

— 綜 説 —

歯科用アマルガムの腐食に関する一考察

細 田 裕 康 子 田 晃 一

新潟大学歯学部歯科保存学第一教室（主任：細田裕康教授）

（昭和53年11月25日受付）

Corrosion of Dental Amalgams

Hiroyasu HOSODA and Kohichi KOTA

*Department of Operative Dentistry, Niigata University, School of Dentistry
(Director: Prof. H. Hosoda, D. D. S., D. M. Sc.)*

アマルガムは1528年にすでに歯科用充填材料として使用されたと云う記載がある¹⁾。かように450年もの歴史を持つ材料ではあるが、その歴史的過程にはアメリカ歯科医師会を分裂させてしまうほどその使用については疑義があり、一般に不良な充填材料として受け取られていた。その後、アマルガムの膨縮、漏洩、球態傾向など種々問題を投げかけながらも着々と研究が進められ、1895年以来、G. V. Black²⁾の銀・錫アマルガムに関する独想的且周到な膨縮・破碎抗力・圧流などの各種理工学的研究によって、アマルガム材料は改良され、さらに今日に至るまで幾多の改良が重ねられ、現今では操作簡便で、比較的安価な歯牙修復材料として一般臨床に欠くことの出来ないものとなっている。アメリカの1969年の統計³⁾では単独修復物の71%がアマルガム修復物であると報告されており、本邦においても確たる報告はないがその占める割合は大きい。

アマルガムは歯科材料の中でも極めてすぐれた特性をもってはいるもののとかく粗略に扱われてその性能の低下を来たすことが多い。しかしながら、適正に扱ってもアマルガム修復物の辺縁部における破折や腐食などが屢々問題になる。従来、アマルガムの辺縁破折は主として修復技法に起因すると考えられていたが、むしろ修復物の辺縁腐

食や強度などの性能の低いことも大きな因子となっている。

1963年、InnesとYoudelis⁴⁾は従来のアマルガム合金中に銀銅共晶合金粒子を混入する分散強化型合金を発表し、現在では商品名“Dispersalloy”として市販されている。この新型アマルガムについてMahlerら⁵⁾⁶⁾⁷⁾は種々の理工学的試験および臨床試験を行ない、静的および動的クリープの低い材料で且つ臨床的にも辺縁破折が極めて少なかったことを報告しており、またDuperonら⁸⁾も臨床試験によりこのアマルガムが表面構造ならびに辺縁破折の点ですぐれていたことを報告している。

近年では、この分散強化型のタイプとは異なって銅を多量に合金粒子中に含有した単一相型のアマルガム（銅多量含有アマルガム、多銅アマルガム、加銅アマルガムなど呼称が一定していないが本論文ではこれら新型のアマルガムを加銅アマルガムと呼ぶことにする。）が市販されるに至っている。

これらのアマルガムの腐食を論ずるにあたり、はじめに金属の腐食様式を概観し、しかる後にin vitro（実験室内）およびin vivo（口腔内）におけるアマルガムの腐食産物乃至は析出物の観察から一考察を加えてみた。

表 1 金属腐食の八つの様式 (Fontana)

1. 均一腐食	uniform corrosion (全面腐食	general corrosion)
2. 局部腐食	localized corrosion	
(1) 電池作用腐食	galvanic corrosion	
(2) 隙間腐食	crevice corrosion	
	(糸状腐食 filiform corrosion を含む)	
(3) 孔 食	pitting	
(4) 選択腐食	selective leaching	
	脱亜鉛 dezincification	
	黒鉛化腐食 graphitization など	
(5) 摩耗腐食	erosion corrosion	
	衝撃侵食 impingement attack	
	キャビテーション損傷 cavitation damage	
	(擦過腐食 fretting corrosion を含む)	
(6) 粒界腐食	intergranular corrosion	
	溶接部損傷 weld decay	
	(ナイフラインアタック knife-line attack (KLA) を含む)	
(7) 応力腐食割れ	stress corrosion cracking (SCC)	
	腐食疲労 corrosion fatigue	
	水素傷害 hydrogen damage	
	水素ふくれ hydrogen blistering	
	(水素脆化 hydrogen embrittlement を含む)	

金属の腐食様式

金属の腐食は材料と環境との境界面で起る不均一系化学反応であると定義されているが⁹⁾、その形態や様式は様々で、Fontana⁹⁾は腐食現象を表1のように8つの様式に分類している。

口腔内のような湿潤環境で起る腐食は明らかに電気化学的現象である。従って局部腐食については Wranglén¹⁰⁾の云うように整理された方が理解し易いように思われる(表2)。これらのうちのいくつかの腐食形式を図1に示す。

通常アマルガムに見られる局部腐食は上述のうち主として 1) マクロなガルバニー電池による腐食, 2) ミクロなガルバニー電池による腐食, 3) 酸素濃淡電池による腐食等によるものである。

1. マクロなガルバニー電池による腐食 (電池作用腐食)

異種金属が電解質溶液中で接触する時、卑な電位を持つ金属(卑金属)が腐食される。これを電池作用腐食と云っている。

両者の電位差が 50 mV より小さければ殆ど影

表 2 Wranglén の局部腐食の分類

- | |
|--------------------------------------|
| 1. マクロなガルバニー電池による腐食(電池作用腐食) |
| 2. ミクロなガルバニー電池(局部電池)による腐食 |
| a. 粒界腐食 b. 選択腐食 |
| c. 応力腐食割れ d. 孔 食 |
| e. 黒鉛腐食 f. 層状腐食 |
| 3. 酸素濃淡電池(通気差電池)による腐食 |
| a. 水線腐食 b. 隙間腐食 |
| c. 析出腐食 d. 液滴腐食 |
| e. 糸状腐食 |
| 4. 金属イオンの濃淡電池による腐食 |
| エロージョン腐食 |
| 5. 活性-不働体電池+通気差電池による腐食 |
| a. 不働体金属の腐食 |
| b. 不働体金属の隙間腐食 |
| c. 不働体金属の粒界腐食 |
| d. 不働体金属の応力腐食割れ |
| 6. 電解系による腐食 |

響されないと云われている。

2. ミクロなガルバニー電池による腐食 (局部電池腐食)

不均質な合金中の種々な相の間の電極電位の差

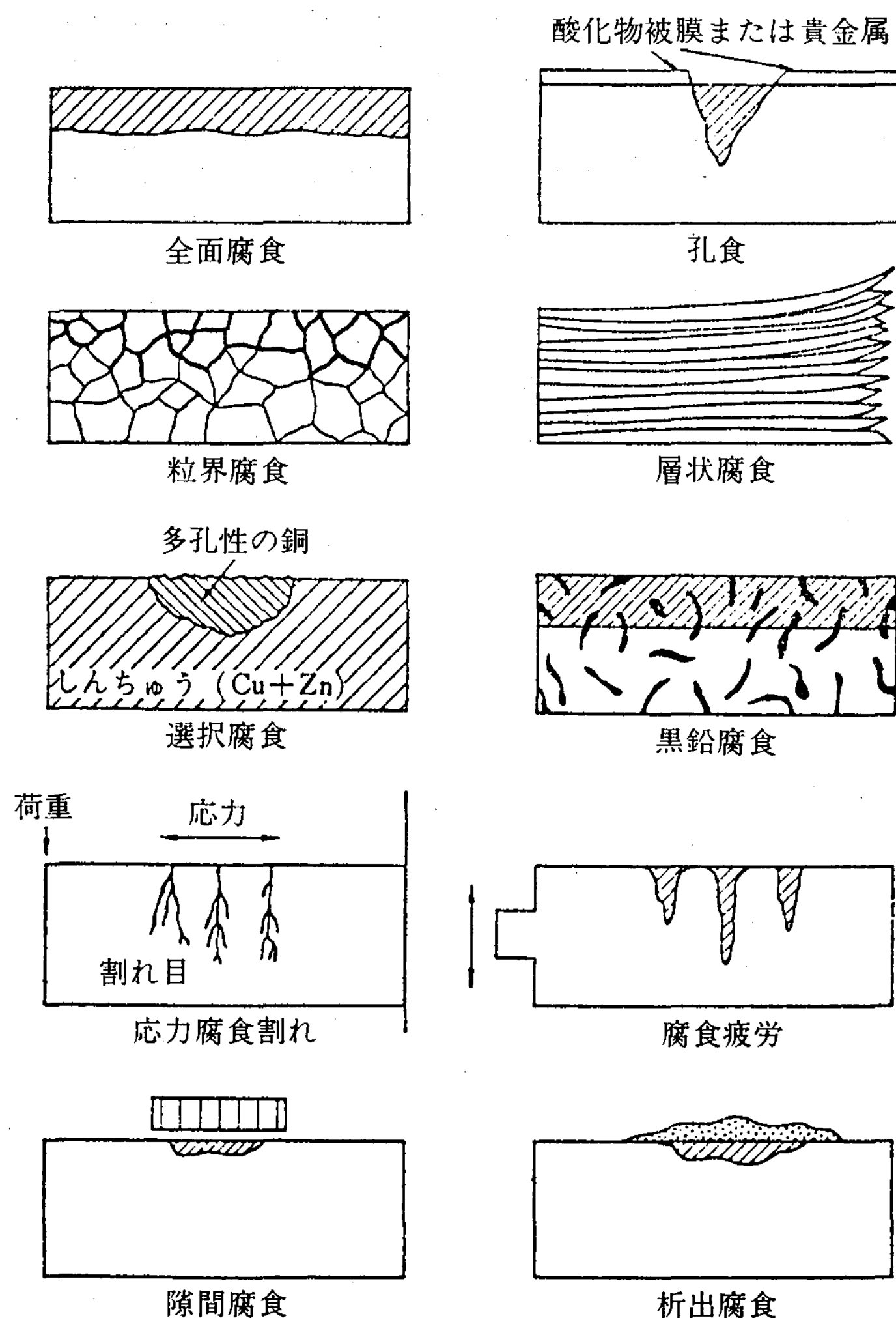
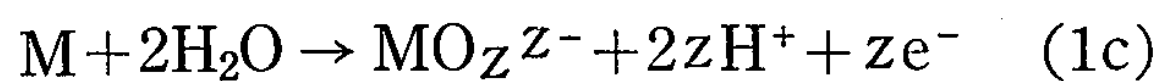
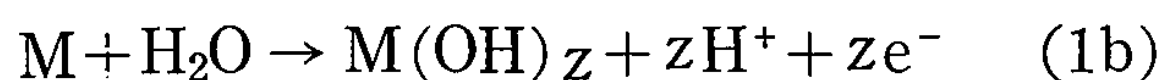


図 1 種々の腐食型式の模式図

によって生ずる腐食である。粒界腐食にみられるように結晶粒子よりもその粒界が卑である場合、当然そこに局部電池が構成され腐食が起る。また、2種あるいはそれ以上の金属が固溶体を形成している合金では卑な金属のみが溶解し、他の金属はそのままとどまり機械的強度の低下をもたらす。何れの場合も卑な金属をアノード、より貴な金属をカソードとするガルバニー電池を形成し、その領域でアノード反応（酸化）、カソード反応（還元）が起る。

