

原 著

ガリウム合金の走査型電子顕微鏡および
X線微小部分分析による金属組織学的研究

中島 薫、真田 幸英、市丸 俊夫*、久保田 稔

岩手医科大学歯学部歯科保存学第一講座

(主任：久保田 稔 教授)

岩手医科大学歯学部歯科理工学講座*

(主任：亀田 務 教授)

(受付 1991年 7月 23日)

(受理 1992年 6月 24日)

Abstract : The purpose of this study is to investigate the distributions of elements and compounds in metals. The hardened surface and powder of gallium alloy (Gallium Alloy GF®) were examined by scanning electron microscopy (SEM) and electron probe x-ray microanalysis (EPMA). In SEM examination, two different types of light areas and one type of dark area were observed on the surface. The characteristic round or oval light areas (cores) were enclosed with a certain width of margin by the dark portion (core-matrix) and light portion (matrix) of irregular shape and occupied the outer periphery. On the core portion, Ag, Cu, Sn and Pb were detected and it was estimated that this portion consisted of nonreacted alloy particles. On the core-matrix portion, Sn, Ag, Ga, Cu, and Pb were detected, and it was presumed by plane analysis that there were Cu-Ga, Pb-Ga and Ag-Ga phases in this portion. On the matrix portion, Ga, Cu, Pb, Sn, Ag and In were detected. It was also found that this portion was mostly occupied in the Ag-In and Sn phases.

Key words : gallium alloy, filling material, elementary analyses, EPMA,

緒 言

歯科用銀錫アマルガムは、約 150 年の歴史を有する優れた修復材料の一つである。しかし、液の主成分である水銀は、それ自体の毒性¹⁾、診療室内に発生する水銀蒸気の毒性²⁾、診療室廃

水中の水銀に起因する河川や海水の環境汚染と水銀による食品汚染が憂慮されている³⁾。わが国は、有機水銀による水俣病発生の経験から水銀の使用に慎重になり、廃水中の残留水銀濃度が規制され、アマルガム修復のありかたが問われている。

Metallographic study of gallium alloy by scanning electron microscopy (SEM) and electron probe x-ray microanalysis (EPMA) .

Kaoru NAKASHIMA, Yukihide SANADA, Toshio ICHIMARU*, Minoru KUBOTA

(Department of Operative Dentistry and Endodontics, School of Dentistry, Iwate Medical University, Morioka, 020 Japan.)

(*Department of Dental Technology, School of Dentistry, Iwate Medical University, Morioka, 020 Japan.)

このような状況下で、アマルガム修復に代りうるクリーンな修復材料として、コンポジットレジンやレジンインレーなどが開発された⁴⁾。しかし、この新しい材料にも修復後の歯髄刺激の発生⁵⁾、強度や耐磨耗性⁶⁾、歯質に対する接着力⁷⁾といった解決すべき多くの課題が残されている。

一方、水銀を用いない金属成形充填材料であるガリウム合金修復の研究は、現存する文献によると Smith と Caul⁸⁾、Smith ら⁹⁾によるものが最初の様である。しかし、Swartz ら¹⁰⁾は耐蝕性、Waterstrat と Longton¹¹⁾、Lyon ら¹²⁾は生物学的安全性および口腔内安定性に欠けると報告した。我が国においては、1970年代に斎藤¹³⁾吉田^{14,15)}が修復材料への応用を研究し、その理工学的性質を明らかにした。

近年、堀部ら^{16,17)}はガリウム、錫、インジウムの3元共晶の液状合金と銀、錫、銅、パラジウム粉末合金から成る修復用ガリウム合金を試作し、耐酸性には若干難があるものの、十分アマルガムに匹敵する理工学的性質を有する事を確認し、臨床応用の可能性を示した。これらの研究を基礎として、1990年ガリウム合金修復材 Gallium alloy GF[®] (徳力商店) が本邦で臨床使用されるに至った。

我々は、このガリウム合金修復材の諸物性を知るための基礎的研究として、走査型電子顕微鏡 (以下 SEM と記す) による観察および X 線微小部分分析 (Electron Probe X-ray Microanalysis, 以下 EPMA と記す) を行ない、硬化物中の元素分布状況の把握と生成した金属間化合物について検索し、若干の知見を得たので報告する。

材料および方法

実験に用いた Gallium alloy GF[®] の合金粉末と液は、粉液比 (重量比) 1:0.6 で、薄膜で仕切られた専用カプセルにそれぞれ収納されている。練和は、カプセルの上蓋と下蓋を圧接し、粉液を一体とした後、アマルガムミキサー (而至社製 HIMIX VS-III) で 10 秒間行なった。練和後、合金泥を一塊として付属の器具で取り

