

# 수중 아말감의 Anodic Polarization에 관한 연구\*

서울대학교 치과대학 보존학교실

엄 정 문

## A STUDY ON THE ANODIC POLARIZATION OF DENTAL AMALGAMS

Chung-Moon Um, D.D.S.

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

### — ABSTRACT —

The purpose of this study was to observe the anodic polarization curve from 4 kinds of low copper amalgam (Fine cut alloy, Spherally, Aristalloy and Amalcap) and 4 kinds of high copper amalgam (Dispersalloy, Sybraloy Orosphere and Tytin) obtained by using the potentiostat.

The specimen made as the direction of manufacturer was stored at room temperature for about 7 days. The standard surface preparation was routinely carried out.

The 0.9% saline solution was used as electrolyte in pH 6.8-7.0 at 37°C. The open circuit potential was determined after 30 minutes' immersion of specimen. The scan rate was 1mV/sec and the surface area of amalgam exposed to the solution was 0.785cm<sup>2</sup> for each specimen. All potentials reported are with respect to Ag/AgCl electrode.

The following results were obtained.

1. The corrosion potential of high copper amalgams was higher than one of low copper amalgams, and the current density of high copper amalgam was lower than one of low copper amalgams.
2. The low copper amalgams had the similar pattern of polarization curve, but the high copper amalgams had the different pattern one another.
3. The polarization curve of Orosphere amalgam which is the admixed type was similar to one of low copper amalgam.

\*本 研究는 1987年度 서울대학교 病院 特診研究費로 充當되었음.

## 제1장 서 론

아말감충전의 실패원인은 충전물의 파괴, 재차우식, 충전물의 크기의 변화, 변색 및 부식을 들 수 있다.

아말감의 부식은 아말감충전후 시간이 경과함에 따라 치질과 아말감간의 면접촉부위에 아말감부식생성물이 형성되어 변연누출을 줄이는 효과를 가져오며 또한 부식생성물로 인해서 기계적인 유지역활도 높일 수 있는 이점도 있다. 그러나 아말감의 부식은 충전물의 고유광택을 잃게하여 심미적 결여를 가져오고 pitting으로 진행하면 수복물의 약화를 유발시킬 수 있다.

구강내에서 직접행하는 부식에 관한 연구는 실험장치를 구강내에 설치해야 하는 난점과 오랜시간이 경과해야 부식이 형성되는 어려움이 따라서 정전압분극곡선법(Potentiostatic Polarization Method)인 전기화학적 연구방법을 많이 이용한다. 이는 아말감의 부식에 관한 전기화학적 거동, 각상의 부식경향, 부식서열, 부식속도, 표면반응, 부식생성물의 흡착, 산화반응에 관한 부동태의 형성과 그 피막의 용해를 관찰할 수 있고 또한 새로운 아말감의 부식양상을 많은 시간경과하지 않고 재현하여 평가할 수 있는 장점을 갖고 있다.

정전압분극곡선법에 의한 아말감부식에 관한 연구는 1967년 Ross등<sup>1)</sup>이 시행한 이래 Guthrow등<sup>2)</sup>은 아말감과 각상의 부식관계를 연구한바 상은 가장 친한 전위를 갖고  $\gamma_1$ 상은 거한 전위를 갖음을 밝히고 Sarkar등<sup>3)</sup>은 아말감의 각상을 개별적으로 제조하여 부식경향을 검토하고 아말감의 부식을 추종했으며 Finkelstein등<sup>4)</sup>은 타액에서 산화곡선을 관찰했으며 또한 Finkelstein등<sup>5)</sup>은 생리적 식염수에 Mucin과 Albumin을 첨가하여 산화곡선양상을 관찰한 결과 부식양상의 주요특성은 변화하지 않음을 밝혔다. 또한 Boyer등<sup>6)</sup>은 아말감의 연마방법을 상이하게 하여 산화곡선을 관찰한 결과 Carving만 한 예가 높은 부식전류를 나타낸다 하였고 Sarkar 등<sup>8)</sup>은 시간경과에 따라 부식의 정도를 관찰하고 Greener등<sup>9)</sup>은 수용액에 산소의 영향을 연구 했

으며 Averette 등<sup>10)</sup>은 strain과 부식관계를 그리고 Johnson등<sup>11)</sup>은 물리적성질과 관계해서 부식을 연구한바 있다.