アノード反応は次の各反応式で表わされる¹¹⁾。



M: 金属原子 M^{Z+} : 金属イオン e^{-} : 電子

一方、カソード反応は H^{+} イオンの還元による H_2 ガス発生反応と溶存 O_2 ガスの還元による OH^{-} イオン生成反応である。

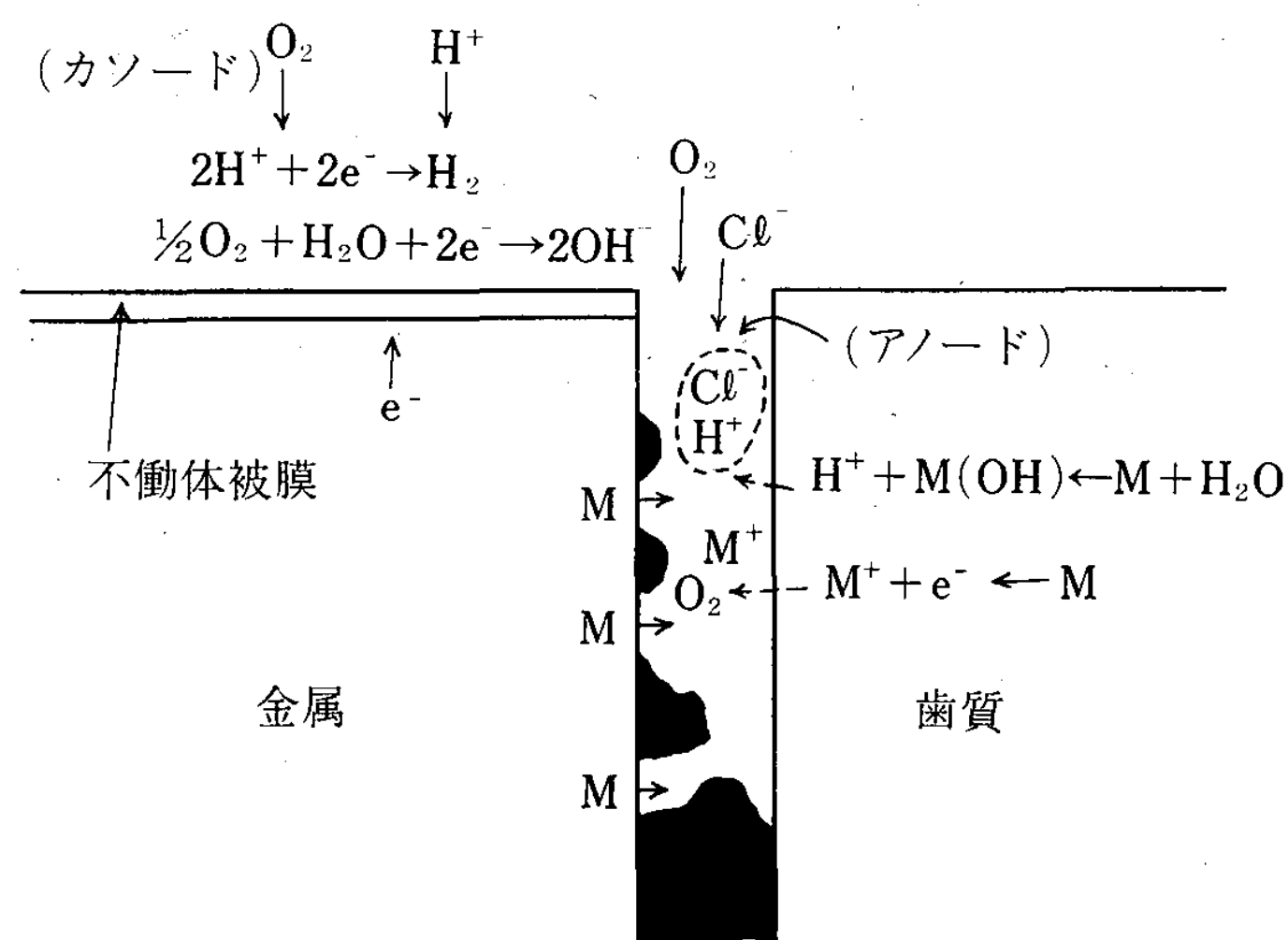
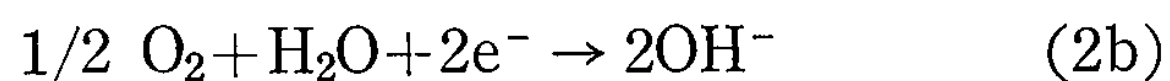


図 2 歯質と金属修復物間に発生する隙間腐食



酸素存在下の中性溶液中での金属の挙動においては、カソード反応は(2b)が成立し得る。

3. 酸素濃淡電池（通気差電池）による腐食

溶液中に溶存する酸素の濃度差が金属面にあると電位差を生じる。これを酸素濃淡電池と云う。酸素濃度の高い環境の金属部分はカソードとなり、逆に低い環境ではアノードとなる。カソード表面はカソード反応(2b式)で生じるアルカリによって不動体化され、一方、アノード表面は腐食電流によりアノード表面に泳動する陰イオンやアノード反応によって生じる金属イオンの加水分解(1c式)で生成される水素イオンによって活性化され反応はどんどん進んで行く云う。

隙間腐食を例にとると(図2), 当初は隙間部分に溶存している酸素のために金属が溶出し、酸素濃度は低下する。この酸素の補充は狭い隙間部分では充分になされないために、その部分でアノードを形成する。一方、隙間に接しない金属表面では酸素が十分に供給されるので酸素濃度は高くなり、隙間の内外で酸素濃淡電池を生じる。従って、隙間内部ではますます腐食が進む。

金属腐食を促進する環境因子

金属材料を取り巻く環境には腐食を起し易い因子が数多くある。腐食性の強弱を環境別にみると

1. 湿った空気>乾いた空気

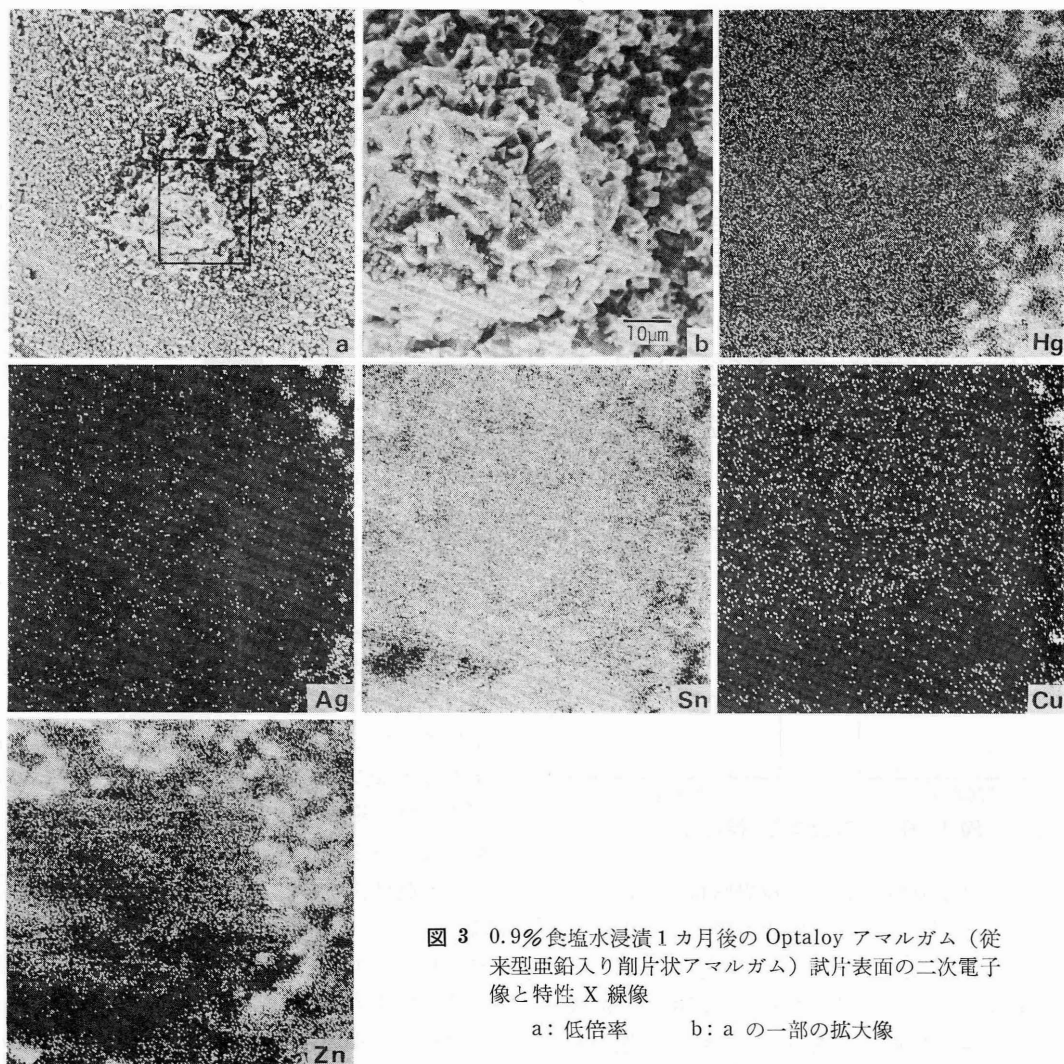


図 3 0.9%食塩水浸漬1ヵ月後の Optaloy アマルガム（従来型亜鉛入り削片状アマルガム）試片表面の二次電子像と特性 X 線像

a: 低倍率 b: a の一部の拡大像

2. 汚染された空気>清浄な空気
3. 大気中>真空中
4. 高温環境>低温環境
5. 塩類溶液>浄水
6. 酸性溶液>アルカリ性溶液

などが挙げられる。

われわれが当面している口腔環境は体液に由来する唾液と云う塩類溶液が常に滲流していて湿潤状態にある。従って、口腔内に金属が装着されると云うことはそれが直ちに腐食の洗礼を受けることを意味している。

腐食をさらに促進する因子として溶液の pH、溶存酸素の濃度、不働体被膜の破壊要因の存在、金属面に加わる応力等が挙げられている⁷⁾。

アマルガムの実験的腐食環境

in vitro の実験では in vivo に類似した適切な腐食環境の設定が必要となる。

今日まで数多くのアマルガムの腐食試験が行われており、またそれに用いられた腐食試験液の種類も多い。主なものを列挙すると、脱イオン水¹²⁾、0.5%食塩水¹³⁾、1%食塩水¹²⁾¹⁴⁾¹⁵⁾、塩酸溶液¹²⁾、

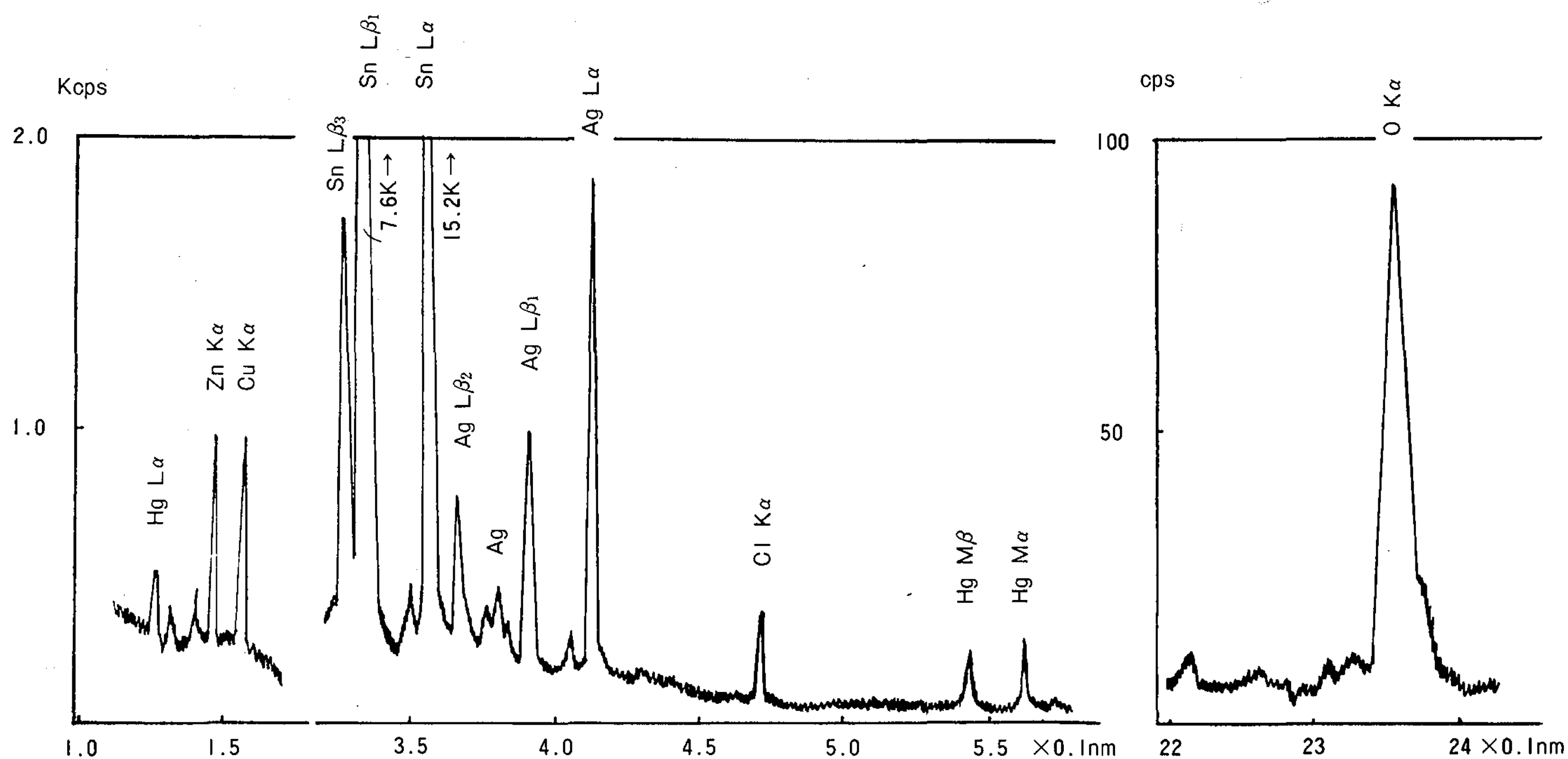


図 4 Optaloy アマルガム表面にみられた錫を多量に含む析出物の点分析

1%塩化カリ溶液¹⁶⁾, 0.1%硫化ソーダ溶液¹²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾, 0.5% 硫化ソーダ溶液¹³⁾, 10% クエン酸ソーダ溶液¹⁴⁾, 10%酒石酸溶液¹⁹⁾, リンゲル液²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾, 人工唾液¹³⁾²⁰⁾²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾, 人唾液²⁹⁾³²⁾³³⁾ などがある。

