原 著

硬化するアマルガム面変化の走査電顕映画法による観察

——隔壁に接して填塞された面の変化——

高 津 寿 夫

東京医科歯科大学・第一歯科保存学教室(主任指導: 総山孝雄教授)

(昭和46年9月20日受付)

Setting Change of Amalgam Surface Observed by Scanning
Electron Microscopic Motion Picture
—The Surface of Amalgam Packed Against A Matrix Band

Toshio Takatsu

Department of Operative Dentistry, Tokyo Medical and Dental University
(Director: Prof. Takao Fusayama)

要旨: 硬化中の球状合金アマルガムの表面における金属学的諸相の発育消長の過程を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、その時間的变化をビデオテープレコーダーに連続的に記録してモニターテレビに再生し、それを低速度撮影法によって短時間に圧縮した映画をつくった。この映画によって次の知見を得た。

1. 填塞直後のアマルガム面は未反応水銀で濡れて比較的滑らかな外観を呈していたが、やがて合金粒子の表面には粒状の γ_1 結晶が付着発育し、面全体の凹凸が著しくなるとともに、未硬化マトリックス中に気泡が現われて次第に大きくなった。
2. γ_1 相ははじめは微小な斑点にすぎないが、やがてコブ状に発育して互いに融合した。この発育は約2時間後にはほぼ終了した。 γ_2 相は γ_1 相よりやや遅れて現われて細長く伸び、その発育変化は120分たっても終らなかった。
3. 残留合金粒子の露出表面は、はじめは液状光沢を呈して滑らかな外観をしていたが、やがて光沢を失って乾いた外観を呈し、次いでその表面に微細な点状の黒い凹みを生じはじめ、約2時間後にはこれらが一層深く大きく明瞭になり、海綿状外観を呈するようになった。

歯科用アマルガムの硬化機構は複雑で、その解明は従来から多くの研究者の共通の課題であった。そのための有力な研究手段はX線回折による方法¹⁻⁴⁾であり、当初は主として硬化後のアマルガムについて分析がなされてきた。しかしながら、かようなアマルガムの硬化機構を解明するためには、硬化した後の相の検討だけでは不十分であり、

硬化中の相変化の追求の必要性が考えられるようになった。そこで1953年 Ryge ら⁵⁾は従来のX線回折写真による方法に代って、recording type のX線回折装置を駆使し、硬化中のアマルガムの変化をきわめて早期から経時的に記録した。その結果、水銀と合金の反応によって練和後10分以内に結晶の成長が起ると報告した。また Winterha-

ger⁶⁾ も同様なX線回折法によって硬化中の相変化を研究し、その詳細を報告したが、その際X線回折という間接的手段によって得られた結果を確認するために顕微鏡映画による観察を試みた。ところが従来からの光学顕微鏡は低拡大率である上に焦点深度がきわめて浅く、各種の工夫をこらして観察されているが⁵⁻⁹⁾、硬化時の詳細な変化の観察は不可能であった。

そこで本研究では拡大率大きく焦点深度の深い走査型電子顕微鏡を使い、硬化中のアマルガム表面の変化を連続的に観察してテレビ用ビデオテープに記録した。そして、これによって再生された長時間にわたる変化を、低速度撮影映画法によって短時間に縮小して映画を作った。これにより、結晶発育などの変化像を動きのある変化として連続的に詳細に観察することができるようになったので、まず、隔壁板に接して填塞されたアマルガム面の結晶発育に伴う諸変化を観察し、興味ある知見が得られたのでここに報告する。

実験法

試片調製法

松風社製の球状合金を合金1g に対して0.87gの水銀量で、松風アマルガムミキサーで10秒間練和した。

実験窩洞には内径7mm、高さ5mmの塩化ビニルチューブを用い、その窩底にはステンレス製

図1 マトリックスバンドを窩底面として実験窩洞を固定枠に装した状態の断面図

図2 走査型電子顕微鏡(M)に試片を装し、モニターテレビ(T)に映像を映した。これを観察しつつ、ビデオテープレコーダー(R)に連続的に記録した。(A)はX線マイクロアナライザー部。

マトリックスを置いて固定した(図1)。これに、頭面の直径が3mmの手用充填器に、懸吊式圧力規制装置により 30kg/cm^2 に規制された圧力を加えながらアマルガム泥を填塞し、マトリックス面に対して填塞された面の変化を観察した。

