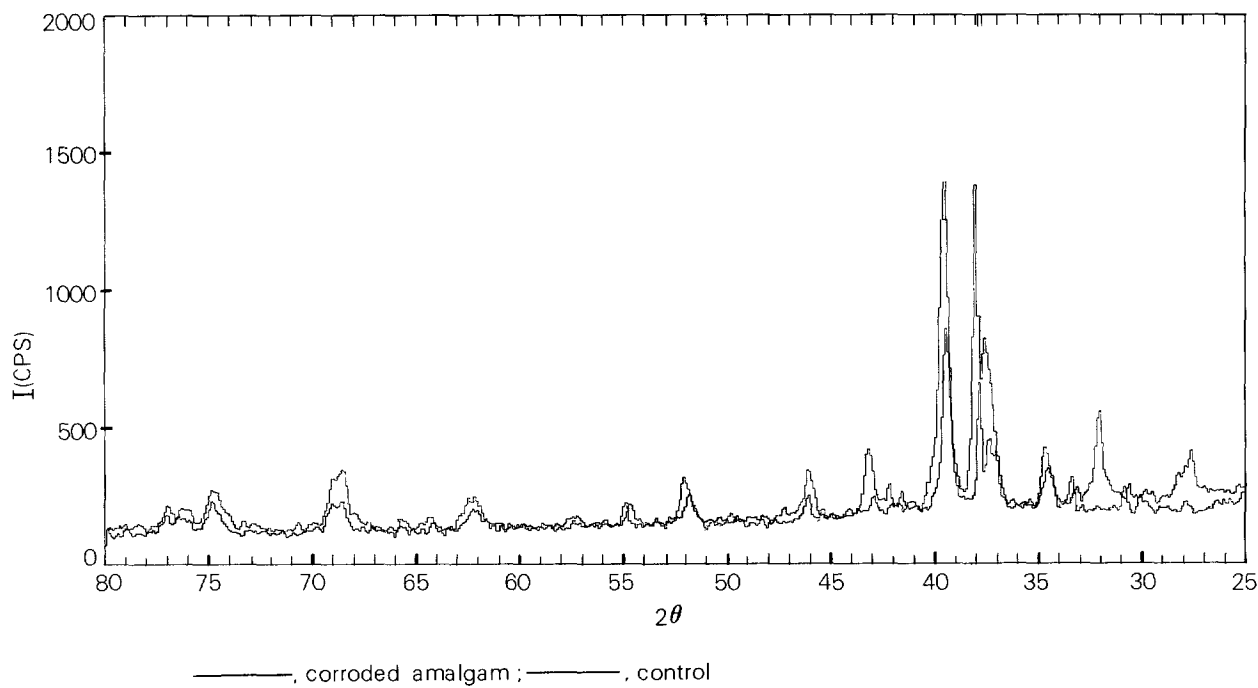


————— corroded amalgam, - - - - - , control

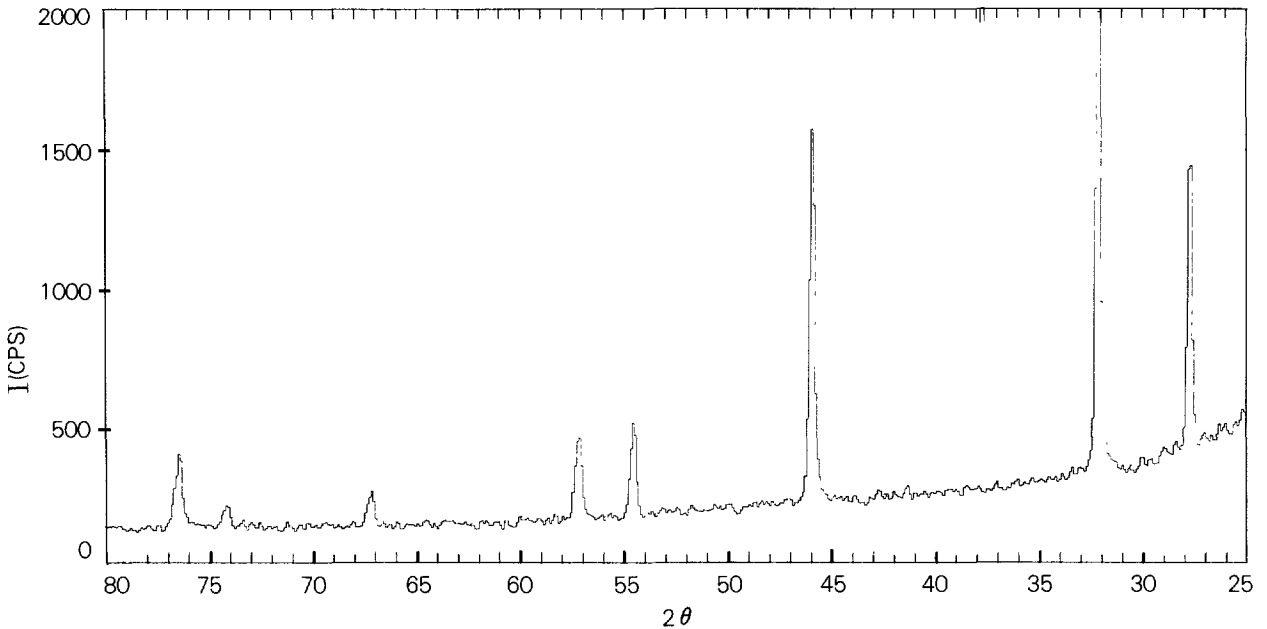
Graph 8. Portions of X-ray diffraction patterns of Caulk Spherical, showing AgCl peaks from the amalgam corroded at +585mV in artificial saliva.



Graph 9. Portions of X-ray diffraction patterns of Dispersalloy, showing AgCl peaks from the amalgam corroded at +810mV in artificial saliva.



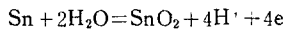
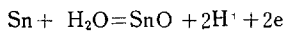
Graph 10. Portions of X-ray diffraction patterns of Tytin, showing AgCl peaks from the amalgam corroded at +680mV in artificial saliva.



Graph 11. Portions of X-ray diffraction pattern of AgCl as standard.

한다.

Sarkar 등⁴⁸⁾의 연구에 의하면 부식전위에서 γ_2 상은 Sn 산화막에 의해서 부동태 상태에 있다고 하였다. 이 부동태막은 SnO나 SnO₂이며, 화학방정식⁴²⁾



에 의해서 형성된다. Sarkar 등⁴⁸⁾은 γ_2 상의 분극곡선에서 부식전위를 지나 급격히 전류밀도가 증가하는 것은 γ_2 상의 Sn 산화막이 용해되기 때문이며 이와 동시에 tin-chloride-hydroxide막을 형성하여 산화 peak를 지나 전류밀도가 감소하게 된다고 하였으며, Do Duc 등⁹⁾은 분극된 아말감 전극에서 전해액에 용해된 Sn 화합물을 발견한 바 있다.

Graph 1의 Aristaloy 아말감과 Caulk Spherical 아말감의 분극곡선 중 첫번째 산화 peak 전위에서 각 아말감을 분극시킨 후 EPMA로 관찰하면, γ_2 상에 Sn과 Cl로 이루어진 부식생성물이 형성되었으며 (Fig. 2, 6) 이로써 분극곡선에 나타난 저동아말감의 첫번째 산화 peak는 γ_2 상의 부식에 의한 것이라 할 수 있다. 이 Sn-Cl 화합물은 Marshall 등³³⁾이 확인한 부식생성물인 Sn₄(OH)₆Cl₂일 것으로 사료된다.

Marek³¹⁾은 γ_2 상의 분극곡선양상과 저동아말감의 분극곡선양상이 유사하므로 저동아말감의 부식거동은 γ_2

상에 좌우된다고 하였으며, 저동아말감에는 두번째 산화 peak가 존재하고 이 peak를 지나 전류밀도가 감소하는 것은 용해되지 않는 반응생성물의 침착때문이라고 지적하였다. Sarkar 등⁴⁸⁾은 저동아말감에서 두번째 산화 peak는 γ 상과 γ_1 상의 부식에 기인한 것이라 하였다. 본 실험에서는 두번째 peak에서 γ 상이 주로 부식되었고 γ_1 상에도 적은 변화가 시작되었다 (Fig. 3, 7). 세번째 peak에서는 γ_1 상까지 부식이 심화되어 γ_2 , γ , γ_1 상 모두 부식된 양상을 관찰할 수 있었다 (Fig. 4, 8). 그러나 ϵ 상은 거의 변화하지 않고 주위에 비해서 짙은 점은 농도로서 부식전 양상 (Fig. 1, 5)과 유사하였다. 이는 Marek 등²⁹⁾의 반응하지 않은 아말감 합금에 존재하는 ϵ 상은 전기화학적으로 매우 안정되어 있다는 주장과 일치하고 또한 이는 Sarkar 등⁴⁸⁾의 순수한 ϵ 상의 부식전위는 아말감의 부식전위보다 더 양의 값을 가진다는 결과와도 일치한다. 이로써 저동아말감에서 아말감 각 상의 부식서열은 γ_2 , γ , γ_1 , ϵ 순으로 추정할 수 있다.

Marek 등²⁸⁾은 인공타액에서 η' 상을 분극시킨 결과 γ_2 상의 분극곡선과 유사한 산화 peak를 관찰하였고, Sarkar 등⁴⁶⁾도 Ringer 용액에서 η' 상은 γ_2 상과 유사하게 -250mV(SCE)에서 peak 전류를 보인다고 하였다. 이와 같이 η' 의 부식거동이 γ_2 상과 유사한 양상을 나타

내는 것은 Cu_6Sn_5 시편조성이 균일하지 못하고 Sn의 편재로 부식 감수성이 증가되었기 때문이라고 Marek 등²⁹⁾은 추정하였다. 또한 Marek 등³⁰⁾은 아말감내에서는 η' 상 주위에 Hg가 존재하므로 순수한 η' 상보다 더 잘 부식된다고 하였다. η' 상은 γ_2 상보다 부식저항성이 높다하여도 고동아말감내에서는 다른 상에 비해서 가장 부식저항성이적으므로 부식에 의해서 파괴될 수 있다.

