

Tandheelkundige Materiaalkennis

door *J. N. Tekenbroek*

(*Vervolg*)

TWEEDE GEDEELTE

HOOFDSTUK IX. AMALGAAM

Inleiding

Amalgaam en wel in het bijzonder het zilver-tin-amalgaam is het meest gebruikte materiaal in de tandheelkunde. Het heeft een bewogen geschiedenis.

Omstreeks 1826 werd amalgaam onder de naam van zilverpasta het eerst in Europa toegepast en toen het in 1833 Amerika bereikte, ontketende het aldaar een hevige strijd. Vooral de minder gewetensvolle beoefenaars van de tandheelkunde hadden zich op deze nieuwe materiaalsoort geworpen en zij hanteerden het op een dusdanig ontoelaatbare wijze, dat de American Society of Dental Surgeons het volgende besluit nam:

„besluit, dat ieder lid van deze Society, dat weigert de verklaring te tekenen, dat hij zelf nooit amalgaam zal gebruiken en dat hij zich tegen ieder gebruik van amalgaam onder welke omstandigheden dan ook verklaart, van het lidmaatschap van deze Society zal worden geschrapt”.

Sindsdien heeft het amalgaam zich als materiaal aanzienlijk verbeterd en is zijn gebruik tenslotte na verloop van jaren geaccepteerd.

Van meer recente datum dan deze strijd in Amerika zijn de bezwaren, die omstreeks 1925 tegen het gebruik van amalgaam in de tandheelkunde naar voren zijn gebracht door Prof. S t o c k, de toenmalige Directeur van het Kaiser Wilhelm Instituut voor Chemie te Berlijn. Door het grote gezag van deze geleerde en zijn boven twijfel staande wetenschappelijke objectiviteit heeft het oordeel, dat hij over de giftigheid van het amalgaam uitsprak, veel stof doen opwaaien.

Amalgaam is vooral voor de sociale practijk een materiaal, dat de tandheelkunde niet missen kan. Het koperamalgaam, dat een goede tien jaar geleden nog veelvuldig bij de schooltandverzorging ook voor het vullen van blijvende gebitselementen gebruikt werd, heeft mede onder invloed van de aanval van S t o c k het veld moeten ruimen. Thans is iedereen het er over eens, dat koperamalgaam, dat de mogelijkheid bood zich nog minder zorgzaam als zilveramalgaam te laten verwerken, niet in de mond gebruikt mag worden vanwege het aan dit materiaal verbonden gevaar van metaalvergiftiging.

Het verharde zilveramalgaam heeft een kwikgehalte van ongeveer 50% en het behoeft niet te verwonderen, dat zich bij toxicologen, die

het kwik van meer nabij kennen, de nodige vragen opdringen over het blijvend aanbrenge van een dergelijk materiaal in de mond.

Kwik is het gevaarlijkste van alle zware metalen, giftiger b.v. dan lood. Vooral zijn vloeibare toestand, waardoor het bij morsen in vele kleine druppels uiteenvalt en zijn betrekkelijk grote vluchtigheid, dwingen tot voorzichtigheid bij het omgaan met kwik. In de wetgeving van alle landen komen bepalingen voor ter bescherming van personen, werkzaam in kwikverwerkende bedrijven. Ook in ons land is dit het geval en uit hoofde daarvan kon o.a. in de distributietijd de tandarts voor zichzelf, zijn assistente en tandtechniker een ruimere melktoewijzing krijgen, waarvan echter velen door onbekendheid geen gebruik hebben gemaakt.

In een chemisch of fysisch laboratorium is een ieder doordrongen van de noodzaak om met metallisch kwik voorzichtig om te gaan en daarmee vooral niet te morsen. Verschillende laboratoria hebben zelfs een aparte kwikkamer, waar uitsluitend met dit materiaal mag worden gewerkt. Bij eventueel morsen van kwik geldt in meerdere laboratoria de regel, dat direct al het personeel behulpzaam moet zijn om de tafels en de vloeren zo nauwgezet mogelijk van het kwik te bevrijden en door het strooien van zwavelpoeder verborgen restanten kwik op de vloer zo veel mogelijk chemisch te binden.

In de tandheelkunde wordt bij het omgaan met kwik vaak niet de gewenste voorzichtigheid betracht. In praktijkkamers en tandtechnische ruimten worden weinig regels in acht genomen betreffende het aldaar nogal frequent werken met kwik en het morsen daarmee. Een eenvoudige maatregel is het gezamenlijk bewaren van alle amalgaam-ingrediënten in een emaille fotoschaal op de bodem waarvan wat zwavelbloem gestrooid is. In deze schaal blijft ook de aanmaakmortier geplaatst, daarboven perst men het aangemaakte amalgaam eventueel uit. Men voorkomt daarmee, dat kwikdruppels op oncontroleerbare plaatsen terecht kunnen komen, meestal tenslotte op de vloer onder kasten of verwarmingen, dan wel tussen plinten en in naden van de vloerbekleding of op andere bij de dagelijkse vloerreiniging moeilijk bereikbare plaatsen om daar tot in lengte van dagen aanwezig te blijven. Verder dient men voor zijn eigen gezondheid zeker het zo gebruikelijke kneden en rollen van het aangemaakte amalgaam in de blote handpalm na te laten. (Bovendien wordt, hetgeen later ter sprake komt, het amalgaam hierdoor ernstig in zijn eigenschappen benadeeld). Koperamalgaam wordt plastisch gemaakt door een kleine hoeveelheid van dit materiaal op een metalen lepeltje boven een vlam te verhitten tot zich kwikdruppels aan het oppervlak vertonen. Als regel ging deze behandeling gepaard met het zichtbaar ontwijken van kwikdamp, een handelwijze, waartegen, nu koperamalgaam niet meer gebruikt wordt, het wat overbodig geworden is, met nadruk te waarschuwen.

Zoals vele andere chemische elementen komt kwik als sporenelement bijna overal voor, o.a. in onze voedingsmiddelen. Normaal neemt een mens met zijn voedsel dagelijks 5 à 10 γ kwik (een gamma = 10⁻⁶ gram) tot zich. In het menselijk bloed komt 0.3—0.7 γ kwik per 100 cc. bloed

voor, terwijl een dagelijkse uitscheiding in de urine tot een hoeveelheid van 10γ normaal is. Komt in het bloed meer dan 1γ per 100 cc. voor en overtreft de dagelijkse uitscheiding in de urine 10γ, dan is er sprake van kwik-intoxicatie.

Desymptomen van een lichte chronische kwikvergiftiging zijn aanvankelijk hoofdzakelijk van nerveus-psychische aard, te weten een gevoel van vermoeidheid en lichte nerveusiteit. Bij het toenemen van de vergiftigingsgraad treden achtereenvolgens op: hoofdpijn, vermindering van de capaciteit tot geestelijke arbeid, storingen in de bovenste luchtwegen, lichte zwelling van het neusslijmvlies (verstopte neus), katharrale neus en keelontstekingen, oorsuizingen, vorming van blaasjes op het mondslijmvlies, speekselvloed, tandvlesbloedingen, vorming van pockets en het los gaan staan van gebitselementen. Verdere verschijnselen zijn tremor, diurese, diarree, huiduitslag, onrustige pols, druk op de maag en pijnen in de liesstreek.