따라서 필자는 시중에서 시판되고 있는 수종의 저동아말감과 고동아말감을 대상으로하여 Potentiostat를 이용하여 정전압분극곡선을 얻어 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

## 제2장 실험재료 및 실험방법

본 실험에 사용된 4종의 저동아말감합금과 4종의 고동아말감합금은 다음과 같다.

low copper amalgam alloy

L: Fine Cut Alloy. Lathe cut, L.D. Caulk Co. Type II, Class I

S: Caulk Spheralloy, Spherical L.D. Caulk Co. Type II, Class II

Ar: Aristoloy, lathe cut, Engelhard Co. Type II, Class I.

F3: Amalcap. lathe cut, Vivadent Co. Type I, Class I

high copper amalgam alloy

D: Dispersalloy Dispersed, Johnson and Johnson Co. Type II, Class 3.

Sy: Sybraloy Dispersed, Kerr Co. Type I Class 3.

Or: Orosphere Dispersed, Pentron Co. Type II, Class 3.

T: Tytin Spherical, S.S. White Type I, Class 2.

시편전극제작 : 상기 8종의 아말감합금을 제조업자의 지시에 따라 사용함을 원칙으로 하여 mechanical amalgamator로 수은과 연화하여 내경 12mm, 높이 10mm의 stainless steel금형에 주입하여 응축시킨후 금형의 내경에 적합한 충전기를 사용하여 100kg/cm<sup>2</sup>의 충전압으로 시편을 제작하고 실온에 7일간 방치하고 emery paper #400에서 #1200까지 연마하였다.

최종적으로  $0.3\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  분말용액과  $0.05\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  용액을 사용하여 연마기에서 연마하고 시편을 acetone으로 30초간 초음파세척하여 건조시켜 시편전극으로 사용하고 백금전극을 보조전극으로 설정하고 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하여 이 기준전극에 대한 전위를 V로 표기하였고 전해질용액으로는 생리식염수를 사용하였다.

실험방법 : 정전압분극곡선법에 의한 분극의 측정법은 Cuthrow<sup>2)</sup>와 Sarkar<sup>3)</sup>가 제시한 방법으로 보조전극으로 백금판 전극에 전위를 외부에서 가하여 시편전극을 분극시키고 이때 시편전극의 전위는 Ag/AgCl전극을 기준전극으로 사용하여 측정하였다. 시편전극의 면적을  $0.785\text{cm}^2$ 로 일정하게 유지시켜 Specimen holder에 고정시켜  $37^\circ\text{C}$  생리식염수 전해질용액(pH 6.8~7.0)에 30분간 침적시킨후 각아말감의 부식전위(Corrosion Potential)를 측정하고 Voltage Scanning Rate를  $1\text{mV}/\text{sec}$ 로 하고 전위와 산화전류밀도를 X-Y기록계에서 관찰하였다.

### 제3장 실험 성적

상기방법에 의해서 얻은 부식전위는 표1과 같고 산화정전압분극곡선은 그림1, 2와 같다.

Table 1. Corrosion Potential low Copper Amalgam

L:	Fine cut amalgam	- 360 mV
S:	Spherallloy amalgam	- 418 mV
Ar:	Aristalloy amalgam	- 442 mV
F <sub>3</sub>	Amalcap amalgam	- 443 mV
high copper amalgam		
D:	Dispersalloy amalgam	- 123 mV
Sy:	Sybraloy amalgam	- 107 mV
T:	Tyтин amalgam	- 135 mV
Or:	Orosphere amalgam	- 364 mV

#### 정전압산화분극곡선

L : 3개의 뚜렷한 산화peak가 존재한다. 초기에 산화분극진행중 급격히 산화전류밀도가 증가하여  $-150\text{mV}$ 에서  $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 첫 peak에 달하였다.  $-20\text{mV}$ 와  $0\text{mV}$ 사이에는 부동태영역이며  $-50\text{mV}$ 이상에서 다시 산화가 일어나  $1.5\text{mV}$ 에서 제2의 peak를 이르며 그이상에서 전이를 일으켰다. 제3의 peak는 전자와 같이 뚜렷하지는 않으나  $3.50\text{mV}$ 에서  $16\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖는다.