Espevik¹⁰⁾은 인공타액에서 그리고 Lin 등²³⁾은 Ringer 용액에서 아말감을 장기간 침적시켰을 때 η' 상이 먼저 부식됨을 관찰하였고, Marshall 등³²⁾은 구강내 아말감 충전물에서 η' 상의 파괴를 보고하였다. Sarkar 등⁵¹⁾은 Dispersalloy 아말감을 1% NaCl 용액에서 분극시킬 때 Ag-Cu상이 Cu-Sn상보다 낮은 전위에서 부식이 시작되었다고 하였으며, 본 실험에서도 reaction ring과 인접한 부위의 Ag-Cu 상에서 부터 부식생성물이 성장하여 (Fig. 10) Ag-Cu상 전체에 피복된 후 (Fig. 11) reaction ring의 부식의 시작되었다 (Fig. 12). Bryant^{3,4)}는 reaction ring이 주로 η' 상으로 구성되고 γ_1 이 약간 포함된 외층과 η' 상이 적게 포함된 내층으로 구별된다고 밝혔으나 본 실험에서는 이 두 부위의 부식서열의 차이를 구별할 수 없었다. reaction ring에 부식생성물이 형성된 후 γ 상과 γ_1 상 순으로 부식이 진행되었다 (Fig. 12, 13). 따라서 Dispersalloy 아말감의 경우 부식서열은 Ag-Cu 공경입자, η' , γ 및 γ_1 상 순으로 추정할 수 있다.

고동아말감인 Dispersalloy 아말감과 Tytin 아말감의 전류밀도(Graph 1, 2)를 비교하면 전위에 따라서 큰 차이는 없으나 생리식염수에서 +400mV(SCE)를 지난 후 Tytin 아말감은 부동태를 보이지 않고 계속 전류밀도가 증가하는 반면 Dispersalloy 아말감은 전류밀도가 서서히 감소하는 상을 보인다. 이는 Tytin 아말감의 경우에 부동태막이 충분히 형성되지 못하여 계속적으로 산화가 진전됨을 알 수 있다. 인공타액에서 저동결삭형아말감인 Aristaloy 아말감의 첫번째 산화 peak의 전류밀도는 1.25mA/cm²이고 Caulk Spherical 아말감의 경우 0.67mA/cm²으로써 Aristaloy 아말감의 경우가 훨씬 높은 전류밀도를 나타내며, 첫번째 peak를 지난 이후에도 계속적으로 Caulk Spherical 아말감이 더 낮은 전류밀도를 보였으며, 생리식염수에서도 같은 양상을 보였다. 이는 저동결삭형아말감과 저동구상형아말감이 구성된 상의 종류는 같으나 각 상의 구성비율과 입자의 형태가 상이한 데 기인한 것으로 사료된다.

Meyer 등³⁶⁾은 치과용합금의 부식거동 측정시에 Fusayama 등¹³⁾이 제조한 인공타액이 자연타액에서와

가장 유사한 결과를 나타낸다고 결론지었으므로 본 실험에서는 Fusayama 처방에 준한 인공타액을 사용하였다. 생리식염수는 Cl 농도가 인공타액보다 11배나 높으며, 인공타액은 phosphate, urea, mucin, Na₂S 등을 포함하고 있다.

Finkelstein¹¹⁾은 10배로 희석된 Ringer 용액에 mucin이나 albumin 등의 유기성분들을 첨가하면 분극곡선의 양상에는 큰 영향을 미치지 않으나 전기화학반응속도는 지연되고, 부식전위 근처에 낮은 전류밀도 영역이 생긴다고 하였으며, 또한 Finkelstein 등¹²⁾은 Ringer 용액을 이용하여 Cl 농도를 감소시키면 산화 peak가 귀한 전위로 이동하고 peak의 형태도 변화한다고 발표하였다. Do Duc 등⁹⁾은 phosphate buffer가 아말감 부식에 억제효과를 나타내며 Sn-Hg상의 Sn에 부동태막이 형성될 수 있다고 하였고 Palgias⁴¹⁾는 buffer system뿐만 아니라 유기화합물도 부식억제작용이 있다고 하였다. Håkansson 등¹⁶⁾은 자연타액의 성분이 아말감의 표면 부식에 억제작용을 하고 Cl 농도가 낮을수록 부식전위가 귀한 전위로 이동하며, 낮은 전류밀도 영역이 관찰됨을 보고하였다. 본 실험의 분극곡선에서 인공타액과 생리식염수에서의 차이점은 Cl 농도가 크게 상이하고 인공타액의 mucin 등의 유기화합물과 phosphate buffer에 의한 부식억제 작용에 기인하는 것으로 사료된다.

부식생성물을 확인하기 위해서 SEM이나 EPMA의 성분분석을 이용하나 이는 수소나 산소의 정성은 곤란하므로 화합물을 정확히 규명하는데 난점이 있다. Holland 등¹⁷⁾은 구강내로 부터 회수된 아말감에서 Sn을 함유하는 물질과 Sn과 Cl을 함유하는 물질을 발견하였으며, Marshall 등³³⁾은 이 물질이 SnO와 Sn₄(OH)₆Cl₂임을 확인하였다. 이 두 물질외에 Mateer 등³⁵⁾은 X-선 회절분석에 의해서 β SnO₂와 SnS₃를 확인하였고, Otani 등⁴⁰⁾은 아말감의 부식층에서 Sn과 P를 그리고 Holland 등¹⁷⁾은 P, S와 Cl을 발견하였다.

Otani 등⁴⁰⁾과 Marshall 등³³⁾은 각각 NaCl 용액과 Ringer 용액에서 아말감을 부식시켜 X-선 회절기를 이용하여 SnO와 Sn₄(OH)₆Cl₂에 해당하는 peak를 확인하였다. Sarkar 등⁴⁶⁾과 Averette²⁾는 이 두 부식생성물을 형태학적으로 연구한 결과, Sn₄(OH)₆Cl₂는 침상이나 판상을 하고 SnO는 다면체나 입방체를 하고 있다고 하였다. Espevik 등¹⁰⁾은 고동아말감에서 발견되는 Sn화합물도 위 두 화합물과 동일하다고 하였으며, 고동아말감의 Sn은 아말감내에 그대로 남아있는 반면 Cu는 전해액내로 용해됨을 관찰하였다.^{2, 10)}

본 실험에서는 저동아말감의 경우 부식생성물이 형

성된 부위에 Sn과 Cl의 농도가 모두 항상 짝게 나타나므로(Fig. 2, 3, 4, 6, 7, 8) 이 부식생성물은 Sn과 Cl의 화합물이라 추정할 수 있었다. 고동아말감의 경우는 부식생성물의 위치와 Cl의 농도는 일치하나 Sn과는 일치하지 않으므로 고동 아말감의 부식생성물은 Cl은 함유하나 Sn은 함유하지 않는 화합물이라고 추측할 수 있다(Fig. 10, 11, 12, 15). Espevik¹⁰⁾은 인공타액에서 아말감 부식시 고동아말감 중에서도 공경입자를 함유한 Dispersalloy 아말감에서 Cu가 다량 용해된다고 보고하였으며 본 실험에서도 Dispersalloy 아말감의 공경입자에서 Cu가 다량 소실됨(Fig. 11, 12, 13)을 관찰할 수 있었다.

본 실험에서 X-선 회절분석법에 의해서 부식생성물을 확인하기 위해서 아말감 시편을 분극시킬 때 낮은 전위에서는 부식생성물의 양이 적어서 Otani 등⁴⁰⁾과 Marshall 등³⁹⁾이 확인한 SnO나 Sn₄(OH)₆Cl₂ 등의 부식생성물의 peak는 나타나지 않았다. 따라서 아말감의 거의 모든 상이 부식되는 높은 전위(Aristalloy; +770 mV(SCE), Caulk Spherical; +585mV(SCE), Dispersalloy; +810mV(SCE), Tytin; +680mV(SCE))까지 시편을 부식시켰다. 27.8°, 32.2°, 46.1° (2θ) 등에서 peak를 보이는 성분은 JCPDS card에서 AgCl로 확인되었으며 이는 모든 상이 완전히 부식되면 γ와 γ₁으로부터 AgCl 이 형성된다는 Ravnholt 등⁴³⁾의 연구결과와 일치한다.

V. 결 론

저동결삭형인 Aristalloy, 저동구상형인 Caulk Spherical, 고동분산강화형인 Dispersalloy 및 고동단일조성 아말감합금인 Tytin을 재료로 하여 수은과 반응시켜 시편을 제작하여 37°C 인공타액과 생리식염수에서 정전압장치를 이용하여 주사속도 1mV/sec로 분극곡선을 얻었고, 인공타액에서의 각 산화 peak 전위에서 각각의 시편을 부식시킨 후 EPMA 분석상을 얻어 비교 분석하고, X-선 회절계를 사용하여 부식생성물을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인공타액에서 산화 peak 전위는 생리식염수에서 산화 peak 전위보다 귀한 전위로 이동하였다.
2. 고동아말감의 부식전위가 저동아말감의 부식전위보다 귀하였다.
3. 전류밀도는 생리식염수에서보다 인공타액에서 낮게 나타났다.
4. X-선 회절계를 사용하여, 부식생성물 중 AgCl

만을 확인할 수 있었다.

5. 저동아말감의 경우 γ₂상이 부식에 가장 민감하였고, ε상은 안정되었으며, 고동아말감의 경우 η'상과 Ag-Cu 공경입자가 부식에 민감하였다.