Bij chronische overdosering culmineert kwik zich in het lichaam, waarbij enkele organen, o.a. de nieren en de hypophyse voorkeurplaatsen van kwikretentie zijn.

Kwik is vooral een ademgift. Brengt, zoals vermeld een dagelijkse opname door het maagdarmkanaal van 5—10γ geen gevaar voor vergiftiging met zich mede, meer dan 1 à 2γ kwik dagelijks als kwikdamp ingeademd betekent reeds een overschrijding van de toxische grens. Kwik is betrekkelijk vluchtig; bij kamertemperatuur met kwik verzadigde lucht bevat 15 mg kwik per kubieke meter (dat is 15.000γ). Deze betrekkelijk grote hoeveelheid wijst er op, dat men niet geheel ten onrechte in chemische laboratoria het morsen met kwik niet en bagatelle neemt. Een mens ademt dagelijks ongeveer 10 kub. meter lucht in.

De opname van kwik uit de in de mond aanwezige amalgaamvullingen kan langs twee wegen gaan. Ten eerste kan door corrosie kwik in het speeksel worden opgelost en komt dan het lichaam langs het maagdarmkanaal binnen. Daarnaast is een zekere kwikdampspanning boven een amalgaamvulling in de mond aan te nemen, waardoor ook langs de luchtwegen kwik in het lichaam terecht kan komen. S t o c k heeft gegevens gepubliceerd omtrent proefpersonen, die hem van tandheeskundige zijde werden toegestuurd, als zijnde dragers van lege artis gelegde amalgaamvullingen. Hij vond bij deze personen 0.2—4.1γ kwik per liter urine en 0.1—1γ kwik in één kubieke meter uitgeademde lucht. S t o c k meent gevallen van kwikvergiftiging te hebben kunnen vaststellen bij dragers van amalgaamvullingen en ook van andere zijde zijn dergelijke gevallen naar voren gebracht. Hoe frequent deze vergiftigingsverschijnsels voorkomen en in welke mate, daarover bestaat geen communis opinio.

S t o c k wordt — en mogelijk niet geheel ten onrechte — een wat maniakale instelling tegenover kwik verweten, maar ongetwijfeld heeft zijn luiden van de alarmklok niet geheel overbodig de tandheeskunde nogmaals op de giftigheid van kwik gewezen.

Waar amalgaamvullingen uit hoofde van sociale of andere indicaties

niet vereist zijn, kan men, zo menen sommigen, beter andere vullingsmaterialen gebruiken. Dit zou dan in het bijzonder gelden voor personen, die uit hoofde van hun beroep — en daaronder vallen de tandartsen en hun hulppersoneel — reeds veelvuldig met kwik in aanraking komen en daardoor mogelijk reeds dichterbij de dagelijkse toxische dosis kunnen zijn.

Lichte chronische kwikvergiftigingen zijn klinisch uitermate lastig vast te stellen en ook de sporen kwik, waarom het hier gaat bij afstaan van dit metaal door een amalgaamvulling zijn moeilijk betrouwbaar analytisch te bepalen.

Men kan er op wijzen, dat er vele miljoenen personen met amalgaamvullingen rondlopen en dat men feitelijk nooit iets van kwikvergiftigingen hoort. Doch dit was eveneens het geval bij het koperamalgaam, waarmede men tot voor kort vele kindergebitten behandelde. Op analytische en niet op klinische gronden heeft men dit materiaal thans verlaten. In zilveramalgaam komt, zoals hieronder besproken wordt naast het kwik ook 25 à 27% tin voor, zodat bij corrosie in de mond het meer electropositieve tin en niet het kwik in oplossing gaat. Bij vitro proeven heeft men boven koperamalgaam een hogere kwikdampspanning kunnen vaststellen dan boven het zilver-tin-amalgaam. (Vitroproeven hebben in deze echter weinig betekenis, aangezien in de mond een amalgaamvulling als regel door een beschermende laag corrosieproducten is omgeven). Vast staat, dat koperamalgaam gevaarlijker is dan zilveramalgaam. Naar alle waarschijnlijkheid bieden de tegenwoordig in de tandheelkunde gebruikte en op de juiste wijze verwerkte zilveramalgaamsoorten geen gevaar voor kwikvergiftigingen, maar onomstotelijk bewezen is dit niet.

§ 2. *Chemische samenstelling*

Bij zijn toepassing wordt het zilveramalgaam aangemaakt door in een door de fabrikant voorgeschreven verhouding kwik en een vijfsel van een legering, die voornamelijk uit zilver en tin bestaat, in een mortier met elkaar samen te wrijven tot zich een plastische massa vormt, welke aangebracht in de tandcaviteit na verloop van enige tijd verhardt. In het onderstaande wordt de legering van zilver en tin als zilverlegering aangeduid, terwijl van amalgaam gesproken wordt als het met kwik aangemaakte mengsel bedoeld wordt.

Het zilveramalgaam was de eerste materiaalsoort, waarop zich het onderzoek der tandheelkundige materialen door het Nationaal Bureau of Standards U.S.A. richtte en als resultaat daarvan werden eisen opgesteld, waaraan deze materiaalsoort moet voldoen. In de betreffende specificatie no. 1 vindt men de eis aangaande de chemische samenstelling van de zilverlegering als volgt geformuleerd.

zilveragehalte	minimum	68%
kopergehalte	maximum	6%
zinkgehalte	maximum	2%
tingehalte	minimum	25%

Goud en platina worden niet als verontreiniging beschouwd.

Tabel XXIV vermeldt de chemische samenstelling van een tiental zilver-tin-legeringen, die alle voldoen aan de chemische eisen van de amalgaam-specificatie.

TABEL XXIV
Chemische samenstelling van zilver-tin-legeringen

merk	% zilver	% tin	% koper	% zink
1	68.3	26.2	4.5	1.0
2	69.5	25.4	4.3	0.7
3	70.0	25.5	3.0	1.5
4	69.7	25.7	3.4	1.2
5	70.3	25.7	2.8	1.2
6	69.0	26.5	4.5	. .
7	74.5	25.0	. .	0.5
8	68.1	26.3	4.5	1.1
9	68.8	26.4	4.4	. .
10	69.0	26.0	4.0	1.0

Zilver en tin zijn van deze legering de twee voornaamste componenten; vooral het tingehalte heeft grote invloed op de eigenschappen van het amalgaam. Volgens de specificatie mag het tingehalte niet lager zijn dan 25%, terwijl aan het maximum gehalte een grens wordt gesteld door de eis, dat minstens 68% zilver aanwezig moet zijn. Door deze laatste eis hebben de vroeger algemeen in gebruik zijnde amalgaamsorten met een laag zilveragehalte ($\pm 50\%$) thans voor goed afgedaan. Inderdaad zijn tinrijke, dus zilverarme amalgaamsorten aangenaam plastisch bij het verwerken, maar zij bezitten in verharde toestand minder goede eigenschappen. Tin heeft een nadelige invloed op de mechanische eigenschappen van het amalgaam, het vermindert namelijk de drukvastheid en vergroot de vloeï, terwijl het bovendien de gewenste expansie van het amalgaam bij het verharden vermindert en zelfs in een contractie kan doen overgaan. Tin is echter onmisbaar in het amalgaam vanwege zijn grote affiniteit t.o.v. kwik, waardoor de aanmaaktijd van het amalgaam binnen practisch toepasbare grenzen wordt gebracht.