走査型電子顕微鏡映画の調製

填塞終了後ただちにアマルガム塊をマトリックスから離し、観察面の一部およびビニルチューブのまわりに導電性樹脂のドータイトを塗布して導電性を与え、これを日本電子社製J.S.M-U3型走査型電子顕微鏡(図2のM)に装し、加速電圧25kv、試料電流 $3 \times 10^{-7}\text{A}$ として拡大率2000倍で観察した。観察は9インチモニターテレビ(図のT)を使って行ない、同時に附属のビデオテープレコーダー(図のR)に映像を記録した。映像はアマルガムの練和開始6分後より2時間20分後まで連続的に記録した。また48時間後の最終的に硬化した同一観察面をも同様に観察し、ビデオテープに記録した。

ビデオテープに記録した映像をモニターテレビに再生し、16mmのアニメーションカメラと低速度撮影装置の組合せ(図3)によって撮影し、2時間にわたる変化を、最初と最後の各8分間の変化をそれぞれ20秒間に縮め、また中間の104分を30秒間に縮め、全体を70秒間に短縮した映画をつくった。その際、テレビの走査サイクルとカメラ

図3 アニメーションカメラ（左）と低速度撮影のための規制装置（右）

のシャッタースピードのずれによって生じる横縞の発現を防ぐため、シャッタースピードは $\frac{1}{2}$ 秒とした。

X線マイクロアナライザーによる分析

観察試料面にはいろいろな像が見られたが、これらがアマルガムのいずれの相に相当するかを知るために、同じ試料面を電子顕微鏡に附属のX線マイクロアナライザー（図2）にかけて、加速電圧 25kv, 試料電流 0.5×10^{-7} A, 拡大率 2500 ないし 3000 倍で成分元素ごとに面分析を行なった。

成 績

アマルガム面の練和開始 6 分後より 2 時間後まで、および 48 時間後の映像より低速度撮影法によって約 1680 コマの画像を得た。これを 70 秒に圧縮した映画を反復映写して観察することにより次のような知見が得られた。

1. アマルガム表面の一般的構造の変化

填塞直後のアマルガム面には、明らかに合金粒子によると思われる球状の隆起が認められたが、その表面は未反応水銀に覆われて濡れたように光り、また粒子の間も未反応水銀で隙間なく埋められていたので、全体として比較的平坦で滑らかな外観を呈していた。

水銀に覆われた塊状の合金粒子の表面には当初からすでに多数の細かい斑点が認められたが、こ

れらは時間とともに発育して粒状の突起となり、このために塊状の合金粒子は次第に膨張肥大してさらに突出隆起するとともに、互いに押し合うように感じられた。

この塊状物がある程度発育すると、その間に突然隙間を発生して気泡となったが、この気泡は必ずしも裂隙状ではなく、やや不整な円形あるいは楕円形に近いものになり、次第に数を増し、またその大きさを増していった。

こうしてアマルガム面は全体として乾いた外観を呈するようになり、著しい塊状の隆起を生じ、その間に深い凹みを生じ、その所々に気泡のあるものとなった。かような全体的構造の変化は 90～120 分でほぼ終了し、その後 48 時間たっても著明な変化は認められなかった（図4）。

2. 凝結完了アマルガム面の諸相

1 週間たって硬化を完了したアマルガム面の各部について、その走査電顕像に現われた各部が金属学的にいかなる相よりなるかを確かめるために、同じ場所のX線マイクロアナライザーによる面分析像によって Sn, Ag および Hg の分布状態を調べた。面分析像中の白点が各元素の分布状態を示し、白点の密集している所はその部の元素濃度が高いことを示している。これによって各部が γ (Ag₃Sn), γ_1 (Ag₂Hg₃), γ_2 (Sn₇Hg) のいずれの相よりなるかを判定した。

図 4 映画により観察された各時期におけるアマルガム表面の一般的構造：記入された数字は練和開始後の経過時間を分(hr は時間)で示す。

その 1 例として、映画の画像の右上部の塊状隆起を中心とした部分を拡大すると (図 5)，その走査電顕像の中心に、いくつかの小さなコブに覆われた大きな楕円形の塊状物が見られた。この部分を面分析像で見ると、Sn はほとんどなく Ag と Hg が著明に存在した。したがって、この塊状物の表面を覆うコブは銀—水銀よりなる γ_1 相であることが知られた。一方、この塊状物の両端に近い所には、かような γ_1 結晶のコブで覆われず、内