さきに当教室では弗素入りアマルガムについて、一連の研究を行ない、その腐食傾向を自然電極電位法により検討した際、腐食液として人工唾液を用いると各種イオンを含有しているのでかなり複雑になり、腐食の様相を明確に把握出来ないこと、および環境の pH により腐食傾向が著しく左右されることが判明した³⁴⁾。この研究の成果に基づいて、pH 7.0, 0.9%に調整した生理的食塩水を用意し、in vitro におけるアマルガムの腐食試験環境として用いたところ、in vivo と極めて類似した所見が認められ、これが腐食液として極めて妥当性のあるものと判定された。

かような試験液の環境と口腔環境においた従来型銀錫アマルガムや新型の加銅アマルガムに発生した腐食産物乃至は析出物を X 線マイクロアナライザー（島津 XMA-SM）で観察した所見は次のごとくであった³⁵⁾。

アマルガムの腐食産物乃至析出物

in vitro および in vivo の試験において、両

種アマルガム試片の表面にみられた析出物を形態的特徴と金属元素の X 線強度の面から次の 5 型に分類した。

I 型：多面体、顆粒状、不定型など種々の形態を伴ない多量に盛り上がるように発生した Sn の X 線強度の高い析出物。

II 型：2～3 μm 大の立方体を呈し、Zn の X 線強度の高い析出物。

III 型：加銅アマルガムの銀銅共晶合金粒子や単一相型の残留合金粒子上に球状に発生し、Hg と Ag 両者の X 線強度の高い析出物。

IV 型：加銅アマルガムのマトリックス上に痂皮状または一様に盛り上がって見え、Hg と Ag 両者の X 線強度が高く、γ₁と同定された析出物。

V 型：加銅アマルガムのマトリックス全面を層状に被い、In と Sn 両者の X 線強度の高い析出物。

1. Sn の X 線強度の高い析出物 (I 型) について

この析出物は in vitro における従来型アマルガム試片上で観察され、in vivo では機械的にこすりとられてしまうために確認出来なかった。

この析出の程度は同一試片上でも一様でなく、一塊となった析出物を中心に同心円状に細かい析出物の発生もみられた (図 3a)。この析出物を点

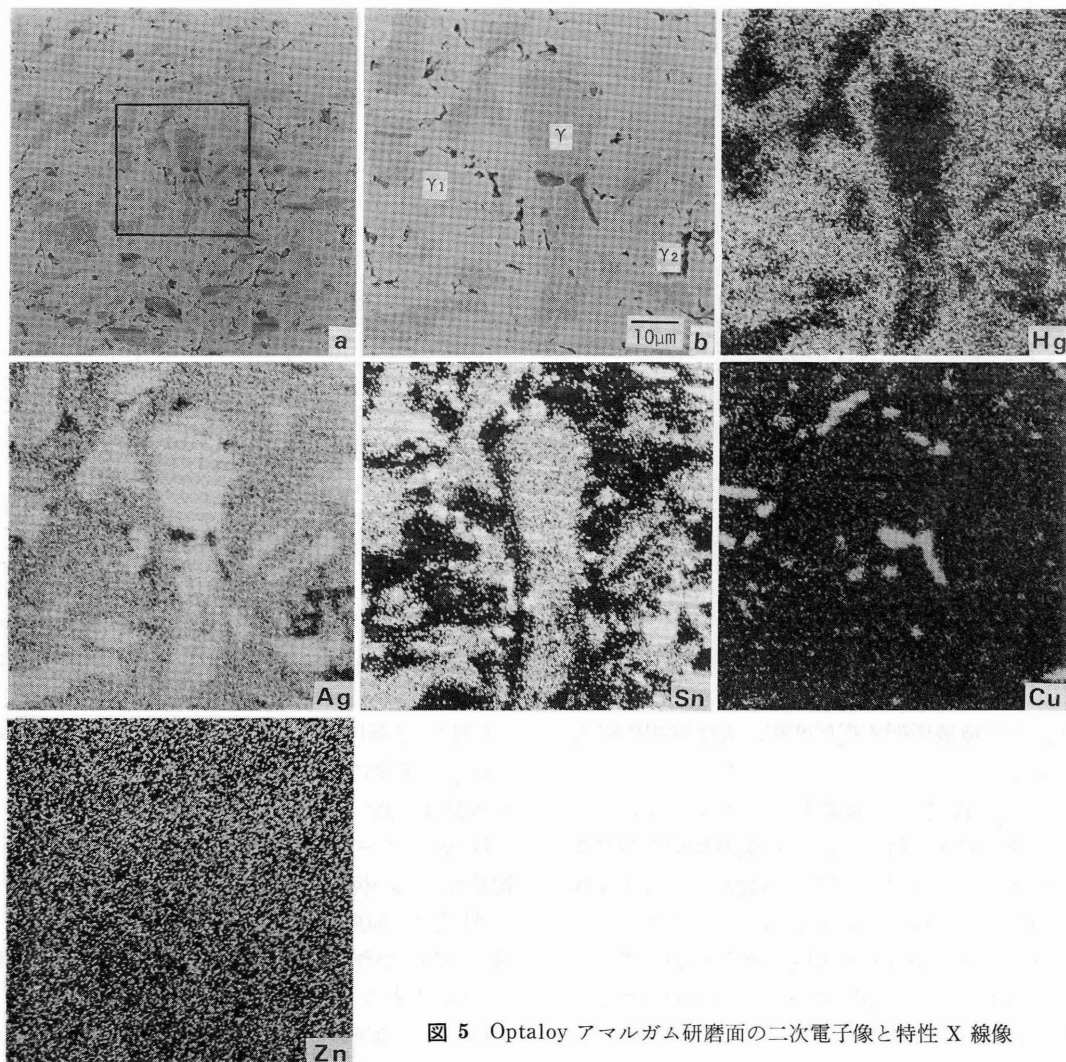


図 5 Optaloy アマルガム研磨面の二次電子像と特性 X 線像

分析すると (図 4), Sn と O の強いピークが検出され, Hg, Ag, Cu, Zn および Cl は極めて微量検出されたにすぎなかった。

Sn を含有する析出物については各研究者によりその見解がさまざまである。Mateer ら³⁶⁾ は抜去歯アマルガム修復物の腐食産物を X 線回折により分析し, βSnO_2 と SnS_3 の存在を認めたと報告しており, 大谷¹⁵⁾ は 1% 食塩水中に 2 ヶ月間浸漬したアマルガム試片のガラス面に接した部分より得られた粉末試料を X 線回折により分析し, その腐食産物が SnO であることを認め, さらに一年

以上口腔内にあったアマルガム修復物について, 抜去後に修復物・窩壁間に生成した腐食産物を XMA により分析し, SnO であろうと推測している³⁷⁾。また, Sarkar ら²⁶⁾ は抜去歯アマルガム断面の γ_2 相部を EDX (エネルギー分散微小分析機) により分析し, その部には Hg は認められず, Sn と Cl, または Sn のみが検出されたことを報告し, さらにアマルガム試片を新たに作製し, リンゲル液中で電圧をかけた後に析出した析出物を分析し, ブラシ状のものは Sn と Cl, 多面体の析出物からは Sn が検出されたと云うこと

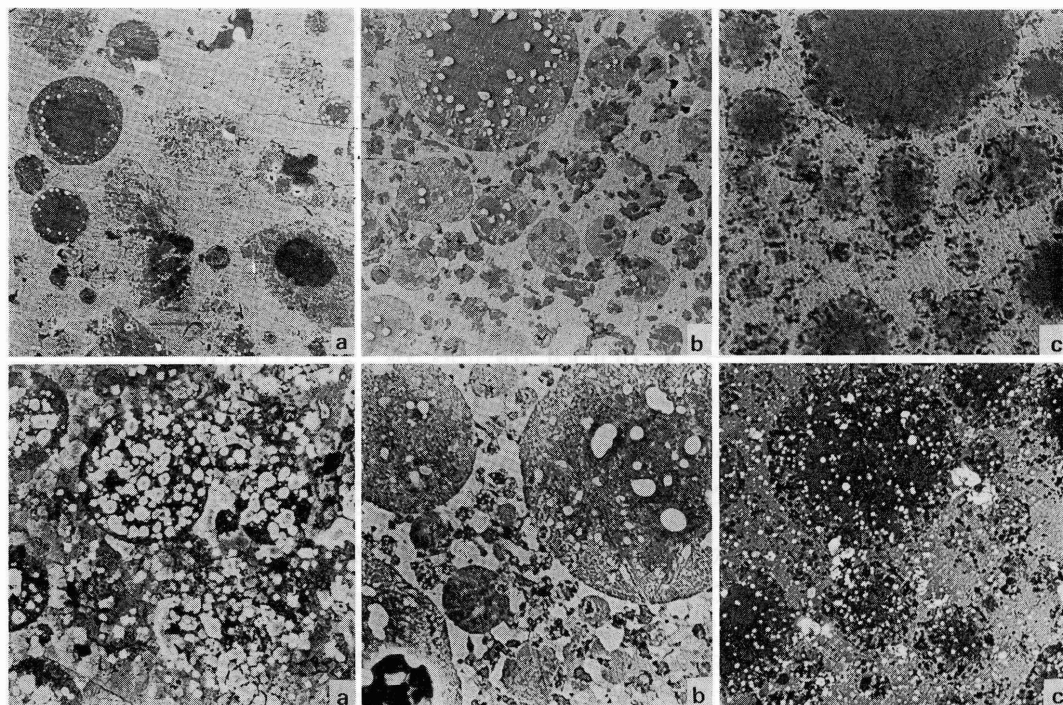


図 6 各種加銅アマルガムの研磨面（上段）と 0.9% 食塩水浸漬 1 週間後の表面の変化（下段）

- a. Dispersalloy (分散型合金アマルガム)
- b. Sybralloy (単一相型アマルガム)
- c. Tytin (単一相型アマルガム)

などから、この腐食産物は $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が大部分で、その他は $\text{SnO}(\text{Sn}(\text{OH})_2)$ または SnO_2 ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) あるいはそれらの混合物であろうと述べている。

われわれの Sn 析出物の点分析の成績 (図 4) からみると、O の強いピークが確認されており、Cl が僅かに検出されたにすぎず、S は全く認められない。また、アマルガムの構成元素すべてが検出されているが Sn の量に比べれば極めて微量であった。これらのことからこの析出物は Sn の酸化物であり、且つ白色を呈し、水に不溶性であることなどの所見を総合して SnO_2 がその主成分であろうと推定している。なお、SnO の存在も否定出来ない。

2. Zn の X 線強度の高い析出物 (II 型) について

in vitro 試験における Zn を含有するアマルガム試片上には、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 大の Zn の X 線強度の

高い立方体の析出物が多数散在しているのが認められた (図 3b)。この元素構成を明確に知ることとは不可能であったが、ZnO 様のものと推測している。

研磨したばかりの試片表面 (図 5) では、亜鉛は Cu-Sn 相に認められるかまたはその局在が明確ではないが、腐食液に浸漬すると Sn の周囲またはその近くに Zn 化合物となって析出する。亜鉛は錫よりイオン化傾向が大で、錫よりは腐食され易い。従って、腐食により亜鉛は絶えずアマルガム金属表面に向って移動・拡散して行くように思われる。