References

1. Arvidson, F. and Johansson, E.G.: Galvanic series of some dental alloys, J. Dent. Res. 85:485-491, 1977.
2. Averette, D.F., Hochman, R.F. and Marek, M.: J. Dent. Res. 57(Special issue A), Abstract No. 361.
3. Bryant, R.W.: The reaction zone around experimental amalgam alloy particles of Ag-Cu eutectic composition. J. Oral Rehabil. 12:27-36, 1985.
4. Bryant, R.W.: The reaction zone around commercially available amalgam alloy particles of Ag-Cu eutectic composition. J. Oral Rehabil. 12:37-48, 1985.
5. Brune, D. and Evje, D.M.: Initial corrosion of amalgams in vitro. Scand. J. Dent. Res. 92: 165-171, 1984.
6. Brune, D.: Corrosion of amalgams. Scand. J. Dent. Res. 89:506-514, 1981.
7. Cahoon, J.R. and Regalbutto, C.: Electrochemical behaviour of some commercial dental amalgams in artificial saliva. Biomat., Med. Dev., Org., 3(4):411-427, 1975.
8. Do Duc, H. and Tissot, P.: Detection of soluble species produced during anodic polarization of dental amalgam by rotating ring-disc electrode. J. Dent. Res. 58(6):1578-1580, June, 1979.
9. Do Duc, H., Meyer, J.M. and Tissot, P.: Electrochemical behaviour of Sn₈Hg(gamma-2) and dental amalgam in a phosphate buffer solution. Electrochemi. Acta. 25:851-856, 1980.
10. Espevik, S: In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content. Scand. J. Dent Res. 85:631-636, 1977.
11. Finkelstein, G.F. and Greener, E.H.: Role of mucin and albumin in saline polarization of dental amalgam. J. Oral Rehabil. 5:95-100.

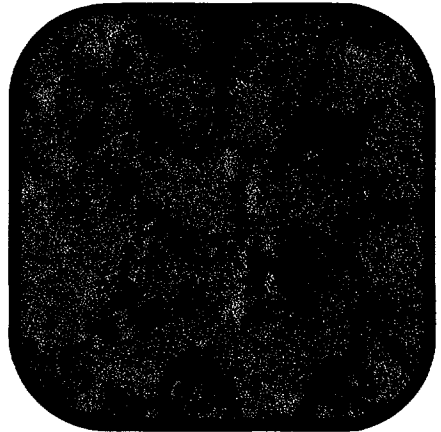
- 1978.
12. Finkelstein, G.F. and Greener, E.H.: Mechanism of chloride corrosion of dental amalgam. *J. Oral Rehabil.* 6:189-197, 1979.
 13. Fusayama T., Katayori, T., Nomoto, S.: Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J. Dent. Res.* 42:1183-1197, 1963.
 14. Grajower, R. and Greener, E.H.: Corrosion currents of dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 14:547-556, 1980.
 15. Guthrow, C.E., Johnson, L.B. and Lawless, K. B.: Corrosion of dental amalgam and its component phases. *J. Dent. Res.* 1372-1381, November-December, 1967.
 16. Håkansson, B., Yontchev, E., Vannerberg, N. G. and Hedegård, B.: 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.* 13:235-246, 1986.
 17. Holland, G.A. and Asgar, K.: Some effects on the phases of amalgam induced by corrosion. *J. Dent. Res.* 53:1245-1254, 1974.
 18. JCPDS, Joint committee on powder diffraction standards. Swarthmore. Pennsylvania. file No. 6-480, 1976.
 19. Jorgensen, K.D.: The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings. *Acta Odontol. Scand.* 23:347-389, 1965.
 20. Johansson, B.I. and Mjoer, I. A.: Marginal degradation and corrosion of a dispersed high copper amalgam. *Scand. J. Dent. Res.* 96:75-82, 1988.
 21. Kozono, Y., Moore, B.K., Phillips, R.W. and Swatz, M.L.: Dissolution of amalgam in saline solution. *J. Biomed. Mater. Res.* 16:767-774, 1982.
 22. Larson, T.H., Sabott, D., Colley, R. & Greener, E.H.: A clinical study of marginal integrity and tarnish behaviour of three Cu-rich amalgam systems. Blackwell Scientific Publications: 61-66, 1979.
 23. Lin, J.H.C., Marshall, G.W., and Marshall, S.J.: Microstructures of Cu-rich amalgams after corrosion. *J. Dent. Res.* 62(2):112-115, February, 1983.
 24. Lin, J.H.C., Marshall, G.W. and Marshall, S.J.: Corrosion product formation sequence on Cu-rich amalgams in various solutions. *J. Bio. Mat. Res.* 17:913-920, 1983.
 25. Mahler, D.B., Terkla, L.G. and Eysden, J.V.: Marginal fracture of amalgam restorations. *J. Dent. Res.* 52. No. 4:823-827, July-August, 1973.
 26. Mahler, D.B., Adey, J.D. and Marek, M.: Creep and corrosion of amalgam. *J. Dent. Res.* 61(1): 33-35. January. 1982.
 27. Marek, M. and Hochman, R.F.: IADR program and abstracts of papers. Abstract No. 63, 1972.
 28. Marek, M. and Hochman, R.F.: *J. Dent. Res.* 52(Special issue), Abstract No. 192, 1973.
 29. Marek, M., Okabe, T.: Corrosion behaviour of structural phases in high copper dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 12:857-866, 1978.
 30. Marek, M., Okabe, T., Butts, M.B. and Fairhurst, C.W.: Corrosion of the γ' (Cu-Sn) phase in dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 17: 921-929, 1983.
 31. Marek, M.: The corrosion of dental materials. In: Scully JC, ed. *Treatise on materials science and technology.* Vol. 23, Corrosion: Aqueous processes and passive films. London: Academic Press: 331-394, 1983.
 32. Marshall, G.W., Jackson, B.L. and Marshall, S.J.: Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use. *JADA*, 100:43-47, January, 1980.
 33. 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, May, 1980.
 34. 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 Mater, on copper rich dental amalgams. *J. Biomed. Res.* 16:81-85, 1982.
 35. Mateer, R.S. and Reitz, C.D.: Corrosion of amalgam restorations, *J. Dent. Res.* 49:399-407, 1970.
 36. Meyer, J.M. and Nally, J.N.: Influence of

- artificial salivas on the corrosion of dental alloys. *J. of Dent. Res.* 54, 678, 1975.
37. Moberg, L.E., Odén, A.: The microstructure of corroded amalgams. *Acta Odontol. Scand.* 43: 179-190, 1985.
 38. Nilner, K. and Holland, R.I.: Electrochemical potentials of amalgam restorations in vivo. *Scand. J. Dent. Res.* 93:357-359. 1985.
 39. Nomoto, S., Ano, M. and Onose, H.: Micro-probe for measurement of corrosion potential of metallic restorations in mouth. *J. Dent. Res.* 58, 1688-1690, 1979.
 40. Otani, H, William, A.J. and Heins, G.F.W.: The in vivo and in vitro corrosion products of dental amalgams. *J. Biomed. Mater. Res.* 7:523-539, 1973.
 41. 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.
 42. Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press. New York, 1966.
 43. Ravnholt, G.: Accelerated corrosion analysis of dental amalgams. *Scand. J. Dent. Res.* 94:553-561, 1986.
 44. 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.
 45. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: Corrosion behaviour of the tin containing silver-mercury phase of dental amalgam. *J. Dent. Res.* 53, 925, 1974.
 46. Sarkar, N.K., Marschall, G.W., Moser, J.B. and Greener, E.H.: In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam. *J. Dent. Res.* 54: 1031-1038, September-October, 1975.
 47. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: In vitro chloride corrosion behaviour of Dispersalloy. *J. Oral Rehabil.* 2:139-144, 1975.
 48. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. *J. Oral Rehabil.* 2:49-62, 1975.
 49. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: Electrochemical properties of copper and gold containing dental amalgams. *J. Oral Rehabil.* 2:157-164, 1975.
 50. Sarkar, N.K.: Creep, corrosion and marginal fracture of dental amalgams. *J. Oral Rehabil.* 5:413-423, 1978.
 51. Sarkar, N.K., Fuys, R.A. and Stanford, J.W.: Corrosion of high copper silver-tin dental amalgam. *IADR Abstracts.* 358, 1978.
 52. Sarkar, N.N., Osborne, J.W. and Leinfelder, K.F.: In vitro corrosion and in vivo marginal fracture of dental amalgams. *J. Dent. Res.* 61 (11):1262-1268, November, 1982.
 53. Von Fraunhofer, J.A. and Banks, C.H.: Potentiostat and its applications. Butterworths. London. 1972.

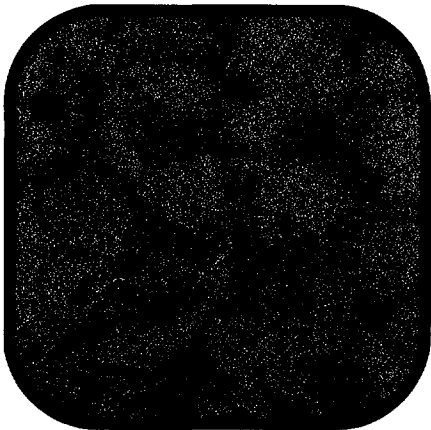
Fig. 1. Surface of Aristaloy Amalgam before corrosion.