だし、直径 3 mm、深さ 2 mm の円柱型プラスチックモールドに付属の器具を用い通法に従い手圧で填塞し試片を作成した。以上の試片の作成に関する練和および填塞は製造業者の指示に従ったものである。練和開始 24 時間後、観察面を流水下で #800 から #1000 の耐水研磨紙で研磨し、さらに、1 μm および 0.5 μm 径のアルミナ粉末を用いバフ仕上げした。これら試片は、観察に先だちエタノール、脱イオン水で各々 4 分間超音波洗浄した。なお以上の操作は全て室温で行なった。上記の手順で調整した試料を、電子線マイクロアナライザー (日本電子社製 JXA-8600) にて SEM 観察および EPMA による定性・定量分析と面分析を行なった。測定条件は、加速電圧 15 および 20 kV、照射電流 0.05 μA (硬化物) および 0.02 μA (粉末)、ビーム径 2.0 μm 、定性分析における使用分光器は TAP, PET, LIF の 3 種で、分析範囲は ${}_{80}^{\text{O}}$ ~ ${}_{92}^{\text{U}}$ である。また、定量分析における Element Line は Ga, Cu については K_{α} , Pd, In, Sn には L_{α} , Ag には L_{β} を用いた。なお、同時に行なった合金粉末観察試片は、粉末をエポキシ樹脂 (Struers 社製 EPOFIX) に包埋した後硬化物試片と同様に調整し観察した。

結 果

図-1 は硬化物の SEM 像である。SEM 像においては異なる三つの部分、すなわち明るい

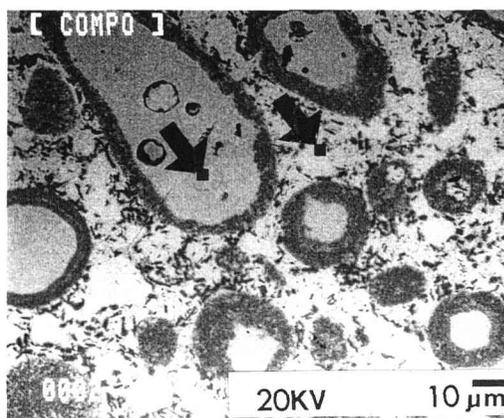


Fig. 1 SEM micrograph of hardened gallium alloys.

Table 1 Results of qualitative analysis of hardened gallium alloys.

Position	ELEMENT						
	Ga	Ag	Pd	Sn	Cu	In	Zn
CORE	○	○	○	○	○	-	-
MATRIX	○	○	○	-	○	○	-

Table 2 Compositions of GALLIUM ALLOY GF.

Powder		Liquid	
Ag	50.00	Ga	65.00
Sn	25.70	In	18.95
Cu	15.00	Sn	16.00
Pd	9.00	Others	0.05
Others	0.30		

(Weight %)

円形ないし楕円形部，これを取囲むほぼ 10 μm の厚さの均一な帯状の暗色部，さらにこの暗色部に区切られた外側を占める明るい不定形部が認められた。これまでの研究^{17,18)}から，明るい円形ないし楕円形の部分は core で，これを取囲む暗色部分はリング相と言われる core-matrix であり，この外側を埋める明るい不定形の部分は matrix であると考えられる。そこで，以後これらの部位を各々 core 部，core-matrix 部，matrix 部と称す。

図-1 に矢印で示した部位の定性分析によ

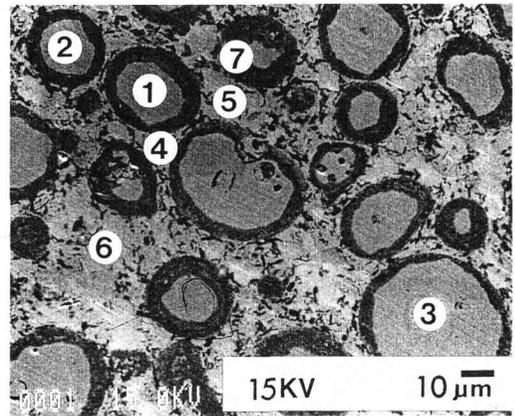


Fig. 2 SEM micrograph of hardened gallium alloys.