3. Ag と Hg の X 線強度の高い共晶合金粒子または残留合金粒子上にみられた析出物 (III 型) とマトリックス上の析出物 (IV 型)

Ag と Hg の X 線強度の高い III 型および IV 型の析出物は in vivo および in vitro の両試験における加銅アマルガムに共通して認められた

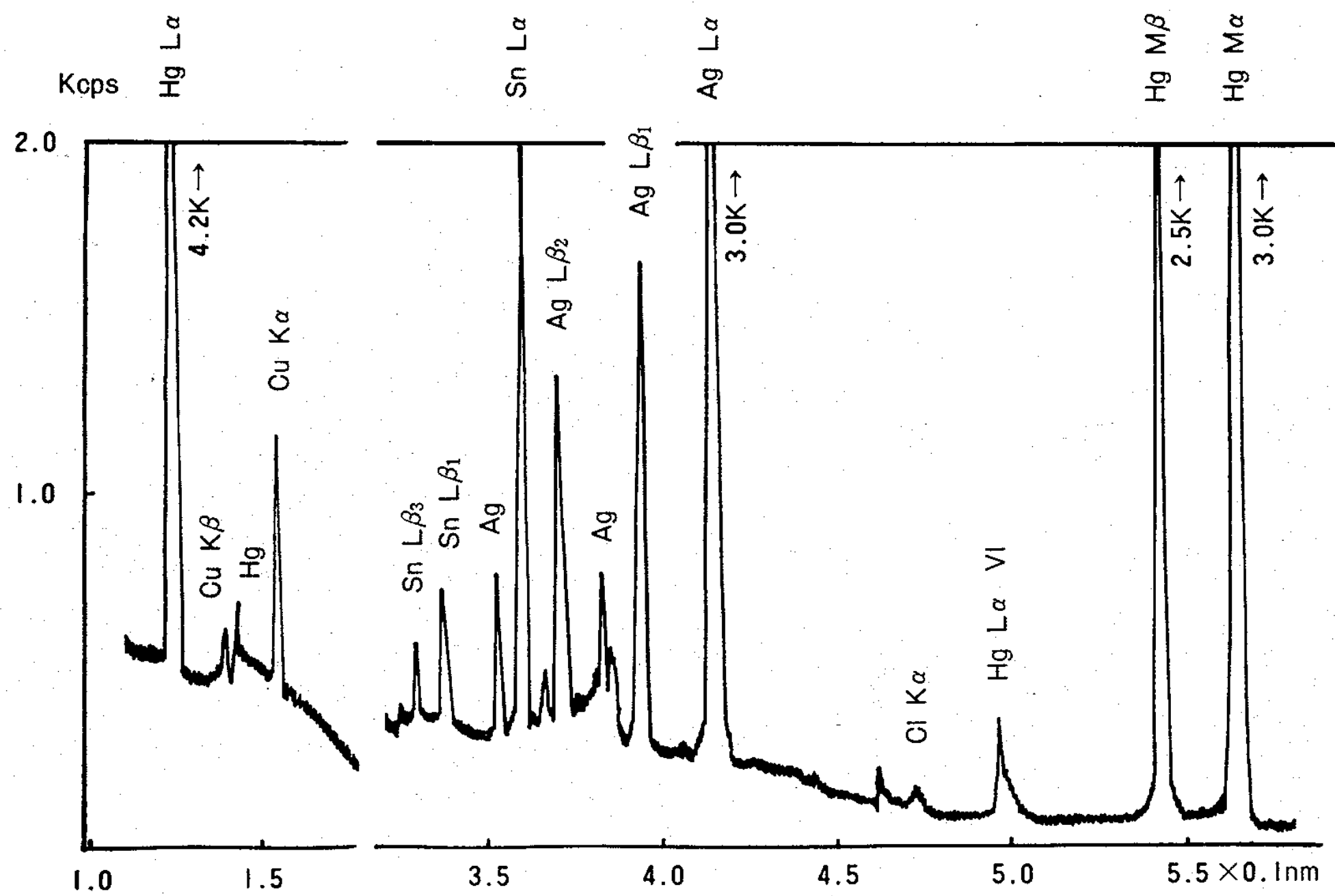


図 7 口内試験における Sybraloy アマルガムの残留合金芯部上にみられた丸い析出物の点分析

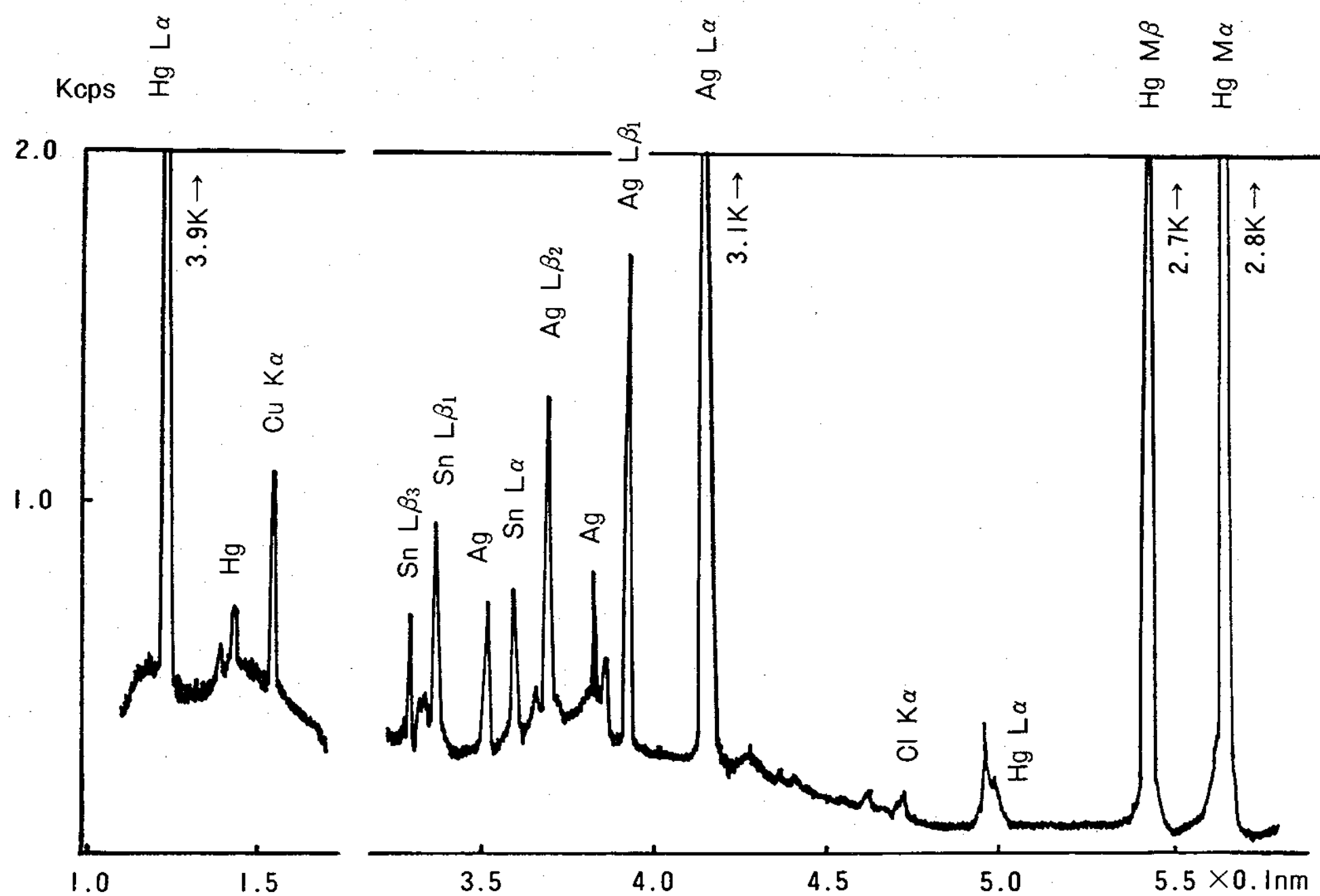


図 8 口内試験における Sybraloy アマルガムマトリックス上にみられた盛り上り部の点分析

(図 6)。

これらの析出物について点分析を行ったところ (図 7, 8), 両者の成績は極めてよく一致しており, Ag と Hg の強いピークと Sn と Cu の弱いピークが認められた。この成績と γ_1 相の点分析 (図 9) とを比較すると極めてよく類似していたので, III型およびIV型の析出物は γ_1 であると

同定した。

Mahler³⁸⁾ らは研磨操作により, 従来型アマルガムの γ 相上に水銀汚染による小さな γ_1 粒子がみられたと報告し, また最近, 加銅アマルガムの残留合金芯部にも同様に Hg の汚染による粒子が観察されたことを報告している³⁹⁾。われわれもそのような所見を認めており, 特に加銅アマルガムの

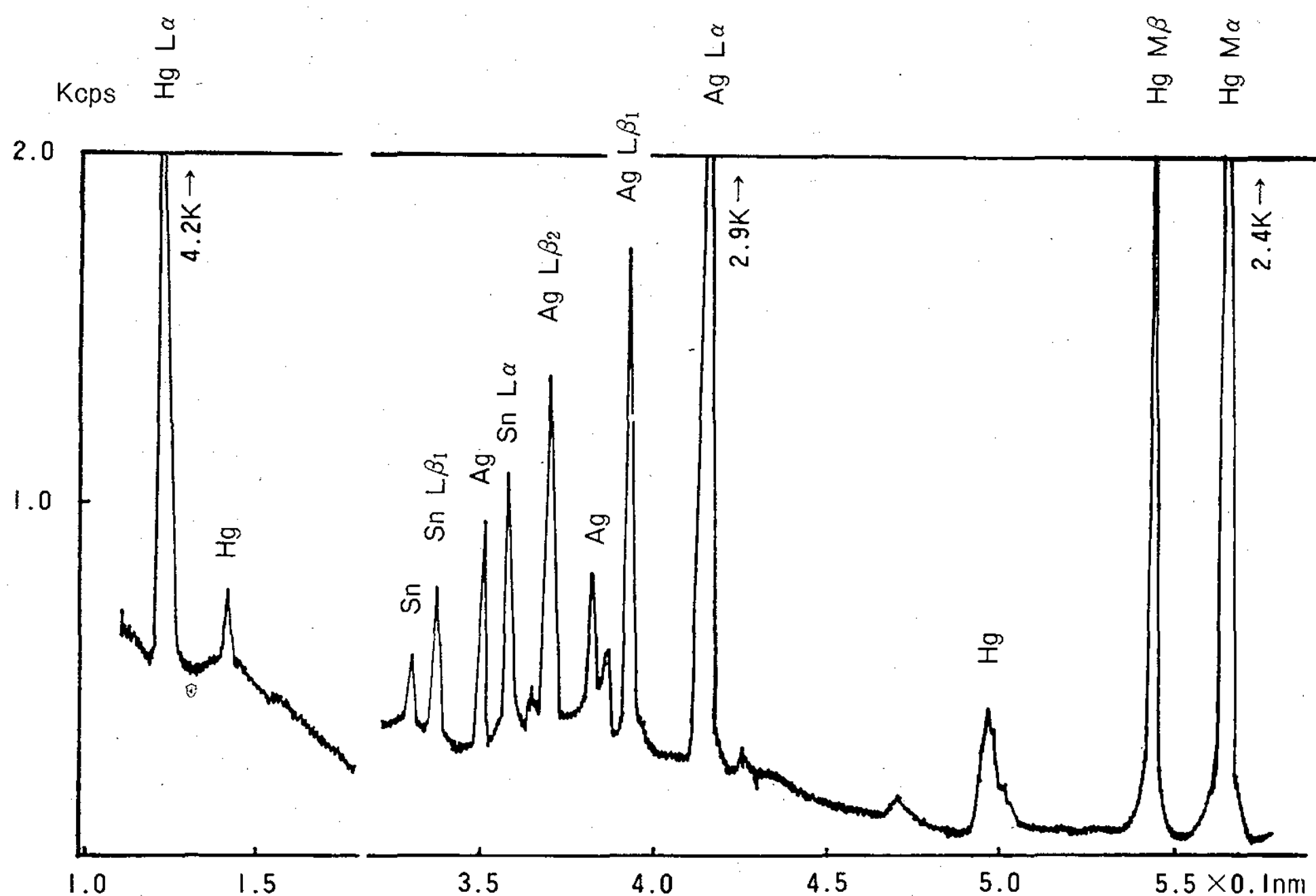


図9 松風スフェリカルアマルガム研磨面の r_1 相の点分析

研磨面では屢々より著明に現われ、分散型アマルガムにおいては共晶合金粒子の反応層と芯部との境界に沿って(図6, a), また単一相型アマルガムでは残留合金粒子の反応層と未反応部との境界に沿って(図6, b) 確認された。しかしながら、腐食試験によって析出した丸い析出物は大小さまざまで、研磨面上のものに比べ大きなものが数多く存在し、なおその上、合金芯部の上にまで認められた。