部のものが露呈してアバタ状の粗面を呈するところがあるが、この部位を同様に面分析像で見ると Sn と Ag が存在し、Hg はほとんどなかった。したがってこれは銀—錫よりなる γ 相、すなわち合金粒子自身の露呈であることがわかった。また塊状物の左端に斜めに付着している細長い構造物 (線で囲んだ部分) には、Sn と Hg とが存在しており Ag はほとんどなかった。したがってこれは γ_2 相であると判定された。そして塊状物の上側に

図 5 走査電顕像とX線マイクロアナライザーによる三元素面分析像との対比：線でかこまれた長楕円形部は γ_2 相を示す

図 6 走査電顕像とX線マイクロアナライザーによる三元素面分析像との対比：線でかこまれた長楕円形部は γ_2 相を示す

みられる裂隙状の黒い影の部分には Sn, Ag, Hg のいずれの元素も存在せず, これは明らかに空胞であることがわかった。

同様にして右上, 左上あるいは左下の隅にある塊状物も未反応 γ 粒子が γ_1 のコブに覆われたものであり, ところどころに生地 of γ 相が露出されていることがわかった。

また, 映画の画像の左側中央部の塊状隆起を中心とした部分を拡大して例示比較すると(図 6), その走査電顕像の中心には, 比較的滑らかな不定形の構造物に覆われた丸い塊状物が見られる。この被覆物も面分析により Ag と Hg とを含む γ_1 であり, 一部海綿状に露呈された部分は Ag と Sn とを含む γ 粒子であることが知られた。この塊状物の滑かな被覆物の左下方に皺状に斜めに細長く隆起したもの(線で囲んだ部分)があり, これは Sn と Hg とを含む γ_2 であることがわかった。また塊状物の間に存在する黒い影の部分は空胞であり, その他の塊状物も未反応 γ 粒子が γ_1 で覆われたものであり, 一部に生地 of γ 相が露出されていることがわかった。

3. 各相の発育ないし変化の過程

填塞より 1 週間後に, X線マイクロアナライザ

ーによって同定された γ_1, γ_2 相の発育および γ 相の変化の過程を, 映画によって観察した。それを代表的な例によって説明すれば次のとおりである。

1) γ_1 相の発育

1 週間後に X線マイクロアナライザーによって γ_1 相と同定されたコブ状結晶は, 填塞 6 分後においては合金粒子表面上に存在する微小な斑点にすぎず, これが時間とともに発育し, 融合しつつコブ状物に発育する様相が見られた(図 7)。例えば図の中央部に矢印①で示した 3 つの白い斑点は, 1 週間後に γ_1 と同定されたものの填塞 6 分後の状態であるが, 時間とともにこれが発育拡大され, 15 分後には下の 2 つの斑点が融合し, 30 分後にはさらに上部の斑点ともつながり, 60 分後には完全に融合して 1 つのコブとなったばかりでなく, 近傍に成長した γ_1 結晶のコブと境界を接するようになり, 約 2 時間後には互いに接合ゆ着して結晶は溶け合うように不明瞭になった。しかしそれ以後は 48 時間たっても著明な変化はなかった。

また矢印②で示したところの白い縁で囲まれて中央がやや暗く見えるひょうたん形の部分は,

図 7 映画の画面に観察された γ_1 相の発育過程: 矢印①で示された 3 つの白い斑点は γ_1 結晶核の芽生えを示す。また矢印②で示されたひょうたん形の塊状部は発育初期のやや大きな γ_1 結晶。記入された数字は練和開始後の経過時間を分 (hr は時間) で示す

図 8 映画の画面に観察された γ_2 相の発育過程：矢印で示された細長い線状突起が γ_2 相である。記入された数字は練和開始後の経過時間を分 (hr は時間) で示す。

当初から比較的大きな形を示した γ_1 の例であるが、同じようなひょうたん形を保ちつつ次第に発育拡大し、60分頃からは中央部も膨隆しはじめ、120分後にはさらに幅を増してそら豆状のかなり大きなコブに発達し、近所のコブと接して融合しはじめた。しかしそれ以後は著明な変化がなかった。