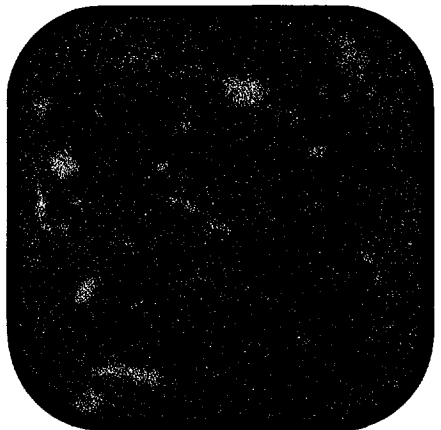
SEI



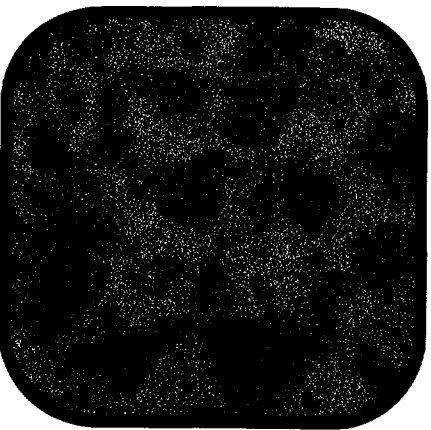
Sn



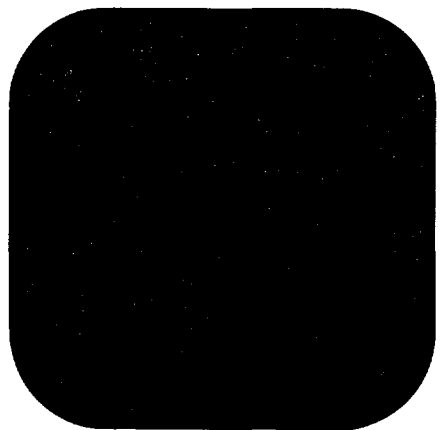
Ag



Cu



Hg

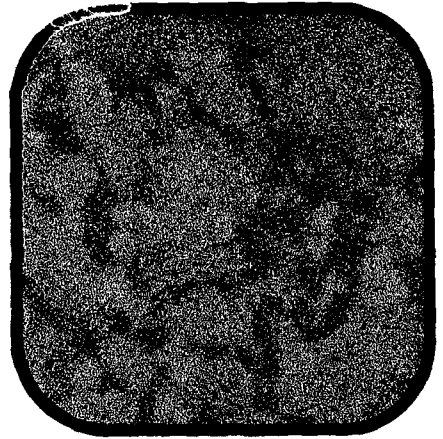


Cl

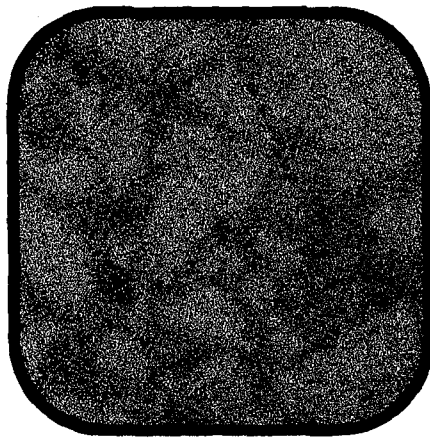
Fig. 2. Surface of Aristaloy Amalgam corroded at +305mV in artificial saliva.



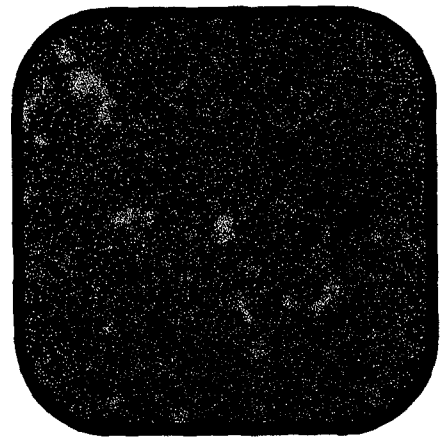
SEI



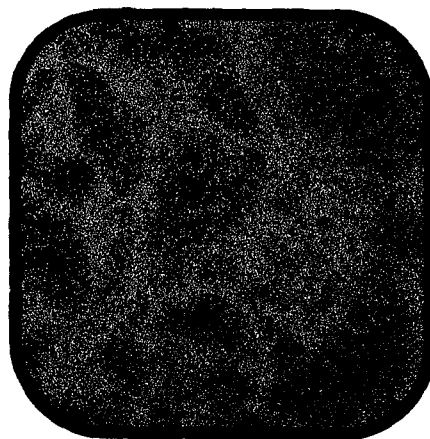
Sn



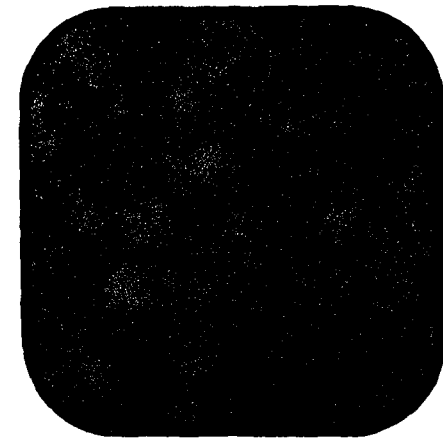
Ag



Cu

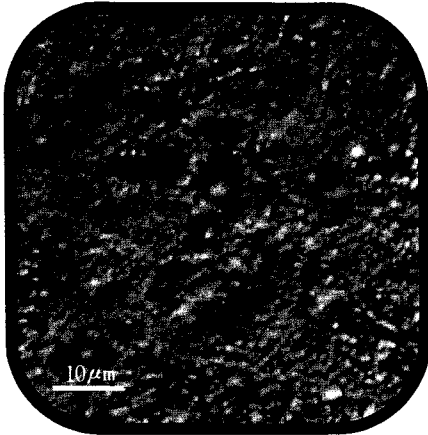


Hg

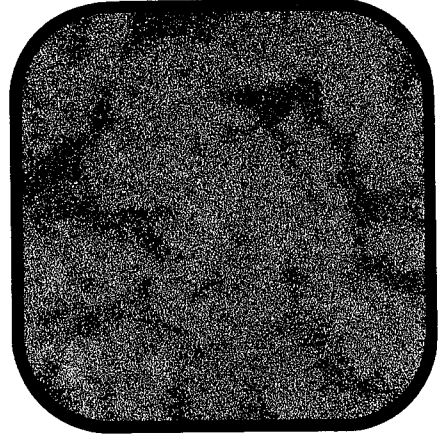


Cl

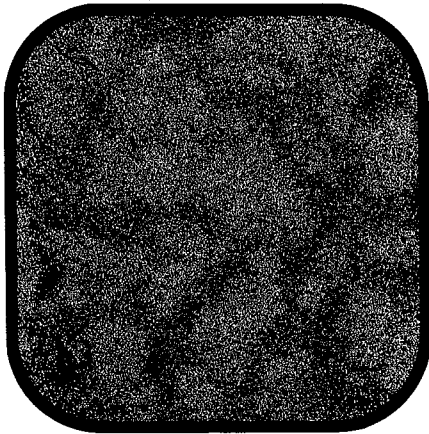
Fig. 3. Surface of Aristaloy Amalgam corroded at +450mV in artificial saliva.



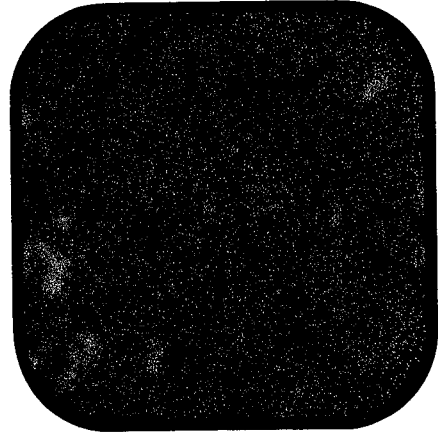
SEI



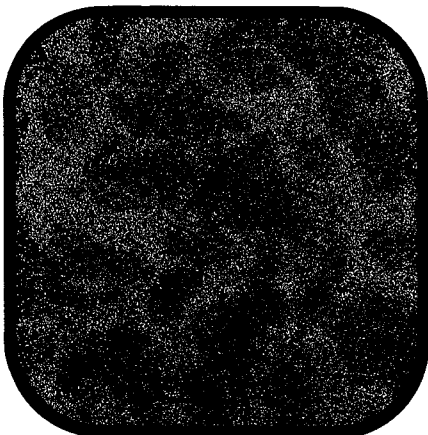
Sn



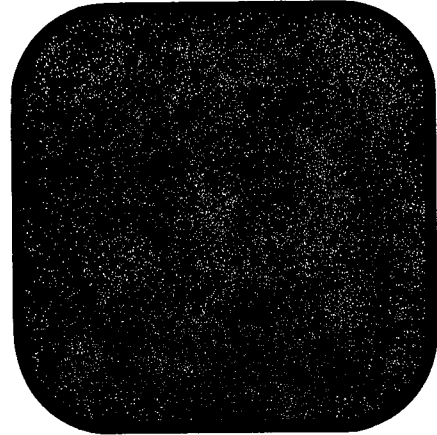
Ag



Cu

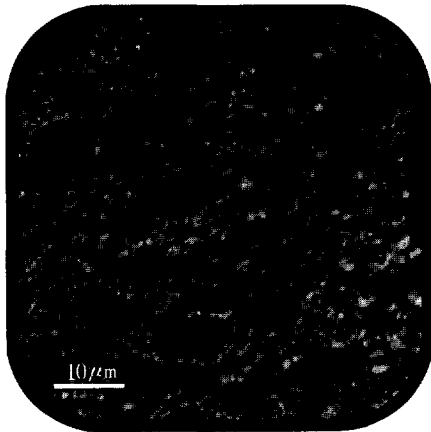


Hg



Cl

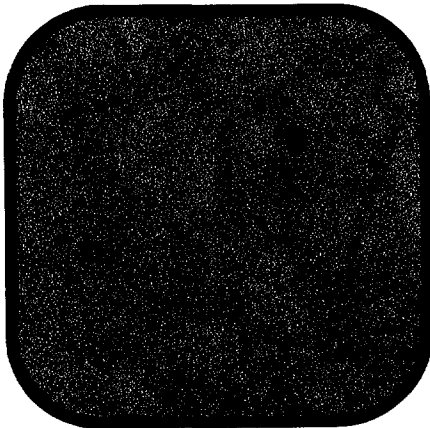
Fig. 4. Surface of Aristaloy Amalgam corroded at +570mV in artificial saliva.