Mahler ら³⁹⁾によれば、分散強化型アマルガムの反応層は η' (Cu_6Sn_5) と r_1 (Ag-Hg) とからなると云う。 Cu_6Sn_5 は電気化学的に卑な相であるにも拘らず XMA 観察では安定した相にみえる。アマルガム化のための Hg は r_1 (Ag_2Hg_3) として存在することは勿論であるが、Hg-Sn-Ag の形または遊離した状態でも存在すると考えられ、このことは単一相型アマルガムでも同様であろう。かような不安定な相が時間とともに反応層の外へ移動し、反応層と未反応芯部との境界部に丸い析出物を作るものと思われる。

この移動は結晶粒界を通じて起こり、合金芯部の表面でも析出するようになり、そこに研磨時の Hg 汚染による r_1 粒子が存在すれば、それを核として大きく成長するものと考えられる。

また、マトリックス表面に析出した金属 (r_1 様

物質) は各種アマルガム間でそれぞれ特徴のあるパターンを示しており、それら析出物の存在と Cu-Sn 相の分布との間には何らかの関係があるようである。図6はその様相を示している。すなわち、マトリックス中に Cu-Sn 相が認められないアマルガムでは析出 r_1 相が大きく盛り上って痂皮状を呈しており(図6, a), 比較的大きな Cu-Sn 相がマトリックス内に散在している場合にはやや小さな盛り上りとなっており(図6, b), さらに小さな Cu-Sn 相がマトリックス中に多数存在しているアマルガムではこの盛り上りは殆どみられなかった(図6, c)。かような r_1 相の析出物をよく観察すると残留合金反応相 (Cu-Sn 相) に接している部分が僅かに高く盛り上っている。この盛り上がりは反応層やマトリックス中に存在する Ag-Hg 相や、Hg-Sn-Ag 相などが移動・拡散しながら Cu-Sn 相の境界を通過して析出し、層状物となって現われたものであろう。

マトリックス表面に Cu-Sn 相があるとその上には決して r_1 は乗らないようである。

4. In および Sn の X線強度の高い析出物 (IV 型)。

In を含む銅アマルガムでは in vivo および in vitro の両試験において、In を含む析出物が観察された(図10)。この析出物を点分析すると

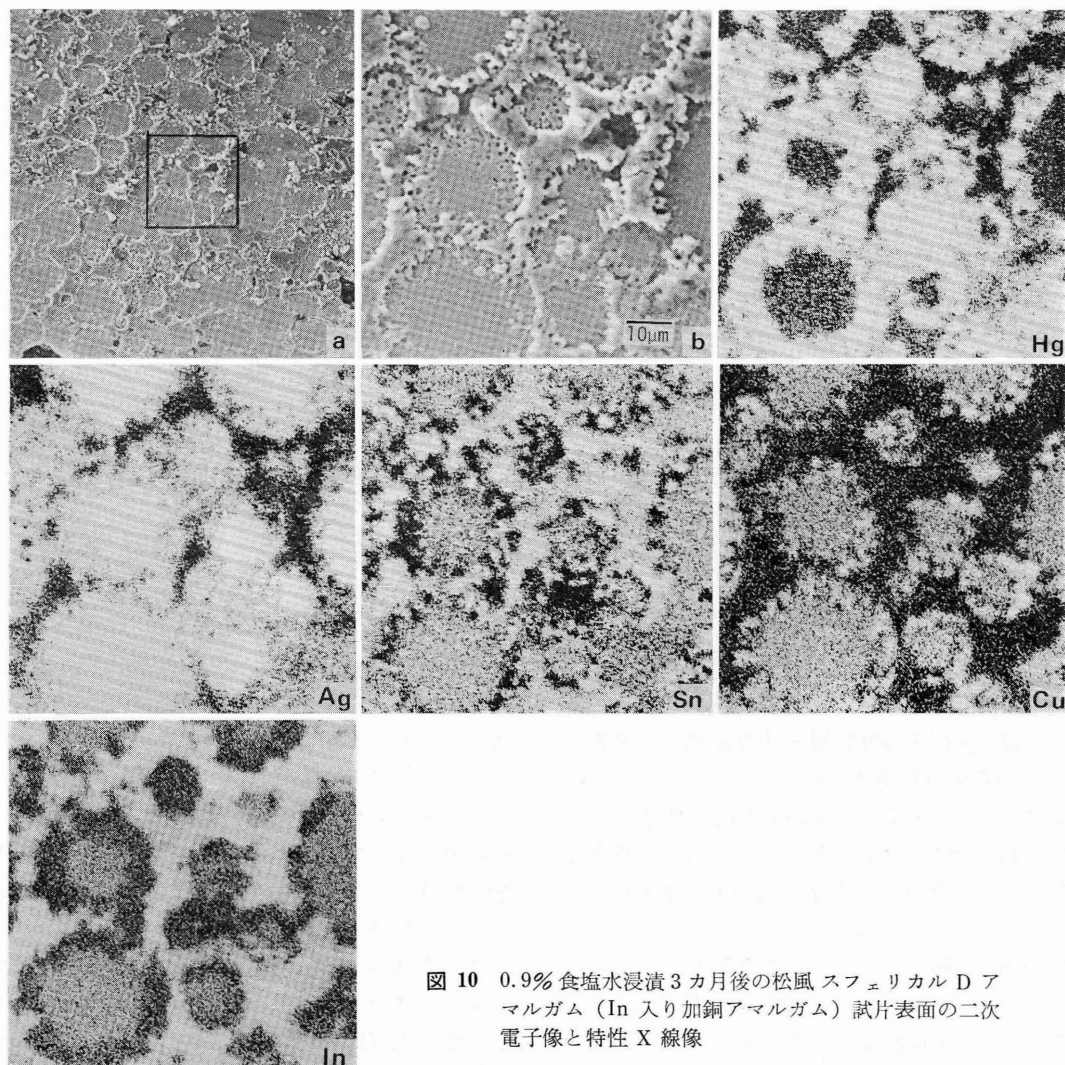


図 10 0.9% 食塩水浸漬 3 カ月後の松風 スフェリカル D アマルガム (In 入り加銅アマルガム) 試片表面の二次電子像と特性 X 線像

(図 11), In, Sn および O の高いピークが認められ, これは In および Sn の酸化物と推定された。

In を含むアマルガムの研磨面の X 線像 (図 12) によれば, In はマトリックス上にも残留合金芯部中にも存在しているが, ひとたび腐食試験液に浸漬すると, In を含む析出物はマトリックス上に認められ, 合金芯部では In は検出されても析出物としては現われない。

一般に In が Ag あるいは Cu のような金属に混入されると, アルカリ環境における耐食性が

向上する⁴⁰⁾と云われている。しかしながら, In を添加したアマルガムでは確かに残留合金芯部の耐食性は増加するものの, マトリックスにおいては In の酸化物と思われるものが出現したことは In が Hg と相を形成し, その相が極めて腐食され易いことを示すものである。実際に In を Hg に溶解し, 食塩水中に放置すると 24 時間後には白色膠状の水酸化インジウム $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と思われる析出物を形成することからも明らかである。

また, この析出物から Sn の高いピークが認められたことは In が Hg と似た挙動を示すよう

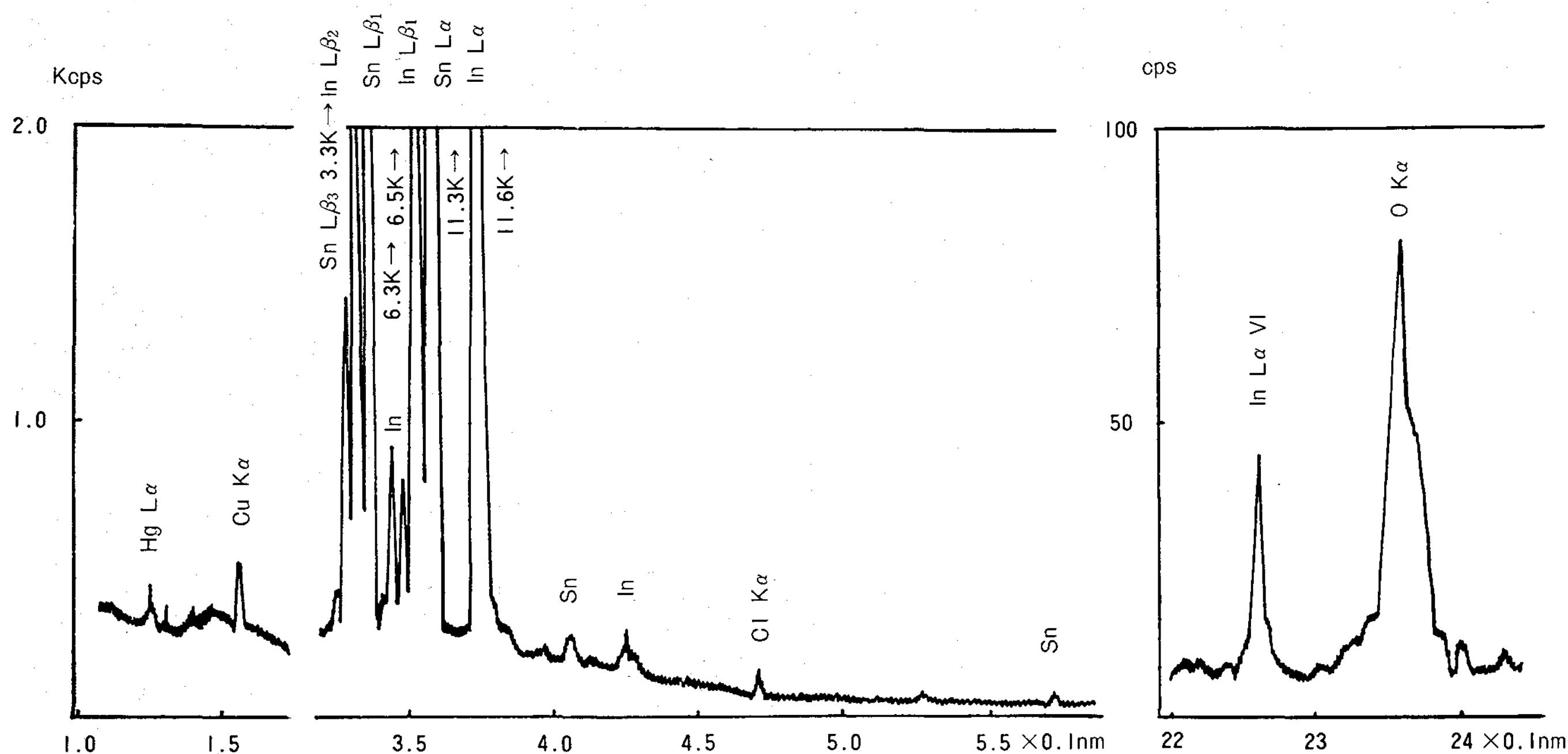


図 11 口内試験における松風スフェリカル D アマルガムのマトリックス上にみられた析出物の点分析

で、In-Sn 相の存在の可能性も示唆される。

アマルガムの腐食について

歯科用アマルガムの腐食は次の 4 つの角度から眺めることが出来る。第 1 は自由表面にみられる腐食、第 2 は窩壁と修復物との間にみられる腐食、第 3 は窩縁部付近の腐食、第 4 は内在する腐食などである。これらの殆どが前述の電気化学的な腐食現象とみなしてよいであろう。

1. 従来型アマルガムの腐食について

硬化したアマルガム面は $\gamma_1(\text{Ag}_2\text{Hg}_3)$, $\gamma_2(\text{Sn}_{7-8}\text{Hg})$ および $\gamma(\text{Ag}_3\text{Sn}$, 残留合金粒子) の 3 相が存在するので、これが口腔液のような電解質溶液中にあればその表面で局部電池が形成され、卑な合金相である γ_2 相が選択的に溶解され、 γ_1 および γ は同じ程度の電極電位を保ち腐食され難いことが判明している。

