

분리되는 것(rCh)을 알 수 있었고 접착레진 또는 접착강화제와 복합레진시멘트 사이의 결합이 상아질과 접착강화제사이의 결합보다 먼저 파절되는 것으로 추측된다. 또한 순수하게 상아질과 레진의 계면에서 adhesive fracture를 보이는 시편들도 Scotch-bond Resin Cement나 Duo-link Resin Cement보다 낮은 결합강도값에서 파절되는 것으로 보아 습윤상아질접착을 하지 않은 것과 상대적으로 짧은 광중합시간으로 인하여 상아질과 접착강화제 사이의 결합도 다른 레진시멘트들에 비해 약한 것으로 추측된다. Superbond C&B의 경우에서는 습윤상아질접착을 하지 않았음에도 불구하고 상당히 높은 결합강도를 보이고 접착강화제와 접착레진을 별도로 구분하여 도포하지 않았음에도 불구하고 상아질측 파절단면에 얇은 레진막이 상아질을 덮는 레진내의 cohesive fracture(rCi)를 많이 관찰할 수 있었다.

본 실험에서의 파절면에 대한 관찰의 결과 대부분의 시편에서 상아질과 레진시멘트의 접착계면에서의 adhesive failure(dA)의 양상을 보이고 상아질내의 cohesive fracture(dC)와 도재와 레진시멘트사이의 adhesive fracture(pA)는 거의 관찰할 수 없었다. 이는 산부식된 도재와 레진시멘트의 결합이 상아질-합착용 복합레진시멘트-도재의 결합체에서는 가장 안정된 결합을 형성한다는 점을 시사하며, 도재에 대한 레진시멘트의 결합에 있어서는 산부식이 결정적인 요소임을 보고³⁰한 내용과도 일치되는 결과임을 알 수 있다. 이에 대해서 Lu 등³¹은 silane은 복합레진과 도재사이의 화학적 연결을 담당하고 산부식된 도재표면의 공극에 스며들어 복합레진과 도재의 긴밀한 접촉을 촉진함으로써 도재를 강화시켜주기 때문에 결합력을 증가시킨다고 설명하였다. 따라서 도재면을 산부식하고 ceramic primer를 사용할 경우 도재와 레진시멘트사이의 결합력은 상아질과 레진시멘트의 결합력보다 월등히 우수하여 결과적으로 상아질접착강화제 또는 상아질접착제의 결합강도 측정으로 귀결됨을 알 수 있다. 또한 전단강도측정의 경우에는 측정방법의 특성상 응력의 분포가 균일하지 못하여 상아질내에 단일재질내의 파절(monolithic fracture)이 일어난다는 Versluis 등⁶⁶의 모델과는 달리 본 실험과 같은 인장강도의 측정의 경우에는 상아질접착제의 결

합강도가 Pashley가 보고한 상아질의 최대인장강도인 25~30 MPa에 이르지 못하고 상아질기질의 cohesive fracture(dC)가 일어나기 시작한다는 12~15MPa수치의 경계에 해당되는 결합력을 보이기 때문에 상아질과 레진시멘트사이에서는 adhesive fracture(dA)가 일어나는 것으로 사료되며, 도재인 레이와 상아질을 레진시멘트로 합착한 경우 레진시멘트의 두께와 중합시의 체적수축률을 곱한 크기의 수축간극(contraction gap)이 상아질과 레진시멘트의 경계면에 생긴다는 Sorensen 등⁶⁷의 보고로써도 설명될 수 있다. Kitasako 등⁵⁵도 측정과정에서의 균열의 전파를 일으키는 응력의 집중양상에 따라 전단강도측정의 경우와 달리 인장강도측정의 경우에는 레진과 상아질사이의 계면이 깨끗이 분리(adhesive failure)되고 가장자리에만 레진이 남는다고 하였다. 대부분의 Duo-link Resin Cement군에서 resin cohesive failure의 경우 혼합층과 레진시멘트사이의 파절(rCh)을 보이는 이유는 이 군에서만 접착강화제 도포후 광중합하고 D/E bonding resin을 도포하여 접착강화제와 접착레진사이에 산소에 의해 중합이 억제되는 층이 생겨 복합레진시멘트 적용후에도 혼합층이나 복합레진시멘트자체에 비해 상대적으로 약한 연결층이 생기는 것으로 사료된다.

본 실험에 사용된 Vita Cerec Mark II 도재괴는 copy-milling machine인 Celay system이나 CAD/CAM machine에 사용하기 위해 개발된 feldspathic porcelain으로서, 엄정한 제조과정을 거쳐 제작되므로 도재괴내의 공극(porosity)을 줄여 강도를 크게 향상시켰으며 마모도도 법랑질과 비슷한 수준을 보여 소결 또는 주조형 도재에 비해 우수한 물성을 갖는 것으로 알려져 있다. 치과용 CAD/CAM system중에서 최초로 상업화에 성공하여 구미 각국에서 임상에 널리 활용되고 있는 Cerec system은 와동의 형성에서 수복물의 장착까지의 전 과정을 기공작업없이 1회 내원에 완료할 수 있다는 기본적인 장점외에도 물성이 우수한 machinable ceramic과 접착수복술식을 이용하여 수복한다는 장점이 있다. Peters 등⁶⁸과 조 등^{69,70}은 아말감와동의 응력의 분포를 유한요소법으로 해석하여 치질과 수복물사이의 계면에서의 결합(bonding)이 치아내 응력분포에 있어 중요한 변수임을 강조하였다. 합착