2) γ_2 相の発育

1週間後にX線マイクロアナライザーによって γ_2 相と同定された細長い結晶は、当初全く見られなかったところに細長い小突起物を生じ、これが時間とともに発育して細長い隆起に発育する様相が見られた (図8)。

すなわち填塞6分後の図を見ると、その左方から4分の1の所には3つの大きな楕円形の合金粒子に囲まれた長三角形の隙間があり、ここは未反応の水銀を思わせる滑かな液状光沢のみが見られ、後刻ここに認められた γ_2 らしい像はまだ発見されなかった。ところが10分後には、その右上の一角から左下方に向かって白色の小突起 (矢印) が発生し、時間とともに長軸方向に細長く発育し、30分後には左下方に存在する2つの γ 粒子の間まで割りこむように長く伸長発育した。この隆線はその後さらに幅を増して隣接する γ や γ_1 と接合

して境界が不明瞭になった。この γ_2 の変化は120分たっても終らず、48時間後にはその表面の凹凸の構造がいっそう明瞭になっていた。

3) γ 相の変化

1週間後にX線マイクロアナライザーによって γ 相と同定された海綿状粗面を呈した塊状物の多くは、填塞6分後においては未反応水銀と思われる液状物に覆われて黒色を呈し、滑沢な面をもつ球状隆起であり、これが時間とともに変化する様相が見られた (図9)。

例えば図の左上方の矢印で示したところには、白く縁どられた大きな楕円形の隆起があったが、60分後には水銀様液状光沢を失って、その上縁や下縁には γ_1 結晶のコブ状隆起が発育していた。しかし中央部の大部分は液状光沢を失ったのみで比較的滑かであったが、90分後にはその表面がわずかに粗になりはじめ、120分後には微細な点状の黒い凹みが一面に現れてきた。この点状陥凹は、はじめは主として γ_1 結晶との境界部付近に現われたが、だんだんと合金粒子露呈表面全体に波及し、140分後にはこれらがいっそう深く大きく明瞭になり、海綿状外観を呈するに至った。このような凹凸は48時間後にはわずかながらさらにいっそう明瞭になった。

図 9 映画の画面に観察された残留合金粒子(γ 相)の表面変化: 左上図の左上隅に矢印で示された大きな楕円形部は未反応水銀膜で濡れた残留合金粒子面である。記入された数字は練和開始後の経過時間を分(hr は時間)で示す。

考 察

1. 本研究の意義

アマルガムの金属組織の観察のためには、従来から光学顕微鏡が使われてきた。これは焦点深度がきわめて浅いので、強拡大で見ようと思えば、硬化後の断面を研磨して平坦にしたものでなければならなかった。かように研磨した断面でしか組織が見られないということになれば、同一部位の時間的変化を連続的に観察することは不可能であった。また断面でなく、硬化中のアマルガムの表面を光学顕微鏡で見ようとしても、著しい弱拡大でしか見えないので金属学的な変化を観察することは不可能であった。ところが最近、走査型電子顕微鏡が開発され、これは、その特性として焦点深度がきわめて深いので、凹凸のある面を強拡大で鮮明に観察することが可能になった¹⁰⁻¹²⁾。しかしながら、これまでの走査型電子顕微鏡による観察はある時期の静止状態の写真撮影にすぎず、変化を動的に観察したものはなかった。

アマルガム面における金属学的諸相の発育消長の過程は、今までは主として X 線回折像の反復採取によって調べられてきたが^{5,6,13,14)}、かような方法によっては個々の結晶発育などの形態的变化ま

でを具体的に見ることはできなかった。

本研究では、走査電顕像の時間的変化をビデオテープレコーダーに記録し、この変化を低速度撮影法によって短時間に圧縮した映画をつくった。これによって硬化時のアマルガム面の微細な形態変化を動的に観察し、アマルガムの硬化機序に関する理解を深めることができた。以下その要点に考察を加えてみよう。