り，core 部では Ga, Ag, Pd, Sn, Cu が検出され，matrix 部では Ga, Ag, Pd, Cu, In が検出された(表-1)。なお，比較のために，製業者表示の合金粉末および液体の組成を表-2 に示した。この結果から Sn, Ag, Ga, Cu, Pd, In についての定量分析を行なった。図-2 は定量分析を行なった試片の SEM 像である。分析部位は写真に示す①～⑦の部位である。①，②，③は core 部，④，⑤，⑥は matrix 部，⑦は core-matrix 部である。各部の分析の結果を表-3 に示した。

測定部位の①，②，③では，Sn, Ag, Ga, Cu, Pd が検出され In は全く検出されなかった。この3箇所での定量分析結果より各々の成分の平均(Wo%)を算出したところ，Ag 47.93%，Sn 25.49%，Cu 15.06%，Pd 10.52%，

Position		ELEMENT						Total
		Sn	Ag	Ga	Cu	Pd	In	
CORE	①	27.08	45.92	1.92	15.21	9.80	0.00	99.93
CORE	②	26.10	48.67	1.36	14.96	9.66	0.00	100.75
CORE	③	23.30	49.21	0.34	15.00	12.10	0.00	99.95
MATRIX	④	0.00	50.69	16.87	4.92	0.66	27.09	100.22
MATRIX	⑤	92.66	0.00	4.43	0.36	0.16	2.51	100.12
MATRIX	⑥	93.73	0.00	2.35	0.19	0.00	2.98	99.25
CORE-MATRIX	⑦	1.93	1.26	72.90	13.20	11.72	0.00	100.98

Table 3 Results of quantitative analysis of hardened gallium alloys. Each numbers in this table correspond to numbers of Fig. 2

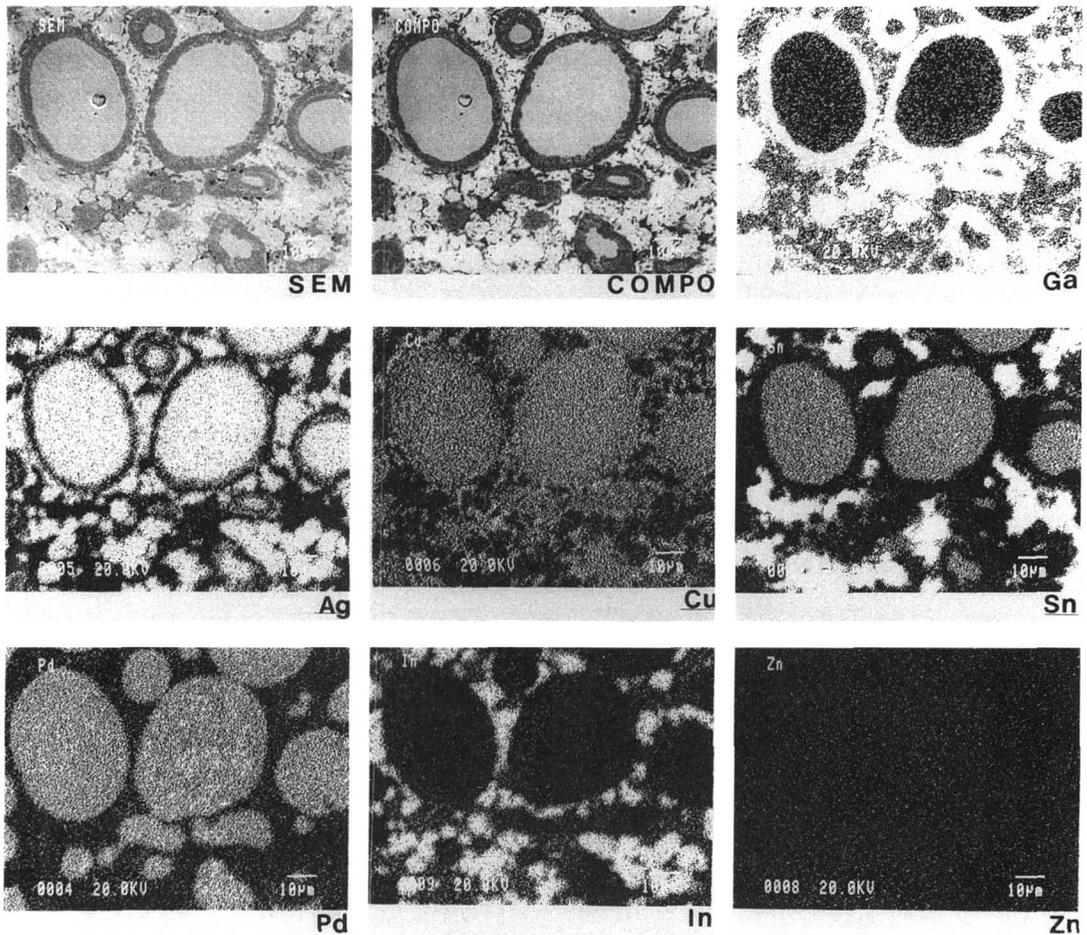


Fig.3 SEM micrograph of hardened gallium alloys and corresponding X-ray maps for Ga, Ag, Cu, Sn, Pd, In, Zn.