용 복합레진시멘트의 발달은 이와같은 치질과 수복물의 계면에서의 결합을 시도하는 수복방법으로서 수복된 치아내의 응력의 분포를 보다 균일하게 유도하여 수복물의 수명을 연장할 수 있을 것으로 기대된다. 이를 위해서는 법랑질의 탄성계수인 84 GPa⁵⁰⁾에 가까운 수복재료와 상아질의 최대인장강도인 41MPa⁵⁰⁾에 가까운 접착제의 개발이 필요하다고 하겠다. machinable ceramic인 Dicor MGC와 Vita Mark II는 각각 68과 63GPa의 높은 탄성계수를 보이고 있고⁷¹⁾, 최근에 개발되는 상아질접착제는 전단강도 측정시 dentin cohesive의 파절양상을 보일 정도의 강한 결합강도를 보인다. 그러나 본 실험의 결과에서처럼 수종의 합착용 복합레진시멘트는 13-17MPa의 인장강도를 갖고, 전단강도 측정시와는 달리 파절단면에서 주로 dentin adhesive의 양상을 보여 아직은 접착력에 있어서의 개선이 요구된다고 할 것이다. 따라서 접착수복술식을 이용하는 도재인레이의 와동형성시에도 잔존치질의 보강을 위한 와동형성의 원칙은 지켜져야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

CAD/CAM을 이용한 도재인레이수복시의 와동화대의 기준을 설정하기 위해 상아질-합착용 복합레진시멘트-도재로 구성된 복합체의 인장강도를 측정하고, 주사전자현미경을 이용하여 파절면에서의 접착양태에 대해 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- Scotchbond Resin Cement, Duo-link Resin Cement 및 Superbond C&B는 각각 13.97 ± 2.90 MPa, 16.49 ± 3.90 MPa 및 16.17 ± 4.32 MPa의 인장결합강도를 보여 서로간에 통계적인 차이가 없었다($p > 0.05$).
- Bistite Resin Cement는 5.98 ± 1.17 MPa의 인장결합강도를 보여 다른 3종의 합착용 복합레진시멘트에 비해 통계적으로 유의한 낮은 인장결합강도를 보였다($p < 0.05$).
- Scotchbond Resin Cement, Duo-link Resin Cement 및 Superbond C&B의 3종에서는 거의 모든 시편에서 상아질과 복합레진시멘트사이의 계면에서 파절(dentin adhesive fracture)를 보이

고, 결합강도가 큰 시편일수록 레진시멘트내의 파절(resin cohesive fracture)이 동시에 나타났다.

- Bistite Resin Cement의 군에서는 모든 시편에서 dentin adhesive fracture를 보이고, 특히 결합강도가 낮은 시편에서는 혼합층과 복합레진시멘트사이에서 파절이 동시에 일어났다.
- 인장강도 측정시에는 dentin cohesive fracture는 관찰되지 않았으며, porcelain adhesive fracture도 일부 시편을 제외하고는 거의 관찰되지 않았다.
- 접착수복술식을 이용하는 도재인레이의 와동형성시에도 잔존치질의 보강을 위한 와동형성의 원칙을 준수해야 할 것이다.

참고문헌

- Black, G V: The technical procedures in filling teeth. Operative Dentistry, Vol 2, Chicago, Medico-dental publishing company, 1908.
- Bronner, F J: Engineering Principles applied to class 2 cavities. J Dent Res 10:115, 1930
- Markley, M R: Restorations of Silver Amalgam. J A D A 43:133, 1951.
- Gilmore, H W, Lund, M R, Bales, C D, and Vernetti, J P: Operative Dentistry, 4th ed, p122-145, St.Louis, Missouri, 1982, C V Mosby Co.
- Rodda, J C: Modern Class II Amalgam Cavity Preparations. N Z Dent J 68:312, 1972.
- Elderton, R J: New Approaches to Cavity Design. Br Dent J 157:421, 1984.
- O' Hara, J W Jr. and Clark, L L: The Evolution of the Contemporary Cavity Preparation. J A D A 108:993, 1984.
- Buonocore M G: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. J Dent Res 34:849, 1955.
- Barkmeier W W, Shaffer S E, Gwinnett A J: Effects of 15 vs 60 second enamel acid conditioning on adhesion and morphology. Op Dent 11:111, 1986.
- Barkmeier W W, Shaffer S E, Gwinnett A