アマルガム表面特に咬合面部では機械的に擦過される部分とそうでない部分があって一様でなく、各相の電極電位にも差があって腐食像も様々である。その表面上では微小な局部電池作用腐食が起っている筈なので、一部の金属イオンは腐食電流によって自由になり、アマルガム表面に酸化物や硫化物の形で沈澱し、やがてはその表面を被

い灰褐色から黒色に変化することが考えられ、実際に散見する事実でもある。適正に充填され、よく研磨されたアマルガムや表面がいつも擦過され汚物が停滞しないような部位では変色は殆ど認められない。

大谷¹⁵⁾は γ_2 相に局限した孔食 (Pitting, 局所的又は点状の腐食) が 2 カ月間で $500\mu\text{m}$ の深さに達した事実から、 γ_2 相がアマルガム中で網状に連絡しており、そこに腐食液の浸入が助長され、漸次、深部の γ_2 (Sn_{7-8}Hg) 相を電気化学的に腐食するものと思われると述べており、さらに多量の空胞が発生して、衝撃強さは腐食前より遙かに低下したと報告している。

この孔食現象は活性・不働体電池+通気差電池によって説明し得る (図 13, 14)。すなわち、不働体の酸化被膜が何らかで破壊されたり、金属組成の不均一に起因して欠陥部を生じたりすると、欠陥内部はアノードとなり、不働体表面はカソードとなる活性・不働体電池を生じ、さらに通気差電池が加わり、腐食反応が活発になると云われている¹⁰⁾。

口腔内におけるアマルガム表面の酸素分圧は (1) アマルガムが歯牙硬組織と接触し、狭い間隙を作っている部分、(2) アマルガム表面の凹凸な

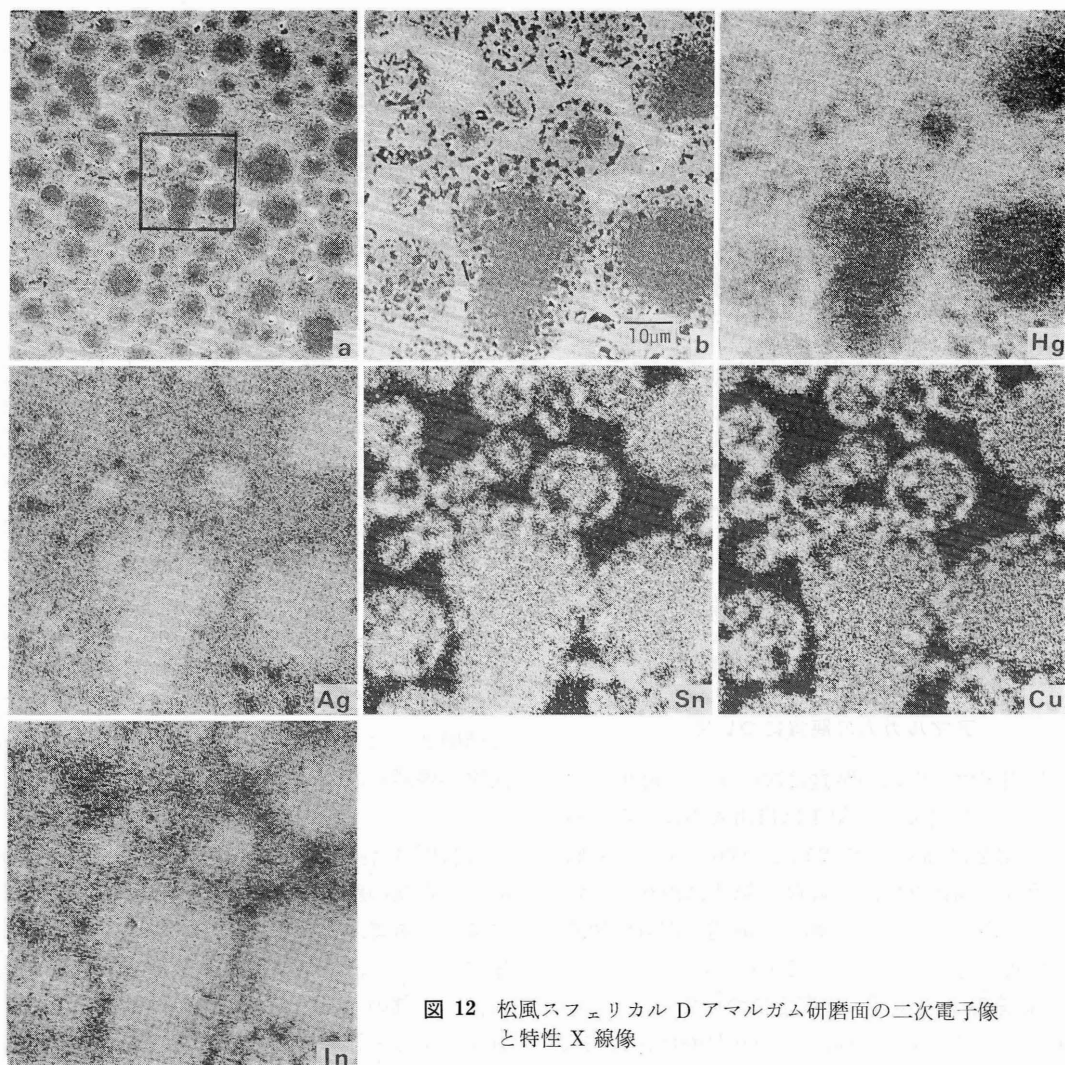
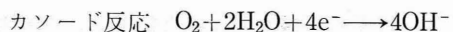
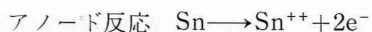


図 12 松風スフェリカル D アマルガム研磨面の二次電子像と特性 X 線像

どの欠陥および気孔, (3) 食渣や歯垢および腐食産物に被われている部分などに少ない。従って, ミクロなガルバニー腐食はこの酸素濃淡電池を伴って選択的に γ_2 を侵食する。Jørgensen⁴¹⁾ もこの現象を引用して次のように説明している。窩壁に面するアマルガム表面は酸素分圧が低いのでアノードとなり, アマルガムの自由表面はカソードとなり, それぞれ



が起って, γ_2 相から Sn が溶出し, 自由となっ

た水銀はアマルガム内部に拡散し, 未反応 γ 相に作用して γ_1 , γ_2 相をつくり反応を継続する。かくして γ_2 の腐食が進行する。

また, 表面の欠陥部における γ_2 相の腐食は次の 2 つの事例で明解に説明し得る。

その 1 例は前述したように小さな欠陥部を中心とした腐食産物の発生である (図 15)。この欠陥内面は液中の溶存酸素の濃度が低い環境なので, この部分の γ_2 相から Sn^{++} が溶出してくる。この Sn^{++} はアマルガム表面のカソード反応で形成された OH^- とその欠陥部入口付近に膠状の Sn

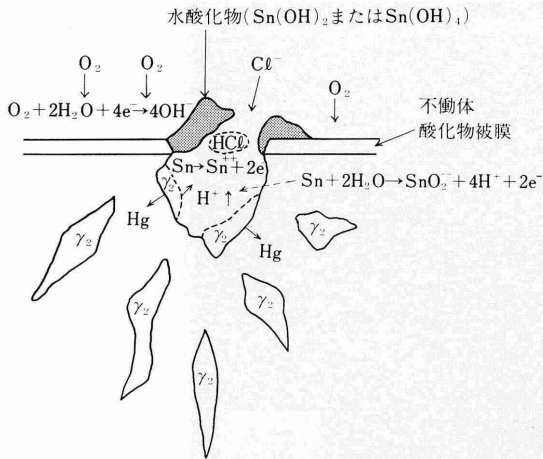


図 13 アマルガム表面における孔食現象

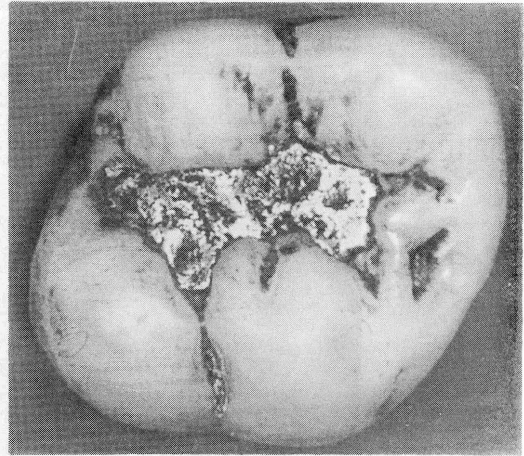


図 14 アマルガム修復物表面にみられた孔食と辺縁破析

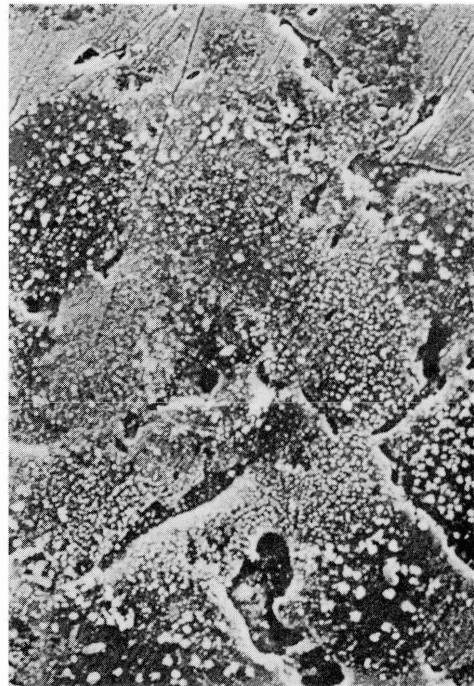
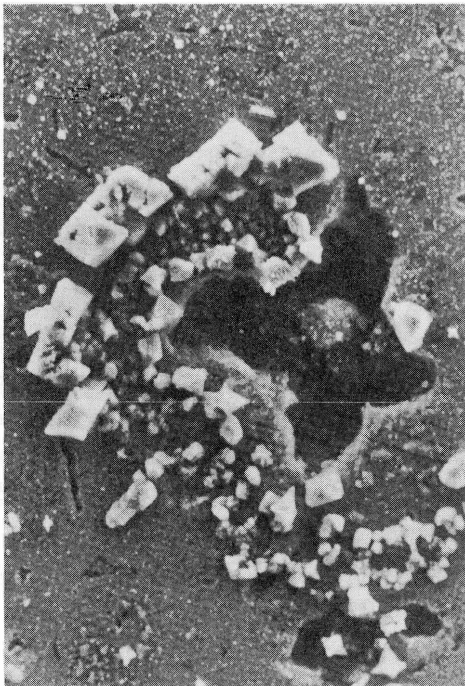


図 15 従来型アマルガム表面にみられた腐食産物

—— 欠陥部周囲に発生している様子が認められる ——

$(\text{OH})_2$ または $\text{Sn}(\text{OH})_4$ を形成し、さらに SnO または SnO_2 となって析出する (図 13)。さらに反応が進むと欠陥部を中心として一定の範囲内で酸素分圧が低くなるので、 OH^- はさらに離れた部

分で Sn^{++} と結合し、円弧を描きながら SnO_2 を析出するように思われる。他の 1 例はアマルガム研磨面に深さ 0.1 mm ほどの傷をナイフで与え、これを 6 カ月間生理的食塩水中に浸漬した例 (図

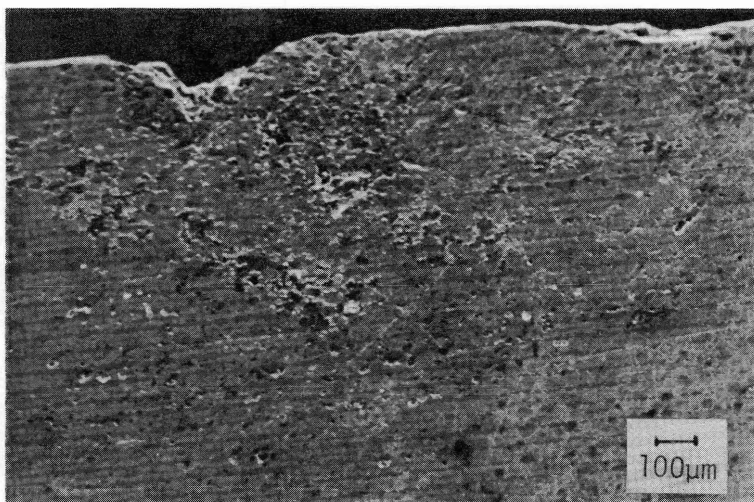


図 16 表面に傷をつけ 0.9% 食塩水中に 6 カ月間浸漬した従来型の球状アマルガムの縦断面像

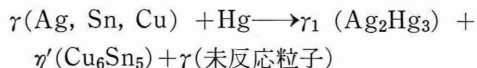
——傷の下に γ_2 相の消失した跡が認められる——

16) である。この傷を中心に半径 $400 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲内で γ_2 相の完全な消失が認められ、さらにその周囲 $500 \mu\text{m}$ の範囲に部分的な γ_2 相の消失を示しており、小さな欠陥が γ_2 相の腐食に大きく関与していることが判る。