S : S은 L과 유사하고 Corrosion Potential은 L보다 낮고 첫번째 산화peak의 전류밀도는 전자보다 적은  $-150\text{mV}$ 에서  $0.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖고 2번째, 3번째 peak의 전류밀도는 전자 L보다 다소감소하며 그곡선양상이 L과 유사하였다.

Ar : Ar도 3개의 산화peak를 갖는다.  $-80\text{mV}$ 에서 첫산화 peak로  $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖고 L과 S에 비해서 높은 전위를 나타내었다.  $0\text{mV}$ 에서  $10\text{mV}$ 까지 부동태영역이며  $0.2\text{mV}$ 에서 탐지 가능한 산화peak 나타내고  $390\text{mV}$ 에서  $7\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖는 제3의 산화 peak가 존재한다.

F<sub>3</sub> : 4종의 저동아말감중에서 부식전위가 가장 낮고  $-0.09\text{V}$ 에서  $4\text{mA}$ 의 첫산화 peak를 갖으며 이전위를 지나면서 전이가 일어나  $-0.09\sim-0.08\text{V}$ 에서 부동태 영역을 나타내며  $0.2\text{V}$ ,  $0.3\text{V}$ 에서 제2, 제3 산화peak를 갖으며 이상의 전위에서 부동태영역을 보이는 경향이 있다.

Or : Or아말감은 고동아말감이기는 하나 F. S. L과 유사한 전형적인 3개의 산화peak를 갖는다.  $-0.18\text{V}$ 에서  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖는 첫번째 산화peak를 갖으며 그이상의 전위에서 전이가 일어나  $-0.12\sim-0.08\text{V}$ 에서 부동태 영역을 나타내고  $0.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 같으며  $0.15\text{V}$ ,  $0.3\text{V}$ 에서 제2, 제3산화peak를 갖는다.

D : 뚜렷한 2개의 산화 peak를 갖는다 산화분극진행중  $0.1\text{mV}$ 부근에서 급격히 증가한 산화전류밀도는  $0.1\text{mV}$ 에서  $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖고  $0.18\sim0.2\text{mV}$ 에서 부동태영역을 갖으며  $0.4\text{V}$ 에서  $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 갖는 산화

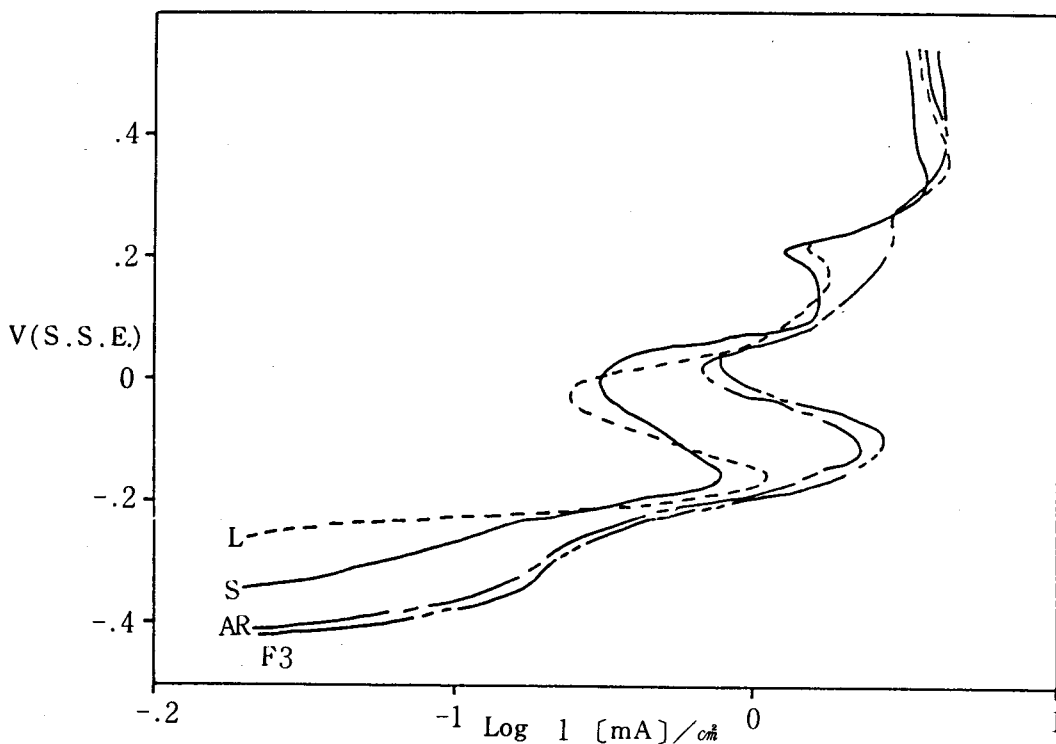


Fig. 1. Anodic polarization curve of low copper amalgams. (1 week after trituration)