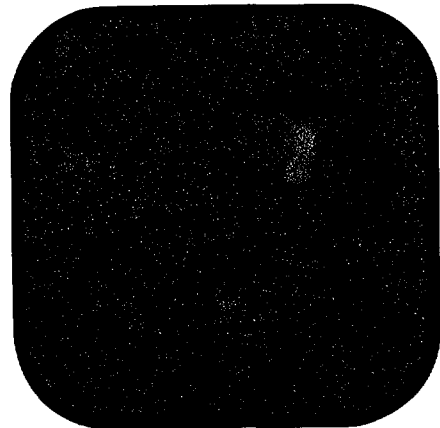
SEI



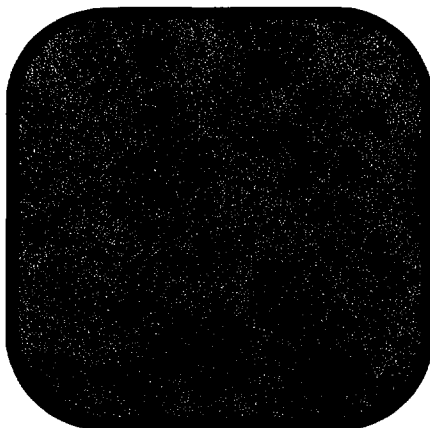
Sn



Ag



Cu



Hg

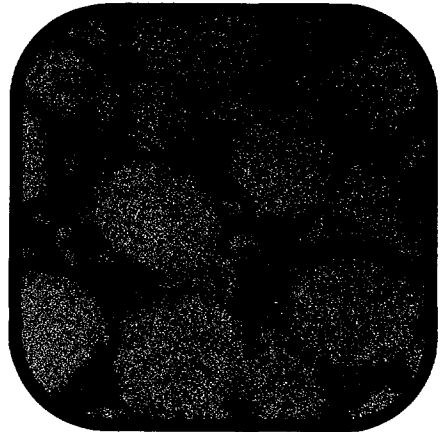


Cl

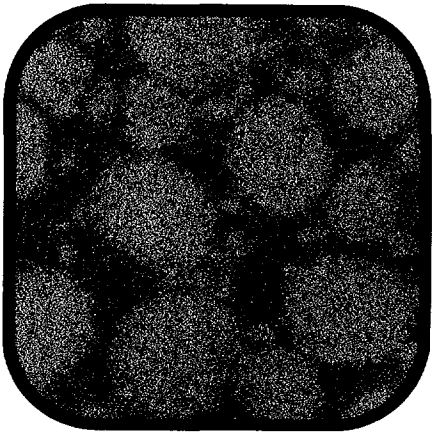
Fig. 5. Surface of Caulk Spherical Amalgam before corrosion.



SEI



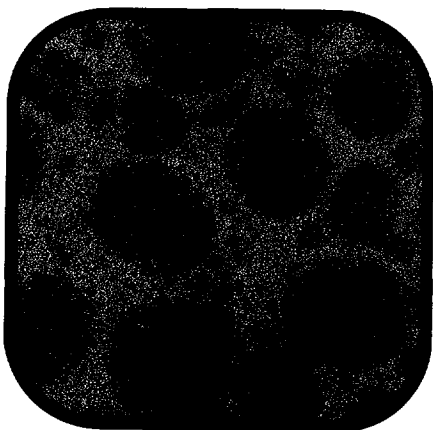
Sn



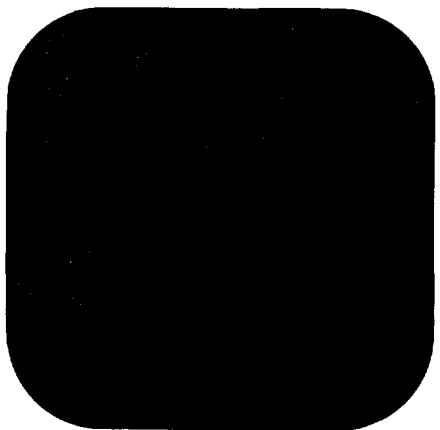
Ag



Cu

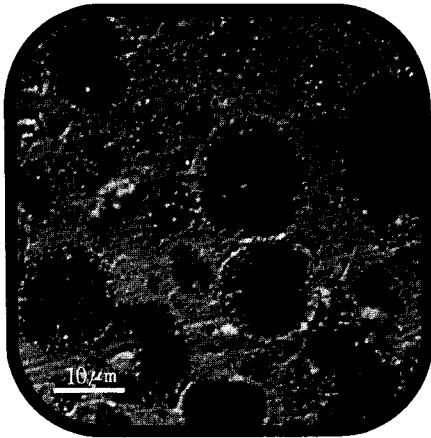


Hg

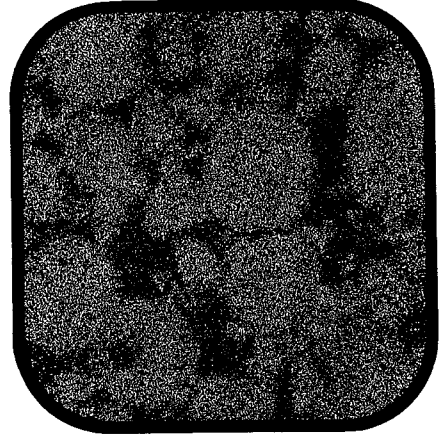


Cl

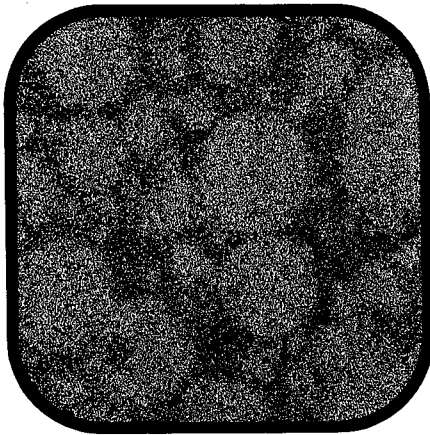
Fig. 6. Surface of Caulk Spherical Amalgam corroded at +130mV in artificial saliva.



SEI



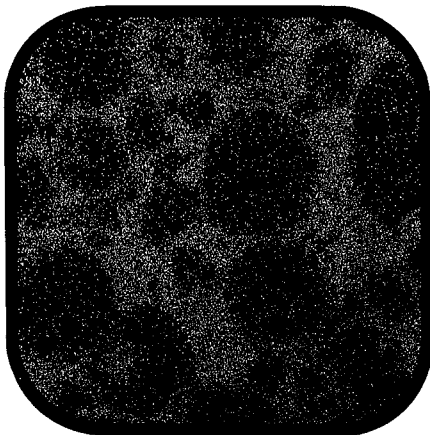
Sn



Ag



Cu

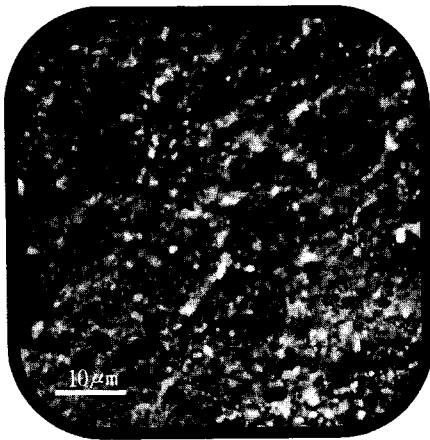


Hg

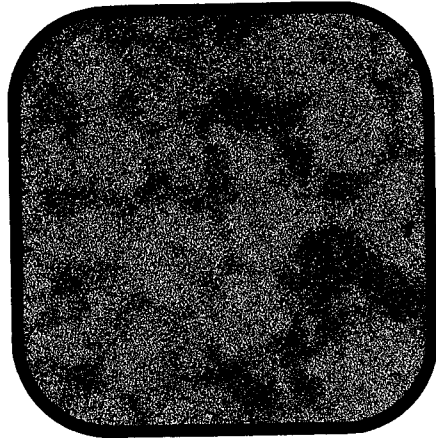


Cl

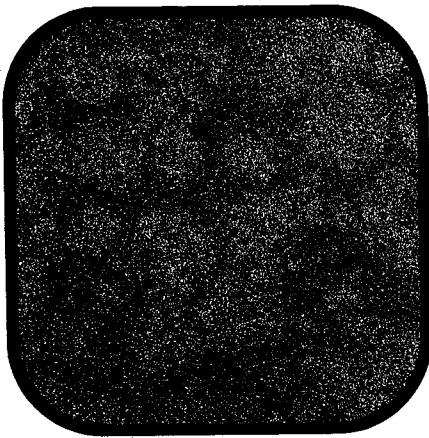
Fig. 7. Surface of Caulk Spherical Amalgam corroded at +260mV in artificial saliva.