Zilver verhoogt de drukvastheid, vermindert de vloeï en bevordert de expansie bij verharding. Tegenover het feit, dat zilverrijk amalgaam natuurlijk duurder is, omdat zilver de duurste van de aanwezige legeringscomponenten is, staat, dat zilverrijke amalgamen meer kwik kunnen binden, zodat eenzelfde gewichtshoeveelheid vijlsel een grotere hoeveelheid verhard amalgaam geeft.

Koper en zink behoeven, zoals de specificatie aangeeft, als legeringscomponent niet aanwezig te zijn. Koper, dat tot een gehalte van 6% aanwezig mag zijn, verhoogt echter de drukvastheid en de expansie bij verharding, terwijl het de vloeï mindert. Ook zink, dat uiterlijk tot 2% in de zilverlegering mag voorkomen, heeft een soortgelijke invloed.

De voornaamste reden van zijn aanwezigheid dankt het zink echter, evenals bij goud-legeringen, aan zijn reinigende werking door zijn

grote affiniteit t.o.v. zuurstof. Bij het samensmelten van de zilverlegering voorkomt het daardoor de oxydatie van de andere componenten; het zich daarbij vormende zinkoxyde komt als een gemakkelijk te verwijderen verontreiniging boven op de gesmolten massa drijven. Aan de aanwezigheid van zink in het amalgaam is, zoals eerst later besproken kan worden, echter ook een bezwaar verbonden.

Goud en platina mogen volgens de specificatie aanwezig zijn. Sommige fabrikanten beweren namelijk, dat het aan hun amalgaam toegevoegde goud of platina de verkleuring van het amalgaam in de mond zou tegengaan. Alhoewel het Bureau of Standards bij een onderzoek dien-aangaande in geen enkel opzicht heeft kunnen vaststellen, dat dit het geval is, bleek, dat deze beide metalen de andere eigenschappen van het amalgaam niet nadelig beïnvloeden, zodat de specificatie tegen hun aanwezigheid geen bezwaar maakt. Beide edelmetalen maken echter het amalgaam zonder nut duurder.

Kwik, dat voor het aanmaken van het amalgaam wordt gebruikt, moet zuiver zijn. Het mag bij destillatie niet meer dan 0.02% residu achterlaten.

Verhard amalgaam bevat naast de componenten van de zilverlegering een hoeveelheid kwik, die afhangt van de wijze, waarop het amalgaam wordt aangemaakt en van de druk, die bij het zogenaamde condenseren van de vulling in de caviteit wordt toegepast.

Tabel XXV geeft de chemische samenstelling van een drietal amalgaamsorten, die op normale wijze werden aangemaakt en gecondenseerd.

TABEL XXV
Chemische samenstelling verhard zilveramalgaam

monster	Samenstelling in %					Kwikvrij berekend			
	Ag%	Sn%	Cu%	Zn%	Hg%	Ag%	Sn%	Cu%	Zn%
1	32.8	12.6	2.6	0.4	51.6	67.8	26.0	5.4	0.8
2	32.8	12.2	2.5	0.3	52.2	68.6	25.5	5.2	0.6
3	33.1	12.6	2.4	0.3	51.6	68.4	26.0	5.0	0.6

Bij het maken van een amalgaamvulling wordt het aangemaakte amalgaam als regel voor het aanbrengen in de caviteit wat drooggeperst, terwijl bij het aandrukken in de caviteit, het condenseren, nogmaals een hoeveelheid van het in overmaat toegevoegde kwik wordt verwijderd. In beide uitgeperste kwikfracties zijn componenten van de zilverlegering opgelost; in de bij het condenseren verwijderde kwikhoeveelheid uit de aard der zaak meer, omdat het kwik dan reeds langer met de zilverlegering in aanraking was.

In Tabel XXVI vindt men naast elkaar opgegeven de chemische analyses van de gebruikte zilverlegering van het daarmee vervaardigde amalgaam van de eerste en van de bij het condenseren uitgeperste kwikfracties.

TABEL XXVI

Chemische samenstelling van de zilver-legering, het verharde amalgaam en de uitgeperste kwikfracties

metaal	zilver-legering	verhard amalgaam	uitgeperst kwik na aanmaken	uitgeperst kwik bij condenseren
zilver %	68.67	68.90	36.77	68.50
tin %	26.24	26.14	50.43	26.48
koper %	4.98	5.02	2.19	3.86
zink %	0.24	0.12	5.28	0.48
totaal %	100.13	100.17	94.07	90.32
kwik %		48.50	96.00	63.00

Omtrent de chemische samenstelling zij tenslotte nog vermeld, dat deze niet uitsluitend bepalend is voor de eigenschappen van het amalgaam. Ook al voldoet een amalgaamsoort aan de eisen, die de specificatie aan de chemische samenstelling van de zilver-legering stelt, dan betekent dit nog niet, dat het amalgaam voldoet aan de eisen van de specificatie aangaande drukvastheid, vloeï, expansie bij verharding, aanmaaktijd en verhardingstijd. Hierop hebben namelijk nog vele andere factoren invloed, o.a. de wijze, waarop de tandarts het amalgaam verwerkt. Voor een nadere bespreking van deze factoren is een voorafgaande metallographische beschouwing van het amalgaam van dienst.

§ 3. Het ternaire stelsel zilver-tin-kwik

Een voor een metallographische bespreking van het amalgaam noodzakelijke, maar tevens gerechtvaardigde vereenvoudiging, is de verwaarlozing van de geringe hoeveelheden aanwezig koper en zink en dus de opvatting, dat het zilver-tin-amalgaam een ternaire legering is van zilver, tin en kwik. Dit ternaire stelsel wordt bepaald door de volgende drie binaire stelsels zilver-tin, zilver-kwik en tin-kwik.

Het zilver-tin-diagram. In deel I, Hoofdstuk IX, T.v.T. 1951 blz. 427 is het toestandsdiagram van het binaire stelsel Ag-Sn reeds besproken. In

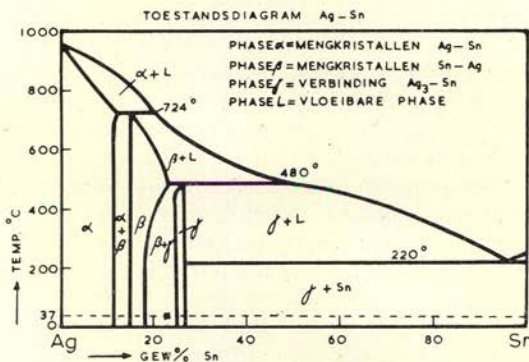


Fig. 65

fig. 65 wordt dit toestandsdiagram nogmaals afgedrukt en wordt er hier aan herinnerd, dat de zilver-tin-legering van de samenstelling, zoals die bij het amalgaam gebruikt wordt ($\pm 70\%$ Ag en $\pm 26\%$ tin) bij kamertemperatuur gelegen is in het coëxistentiegebied $\beta + \gamma$. Het toestandsdiagram leert, dat de legering dan hoofdzakelijk bestaat uit kristallen Ag_3Sn , (γ) gelegen in een matrix van mengkristallen (phase β) van zilver en tin.