2. アマルガム充填の膨縮と気泡発生

一般に合金と水銀がアマルガメートするときには初期収縮をおこし、次いで膨張をおこすことが古くから知られている¹⁵⁻¹⁷⁾。この現象について、Gray¹⁸⁾は水銀と合金との溶解によってまず収縮がおこるが、その後その中に γ_1 が樹枝状に発育し、これが合金粒子の骨組みをあらゆる方向に押し延ばすのでアマルガムは膨張すると説明した。かような理論を展開するにあたり、Gray はまた、 γ_1 の樹枝状物の間に包含されていた水銀が銀とさらに反応するが、これによってできる γ_1 は今まで水銀の占めていた部分を完全に満たすことはないから、そこに気泡ができてくるものと仮定した。

本研究における観察では、アマルガム面に現われた気泡はかなり早期から現われはじめ、次第に

増加するが、 γ_1 結晶の発育がほぼ終了した以後には増加しない。また気泡は常に残留粒子の間のマトリックス中に生じ、未反応水銀の集中を思わせる濡れた外観の谷間に発生して以後その形態を保った。この観察を基にしてアマルガムの硬化機序を次のように推測することができる。

すなわち、練和によって合金粒子から削りとられた表層部の合金は、水銀と溶け合いつつ残留粒子の間に埋めて未硬化のマトリックスとなるが、この中でいくつかの γ_1 の結晶核がまず、合金粒子表面に接して発生し、その結晶が発育することによって合金粒子が互いに圧排され、これがアマルガムをわずかに膨張させる。このため球状アマルガムは練和後1時間前後の間にわずかながら急速な膨張曲線を描く¹⁹⁾。かような膨張によって粒子間のスペースが増されることも気泡発生の一因と考えられる。

しかし気泡発生の原因としてはもう一つのことと考えられる。すなわち気泡の発生量に比較すると膨張の量はそれほど大きくないが、これは多分、練和時に合金粒子表面から削りとられて水銀中に浮遊している γ 合金の屑が時間とともに溶解し、この溶解によってマトリックス部の体積にかなり大きな減少が起こるにもかかわらず、合金の粒子と粒子とが γ_1 に支えられて互いに近接しえないのでそこに気泡が発生せざるをえないのであろう。このような気泡発生はマトリックスの全面に均等に分散して起こるのではなく、やや大きく一部に集中して起こる。これは未反応で残っていた水銀が、すでに結晶化を始めている γ_1 の方へ吸いよせられながら結晶発育に加わり、未反応水銀が主に集中していた部分が空になるためであろう。

γ_2 の晶出は練和10分後くらいから見えはじめたが、 γ_1 の発育がほぼ終わった後にもなお γ_2 がわずかながら発育を続けていた。球状アマルガムの膨縮曲線を見ると、かように γ_1 の発育がほぼ終わって γ_2 結晶の発育がなお続いている時期に明らかに収縮が起きている¹⁹⁾。

三浦ら²⁰⁾は、Sn と Hg の反応産物である γ_2 は2つの場所にできるとしている。その第1は、

未硬化のマトリックス中に浮遊する合金 γ の練和による削り屑中の Sn が Hg と反応することによって、マトリックス内に γ_2 を生ずる場合である。もう1つの場合は、練和終了後の合金粒子の表層よりまず Ag が水銀中に溶出し、これによって残された Sn が遅れて Hg と溶け合って反応するために合金粒子表面に生ずる γ_2 である。かような溶解は当然アマルガム塊の二次収縮をきたすものと考えられる^{18,21)}。一方、これまでもアマルガム合金中の Sn は収縮因子と考えられ²²⁾、また三浦ら²³⁾は γ_2 の結晶格子が γ や γ_1 より小さいことを指摘しており、 γ_2 の晶出による膨張は Sn の Hg への溶解による収縮を補うほど大きくないことが想像される。そしてこれによって合金粒子表層部にわずかな収縮が起これば、アマルガム塊が全体としてわずかに収縮するのは当然と考えられる。

3. 合金諸相の形態や分布について

本研究において観察されたのは、アマルガム充填表面という結晶が表面へ向って自由に発育しうる場所での変化である。これにより得られた所見を研磨断面観察による過去の報告と比較しつつ述べてみよう。

γ_1 相の単位格子は体心立方格子であるといわれ²⁴⁾、これが結晶化すると、典型的には12面をもつ立方体に近い結晶になると報告されている^{4,5,25)}。本研究においても合金粒子表面に比較的均等に分散して、多数の結晶核からほぼ同じような形態に、粒状の γ_1 結晶が発育するのが見られた。かような所見は、研磨断面の観察によってマトリックス中の γ_1 がほぼ均等な大きさの cubic に近い粒状を呈しているとされたこれまでの報告^{13,26,27)}と符合している。