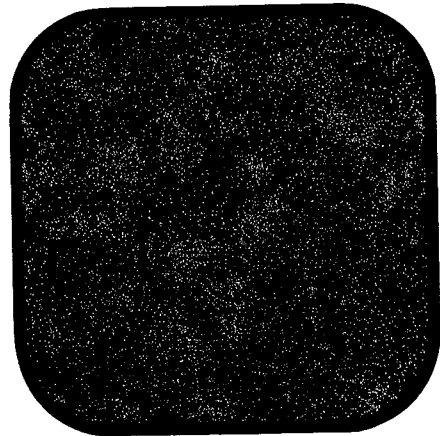
SEI



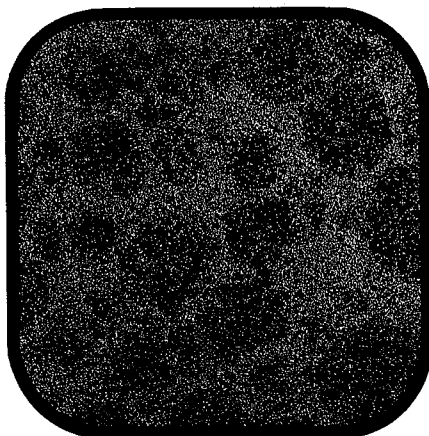
Sn



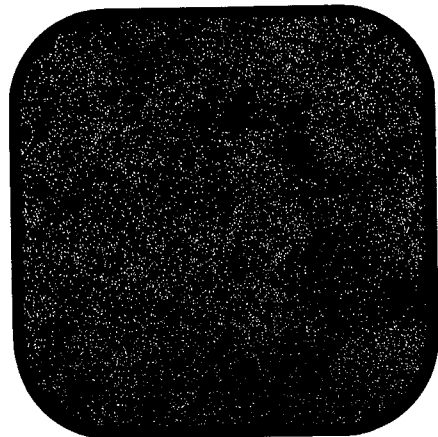
Ag



Cu

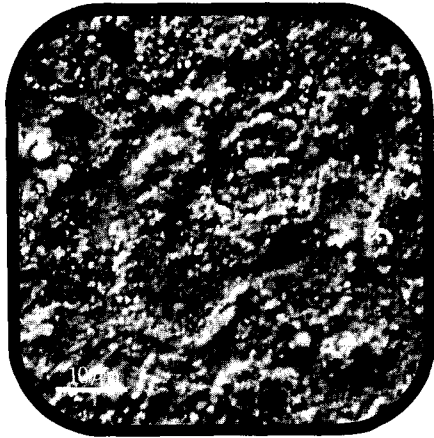


Hg

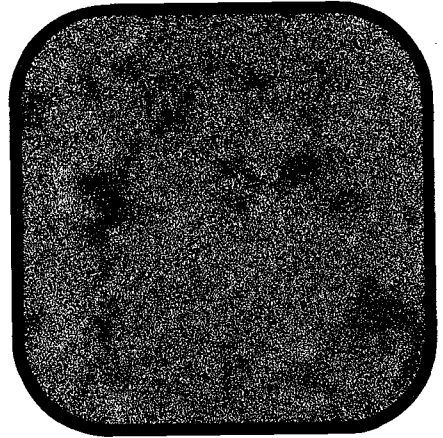


Cl

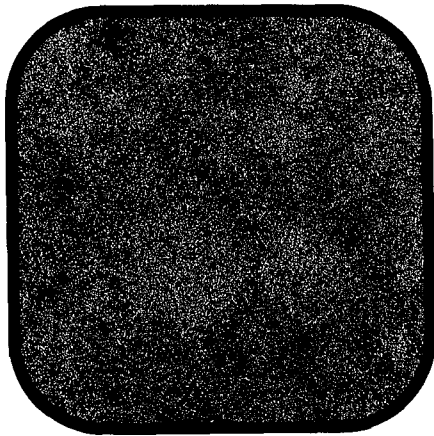
Fig. 8. Surface of Caulk Spherical Amalgam corroded at +385mV in artificial saliva.



SEI



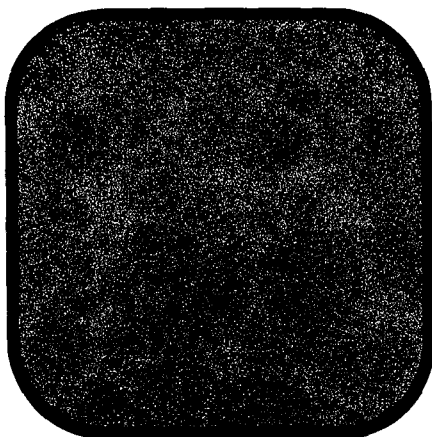
Sn



Ag



Cu

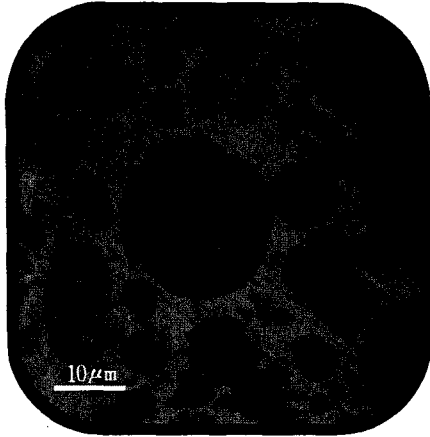


Hg

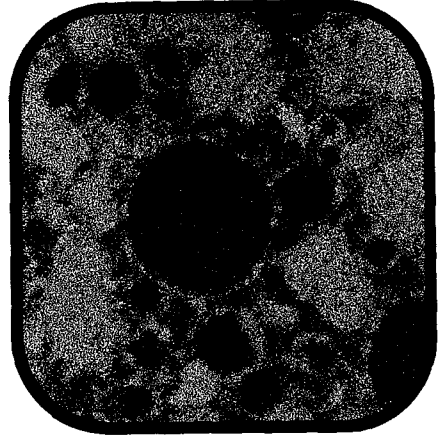


Cl

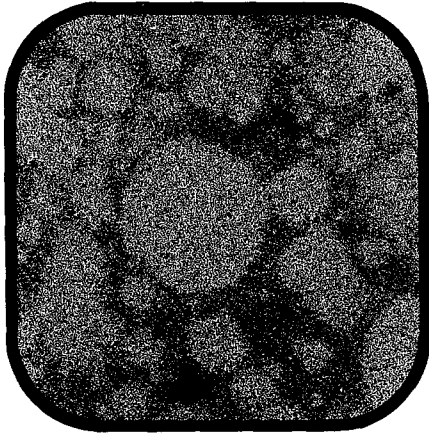
Fig. 9. Surface of Dispersalloy Amalgam before corrosion.



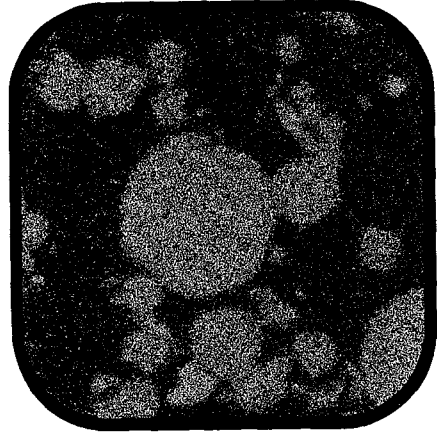
SEI



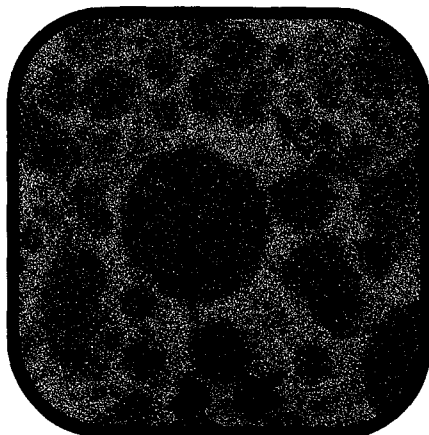
Sn



Ag



Cu

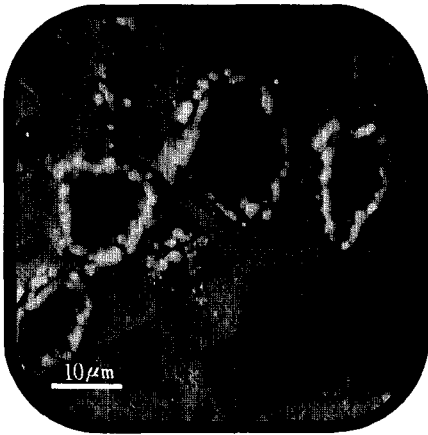


Hg



Cl

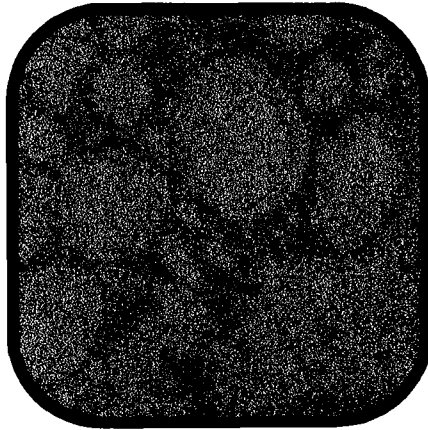
Fig. 10. Surface of Dispersalloy Amalgam corroded at +130mV in artificial saliva.