Dit geldt tenminste als het evenwicht zich in de zilver-tin-legering heeft kunnen instellen. Na het samensmelten van de legeringscomponenten wordt de zilver-legering in staven gegoten en uit deze gegoten staven wordt op een draaibank het vijlsel gemaakt, dat aan de tandarts geleverd wordt. In een vrij recent onderzoek werd er op gewezen, dat een homogeniserende warmtebehandeling van de gegoten staven, waardoor daarin zich het evenwicht vollediger instelt en een zo groot mo-

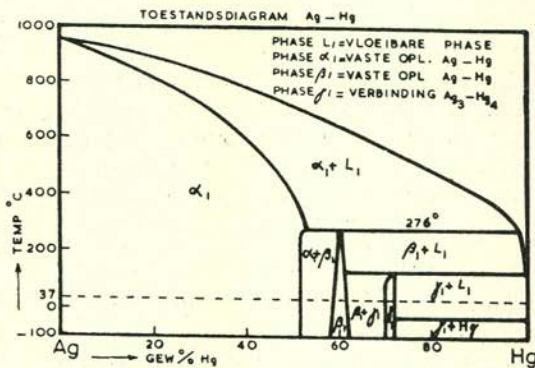


Fig. 66

gelijke hoeveelheid van de phase Ag_3Sn (γ) ontstaat, een gunstige invloed heeft op de eigenschappen van het vijlsel en daarmee ook op de eigenschappen van het amalgaam. Door deze homogenisering zou o.a. het amalgaam veel constantere eigenschappen vertonen, doordat het minder gevoelig wordt voor de fouten, die de tandarts bij de verwerking kan begaan. Deze warmtebehandeling wordt uitgevoerd door de gegoten staven gedurende 24 uur op 400°C te verhitten.

Het zilver-kwik-diagram. (fig. 66) Dit toestandsdiagram wijst er op, dat een legering van zilver en kwik bij 37°C naar gelang de verhouding, waarin beide componenten naast elkaar voorkomen, kan bestaan uit de volgende vaste fasen: mengkristallen α , mengkristallen β_1 , intermetallische verbinding Ag_3Hg_4 (γ_1) en uit vloeibare oplossing van zilver en kwik (L_1), waarin zich kristallen van de verbinding Ag_3Hg_4 (γ_1) afgezet hebben.

Het tin-kwik-diagram. (fig. 67). Uit dit diagram valt op te maken, dat een legering van tin en kwik bij kamertemperatuur uit de volgende fasen kan bestaan: mengkristallen α_2 , mengkristallen β_2 , meng-

kristallen γ_2 en indien meer dan 20% kwik aanwezig is uit een vloeibare fase L_2 , waarin de vaste fase mengkristallen γ_2 voorkomen.

Het ternaire zilver-tin-kwik-diagram, dat zich als ruimte-figuur (zie T.v.T. 1951 blz. 433) uit deze drie reeds vrij ingewikkelde binaire diagrammen samenstelt, is dusdanig ingewikkeld van structuur, dat het praktisch niet weer te geven is. Men maakt dan, zoals vroeger besproken is, gebruik van een andere wijze van graphisch voorstellen. In een gelijkzijdige driehoek geeft men daarbij de voorkomende coëxistentie gebieden bij verschillende temperaturen aan.

Een tweetal onderzoekers hebben zich met het ternaire stelsel Ag-Sn-Hg beziggehouden, namelijk K n i g h t en J o y n e r, die het stelsel bij 61° onderzochten en Mej. G a y l e r, die het diagram bij

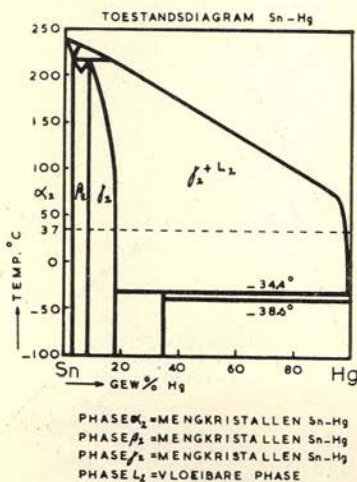


Fig. 67

70° bepaalde. Het ligt buiten het bestek van de hier voor tandartsen te behandelen stof om op deze diagrammen in te gaan. Volstaan wordt met het geven van het diagram volgens K n i g h t en J o y n e r en met de vermelding van de fasen, die Mej. G a y l e r in afwijking daarvan in het verharde amalgaam meent te hebben kunnen aantonen.

In het diagram van K n i g h t en J o y n e r, dat fig. 68 te zien geeft, is een gearceerde vierhoek aangegeven. Binnen deze vierhoek valt de samenstelling van alle in de tandheelkunde gebruikte amalgaamsorten.

De samenstelling van het tandheelkundige amalgaam ligt namelijk tussen de volgende grenzen.

TABEL XXVII

% Ag	% Sn	% Hg
25	25	50
28	28	44
35	15	50
38	12	60

Volgens de fasenregel van G i b b s kunnen bij een bepaalde temperatuur in een ternair stelsel, wanneer dit tot evenwicht gekomen is, maximaal drie fasen naast elkaar voorkomen (het aantal componenten is drie, één vrijheidsgraad wordt vastgelegd door de temperatuur, zodat uit de fasenregel $F = C + 1 - P$ volgt, dat P maximaal 3 kan zijn, aangezien dan het aantal vrijheidsgraden 0 wordt). Zoals het diagram van K n i g h t en J o y n e r aangeeft, zijn de tandheelkundige amalgamen gelegen binnen de driehoek, waarvan de hoekpunten

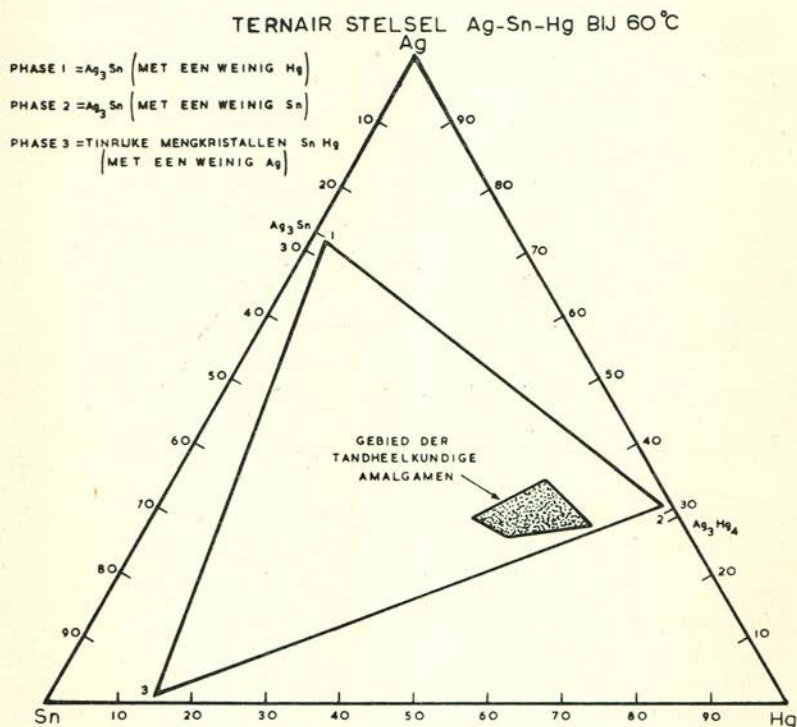


Fig. 68

gevormd worden door de punten 1, 2 en 3. Deze geven in het toestandsdiagram respectievelijk de volgende vaste fasen aan. Punt 1, kristallen van de intermetallische verbinding Ag_3Sn met daarin wat kwik opgelost, punt 2, kristallen van de intermetallische verbinding Ag_3Hg_4 , waarin wat zilver is opgelost en punt 3, tinrijke mengkristallen van tin en kwik met een weinig zilver. Volgens K n i g h t en J o y n e r zouden in verhard amalgaam bij mondtemperatuur deze drie kristalsoorten als vaste fasen kunnen voorkomen.