γ_2 相は六方格子とされており²⁸⁾、これが結晶化すると一般に細長い棒状結晶になると報告されている^{9,13,27)}。 γ_2 相がマトリックス中で占める割合は γ_1 相に比べて少なく¹³⁾、またその発育部位に関しても Wing²⁷⁾によれば、 γ_2 は未反応水銀の停滞しやすい、内部気泡の壁面や充填物表面に多く偏在して発育する傾向があるとされている。本研

究においても、未反応水銀を思わせる液状物の中から γ_2 が細長く伸びるのが観察され、これが上記の研磨断面の観察で見られた針状の γ_2 相に相当するものと思われる。

γ 相については、林は¹⁰⁾、硬化中のアマルガムを走査電顕により観察し、未反応合金粒子が後から水銀と反応して海綿状になることを報告した。本研究においても練和後90分頃から同様な変化が現われてきて、48時間後には残留合金粒子表面はかなりの粗面になった。かような微小陥凹は次のようにして形成されたものと考えられる。すなわち、 γ 粒子の中でも結晶粒界では特に元素の移動が容易で²⁹⁾水銀に侵されやすいので、主としてこの部位から水銀中への溶出が起ってまだらな微小欠損を生じたのであろう。かような欠損は、合金粒子面がまだ未反応水銀で覆われている間は見えないが、結晶発育が進んで、未反応水銀が消費されると、はじめてあらわれてくるものと思われる。

総 括

硬化中の球状合金アマルガムの表面における金属学的諸相の発育消長の過程を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、その時間的変化をビデオテープレコーダーに連続的に記録してモニターテレビに再生し、それを低速度撮影法によって短時間に圧縮した映画をつくった。この映画を観察することによって次の知見を得た。

1. 填塞直後のアマルガム面は未反応水銀で覆われ比較的滑らかな外観を呈していたが、時間とともに合金粒子 γ の表面に粒状の γ_1 結晶が付着発育し、面全体の凹凸が著しくなるとともに、各塊状物間の未硬化マトリックス中に気泡が現われて数と大きさを増していった。

2. γ_1 相は填塞6分後においては微小な斑点にすぎないが、時間とともに発育してコブ状になりつつ接触部で融合した。この発育は約2時間後にほぼ終了した。 γ_2 相は γ_1 相よりやや遅れて発育し、時間とともに細長く伸び、その発育変化は120分たっても終らなかった。

3. 残留合金粒子の露出表面は、はじめは液状光沢を呈して滑らかな外観をしていたが、時間とともに液状光沢を失って乾いた外観を呈し、90分後頃からその表面に微細な点状の黒い凹みを生じはじめ、約2時間後にはこれらが一層深く大きく明瞭になり、海綿状外観を呈するようになった。

謝 辞

本研究に当たり終始御指導をいただいた医歯大保存学教室総山孝雄教授に深く感謝いたします。また種々御助言いただいた医用器材研究所無機材料部加藤一男教授および多大な御支援をいただいた河野助教授はじめ第1歯科保存学教室の皆様と材研無機材料部の皆様ならびに岩波映画製作所の皆様に深く感謝いたします。