Zn を含んだアマルガムでは、Zn のイオン化傾向が Sn より大きいので、Zn は保護電極の役目をしている。この Zn の腐食に助けられて Zn を含まないアマルガムより腐食傾向は低いようにみえるが、実際には Zn が拡散し腐食消耗するまでゆっくりと γ_2 の腐食は進んでいる。

2. 加銅アマルガムの腐食について

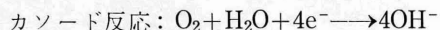
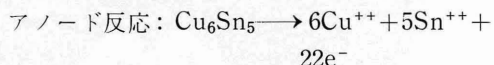
新型の加銅アマルガムには γ_2 相がほとんどないかまたは全く認められないことが判明している。従って、腐食が起るとすれば従来型アマルガムにみられた γ_2 相とは異なった別の卑な相が腐食を受け易いことになる。このアマルガムの硬化反応式を単純化して書けば、



となる。電気化学的に卑な相は γ' 相 (Cu_6Sn_5) である。Jørgensen もこの γ' 相が選択的に腐食されることを指摘している⁴²⁾。

前述のようにこのアマルガム面に酸素分圧の低

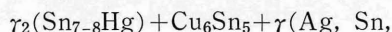
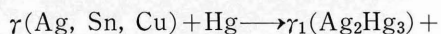
いところがあれば



が起り、腐食産物としては $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (水酸化第 2 銅, 青), CuO (酸化第 2 銅, 黒) や $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnO などが生成されると考えられる。

しかしながら、この加銅アマルガム面の腐食試験における XMA 観察では γ' 相 (Cu_6Sn_5) が腐食され易い像は観察されず、むしろ γ_1 相と同定される析出物が Cu-Sn 相を避けて γ_1 相や γ 相上に盛り上った状態でみられた。この析出物をよく観察すると、特にマトリックス上では γ' 相の周辺から析出を開始しているようにみえる。

加銅アマルガムの初期の凝結反応は



未反応粒子

と考えられるが、未反応粒子には Cu_3Sn が多量に含まれ⁴³⁾、アマルガメーション中に本来 Hg と親和性の強い Sn とこの Cu_3Sn がすぐ結合し Cu_6Sn_5 となって γ_2 を生ずる暇を与えない。従って担い手を失なった Hg は (従来型アマルガムにみられたより) 多量の遊離水銀となって、或

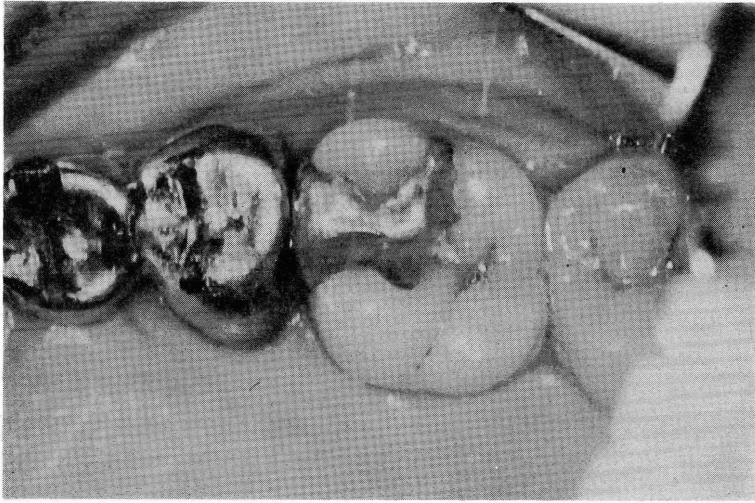


図 17 In を添加した加銅アマルガムによる修復 6 カ月経過例
灰黒色に表面が曇ってきている

は Hg-Sn-Ag の形でマトリックス中を移動拡散しているものと思われる。

一方、アマルガム表面では電解質溶液中で Cu_6Sn_5 相をアノードとし、マトリックス表面をカソードとする局部電池が形成され、カソード過程において、 Cu_6Sn_5 相とマトリックス境界部に貴な金属 Ag の析出が起り、その部に先の拡散・移動中の Hg が結合して、 γ_1 相上に γ_1 相を積層するような形になるのでないかと考えている。

この析出物はアマルガム表面を曇らせるターニッシュ現象をもたらす可能性がある。

Jørgensen⁴²⁾ は分散強化型アマルガムについて、 γ' 相の結晶は γ_2 と同様にお互いに吻合しており、腐食はすこぶる深部まで進み得ると述べているが、われわれの所見からは Cu_6Sn_5 がアマルガム中でネットワークを形成しているとは考えられない。

耐食性をよくするために In を添加した加銅アマルガムは口腔中で灰黒色の変色をもたらすことが臨床的に屢々経験されている (図 17)。析出物の項でも述べたようにアマルガム表面に時間とともに水酸化インジウム $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を析出し、それが酸化インジウム InO (黒色) になったものであろうと推定している。

何れにせよ、 γ_1 様析出物の発生の様相も各種アマルガムの間でそれぞれ異なっており、また Cu_6Sn_5 の腐食傾向も γ_2 に比べれば非常に緩徐であることは推測し得るが、まだ多くの不明の点を残している。しかしながら、この加銅アマルガムは従来型アマルガムに比べ遙かに耐食性のあるそしてすぐれた特性を持った材料である。

アマルガムの腐食と辺縁破折

アマルガムの辺縁破折の原因としては、従来から、1) アマルガム辺縁の厚味の不足による破折、2) 窩縁外に薄く溢出した部分の破折、3) 不十分な圧縮による残留水銀や気孔の多い脆弱な辺縁の破折、4) 異常膨脹により浮き上がった辺縁の破折などが挙げられて来たが、最近ではアマルガムの腐食による辺縁破折もその要因の一つとして加えられている。

実際に口腔内のアマルガム修復物で辺縁破折を蒙るのは咬合面辺縁部である。窩壁とアマルガム自由表面との間に生じる酸素濃淡電池については前述した通りで、Jørgensen⁴¹⁾⁴²⁾ は (図 18) に示すごとく、間隙側において腐食電池により γ_2 相から Sn が溶出し、遊離した Hg はアマルガム中に拡散し、点線部のように吸水銀膨脹を起し、窩

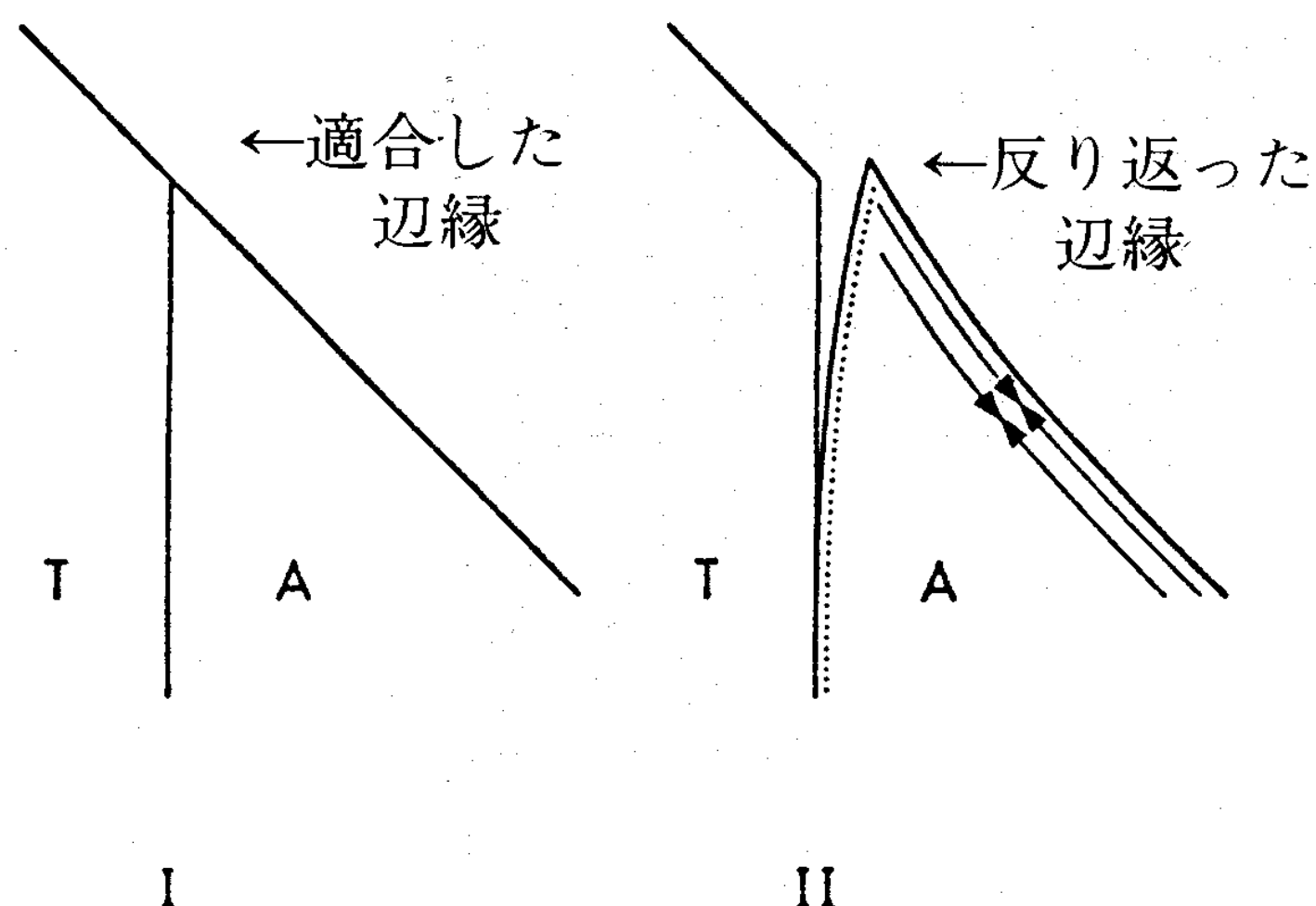


図 18 Jørgensen の吸水銀膨脹説
 辺縁の窩壁に面した部分がめくれあがる
 T: 歯質 A: アマルガム

壁から離れて反った状態になり、この部に圧が加えられた場合に容易に破折するとして、その主因は γ_2 の腐食に基づくものであると述べている。この吸水銀膨脹説は別の観点からの解答をわれわれに与えている。

もしこの部の填実が不十分で気孔が多ければこの吸水銀膨脹量は増大するであろうし、材質的に弱いアマルガムではさらにその膨脹が助長されるであろう。

一方、加銅アマルガムでは γ_2 相がないので、起り得る破折を同様に説明することは出来ない。Sarkar, Greener²²⁾ や Jørgensen⁴²⁾ およびわれわれの実験でも、この種アマルガムは腐食され難い或は腐食の進行速度の遅い材料であることが判る。さらには、一定または繰り返し応力下の永久変形—クリープ値—が少ない⁵⁾と云うことも辺縁破折を惹起し難い要因である。

In 添加の加銅アマルガムに辺縁破折がみられたとの報告⁴⁴⁾⁴⁵⁾があるが、これはこのアマルガム特有の In 酸化物の析出による辺縁の劣化によるものであろう。

いづれにせよ、多相の合金には変りがないので電気化学的検討を重ねていく必要がある。なお、口腔内では常に歯牙および修復物に外力が働いているので、応力腐食の概念を導入して考究してみることも一つの方法であろう。このことに関しては現在検討中である。

アマルガム腐食の功罪

口腔内のアマルガム修復物を十分に仕上げ研磨しても、いつかは曇り (tarnish) を帯び、うすい腐食産物に被われ不働体化された状態になるが、腐食がより進行することはない⁴⁶⁾。しかしながら、修復物辺縁部などで腐食が起れば、咬合面では破折を起す危険があることは先に述べたとおりである。