In afwijking hiermede meent Mej. G a y l e r gevonden te hebben, dat geen kristallen Ag_3Sn in het verharde amalgaam aanwezig zijn, maar in plaats daarvan een mengkristal van zilver, tin en kwik, waar-

van de samenstelling ongeveer 50% Ag, 40% Hg en 10% Sn is. Volgens haar zouden dus de volgende drie vaste fasen aanwezig kunnen zijn: 1° de zo juist besproken mengkristallen van Ag, Sn en Hg, 2° kristallen van Ag_3Hg_4 en 3° tinrijke mengkristallen van tin en kwik.

De hier besproken evenwichtstoestanden stellen zich echter in het amalgaam, zoals dat in de caviteit is aangebracht, niet of althans eerst na zeer lange tijd in. De microstructuur van verhard amalgaam geeft een beeld te zien als fig. 69 toont.

Het bevat niet volledig aangetaste Ag_3Sn deeltjes, gelegen in een

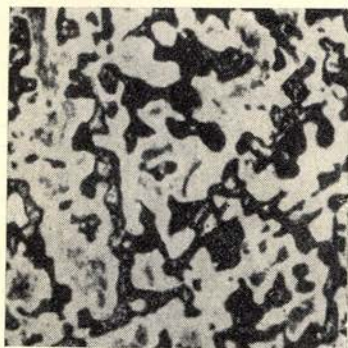


Fig. 69

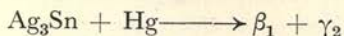
matrix (op de microfoto zwart) van een uiterst fijne kristallijne structuur. Deze matrix bestaat uit de hierboven besproken kristalsoorten van het ternaire stelsel Ag-Sn-Hg, doch de kristallieten zijn zo klein, dat zij microscopisch niet goed zichtbaar te maken zijn.

§ 4. *De verharding van amalgaam*

De reacties, die bij het verharden van het amalgaam optreden, zijn nog niet geheel duidelijk.

De eerste reactie tussen het kwik en de zilver-legering is de absorptie van kwik in de Ag_3Sn deeltjes, waarbij zich, aanvankelijk slechts aan het oppervlak der deeltjes, een vaste oplossing van kwik in Ag_3Sn vormt. Deze vaste fase wordt door G a y l e r, wier opvatting omtrent de amalgaamverharding hier gegeven wordt, met de letter β_1 aangeduid. Uit deze vaste oplossing scheiden zich na verloop van enige tijd kristallen af van een zeer veel tin bevattend mengkristal van tin en kwik. Deze vaste fase, waarvan de chemische samenstelling ongeveer overeenkomt met Sn_7Hg_1 wordt aangeduid door de letter γ_2 .

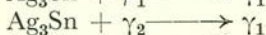
De eerste reactie laat zich dus door het volgende reactieschema weer-geven:



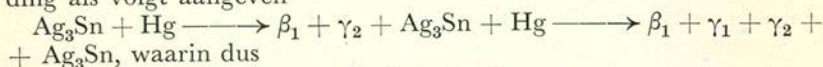
De absorptie van kwik in het Ag_3Sn kristal gaat gepaard met een volumecontractie. Treedt deze eerste reactie voornamelijk op bij het

aanmaken van het amalgaam, het volgende stadium van de verhardingsreactie voltrekt zich als het plastische amalgaam in de caviteit is aangebracht. Het nog tussen de vijlseldeeltjes aanwezige kwik dringt verder de Ag_3Sn deeltjes binnen onder vorming van de vaste fase β_1 (oplossing van Hg in Ag_3Sn). Het daarin aanwezige kwik alsmede het reeds gevormde Sn_7Hg (de γ_2 fase) treden met het nog niet aangestaste Ag_3Sn in verdere reactie onder vorming van de intermetallische binding Ag_3Hg_4 , welke vaste fase door G a y l e r in haar reactieschema met de letter γ_1 wordt aangegeven.

Het tweede stadium van de verharding kan dus als volgt worden aangegeven $\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta_1 \longrightarrow \gamma_1$



Aangezien de hier genoemde reacties ten dele naast elkaar verlopen en geen van hen volledig aflopen, kan men recapitulerend de verharding als volgt aangeven



β_1 = de vaste oplossing van kwik in Ag_3Sn

γ_1 = de intermetallische verbinding Ag_3Hg_4

γ_2 = het tinrijke mengkristal tussen Sn en Hg ($\pm \text{Sn}_7\text{Hg}$)

Gaat, zoals vermeld, het eerste deel van de reactie, de absorptie van kwik in Ag_3Sn onder vorming van de β_1 fase, met een volumecontractie gepaard, bij het tweede gedeelte van de reactie, de vorming van de fasen γ_1 en γ_2 uit de β_1 fase, treedt expansie op en aangezien deze tweede reactie plaatsheeft als het nog plastische amalgaam reeds in de caviteit is aangebracht, treedt aldaar dus bij de verdere verharding een expansie op.

Deze expansie is zeer gewenst. In de eerste plaats zal daardoor een goede aansluiting tussen caviteitwand en vulling ontstaan en daarnaast komt het tegemoet aan het bezwaar, dat het amalgaam een $2 \times$ zo grote thermische uitzettingscoëfficiënt heeft als het tandweefsel. Door de expansie bij de verharding drukt de vulling tegen de caviteitwand en wekt in het tandweefsel een veerkracht op. Bij afkoeling van de vulling (door het nuttigen van koude spijzen of dranken) zal de veerkracht in het tandweefsel de caviteitwand tegen het sterker krimpende amalgaam blijven aandrukken. Aan de expansie bij het verharden van het amalgaam wordt dan ook veel waarde toegekend. Dienaangaande stelt de specificatie no. 1 aan het amalgaam de eis, dat het bij verharding per cm minstens 3 micron, maar niet meer dan 14 micron, expandeert.

De opvattingen van Mej. G a y l e r omtrent de verharding van amalgaam worden van verschillende kanten bestreden en inderdaad heeft deze theorie zijn tekortkomingen.

Een eenvoudig en goed voorstelbaar beeld omtrent de dimensiewijzigingen, die bij het verharden van amalgaam optreden, wordt gegeven door een wijze van voorstellen, die afkomstig is van L o e b i c h.

Schematisch vat L o e b i c h daartoe de vijlseldeeltjes als bollen op. Gedurende het aanmaken treedt door de absorptie van het kwik in de

vijseldeeltjes een afname van het gezamenlijke volume aan vijsel en toegevoegd kwik op. Het kwik, dat de vijseldeeltjes bij het aanmaken aanvankelijk omgeeft, fungeert als een smeerfilm, waardoor de amalgaam-massa plastisch is. Door het verder absorberen van het kwik door de vijseldeeltjes nemen deze laatste in omvang toe en verdwijnt de kwikfilm rond de deeltjes. De vaste, bolvormig gedachte deeltjes komen dan tegen elkaar aan te liggen in een dichte bolpakking en van dat moment af kan de massa niet meer contraheren.