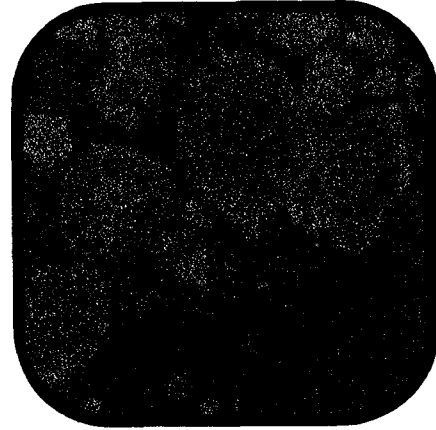
SEI



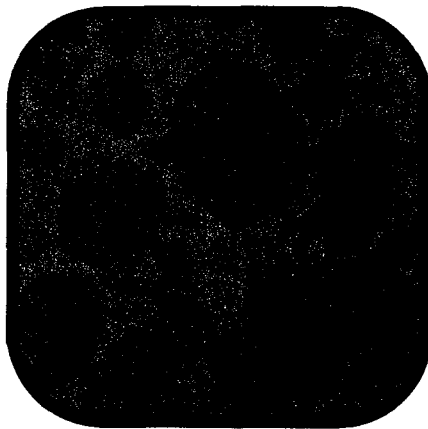
Sn



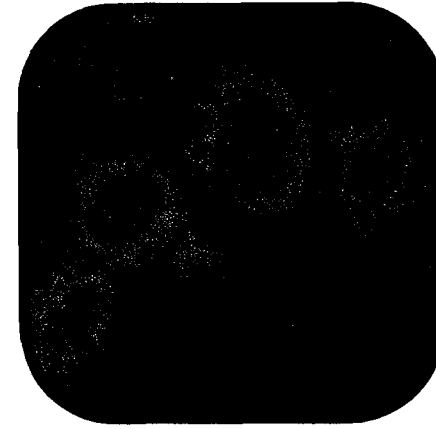
Ag



Cu

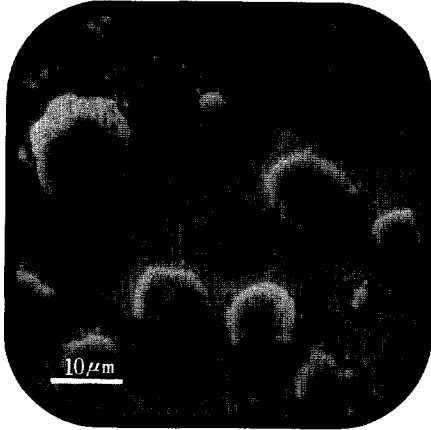


Hg

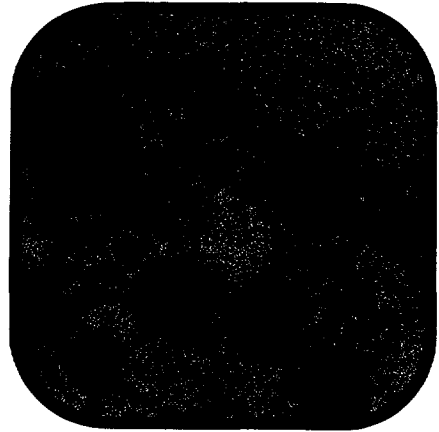


Cl

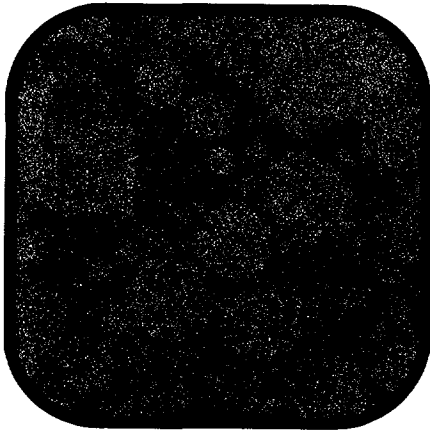
Fig. 11. Surface of Dispersalloy Amalgam corroded at +200mV in artificial saliva.



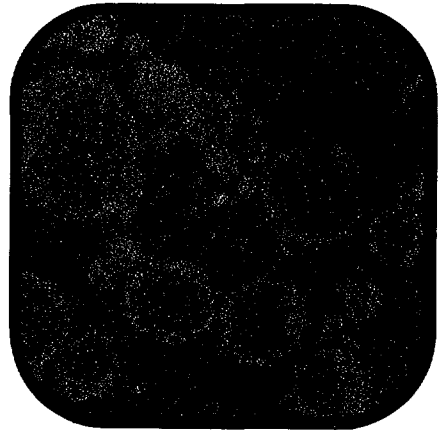
SEI



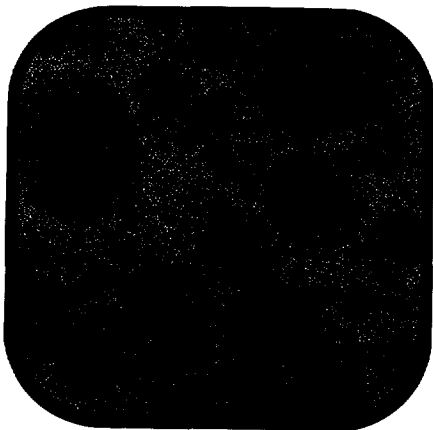
Sn



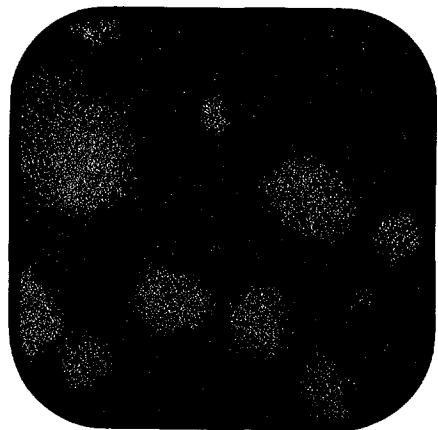
Ag



Cu

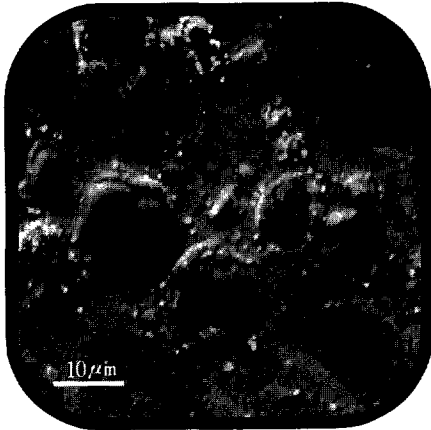


Hg

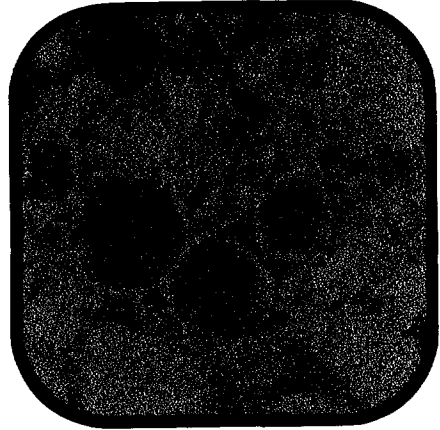


Cl

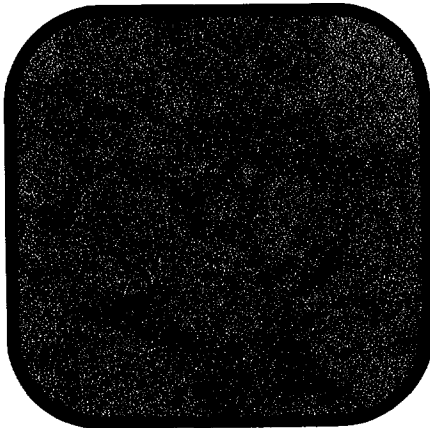
Fig. 12. Surface of Dispersalloy Amalgam corroded at +260mV in artificial saliva.



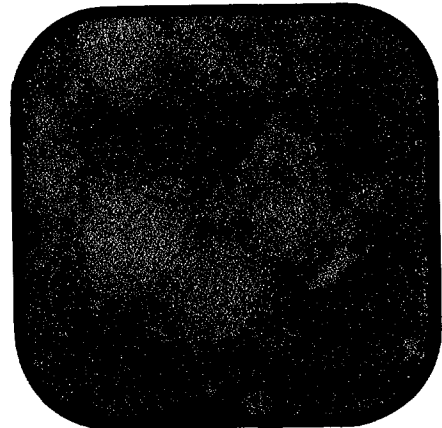
SEI



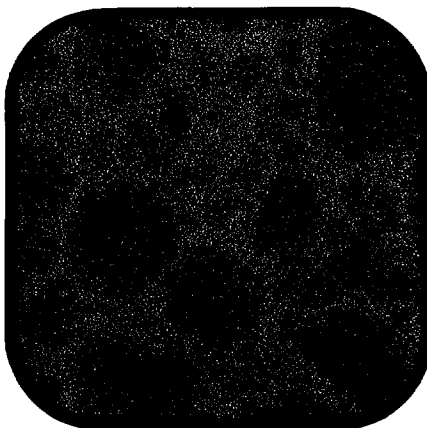
Sn



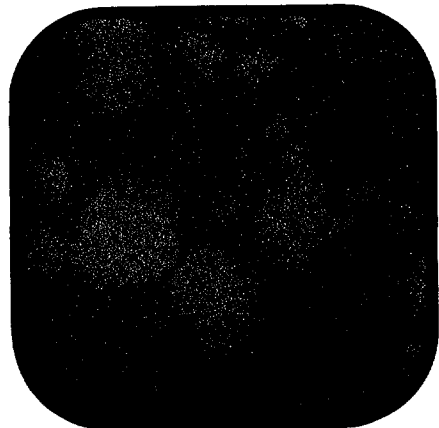
Ag



Cu



Hg

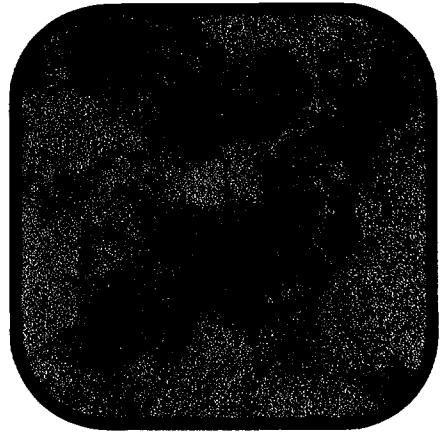


Cl

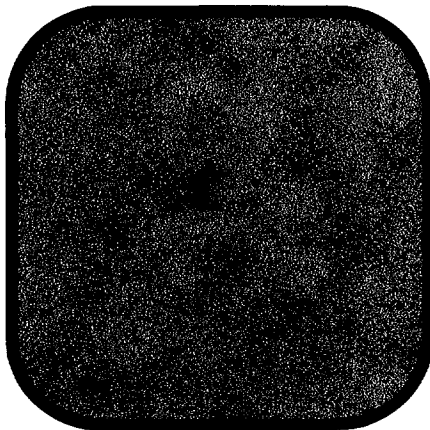
Fig. 13. Surface of Dispersalloy Amalgam corroded at +610mV in artificial saliva.