- J:Effects of reduced acid concentration and etching time on bond strength and enamel morphology. *J Clin Orthod* 21:395, 1987.
11. Gottlieb E W, Retief D H, Jamison H C: An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part I:Tensile bond strength studies. *J Prosthet Dent* 48:48, 1982.
 12. Gross J D, Retief D H, Bradley E L: An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part II:Microleakage studies. *J Prosthet Dent* 52:786, 1984.
 13. Asmussen E:Clinical relevanceof physical, chemical and bonding properties of composite resins. *Op Dent* 10:61, 1985.
 14. Fan P L:Dentin bonding systems. An update. *J A D A* 114:91, 1987.
 15. Bowen R L, Cobb E N and Rapson J E: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. Improvement in bond strength to dentin. *J Dent Res* 61:1070, 1982.
 16. Glasspoole E, Erickson R, Pashley D:The effect of surface moisture on bonding to dentin. *J Dent Res* 70:457, 1991.
 17. Kanca J:Effect of resin primer solvents and surface wetness on resin composite bond strength to dentin. *Am J Dent* 5:213, 1992.
 18. Kanca J:Resin bonding to wet substrate:I. Bonding to dentin. *Quintessence Int* 23:39, 1992.
 19. Kanca J:Improving bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces *J Am Dent Assoc* 23:35, 1992.
 20. Gwinnett A J:Moist versus dry dintin:Its effect on shera bond strength *Am J Dent* 5:127, 1992.
 21. Suzuki K, Takahashi M and Nakai H: Treatment of dintin by aqueous solution of amino-acid derivatives-HEMA. *Adhes Dent* 8:227, 1990.
 22. Altschuler B R, Toboada J and Segreto V A: Intra-oral dental laser grid surface mapping. Applications of optical instrumentation in med-
 - icine IV. *SPIE* 70:347, 1975.
 23. Rekow D:Computer-aided design and manufacturing in dentistry:A review of the state of the art. *J Prosthet Dent* 58:512, 1987.
 24. Walther W and Reiss B:Six year survival analysis of CEREC restorations in a private practice. In Mörmann ed, CAD/CIM in Aesthetic Dentistry. CEREC 10 year anniversary symposium. Quintessence Publishing Co, p199, 1996.
 25. Brauner A W and Bieniek K W:Seven years of clinical experience with the CEREC inlay system. In Mörmann ed, CAD/CIM in Aesthetic Dentistry. CEREC 10 year anniversary symposium. Quintessence Publishing Co, p217, 1996.
 26. Pallesen:Clinical evaluation of CAD/CAM ceramic restorations:6-year report. In Mörmann ed, CAD/CIM in Aesthetic Dentistry. CEREC 10 year anniversary symposium. Quintessence Publishing Co, p241, 1996.
 27. LoPresti J T, David S and Calamia J R: Microleakage of CAD-CAM porcelain restorations. *Am J Dent* 9:37, 1996.
 28. White S N and Yu Z:Film thickness of new adhesive luting agents. *J Prosthet Dent* 67:782, 1992.
 29. Dietschi D, Maeder M, Meyer J and Holz J: In vitro resistance to fracture of porcelain inlays bonded to tooth. *Quintessence Int* 21:823, 1990.
 30. Stangel I, Nathanson D & Hsu C S:Shear strength of the composite bond to etched porcelain. *J Dent Res* 66:1460, 1987
 31. Lu R, Harcourt J K, Tyas M J and Alexander B:An investigation of the composite resin/porcelain interface. *Austr Dent J* 37:12, 1992.
 32. Mörmann W and Krejci I:Computer-designed inlays after 5 years in situ:clinical performance and scanning electron microscopic evaluation. *Quintessence Int* 23:109, 1992.
 33. Derand T:Stress analysis of cemented or resin-

- bonded loaded porcelain inlays. *Dent Mater* 7:21, 1991.
34. Sturdevant C M: *The Art and Science of Operative Dentistry*, 3rd ed, 1995, Mosby-Year Book Inc.
 35. Cavel W T, Kelsey P W and Blankenau R J: An in vitro study of Cuspal Fracture. *J P D* 53:38, 1985.
 36. Mondelli J, Steagall L, Ishikirama A, Navarro M F and Soares F B: Fracture Strength of Human Teeth with Cavity Preparations. *J P D* 43:419, 1980.
 37. Christensen G J: Clinical and Research Advancements in Cast-Gold Restorations. *J P D* 25:62, 1971.
 38. Simonsen R J and Calamia J R: Tensile bond strength of etched porcelain. *J Dent Res* 62:297, Abstr No 1154(AADR), 1983.
 39. Barkmeier W W and Cooley R L: Laboratory evaluation of adhesive systems. *Op Dent Suppl* 5:50, 1992.
 40. Craig R G: *Restorative Dental Materials*, 8th ed. 1989, St Louis, C V Mosby.
 41. Bowen R L and Cobb E N: A method of bonding to dentin and enamel. *J A D A* 107:734, 1983.
 42. Wieczkowski G Jr, Yu X Y, Davis E L and Joynt R B: Microlleakage in various dentin bonding agent/composite resin systems. *Op Dent Suppl* 5:62, 1992.
 43. Sparrius O and Grossman E S: Marginal leakage of composite resin restorations in combination with dentinal and enamel bonding agents. *J P D* 61:678, 1989.
 44. Munksgaard E C and Asmussen E: Bond strength between dentin and restorative resin mediated by mixtures of HEMA and glutaraldehyde. *J Dent Res* 63:1087, 1984.
 45. Fusayama T: Total etch technique and cavity isolation. *J Esthet Dent* 4:105, 1992.
 46. Nakabayashi N, Ashizawa M, Nakamura M: Identification of a resin-dentin hybrid layer in vital human dentin created in vivo: Durable bonding to vital dentin. *Quint Int* 23:135, 1992.
 47. Burrow M F, Tagami J, Negishi T, Nikaido T and Hosoda H: Early tensile bond strengths of several enamel and dentin bonding systems. *J Dent Res* 73:522, 1994.
 48. Triolo P T Jr, Swift E J Jr and Barkmeier W W: Shear bond strengths of composite to dentin using six dental adhesive systems. *Op Dent* 20:46, 1995.
 49. Miyazaki M, Oshida Y and Xirouchaki L: Dentin bonding system. Part I: Literature review. *Bio-Med Mat and Engin* 6:15, 1996.
 50. O'Brien W J and Ryge G: An outline of dental materials and their selection. Saunders Co, 1978.
 51. Pashley D H, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M and Carvalho R M: Adhesion testing of dentin bonding agents: A review. *Dent Mater* 11:117, 1995.
 52. Øilo G and Um C M: Bond strength of glass-ionomer cement and composite resin combinations. *Quint Int* 23:633, 1992.
 53. Van Noort R, Cardew G E, Howard I C and Noroozi S: The effect of local interfacial geometry on the measurements of the tensile bond strength to dentin. *J Dent Res* 70:889, 1991.
 54. Retief D H: Standardizing laboratory adhesion tests. *Am J Dent* 4:231, 1991.
 55. Kitasako Y, Burrow M F, Nikaido T, Harada N, Inokoshi S, Yamada T and Takatsu T: Shear and tensile bond testing for resin cement evaluation. *Dent Mater* 11:298, 1995.
 56. Kemper R N and Killian R J: New test system for tensile bond strength testing. *J Dent Res* 55:B138(ABstr No.308), 1976.
 57. Mörmann W H and Schug J: Grinding precision and accuracy of fit of CEREC 2 CAD/CIM inlays. In Mörmann ed, *CAD/CIM in Aesthetic Dentistry. CEREC 10 year anniversary symposium*. Quintessence Publishing Co, p335, 1996.