なお、本研究の一部は昭和46年度文部省科学研究費によって行なわれた。

文 献

- 1) Gayler, M. L. V.: The Setting of Dental Amalgams, Part VI, Brit. dent. J., 61: 11-18, 1936.
- 2) Gayler, M. L. V.: Dental Amalgams, J. Inst. Met., 60: 407-424, 1937.
- 3) Troiano, A. R.: An X-ray Study of Dental Amalgams, J. Inst. Met., 63: 247-259, 1938.
- 4) Frankel, C. B. and Fankuchen, I.: An Investigation of the Chemistry of Dental Amalgam by Roentgen Ray Diffraction, J. Amer. dent. Ass., 44: 542-553, 1952.
- 5) Ryge, G., Moffet, J. C. and Barkow, A. G.: Microstructural Observations and X-ray Diffraction Studies of Silver-Tin Amalgams, J. dent. Res., 32: 152-167, 1953.
- 6) Winterhager, H.: Nevere Erkenntnisse der Vorgänge bei der Erhärtung von Dental Amalgamen, D. Z. Z., 10: 1602-1607, 1955.
- 7) Fenchel, A.: Some New Researches into Amalgams and Their Significance for Dentists. Dental Cosmos, 50: 553-573, 1908.
- 8) 太田 守: 歯科用アマルガム合金の製法とそれに関連した2, 3の性質について, 口腔病学誌, 26: 1830-1844, 1959.
- 9) 根本君也: アマルガムの初期硬化に関する研究——アマルガムの微小組織の観察と γ -2 相析出開始時間の測定, 歯材器学誌, 19: 69-93, 1969.
- 10) 林 健司: アマルガム充填表面の光学ならびに電子顕微鏡的観察, 口腔病学誌, 35: 548-559,

- 1968.
- 11) 森 淑子：球状アマルガム合金粒子の微細構造および合金粒子表層におけるアマルガム化過程の走査電顕的観察，九州歯学誌，23：135-145，1969.
 - 12) Boyde, A. and Knight, P. J.: The Use of Scanning Electron Microscopy in Clinical Dental Research, Brit. dent. J., 127: 313-322, 1969.
 - 13) Wing, G. and Ryge, G.: Setting Reaction of Spherical-Particle Amalgams, J. dent. Res., 44: 1325-1333, 1965.
 - 14) 大谷, 堤, 山賀：アマルガムの硬化反応における β_1 相の析出について，歯材器学誌，21：40-46，1970.
 - 15) Black, G. V. Jacksonville ILL.: An Investigation of the Physical Characters of the Human Teeth in Relation to Their Diseases, and to Practical Dental Operations, together with the Physical Characters of Filling-Materials.-fourth paper-Contraction and Expansion of Silver-Tin Amalgams, Dental Cosmos, 37: 637-661, 1895.
 - 16) Gray, A. W.: Metallographic Phenomena Observed in Amalgams, J. N. D. A., 6, 909-925, 1919.
 - 17) Gayler, M. L. V.: Some Factors Affecting the Setting of a Dental Amalgam, Brit. dent. J., 54: 269-288, 1933.
 - 18) Gray, A. W.: Volume Changes Accompanying Solution, Chemical Combination, and Crystallization in Amalgams, J. Inst. Med., 29: 139-189, 1923.
 - 19) 国分正和：アマルガムの寸法変化に関する研究——とくにわが国で開発された球状アマルガムについて，歯材器学誌，16：85-98，1967.
 - 20) 三浦, 浜中, 飯島, 中野：X線マイクロアナライザーによる歯科用アマルガムの研究（第1報）アマルガムの硬化機構の考察，歯理工学誌，11：203-208，1970.
 - 21) Mitchell, J. A., Schoonover, I. C., Dickson, G. and Vacher, H. C.: Some Factors Affecting the Dimensional Stability of the Ag-Sn (Cu-Zn) Amalgams, J. dent. Res., 34: 273-286, 1955.
 - 22) Skinner and Phillips: The Science of Dental Materials, Six Edition, W. B. Saunders. Co., Philadelphia and London, 1967, p. 303.
 - 23) 三浦, 浜中, 飯島, 中野：X線マイクロアナライザーによる歯科用アマルガムの研究（第2報）充填圧，練和時間の硬化機構に及ぼす影響について，歯理工学誌，11：209-213，1970.
 - 24) Murphy, A. J. and Preston, G. D.: The Constitution of the Alloys of Silver and Mercury, J. Inst. Met., 46: 507-535, 1931.
 - 25) Berman, H. and Harcourt, G. A.: Natural Amalgams, Amer. Min., 23: 761, 1938.
 - 26) Wing, G.: The Microstructure of Dental Amalgam, Aust. Dent. J., 10: 113-120, 1965.
 - 27) Wing, G.: Phase Identification in Dental Amalgam, Aust. Dent. J., 11: 105-113, 1966.
 - 28) Fairhurst, C. W. and Ryge, G.: X-Ray Diffraction investigation of the Sn-Hg Phase in Dental Amalgam, Adv. X-ray Anal., 5: 64, 1961.
 - 29) 小原嗣朗：金属組織学概論，57頁，1966，朝倉書店，東京。