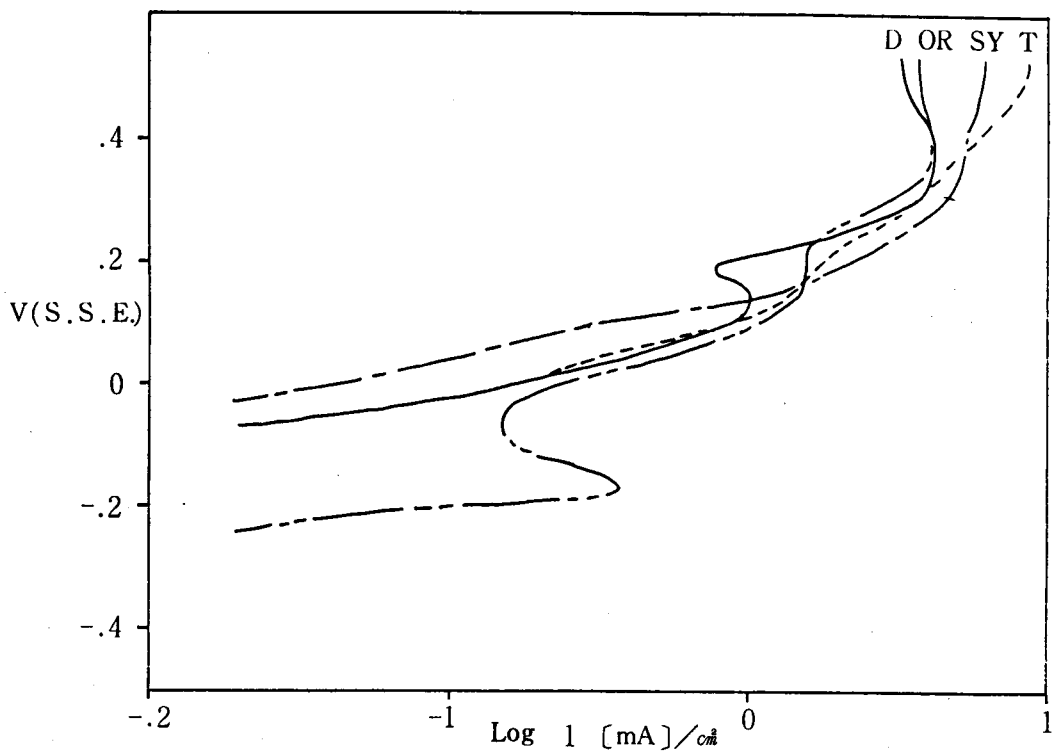


Fig. 2. Anodic polarization curve of high copper amalgams. (1 week after trituration)

peak를 갖는다.

T : 부식전위는 D와 유사성을 갖으며 부식전위에서 산화전류밀도의 증가도 D와 유사성을 갖는다. 첫번째 산화peak는 D와 같이 뚜렷하지는 않으나 0.1V에서 탐지 가능한 산화peak를 갖고 전위가 증가하면서 전류밀도가 증가한다.

Sy : 가장 귀한 부식전위를 갖고 뚜렷한 산화peak는 나타나지 않는다. -100mV에서 전위가 증가함에 따라 전류밀도가 급진적으로 증가하여 전위와 전류밀도가 일차식으로 비례하고 양상을 보이며 전위0.3V를 분기점으로 하여 전위쪽으로 급경사를 보인다.

#### 제4장 총괄 및 고안

아말감의 산화분극곡선에 영향을 주는 인자는 아말감의 조성, 상의 구성성분, 아말감의 표면 상태등을 들수 있다.