58. Kawai K, Hayashi M and Iida Yoko: Comparision of milling ceramic inlay systems, Celay and Cerec. Japanese J Conserv Dent 36:1659, 1993.
59. Anusavice K J:Recent developments in restorative dental ceramics. J A D A 124:72, 1993.
60. Oshida Y and Miyazaki M:Dentin bonding system. Part II:effect of crosshead speed. Bio-Med Mat and Engin 6:87, 1996.
61. Miyajaki M, Platt J, Onose H and Moore B K:Influence of dentin primer application methods on dentin bond strength. Op Dent 21:167, 1996.
62. Triolo P T Jr, Swift E J Jr and Barkmeier W W:Shear bond strengths of composite to dentin using six dental adhesive systems. Op Dent 20:46, 1995.
63. Barkmeier W W and Erickson R L:Shear bond strength of composite to enamel and dentin using Scotchbond Multi-Purpose. Am J Dent 7:175, 1994.
64. Burrow M F, Tagami J, Negishi T, Nikaido T and Hosoda H:Early tensile bond strengths of several enamel and dentin bonding systems. J Dent Res 73:522, 1994.
65. Alster D, Feilzer A J, De Gee A J and Davidson C L:Tensile strength of thin composite layers as a function of layer thickness. J Dent Res 74(11):1745, 1995.
66. Versluis A, Tantbirojn D and Douglas W H: Why do shear bond tests pull out dentin? J Dent Res 76(6):1298, 1997.
67. Sorensen J A and Munksgaard E C:Interfacial gaps of resin cemented ceramic inlays. Eur J Oral Sci 103:116, 1995.
68. Peters M C R B and Poort H W: Biomechanical stress analysis of the amalgam-tooth interface. J Dent Res 62:358, 1983.
69. 조병훈, 엄정문:치아파절에 관한 3차원유한 요소법적 연구. 대한치과보존학회지 18:291, 1993.
70. 조병훈:2차원유한요소법에 있어서의 치아내 응력분포에 미치는 계면조건의 영향에 관한 연구. 치과연구 37:51, 1995.
71. Jedynakiewicz N and Martin N:CAD-CAM in restorative dentistry:The Cerec method. 3rd ed. Liverpool Univ Press, 1993.

사진부도설명

- Fig. 2:Stereomicroscopic view of fracture surface, SuperBond C&B, Tooth side
- Fig. 3:Stereomicroscopic view of fracture surface, SuperBond C&B, Porcelain side
- Fig. 4:SEM view of fracture surface, Scotchbond Resin Cement, Tooth side
- Fig. 5:SEM view of fracture surface, Scotchbond Resin Cement, Porcelain side
- Fig. 6:Stereomicroscopic view of fracture surface, Duolink Resin Cement, Tooth side
- Fig. 7:Stereomicroscopic view of fracture surface, Duolink Resin Cement, Porcelain side
- Fig. 8:Stereomicroscopic view of fracture surface, Bistite Resin Cement, Tooth side
- Fig. 9:Stereomicroscopic view of fracture surface, Bistite Resin Cement, Porcelain side