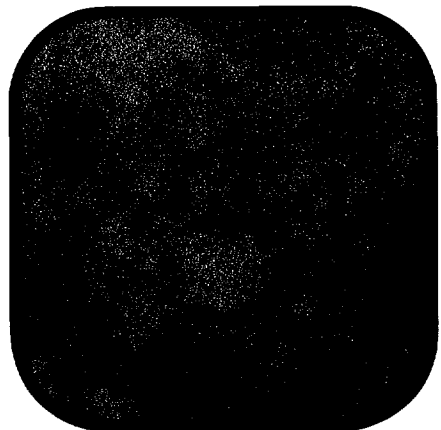
SEI



Sn



Ag



Cu

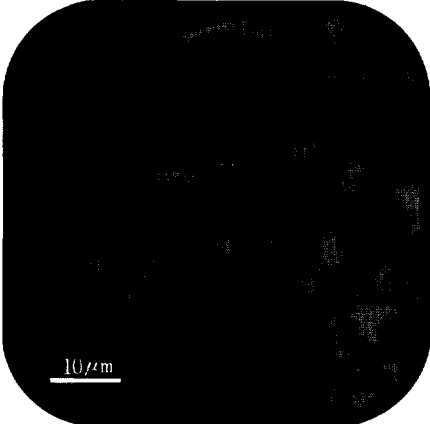


Hg



Cl

Fig. 14. Surface of Tytin Amalgam before corrosion.



SEI



Sn



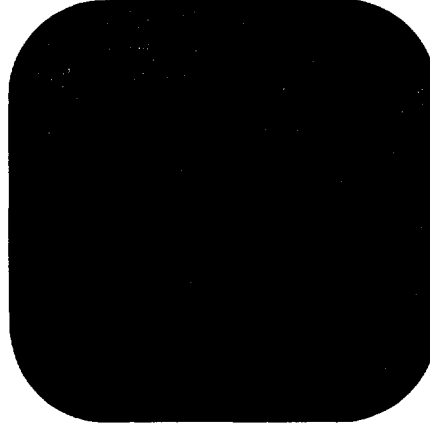
Ag



Cu

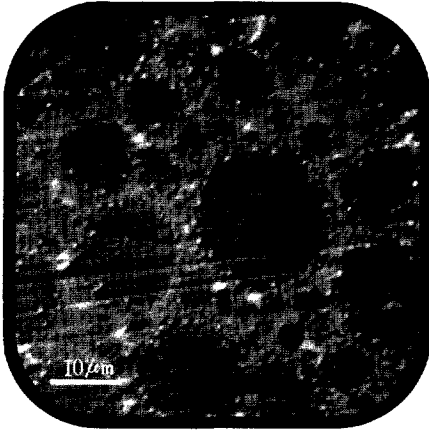


Hg

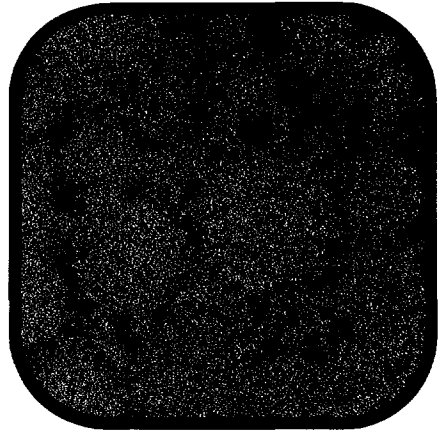


Cl

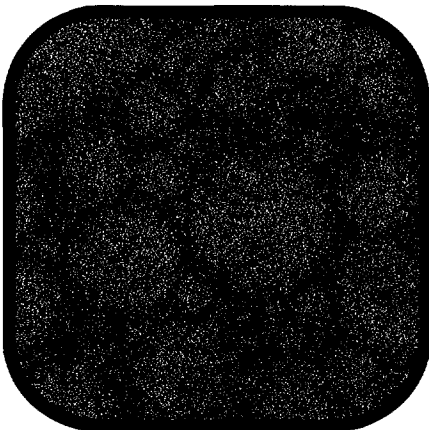
Fig. 15. Surface of Tytin Amalgam corroded at +260mV in artificial saliva.



SEI



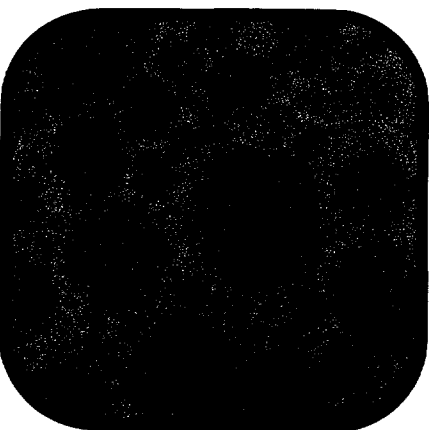
Sn



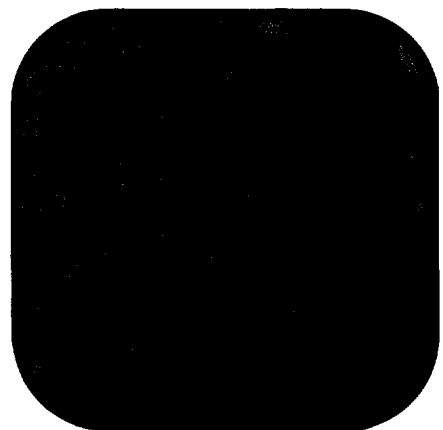
Ag



Cu

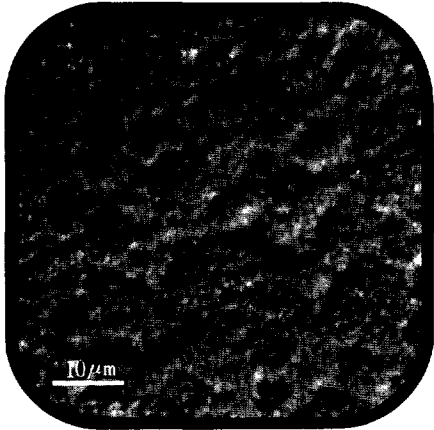


Hg

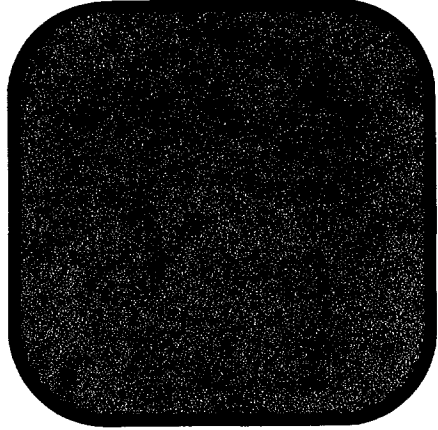


Cl

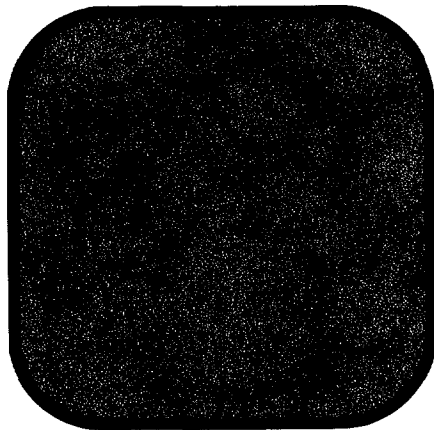
Fig. 16. Surface of Tytin Amalgam corroded at +480mV in artificial saliva.



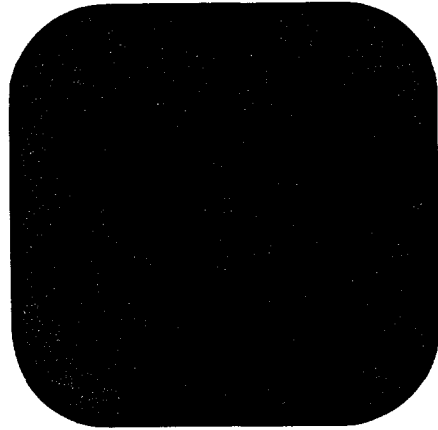
SEI



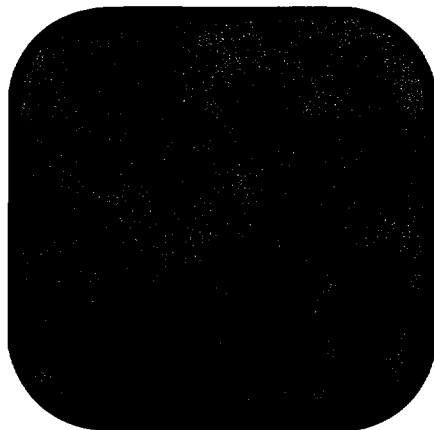
Sn



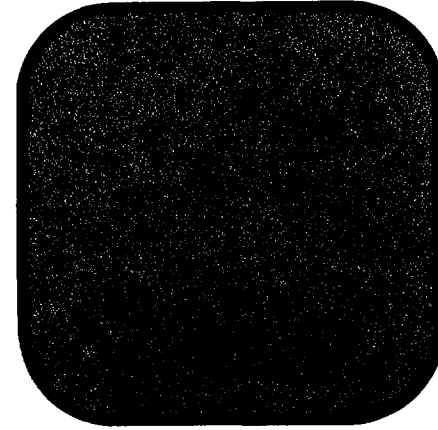
Ag



Cu



Hg



Cl