Sarkar 등<sup>8)</sup>은 시간경과에 따라 Dispersal amalgam의 부식거동을 관찰한 결과 시간경과에 따라 Dispersal Amalgam은 귀한 전위로 이동하며 전류밀도가 현저히 감소함을 관찰하였으며 전류밀도는 시간에 따라 상이함을 증명하였다.

일반적으로 저동아말감에서 3개의 산화 peak가 나타난다. Sarkar 등<sup>3)</sup>은 저동아말감에서 첫번째 산화 peak인  $\gamma_2$  ( $\text{Sn}_{7-8}\text{Hg}$ )상의 부식거동을 연구한 결과 Ringer's solution에서 1시간 경과했을시 -580mV에서 부식전위를 갖고 전위가 증가하면서 전류가 급진적으로 증가하여 -250mV에서 최고치를 이루는 것을 확인하였다. 따라서 Sn의 산화는  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , 및  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 추종할수 있고 Sn은  $\text{Sn}^{+2}$  또는  $\text{Sn}^{+4}$ 로 산화반응이 일어남을 예측할 수 있다. 본 실험에서 첫 산화peak의 전위차이는 상이하지만 전류밀도는 F<sub>3</sub>, Ar, L, S순위로 감소추세를 보였다.

두번째 산화peak는 Guthrow<sup>2)</sup>, Sarkar 등<sup>3)</sup>이 연구한 순수한  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\epsilon$  상등으로 산화곡선을 얻은 전위와 전류밀도의 관계로 보아  $\gamma$ 상과  $\gamma_2$ 상, 아울러  $\gamma_1$ 상의 산화가 된다고 볼수 있고 그 생성물은 AgCl와  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 을 추종할 수 있다. AgCl은

부동태피막을 형성하고 전위가 증가해따라 AgCl,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  등과 같은 부동태생성물이 파괴되는 것으로 사료된다.

Marek 등<sup>14)</sup>은 인공타액에서  $\eta'$ 상을 분극시킨 결과  $\gamma_2$ 상의 분극곡선과 유사한 산화 peak를 관찰하였고 Sarkar 등<sup>15)</sup>도 Ringer에서  $\eta'$ 상은  $\gamma_2$ 상과 유사하게 -250mV (SCE)에서 peak전류를 보인다고 하였다. 따라서  $\eta'$ 상의 부식거동이  $\gamma_2$ 상과 유사한 양상을 나타내는 것은  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 시편 조성이 균일하지 못하고 Sn이 편재로 부식감수성이 증가되었기 때문으로 추정할 수 있다. 또한 Marek 등<sup>16)</sup>은 아말감내에서는  $\eta'$ 상 주위에 Hg가 존재하므로 순수한  $\eta'$ 상보다 더 잘 부식된다고 하였다.  $\eta'$ 상은  $\gamma_2$ 상보다 부식저항성이 높다하여도 고동아말감에서는 다른상에 비하여 부식저항성이 적으므로 부식에 의해서 파괴될 수 있다.

단일조성으로된 구상고동아말감과 혼합형인 Dispersal아말감을 비교할때 T는 D보다 부식에 다소 민감함을 보이고 이는 Greener<sup>9)</sup>의 연구와 일치하고 있다. Orosphere아말감은 고동아말감이기는 하지만 저동아말감과 유사한 산화peak를 갖고며 이는 엄<sup>12)</sup>이한 X-ray 회절기에서 확인한  $\gamma_2$ 상과 일치함을 보인다.

고동아말감에서 분극곡선의 양상은 서로 상이함을 보여 이는 조성의 차이에 큰 원인이 있는 것으로 사료된다.

김등<sup>13)</sup>은 산화분극곡선을 얻고 각 peak아말감의 상을 EPMA로 검사한 결과 저동아말감에서 첫번째 산화peak는  $\gamma_2$ 상이 산화가 일어나고 2번째 산화 peak에서는  $\gamma$ 상이 주로 부식되고  $\gamma_1$ 상은 적게 변화가 왔으며 세번째 peak에서는  $\gamma_1$ 상까지 부식이 심화되어  $\gamma_2$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ 상 모두 부식된 양상을 관찰할 수 있다고 하였다. 또한 김등<sup>14)</sup>은 그의 연구에서 Dispersal amalgam에서 부식서열은 Ag-Cu공정입자,  $\eta'$ ,  $\gamma$  및  $\gamma_1$ 상 순으로 부식저항성이 있는 것으로 관찰하였고 단일조성인 구상고동아말감의 경우는  $\eta'$  및  $\gamma_1$ 상으로 추정하였다.