사진부도



Fig. 2

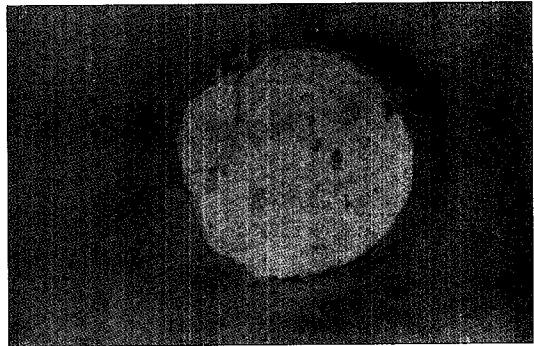


Fig. 3

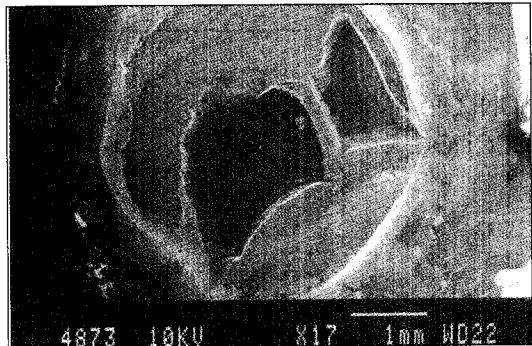


Fig. 4

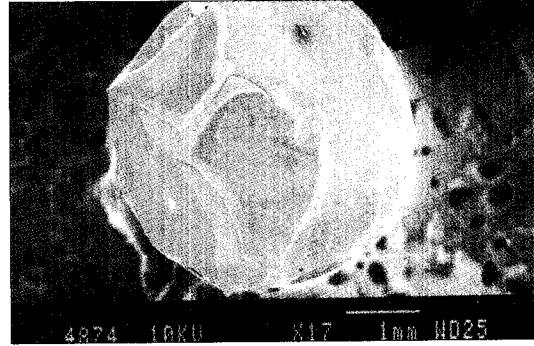


Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7

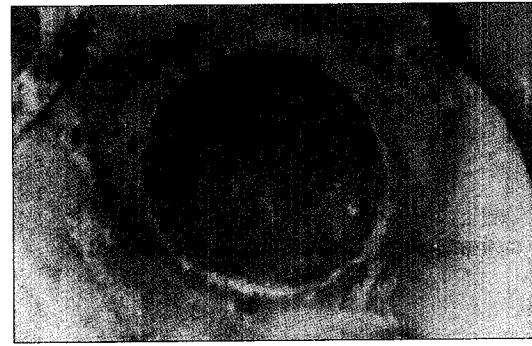


Fig. 8



Fig. 9

Chloride용액에서의 아말감부식에 대한 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

엄정문

Abstract

A STUDY ON THE CORROSION OF AMALGAMS IN CHLORIDE SOLUTION

Chung-Moon Um

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

The purpose of this study is to observe the corrosion characteristics of four dental amalgams(CAULK FINE CUT, CAULK SPHERICAL, DISPERSALLOY, TYTIN) and to determine a function of chloride concentration through the anodic polarization curve obtained by using a potentiostat.

After each amalgam alloy and Hg being triturated, the triturated mass was inserted into the cylindrical metal mold, and condensed by hydrolic pressure. Each specimen was removed from the metal mold. 24 hours after condensation, specimens were polished with the emery paper and stored at room temperature for 6 months.

The anodic polarization curves were employed to compare the corrosion behaviours of the amalgam in KCl and KCl-NaCl solution, which had chloride concentration of 0.4 g/l, 0.8 g/l, 1.2 g/l, and 1.6 g/l at 37°C with 3-electrode potentiostat. After the immersion of specimen in electrolyte for 1 hour, the potential scan was begun. The potential scan range was -1500mV~+800mV(vs. S.C.E.) in the working electrode and the scan rate was 50mV/sec.

The results were as follows,

1. The corrosion potential, the potential of anodic current peak, and transpassive potential

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

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

I. 서 론

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

Finkelstein 등⁸⁾에 의하면 온도가 낮을수록 산화분극곡선에서 부식전위를 귀하게 만들며, 전류밀도를 낮게 만들어 부식에 영향을 준다고 하였으며, Gjerdet 등¹⁰⁾과 Averrete 등¹¹⁾은 응력에 의하여 부식이 증가한다고 보고하였다. Marek²⁴⁾과 Shannon³¹⁾에 의하면 타액은 Na, K, Cl, Ca, PO₄, Urea nitrogen, Bicarbonate, 그리고 여러 Enzyme, Protein 등이 포함되어 있다고 하였으며, Finkelstein 등⁸⁾, Håkansson 등¹³⁾과 Do Duc 등⁵⁾은 이중 phosphate 등 의 완충능과 Protein 등의 유기 화합물은 부식억제 작용을 나타낸다고 보고한바 있다. 또한 Palagias 등²⁸⁾은 타액의 성분 중 phosphate는 Cl⁻와 결합하여 부식을 억제한다고 보고하였으며, Mosberg 등¹⁹⁾에 의하면 phosphate에 의한 부동태막은 Cl⁻에 의한 부동태막보다 안정성이 있다고 보고하였다.

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

은 아니라는 단점은 있지만, 결과를 신속하게 얻을 수 있고, 측정이 용이하며, 재현성이 있으며, 부식기전에 대한 정보를 신속히 제공해주며, 아말감의 부식과정을 이해하고 새로운 아말감의 부식 과정을 평가할 수 있는 장점이 있다. Sarkar 등^{29,30)}과 엄³⁵⁾은 아말감의 부식을 산화분극법에 의하여 평가한바 있다. 아말감의 산화분극을 위한 전해액으로는 생리식염수에서부터 복잡한 인공타액까지 여러 용액이 사용되었으며, 이들 중 Ringer's solution과 생리식염수는 부식실험에서 많이 사용한 전해액이다. 인공타액은 타액의 평균적 무기물성분을 기초로 제작되며, Marek 등²¹⁾은 여러 조성의 인공타액을 전해액으로 아말감의 부식실험을 하여 각 조성에 따라 상이한 결과를 얻은바 있다. Finkelstein 등⁸⁾은 chloride를 포함한 전해액에서의 재래형 아말감의 산화분극곡선은 타액에서의 것과 전반적인 곡선의 양상은 유사하지만 상이한 점이 있다고 보고한바 있다. 이에 본 실험에서는 타액 성분 중 부식억제작용이 있는 성분을 제외한 chloride 용액에서 산화분극법에 의한 부식실험을 하여 chloride의 아말감 부식에 대한 영향에 관하여 지식을 얻었기에 보고하는 바이다.

Table 1 Dental amalgam alloy and chemical composition in this study

Name	Alloy type	Ag	Sn	Cu	Zn	Manufacture
CAULK FINE CUT	low copper lathe cut	68-70	26-28	2-4		L.D.Caulk,USA
CAULK SPHERICAL	low copper spherical	68-70	26-28	2-4		L.D.Caulk,USA
DISPERSALLOY	high copper admixed	69.7	17.7	11.9	0.9	Johnson & Johnson
TYTIN	high copper unicomposition	59.4	27.8	13.0	0.0	S.S.White

wt%

II. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

1. 시편전극(working electrode)

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

2) 시편제작

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

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

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

3. 전해액(electrolytic solution)

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

1) KCl용액

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

Table 2 Polarization parameter

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

2) KCl-NaCl 용액

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

나. 실험방법

0.8cm²의 노출면적을 갖도록 시편 holder를 제작하여 아말감시편을 넣고 시편전극에 연결하고 기준전극과 보조전극을 시편과 가깝게 위치시키고 8종 전해액을 50cc씩 사용하여 1시간동안 기다린 후 전위주사를 시작하였다. 전위주사와 전류측정은 Functional generator HB-104(Hokuto Denko Corporation, Japan)와 Potentiostat HA-301(Hokuto Denko Corporation, Japan)을 사용하여 -1500mV (vs.S.C.E.)를 시작전위, +800mV를 최종전위로 하였다. 전위주사동안 시편전극과 보조전극사이의 전류를 측정하여 Log converter HG105(Hokuto Denko Corporation, Japan)를 거쳐 X-Y plotter에 입력시켜 전위 전류 분극곡선(Potential-current polarization curve)을 얻었다. 분극곡선을 얻기 위한 주사속도는 아말감을 과도하게 부식시키지 않고 전류감도가 양호해서 산화정점을 충분히 관찰할 수 있는 50mV/sec로 하여 각 아말감의 주사곡선을 기록하였다. 이를 정리하면 table 2와 같다.