Het kwik, dat zich dan nog in de tussenruimten tussen de thans tegen elkaar aanliggende bolvormige deeltjes bevindt, zal bij het verder gaan van de verhardingsreactie eveneens in de vijseldeeltjes worden opgenomen. De vijseldeeltjes zullen daardoor in diameter toenemen en dit kan slechts gepaard gaan met een expansie van de amalgaam-massa.

Deze voorstellingswijze van L o e b i c h verklaart dus de expansie van het amalgaam zuiver mechanisch en maakt geen gebruik van de opvatting, dat deze expansie door het uitkristalliseren van de γ_1 en de γ_2 phase uit de β_1 phase wordt veroorzaakt.

De onderzoekingen van K n i g h t en J o y n e r en van M e j. G a y l e r zijn resp. in de jaren 1914 en 1937 verricht. Het Röntgen-onderzoek van metalen en hun legeringen was toen nog niet bekend en ongetwijfeld zal deze moderne onderzoekingsmethode in de naaste toekomst de nog zeer onbevredigende kennis van het amalgaam helpen vergroten. Aan de hand van Debye-Scherrer diagrammen werd er in een recent onderzoek op gewezen, dat in het verharde amalgaam andere vaste fasen zouden voorkomen dan de bovengenoemde onderzoekers aannemen en welke hier besproken werden. De verwachting is gerechtvaardigd, dat binnenkort betere inzichten in de amalgaam-verharding zullen doorbreken.

De volgende vier punten zijn voor de beoordeling van amalgaam als materiaal voor vullingen van belang, namelijk de mate van expansie die het amalgaam bij zijn verharding vertoont, de drukvastheid, de vloeï en de bestendigheid tegen corrosie van dit materiaal.

§ 5. *Expansie*

De geringe snelheid, waarmede de reacties bij het totale verharde van amalgaam verlopen, treedt duidelijk aan de dag als men de Brinell-hardheid van het amalgaam bepaalt gedurende de eerste 24 uur na het aanmaken.

Zoals fig. 70 te zien geeft, neemt de Brinell-hardheid gedurende de eerste 5 uur snel toe om daarna in een wat langzamer tempo na ongeveer 24 uur een verder constant blijvende waarde te bereiken.

Direct na het samenvoegen van het kwik en het vijsel kunnen bij de nog plastische massa geen hardheidsbepalingen worden uitgevoerd. Eerst na een aanvankelijke verharding, die zich ± 15 minuten na het begin van aanmaken voltrokken heeft, kan met het meten van de hardheid begonnen worden. Bij zijn praktische toepassing is het amalgaam 15 minuten na het begin van aanmaken reeds in de caviteit aange-

bracht. De verharding is dan als regel reeds zover gevorderd, dat het amalgaam niet meer met modeleerinstrumenten te bewerken is en de vulling dus verder met rust gelaten wordt. Omtrent de tijd, die nodig

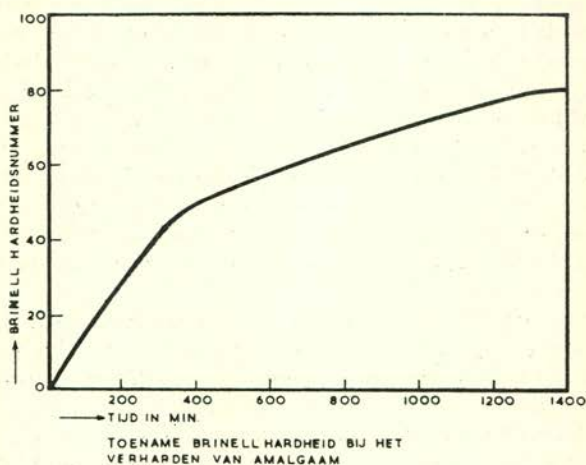


Fig. 70

is voor deze initiële verharding en omtrent de tijd, die na het begin van aanmaken verloopt alvorens het kwik in voldoende mate door het vijzel is opgenomen, zodat zich een plastische massa gevormd heeft,

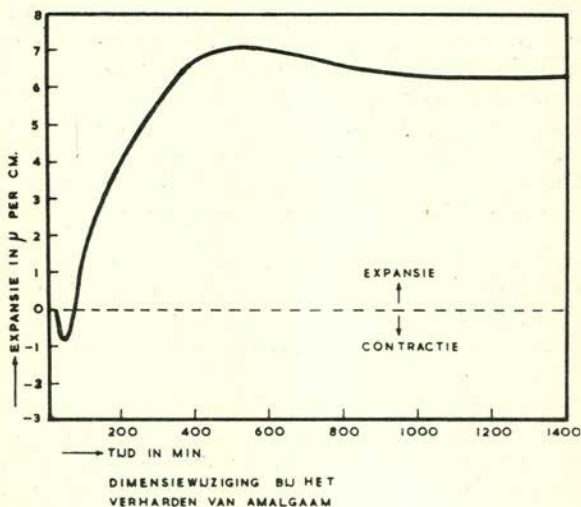


Fig. 71

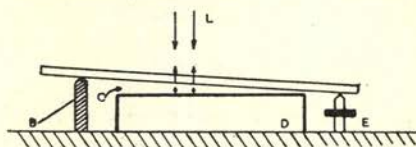
zijn in de specificatie no 1 de volgende eisen geformuleerd. Het amalgaam moet minstens tot 15 minuten na het begin van aanmaken nog met modeleerinstrumenten te bewerken zijn en wat de amalgameertijd

betreft, wordt geëist, dat het vijlsel binnen drie minuten na het begin van aanmaken het toegevoegde kwik moet hebben opgenomen.

Het verloop van de dimensiewijzigingen gedurende de eerste 24 uur bij een op de juiste wijze verwerkt amalgaam, dat aan alle eisen van de specificatie no. 1 voldoet, wordt door fig. 71 aangegeven.

Evenals bij de hardheidsbepalingen wordt met het meten van de dimensiewijzigingen, die bij het verharden van amalgaam optreden, eerst 15 minuten na het begin van het aanmaken begonnen. De contractie, die direct na het samenvoegen van kwik met het vijlsel optreedt, heeft dan reeds voor het grootste gedeelte plaats gehad en komt dus nog slechts voor een klein gedeelte tot uiting bij deze eerst na 15 minuten aanvangende metingen van de volumeveranderingen. De geringe contractie, die de kromme van fig. 71 in het begin te zien geeft, betreft het restant van deze aanvankelijke contractie. Al spoedig echter geeft het verloop van de kromme een expansie te zien, die bij het hier als voorbeeld gekozen amalgaam na ongeveer 8 uur zijn maximum van ± 7 micron per cm bereikt.

Voor de grote nauwkeurigheid vereisende metingen van de dimen-



INTERFEROMETER

Fig. 72

siewijzigingen wordt gebruik gemaakt van een zogenaamde interferometer, een instrument, dat veelvuldig bij het onderzoek van tandheelkundige materialen wordt toegepast. Een korte beschrijving van het principe waarop de daarmee uitgevoerde metingen berusten is daarom hier op zijn plaats.