一方、隣接面の奥所は仕上げ・研磨が十分になされないことに加えて、菌垢・食物残渣で被われ易い状態にあり、当然、酸素濃淡電池による腐食が予測され、また口腔不潔に由来する H_2S による化学的腐食が起り、その部分が色の濃い腐食産物で被覆されるのを経験している。その表面は審美的に醜悪になるばかりでなく、粗造面になるので、さらに菌垢の沈着を助勢するようになり、そこに歯肉炎や二次う食を生ずる可能性がある。従って、患者には完全なる口腔清掃の励行を指示すべきである。

アマルガム修復物と窩壁間の微小間隙は避けることの出来ないもので、これまで口腔液や細菌の漏洩が屢々問題となって来ている。近年、アマルガムのバーニッシュ burnish が推奨されているが⁴⁷⁾⁴⁸⁾、これとても完全に漏洩を防止し得るものではない。旧いアマルガム修復物では新しいアマルガム修復物よりも辺縁漏洩が少ないと報告されている⁴⁹⁾⁵⁰⁾。最近の高津ら⁵¹⁾⁵²⁾の研究でもこの間隙には Sn の腐食産物が多く、また Ca を含む歯石様の物質をも認めており、さらには電気抵抗値によりその間隙閉鎖を研究し、従来型アマルガムも加銅アマルガムも約12~16週で電気抵抗値が最大になることを報告している。われわれも⁴⁸⁾圧縮空気漏洩度試験で、アマルガム修復物の長期的な辺縁漏洩度を調べ、経時的にそれが減少していくことを報告した。

かように窩壁間の微小間隙が時とともに腐食産物によって閉鎖されることは、この腐食発生が皮肉にも一つの利点となっている。しかしながら、これは手放しで歓迎されるべきものではなく、辺縁破折や辺縁漏洩の防止の点から、膨脹性のアマ

ルガムの出現が期待されるべきで、その上、バーニッシュ varnish (合成樹脂溶液) の塗布や填塞後のバーニッシュ burnish を励行すべきである。

む す び

歯科医療においても社会経済乃至社会情勢から離脱して勝手にエネルギーを無駄使いしてよい筈はない。今こそ省エネルギー化の線に沿って、歯科医自からの手技・技倆を駆使して社会に奉仕すべきで、これを可能ならしめるのはアマルガム修復やレジン修復などの成形修復法であると信じている。

かような観点から、近年アマルガムに銅を多量に混入した“所謂”加銅アマルガムが出現し、従来型アマルガムをはるかに凌駕するほどの性能を持った修復物が得られていることはまことに喜ばしいことである。この新材料についても、まだまだ不明な点が多いし、最近ではニッケルやタンゲステンなどをアマルガム合金中に分散させようとの試みもなされている現状にある。

本論文においては、従来型アマルガムと比較しながら、われわれの教室の研究を中心にこの新型アマルガムの腐食についての考察を試みたが、アマルガム修復物辺縁の破折と腐食現象との関連性に関してはより一層の追究が必要であると考えている。

なお、今回は異種金属との接触によるガルバニー腐食には触れなかった。

稿を終るに臨み、電気化学的な腐食については G. Wranglén 著「金属の腐食防食序論」吉沢、山川、片桐三氏共訳、および日根文男著「腐食工学の概要」に負うところが多い。ここに各位に対して感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) Council on Dental Materials and Devices: Guide to Dental Materials and Devices, 6th ed, Chicago, American Dental Association, 1972, P. 19.
- 2) Black, G. V.: Operative Dentistry, 4th ed, Chicago: Medico-Dental Publishing Co.,

1920, P. 299-319.

- 3) Moen, B. D. and Poetsch, W. E.: More Preventive Care, Less Tooth Repair, J. A. D. A., **81**: 25-36, 1970.
- 4) Innes, D. B. K. and Youdelis, W. V.: Dispersion strengthened amalgams. J. Canad. Dent. Ass., **29**: 587-593, 1963.
- 5) Mahler, D. B. and Van Eysden, J.: Dynamic creep of dental amalgam. J. Dent. Res., **48**: 501-508, 1969.
- 6) Mahler, D. B., Terkla, L. G., Van Eysden, J. and Reisbick, M. H.: Marginal fracture vs. mechanical properties of amalgam, J. Dent. Res., **49**: 1452-1457, 1970.
- 7) Mahler, D. B., Terkla, L. G. and Van Eysden, J.: Marginal fracture of amalgam restorations. J. Dent. Res., **52**: 823-827, 1973.
- 8) Duperon, D. F., Nevile, M. D. and Kasloff, Z.: Clinical evaluation [of corrosion resistance of conventional alloy, spherical-particle alloy, and dispersion-phase alloy. J. Prosth. Dent. **25**: 650-656, 1971.
- 9) 日根文男: 腐食工学の概要. 化学同人, 京都, 1977.
- 10) Wranglén, G. 著, 吉沢四郎, 山川宏二, 片桐 晃共訳: 金属の腐食防食序論. 化学同人, 京都, 1973.
- 11) 電気化学協会編: 電気化学便覧. 丸善株式会社, 東京, 1974.
- 12) 小山 肇: 各種溶液中における歯科用アマルガム硬化体からの水銀の溶解に関する研究. 愛院大歯誌, **12**: 203-227, 1974.
- 13) Swartz, M. L., Phillips, R. W. and Tannir, M. D. El.: Tarnish of certain dental alloys. J. Dent. Res., **37**: 837-847, 1958.
- 14) Jørgensen, K. D. and Saito, T.: Structure and corrosion of dental amalgams: Acta. Odont. Scand., **28**: 129-142, 1970.
- 15) 大谷 宏: アマルガムの腐食に関する金属組織学的研究, 第3報 腐食による3相の量的関係ならびに衝撃強さの変化について. 歯理工誌, **11**: 76-81, 1970.
- 16) von Fraunhofer, J. A. and Staheli, P. J.:

- The measurement of galvanic corrosion currents in dental amalgam. *Corrosion Science*, **12**: 767-773, 1972.
- 17) 安藤進夫: 歯科用銀アマルガムの変色に関する研究, 第1報 X線マイクロアナライザーによる市販合金アマルガム変色層の分析. 歯理工誌, **11**: 1-14, 1970.
 - 18) 秋草裕民: Dispersant amalgam の表層の変化に関する基礎的及び臨床的研究. 歯科学報, **77**: 49-77, 1977.
 - 19) Staheli, P. J.: The comparative electrochemical behaviour of four setting dental amalgams as determined by a potentiostatic polarization technique. *J. Dent. Res.*, **1**: 228-234, 1973.
 - 20) Guthrow, C. E., Johnson, L. B. and Lawless, K. R.: Corrosion of dental amalgam and its component phases. *J. Dent. Res.*, **46**: 1372-1381, 1967.
 - 21) Sarkar, N. K. and Greener, E. H.: Detection and estimation of the γ_2 phase in dispersalloy by electrochemical techniques. *J. Dent. Res.*, **51**: 1675, 1972.
 - 22) Greener, E. H.: Anodic polarization of new dental amalgams. *J. Dent. Res.*, **55**: 1142, 1976.
 - 23) Svare, C. W. and Chan, K. C.: Effect of surface treatment on the corrodibility of dental amalgam. *J. Dent. Res.*, **51**: 44-47, 1972.
 - 24) Stoner, G. E., Lawless, K. R. and Wawner, F.: Corrosion resistant silver-tin amalgam. *J. Dent. Res.*, **50**: 519, 1971.
 - 25) Sarkar, N. K. and Greener, E. H.: Corrosion behavior of the tin-containing silver-mercury phase of dental amalgam. *J. Dent. Res.* **53**: 925-932, 1974.
 - 26) Sarkar, N. K., Marshall, 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, 1975.
 - 27) 大橋正敬: 歯科用金属の人工唾液による耐変色ならびに耐食性について. 歯材器誌, **5**: 64-75, 1961.
 - 28) 亀田 務, 土生博義: ポーラログラフによる歯科用合金の腐食傾向判定の価値. 歯材器誌, **9**: 32-38, 1963.
 - 29) 上原 進: 球状アマルガムの耐食性に関する研究, 一とくに, 人唾液について一. 歯材器誌, **16**: 251-270, 1967.
 - 30) Carter, D. A., Ross, T. K. and Smith, D. C.: Some corrosion studies on silver-tin amalgam. *Brit. Corrosion J.*, **2**: 199-205, 1967.
 - 31) 清水暢夫, 林 健司, 和久本貞雄: 自然電極電位により比較された各種アマルガム面の腐食傾向. 歯材器誌, **20**: 26-30, 1969.
 - 32) Mateer, R. S. and Reitz, C. D.: Galvanic degradation of amalgam restorations. *J. Dent. Res.*, **51**: 1546-1551, 1972.
 - 33) 長谷川慧: アマルガム充填物組織構造の経時的変化に関する研究, 第II報 アマルガム充填物に組織変化を起こさせる原因について. 日歯保誌, **14**: 126-138, 1972.
 - 34) 糟谷 正, 本間信策, 子田晃一, 細田裕康: 弗化物混入アマルガムの再検討, 第三報 その腐食傾向について. 歯材器誌, **31**: 170-176, 1974.
 - 35) 子田晃一: 新旧アマルガム表面のターニッシュと腐食に関する研究. 口病誌, **44**: 379-418, 1977.
 - 36) Mateer, R. S. and Reitz, C. D.: Corrosion of amalgam restorations, *J. Dent. Res.*, **49**: 399-407, 1970.
 - 37) 大谷 宏: アマルガムの腐食に関する金属組織学的研究, 第4報 X線マイクロアナライザーによる腐食生成物の同定. 歯理工誌, **13**: 29-32, 1972.
 - 38) Mahler, D. B., Adey, J. D. and Van Eysden, J.: Microprobe analysis of amalgam: I. Effect of surface preparation. *J. Dent. Res.*, **52**: 74-78, 1973.
 - 39) Mahler, D. B., Adey, J. D. and Van Eysden, J.: Quantitative microprobe analysis of amalgam. *J. Dent. Res.*, **54**: 218-216, 1975.
 - 40) めっき技術便覧編集委員会編: めっき技術便覧, 東京, 日刊工業新聞社, 1965, P 290.
 - 41) Jørgensen, K. D.: The mechanism of mar-

- ginal fracture of amalgam fillings. *Acta. Odont. Scand.*, **23**: 347-389, 1962.
- 42) Jørgensen, K. D.: *Amalgame in der Zahnheilkunde*, 1. Aufl. München, Wien, Hanser, 1977.
- 43) Malhotra, M. L. and Asgar, K.: Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents, *J. Dent. Res.*, **56**: 1481-1488, 1977.
- 44) 土川清人, 斎藤義廣, 富田康則, 奥田礼一, 和久本貞雄: Non- γ_2 アマルガム修復物辺縁にみられた1年後の変化について. 日本歯科保存学会1977年春季学会抄録. 日歯保誌, **20**: 537, 1977.
- 45) 竹本真至, 東千緒子, 高津寿夫: 加銅アマルガム修復物の臨床成績. 日本歯科保存学会1977年秋季学会抄録. 日歯保誌, **21**: 243, 1978.
- 46) Sarker, N. K., and Greener, E. H.: Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams, *J. Oral Rehabil.* **2**: 49-62, 1975.
- 47) 加藤慎一, 奥瀬孝一, 総山孝雄: アマルガム充填辺縁のバーニッシュが漏洩度におよぼす影響について. 日歯保誌, **10**: 198-202, 1968.
- 48) 本間信策: 各種修復材料の microleakage に関する研究, 3. 各種材料の辺縁封鎖性について. 日歯保誌, **19**: 209-220, 1976.
- 49) Swartz, M. L. and Phillips, R. W.: In vitro studies on the marginal leakage of restorative materials, *J. A. D. A.*, **62**: 141-152, 1961.
- 50) Pickard, H. M. and Gayford, J. J.: Leakage at margins of amalgam restorations. *Brit. Dent. J.*, **119**: 69-77, 1965.
- 51) 高津寿夫, 池田忠雄, 東千緒子, 山田敏元, 総山孝雄: アマルガム充填一歯質間隙の生成物質について一. 日本歯科保存学会第23回総会講演抄録. 日歯保誌, **20**: 220, 1977.
- 52) 高津寿夫, Moore, K. B., Phillips, R. W.: 電気抵抗値により観察したアマルガム充填一歯質間隙の腐食産物による閉塞過程. 日本歯科保存学会1978年度秋季学会講演抄録.