III. 실험성적

CAULK FINE CUT

KCl용액

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

KCl-NaCl용액

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

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

CAULK SPHERICAL

KCl용액

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

CAULK FINE CUT

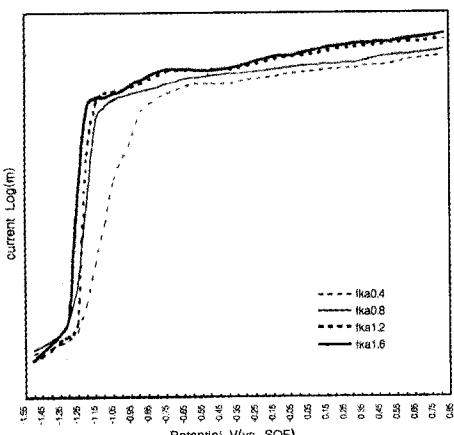


Fig. 1. Anodic polarization curves CALLKFINE-CUT in KCl solution

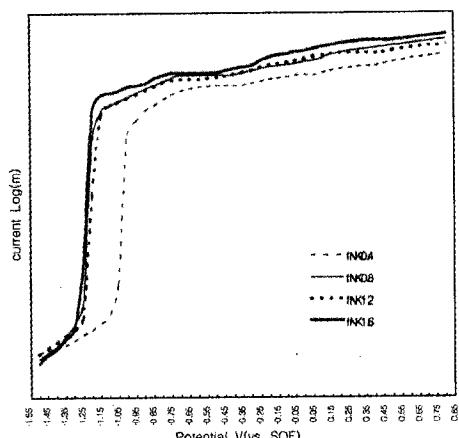


Fig. 2. Anodic polarization curves of CALLK-SPHERICAL in NaCl-KCl soultion

CAULK SPHERICAL

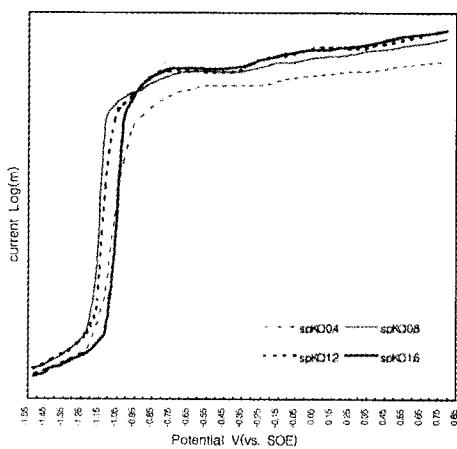


Fig. 3. Anodic polarization curves of CAULK SPHERICAL in KCl solution

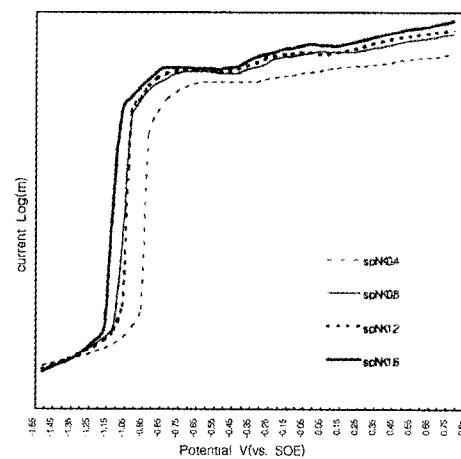


Fig. 4. Anodic polarization curves of CAULK SPHERICAL in KCl-NaCl solution

KCl-NaCl용액

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

DISPERSALLOY

KCl용액

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

KCl-NaCl용액

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

TYTIN

KCl용액

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

DISPERSALLOY

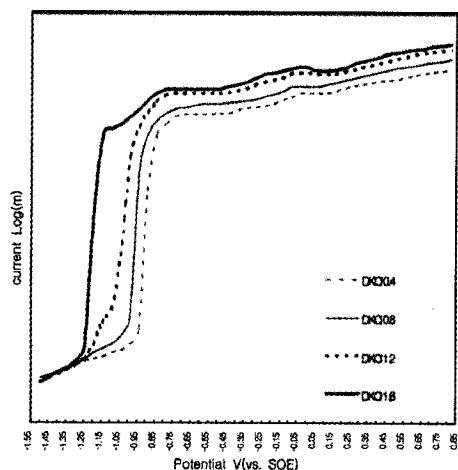


Fig. 5. Anodic polarization curves of DISPERSALLOY in KCl solution

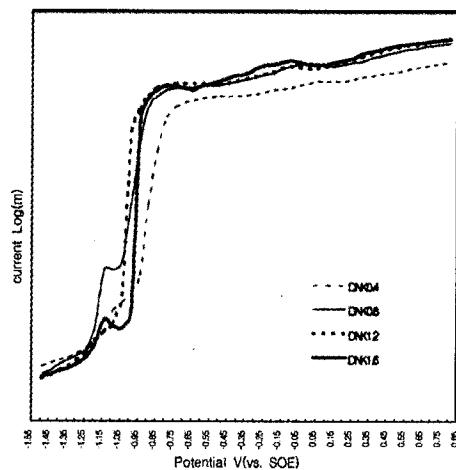


Fig. 6. Anodic polarization curves of solution DISPERSALLOY in KCl-NaCl solution

TYTIN

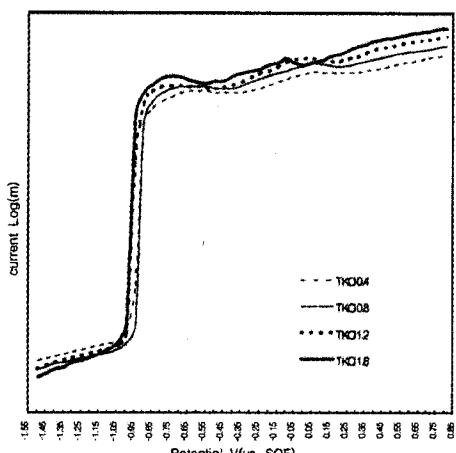