Een optisch vlak geslepen glazen plaat A (fig. 72) rust op drie steunpunten (slechts twee zijn in de tekening aangegeven); één daarvan, het steunpunt B, wordt gevormd door het proefblokje amalgaam. Zet dit proefblokje uit of krimpt het, dan zal de glazen plaat A opgelicht worden dan wel naar beneden zakken. De wigvormige luchtspleet C, die de glazen plaat A met een zich daaronder bevindende eveneens optisch vlak geslepen glazen plaat D vormt, zal daardoor een grotere of kleinere hoek krijgen.

Een loodrecht invallende evenwijdige monochromatische lichtbundel L wordt zowel aan de onderzijde van plaat A als aan de bovenzijde van de plaat D teruggekaatst. Deze beide gereflecteerde lichtstralen interfereren met elkaar en zullen elkaar uitdoven als het optische weverschil tussen de beide gereflecteerde stralen gelijk is aan een halve golflengte van het gebruikte licht of een oneven veelvoud daarvan. Hierdoor ontstaan een reeks van interferentiestrepen, die onder een microscoop waargenomen, een beeld te zien geven, zoals fig. 73 afbeeldt.

Wordt door expansie van het proefblokje B de luchtspleet groter

dan zullen deze interferentiestrepen dichter bij elkaar komen, terwijl zij bij contractie verder uit elkaar komen te liggen. Na meting van de afstand, waarover de interferentiestrepen zich verplaatsen is de grootte van de expansie of de contractie van het proefblokje te berekenen.

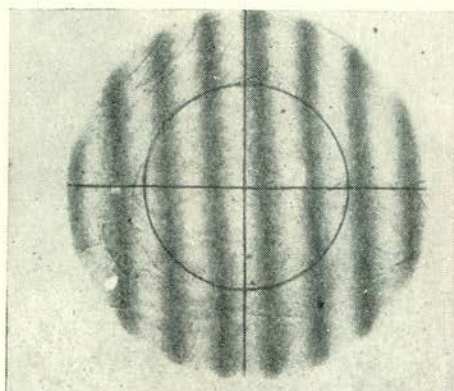


Fig. 73

Op de mate van expansie of contractie van amalgaam bij de verharding hebben meerdere factoren invloed. Enkele van deze factoren worden door de wijze, waarop de tandarts het amalgaam verwerkt,

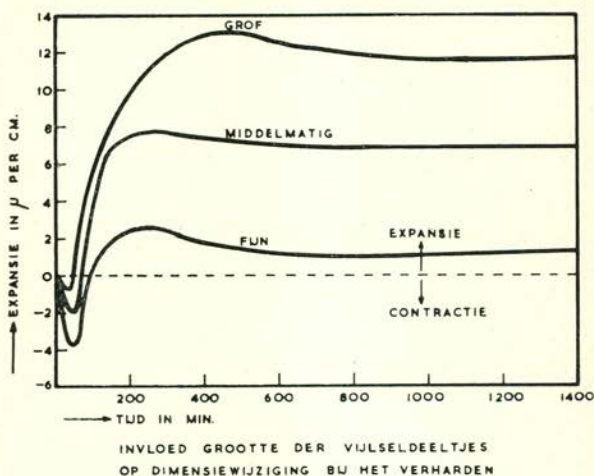


Fig. 74

beheerst, terwijl andere factoren uitsluitend onder invloed staan van de wijze, waarop de zilverlegering vervaardigd is, dus door de fabrikant worden beheerst. Achtereenvolgens zullen deze factoren nader beschouwd worden.

Zilver-en tingealte. Zilver verhoogt de expansie van het amalgaam bij de verharding, terwijl daarentegen heeft een tegengestelde werking; tinrijke, dus zilverarme, amalgamen vertonen zelfs een contractie bij de verharding. Het is vooral om deze reden, dat wat betreft de chemische samenstelling de specificatie no. 1 de aanwezigheid van minstens 68% zilver in de zilver-legering eist.

Fijnheid van het vijlsel. Hoe fijner de deeltjes van het vijlsel, hoe geringer de expansie. Fig. 74 vertoont het verloop van de dimensiewijzigingen bij de verharding van drie op gelijke wijze aangemaakte amalgaammonsters van dezelfde chemische en fysische samenstelling, doch alleen verschillende in fijnheid van het vijlsel.

Verontreinigingen. Vooral bij aanwezigheid van zink als legeringscomponent kunnen verontreinigingen de oorzaak zijn, dat de expansie

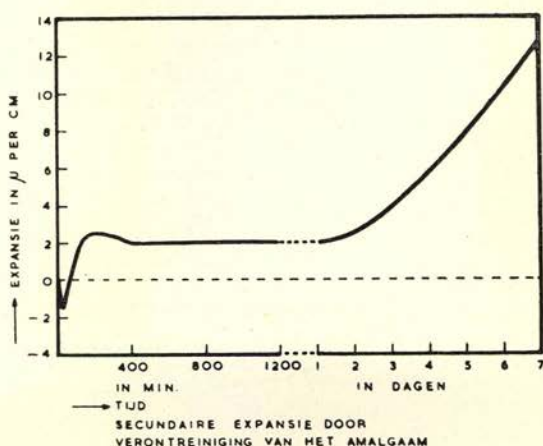


Fig. 75

van het amalgaam na 24 uur zich verder voortzet en tenslotte een zeer grote omvang aanneemt. Het is thans bekend, dat hierbij een electrochemisch proces een rol speelt. Bij aanwezigheid van zink — en dat is bij de meeste amalgaammerken het geval — moet voorkomen worden, dat op de een of andere wijze vocht met het nog plastische amalgaam in aanraking komt. Dit kan o.a. gebeuren door het niet behoorlijk droogleggen van de caviteit of door te vroegtijdig toetreden van speeksel. Verder dient in dit verband te worden gewezen op het kneden van het amalgaam in de blote handpalm, waardoor zweet in het plastische amalgaam kan worden gekneet. Het in het verharde amalgaam ingesloten vocht doet tussen het sterk electro-positieve zink en de meer negatieve andere legeringscomponenten (Ag, Hg en Sn) een galvanisch element ontstaan. Hierbij ontwikkelt zich in het amalgaam waterstofgas en onderzoekingen hebben aangetoond, dat dit gas in de microporiën van het verharde amalgaam een gasdruk van 100 tot 150 kg/cm² (dat is 100 à 150 atmosfeer) kan ontwikkelen. Onder invloed van deze

hoge druk en de steeds doorgaande gasontwikkeling zal het amalgaam na verloop van enige tijd verder gaan expanderen. Dit is dan ook de verklaring van het zo veelvuldig waar te nemen verschijnsel, dat bij slordig gelegde amalgaamvullingen na verloop van tijd het amalgaam boven de caviteitranden komt uit te staan. Een klinisch verschijnsel, dat reeds vele tientallen jaren geleden vastgesteld is, maar waarvoor men geen verklaring wist te geven. Fig. 75 laat deze secundaire expansie, die na enige dagen gaat optreden bij een met vocht verontreinigd amalgaam duidelijk zien.