본 연구에서 저동아말감의 전류밀도를 비교해 보면 구상아말감이 절삭형아말감보다 적고 부식전위는 L보다는 낮으나 Ar과 F<sub>3</sub>보다는 높은 것

으로 보여 부식에 내성이 있는 것으로 사료된다. 이는 구상아말감에서 수은량이 적게 사용되어  $\gamma_2$ 상이 훨씬 적게 형성된 결과로 생각된다.

고동아말감에서 Or아말감을 제외하고는 부식전위가 유사하고 Sy가 가장 높으며 D아말감의 전류밀도가 비교적 적은 것이 확인되고 Or은 고동아말감이기는 하지만 저동아말감의 전형적인 분극곡선을 나타내었다.

각 아말감의 부식전위와 전류밀도를 비교했을 시 저동아말감이 고동아말감보다 부식감수성이 높아 고동아말감의 사용이 부식을 다소라도 줄이는 첩경이라 사료된다.

## 제5장 결 론

저동아말감 4종과 고동아말감 4종을 대상으로 하여 시편을 제작하여 Potentiostat를 사용하여 산화분극곡선을 얻어 전위와 전류밀도를 검사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저동아말감은 고동아말감보다 부식전위가 낮았으며 전류밀도는 컸다.
2. 산화분극곡선의 양상은 저동아말감에서는 유사한 3개의 산화peak를 나타냈지만 고동아말감에서는 서로 상이 함을 나타내었다.
3. Or은 고동아말감이기는 하지만 저동아말감과 유사한 분극곡선을 나타내었다.

## REFERENCES

1. Ross T.K. et al.: A potentiostatic study on the corrosion of dental silver-tin amalgam. Corrosion science 1967. Vol. 7, p. 373-376. Pergamon Press LTD, Printed in Great Britain.
2. Guthrow C.R. et al.: Corrosion of dental amalgam and its component phases. J. Den. Res. Nov-Dec. 1967, 1372-1381.
3. Sarkar N.K. et. al.: Electro-chemistry of saline corrosion of conventional dental amalgams. J. Oral Rehab. 1975, Vol. 2, 49-62.

4. Finkelstein G.F. et. al.: In vitro polarization of dental amalgam in human saliva. J. Oral Rehab. 1977, Vol. 4, p. 347-354.
5. Finkelstein G.F. et. al.: Role of mucin and albumin in saline polarization of dental amalgam. J. Oral Rehab. 1978, Vol. 5, 95-100.
6. Boyer D.B. et. al.: The effect of finishing on the anodic polarization of high copper amalgam. J. Oral Rehab. 1978, Vol. 5, 223-228.
7. Boyer D.B. et. al.: The effect of surface finish on the anodic polarization of conventional spherical amalgam. J. Biomedical Mat. Res. 1978, Vol. 12, 541-555.
8. Sarkar N.K. et. al.: In vitro chloride corrosion behaviour of dispersalloy. J. Oral. Rehabil. 1975, Vol. 2, 139-144.
9. Greener. E.H. et. al.: Effect of Oxygen on the corrosion of dental amalgam. J. Oral Rehab. 1985, Vol. 12, 123-133.
10. Averette D.F. et. al.: The effect of tensile strain on corrosion of dental amalgam. J. Den. Res. 1983 (62), July (7) 842-845.
11. Johnson R. et. al.: Three private-label amalgam alloys compared with name brands in physical properties. Operative dentistry. 1981, 6, 133-137.
12. Um, C.M. A study on the microstructure of high copper amalgams. J. Koran Dental Association. 245-252, Vol. 21, No. 3, 1983.
13. Kim Y.N. et. al.: Electro-chemical study on the corrosion behavior of dental amalgam in artificial saliva. J. Korean Academy of conservative Dentistry, 1988. Vol. 13, No. 2, 221-235.
14. Marek M. et. al.: Dent. Res. 52 (Special issue) Abstract No. 192, 1973.
15. Sarkar, N.K. et. al.: In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam. J. Dent. Res. 54:1031-1038, 1975.
16. Marek M. et. al.: Corrosion of the  $\eta'$  phase in dental amalgam. J. Biomed. Mater. Res. 17:921-929, 1983.