Fig. 7. Anodic polarization curves of TYTIN in KCl solution

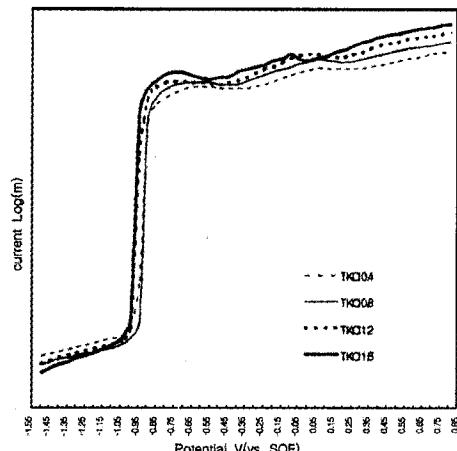


Fig. 8. Anodic polarization curves of TYTIN in KCl-NaCl solution

KCl-NaCl 용액

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

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

IV. 총괄 및 고안

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

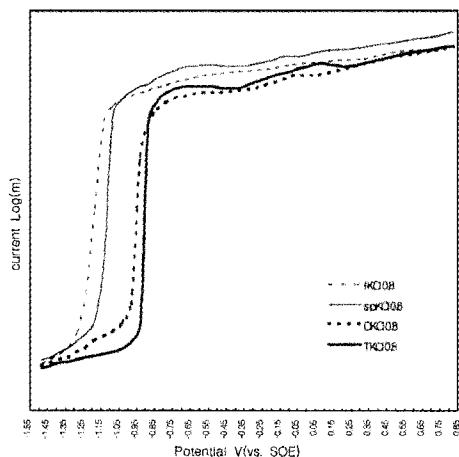


Fig. 9. Anodic polarization curves in 0.8 % KCl solution

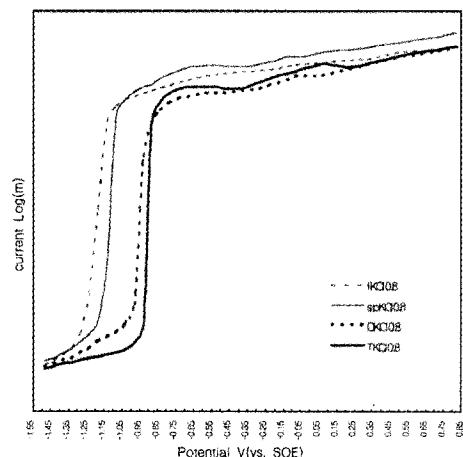


Fig. 10. Anodic polarization curves in 0.8 % KCl-NaCl solution

면 CAULK FINE CUT은 $-1250\sim-1200$ mV, CAULK SPHERICAL은 $-1100\sim-1000$ mV, DISPERSALLOY는 -1050 mV, TYTIN은 $-1000\sim-950$ mV를 나타냈다. CAULK FINE CUT은 -1150 mV에서 명확하지 않은 완만한 곡선으로 첫 산화정점이 나타나며, $-700\sim-400$ mV에서 부동태영역을 나타냈다. CAULK SPHERICAL은 부식전위를 지나 CAULK FINE CUT과 유사하게 완만하게 전류밀도가 증가하다가 $-700\sim-400$ mV와 $0\sim200$ mV에서 부동태 영역이 나타났다. DISPERSALLOY는 부식전위이전의 전류밀도는 CAULK FINE CUT과 유사한 형태로 진행되다가 부식전위이후로는 TYTIN과 유사하게 진행되었다. 첫 산화정점은 명확하지 않으며, -800 mV에서 부동태영역이 나타나며, -50 mV에서 산화정점이 나타났다. TYTIN은 -750 mV와 0 mV를 나타냈으며, 부동태통과전위는 CAULK FINE CUT은 -350 mV부근으로 명확하지 않으며, CAULK SPHERICAL은 250 mV, DISPERSALLOY는 150 mV, TYTIN은 $+200$ mV를 나타냈다.

0.8g/1농도의 KCl-NaCl 용액에서 CAULK SPHERICAL의 곡선을 분석하면 -1500 mV(vs.SCE)에서는 환원전류가 흐르는 영역이며, -1100 mV부근에서 급격한 환원전류의 감소를 보여 순 전류가 0에 이르는 부식전위에 이르며, 이는 아밀감의 산