De wijze van aanmaken. Langdurig roeren bij het aanmaken van het amalgaam in het mortier vermindert de expansie bij de verharding en kan deze zelfs in een contractie doen overgaan. Aanmaaktijd is bij het

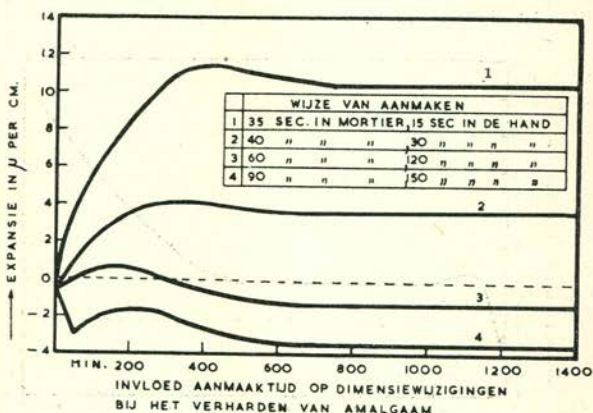


Fig. 76

aanmaken van amalgaam een wat vaag begrip. Als men b.v. één minuut snel in een ruwe mortier met een daarin goed passende stamper en onder aanwending van een behoorlijke druk het amalgaam aanmaakt, dan geschiedt dit intensiever dan door b.v. drie minuten aanmaken in een mortier met gladde wanden en met een daarin slecht passende glasstaaf.

Fig. 76 laat zien, hoe een op normale wijze aangemaakt amalgaam een bevredigende expansie geeft, welke echter zelfs in een contractie overgaat als te langdurig, onder toevoeging van wat extra kwik, wordt aangemaakt. De invloed, die de wijze van aanmaken op de expansie heeft, stelt de tandarts voor de noodzakelijkheid om zijn aanmaaktechniek te standaardiseren en deze in overeenstemming te brengen met de eisen, die de fabrikant van het door hem gebruikte amalgaamerk dienaangaande in zijn verwerkingsvoorschrift geeft. Voor dit standaardiseren is het gebruik maken van een mechanisch werkend aanmaakapparaat, voorzien van een goede toerental- en tijdmetter, de meest aangewezen methode.

De bij het condenseren gebruikte druk. Indien een amalgaamvulling in het geheel niet of met te weinig druk gecondenseerd wordt, expandeert het

amalgaam overmatig. Bij drukken, die klinisch toepasbaar zijn bij het condenseren van een amalgaamvulling in de mond, neemt de expansie met het toenemen van de druk af. De druk, die bij het condenseren van een amalgaamvulling in de mond wordt uitgeoefend, hangt af van de diameter van de amalgaamstopper, die daarvoor gebruikt wordt. Bij proeven dienaangaande is komen vast te staan, dat de maximale druk, die de tandarts daarbij kan uitoefenen, 7 kg/mm^2 bedraagt. Worden grotere drukken toegepast, hetgeen bij laboratoriumproeven mogelijk is, dan blijkt, dat boven de 22 kg/mm^2 het verband tussen de expansie en condensatiedruk vrij ingewikkeld wordt. Het gedrag van het amalgaam bij dergelijke drukken heeft voor de tandheelkunde slechts theoretische betekenis.

De hoeveelheid kwik. Als alle andere omstandigheden (wijze van aanmaken, condenseren enz.) hetzelfde zijn, maar door het bijmengen van meer kwik bij het vijlsel de kwikhoeveelheid in het amalgaam groter is, zal ook de expansie groter zijn. Indien daartegenover te weinig kwik bij het aanmaken gebruikt wordt, neemt de expansie af en kan zelfs in een contractie overgaan. Vaak wordt bij het leggen van een amalgaamvulling eerst een laag kwikrijk en weinig gecondenseerd amalgaam tegen de caviteitwand aangebracht. Op dun-plastisch amalgaam is het moeilijk een behoorlijke condensatiedruk uit te oefenen, aangezien het dun-plastische materiaal onder invloed van de druk wegvloeit. Een dergelijke laag kwikrijk amalgaam zal na verloop van enige dagen sterk expanderen en daarbij een druk o.a. op het pulpadak kunnen uitoefenen. Bij pijnklachten over een pas met amalgaam gevuld element mag zeker als oorzaak een te sterk expanderende amalgaam niet worden voorbijgezien.

Ouderdom van het vijlsel. Vijlsel, dat kort na zijn bereiding met kwik wordt aangemaakt, neemt sneller en meer kwik op, terwijl het daarbij verkregen amalgaam meer expandeert, dan wanneer hetzelfde vijlsel wordt gebruikt nadat het gedurende geruime tijd bewaard is en dus verouderd is. Dit verouderen is kunstmatig te versnellen en wel door het vijlsel aan een warmtebehandeling te onderwerpen. Om een product met constante eigenschappen te kunnen afleveren, moet een fabrikant een dergelijke warmtebehandeling op het vijlsel toepassen, aangezien anders de eigenschappen van het amalgaam mede afhankelijk zouden zijn van de tijd, gedurende welke de tandarts het vijlsel in zijn bezit heeft. De temperatuur, waarbij deze warmtebehandeling wordt uitgevoerd, ligt tussen 100° en 120° , terwijl de tijdsduur van deze warmtebehandeling 1 à 2 uur is.

Een verklaring van de grotere reactiviteit van het vijlsel direct na zijn bereiding wordt door sommigen gezocht in de spanningen, die bij het schaven van het vijlsel in het materiaal optreden, welke spanningen zich bij het bewaren, en sneller door een warmtebehandeling, zouden relaxeren. De mogelijkheid bestaat ook — en hierop wijzen weer anderen — dat in het vijlsel, zoals dit uit de gegoten staven wordt vervaardigd, geen evenwichtstoestand heerst en dat deze zich bij kamertemperatuur na verloop van enige tijd en sneller bij een warmte-

behandeling instelt onder vorming van een nieuwe vaste phase, die minder snel met kwik reageert.

Samenvattend hetgeen in het bovenstaande omtrent de dimensiewijzigingen bij het verharden van amalgaam is besproken, kan worden vastgesteld, dat de expansie wordt vergroot door: hoger zilveragehalte, grovere vijseldeeltjes, aanwezigheid van verontreinigingen, korte aanmaaktijden, geringe druk bij het condenseren, aanwezigheid van veel kwik en het gebruik van niet verouderd vijsel. De expansie wordt kleiner en kan in een contractie overgaan door: hoger tingehalte, fijner vijsel, lange aanmaakduur, sterk condenseren, weinig kwik en bij niet verouderd vijsel.

Het is voor een fabrikant geen geringe opgave om door een zorgvuldige fabricatie steunende op een geregelde bedrijfsconstrôle een amalgaam met constante eigenschappen op de markt te brengen.

De amalgaammerken verschillen onderling niet alleen in samenstelling, maar ook b.v. in fijnheid en in thermische voorbehandeling van het vijsel. Zij zullen bij het aanmaken op verschillende wijze moeten worden behandeld en het is daarom noodzakelijk, dat de fabrikant zijn product vergezeld doet gaan van een duidelijk verwerkingsvoorschrift. De tandarts mag dit verwerkingvoorschrift niet naast zich neer leggen, maar moet het nauwkeurig opvolgen en zich daarbij een standaardtechniek eigen maken, aangepast aan het amalgaammerk, dat hij in zijn praktijk gebruikt.

Niet alleen de expansie, maar ook de andere thans te bespreken eigenschappen van het amalgaam worden mede bepaald door de wijze waarop het materiaal door de tandarts wordt verwerkt.

(Wordt vervolgd)