화가 시작되어 발생한 산화전류와 계속되고 있는 환원전류의 크기가 서로 균형을 이루어 순 전류가 0으로 나타나기 때문이다. Sarkar 등²⁹⁾과 Matsuda 등¹⁷⁾에 의하면 부식전위에서 $\text{Y}_2(\text{Sn}^{7-\delta}\text{Hg})$ 상의 주석은 2가 이온으로 산화되며, 산화된 주석은 주변에 존재하는 oxide, hydroxide, chloride 등과 결합하여 SnO , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnCl_2 와 같은 화합물을 이루어 아밀감표면에 산화막을 형성하게 된다고 하였다. 부식전위를 지나 전류밀도가 증가하는 것은 이러한 산화막이 용해되기 때문이며, Jensen¹⁴⁾과 Marshall 등²⁶⁾은 $\text{Sn}^4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 로 구성된 비용해성 부동태 피막을 형성하여 산화전류가 더 이상 증가하지 않는 부동태상태가 된다고 하였다. Jørgensen 등¹⁵⁾은 안정성이 낮은 $\text{Y}_2(\text{Sn}^{7-\delta}\text{Hg})$ 상의 부동태막은 chloride에 의하여 쉽게 파괴된다고 하였으며, Marek 등²²⁾은 $\text{Y}_2(\text{Sn}^{7-\delta}\text{Hg})$ 상의 분극곡선과 저동아밀감의 분극곡선이 유사하므로 첫 산화정점이 Y_2 상의 부식에 의한 것이라고 하였다. -700 mV에서 산화정점이 출현하고 이어서 -400 mV까지의 산화전류밀도의 감소하는 것은 Sn산화물 부동태막에 의한 것으로 해석할 수 있다. -400 mV에서부터 전류밀도가 증가하며, 이는 Sarkar 등²⁹⁾과 김 등¹⁶⁾에 의하면 Y_2 상과 Y_1 상의 부식에 의한 것이라 하였으며, Nomoto 등²³⁾, Matsuda 등¹⁷⁾과 이 등³⁰⁾에 의하면 2상의 Sn의 2가 이온이 4가이온으로 산화되어 나타나는

것으로 보고한바 있다. 분극곡선은 전류밀도의 증가 후에 0mV에서 두번째 산화정점을 이루며, 이는 SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_4$, SnCl_4 등의 Sn의 2차 산화물로 이루어진 부동태라고 이등³⁶⁾이 보고한바 있다. 이 부동태 영역은 250mV부근에서 파괴되는데, 김 등^[6]에 의하면 모든 상에서 부식이 진행된다고 하였으며, 이등^[6]에 의하면 여기서는 Sn의 산화뿐만 아니라 Cu의 산화도 진행되어 전류가 증가하는 것으로 추측하였다. CAULK FINE CUT(저동절삭형)은 가장 천한 부식전위와 높은 산화전류밀도를 나타냈으며, 산화정점전위와 부동태통과전위 또한 가장 천한 전위를 나타냈다. 또한 Cl^- 의 농도가 증가할수록 부식전위, 산화정점전위, 부동태통과전위는 천한 전위로 이동하였으며, 전류밀도 또한 증가하였다. 첫 산화정점전위가 불명확할 뿐만 아니라 뚜렷한 부동태영역이 존재하지 않고 완만한 전류밀도의 증가를 나타낸 후에 두번째 산화정점을 나타냈다. 이는 Finkelstein 등^[8]의 산화분극곡선 해석에 따르면 첫 부동태는 빨리 생성되지만 이의 안정성은 매우 취약한 것으로 사료된다.

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

액을 제외하면 Cl^- 농도에 따른 부식전위의 큰 차이는 없었으나 산화정점전위, 부동태통과전위, 산화전류밀도는 차이가 있었다. Cahoon 등^[4]에 의하면 구상형아말감은 절삭형아말감보다 전위주사 초기에 낮은 전류밀도를 나타내는 것 이외에는 큰 차이는 없다고 하였으나 본 실험에서는 전위주사 초기뿐만 아니라 전위주사 전 영역동안 구상형아말감은 절삭형아말감보다 낮은 전류밀도를 나타냈다. Staheli 등^[33]에 의하면 구상형아말감은 입자형태가 절삭형아말감과 다르고, 적은 수은을 함유하며, 절삭형아말감은 V_1 , V_2 상이 무작위적으로 배열된 것에 비하여 구상형아말감은 규칙적 병렬배열을 하고 있으며, 이에 의하여 절삭형아말감보다 낮은 전류밀도를 나타낸다고 하였다. 본 실험에서도 CAULK SPHERICAL이 CAULK FINE CUT보다 낮은 전류밀도와 귀한 부식전위를 보였다.

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

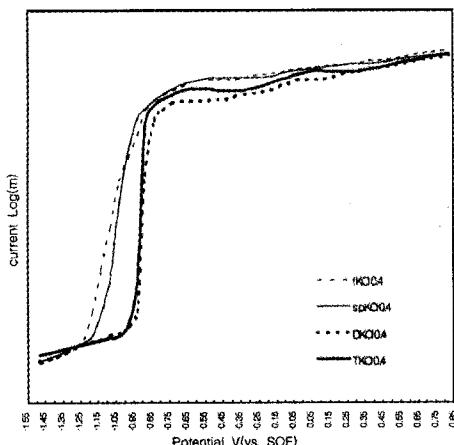


Fig. 11. Anodic polarization curves in 0.4 % KCl solution

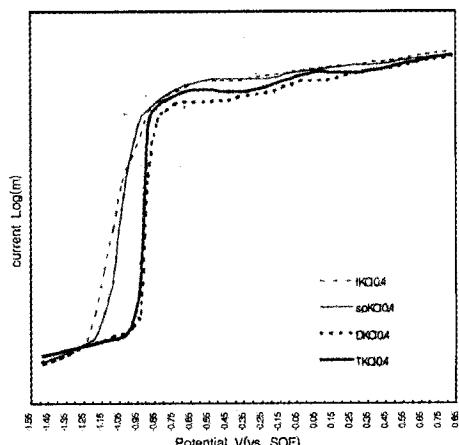


Fig. 12. Anodic polarization curves in 0.4 % KCl+NaCl solution