Ga 1.21%であった。測定部位の④, ⑤, ⑥では, Sn, Ag, Ga, Cu, Pd, Inが検出された。しかし, 測定部位④と⑤, ⑥の間には大きな差異が認められた。すなわち測定部位④ではSnが全く検出されず, Ag 50.69%, Ga 16.87%, Cu 4.92%, Pd 0.66%, In 27.00%であった。これに対し⑤, ⑥ではAgが全く検出されずSn 93.20%, Ga 3.39%, Cu 0.28%, Pd 0.08%, In 2.75%であった。つまり, matrix部には, AgとInが高濃度で分布する相と, Snが高濃度で分布する相の異なる2相の存在が明らかとなった。測定部位⑦では, Inは全く検出されず各成分の平均は, Sn 1.93%, Ag 1.26%, Ga 72.90%, Cu 13.20%, Pd 11.72%であった(表-3)

硬化物の面分析により, core部には合金粉末成分であるAgが最も多く, そのほか, Sn, Cu, Pdが存在していた。さらに, 液状成分である微量のGaも検出された。液状成分のInは, 合金成分に含まれていないZnの存在量, すなわちバックグラウンドと同程度あるいはそれ以下の像で, 画面全体に不規則性に散在していた。core-matrix部には, 特にGaが高濃度で分布し, 他にCu, Pdの均一な分布を認める。Agはcoreとの境界部付近にのみ認められるが, SnとInはほとんど認められない。matrix部には, AgとInが高濃度で分布する相と, Snが高濃度で分布する相の2相が存在した。Snが高濃度で分布する相では定量分析

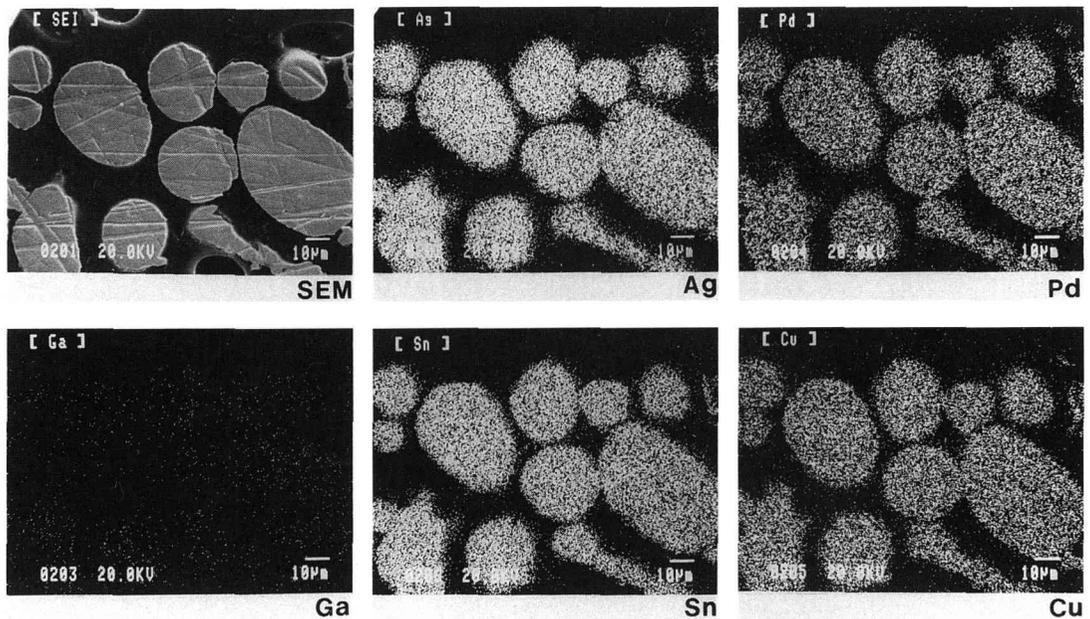


Fig.4 SEM micrograph of gallium alloy powder and corresponding X-ray maps for Ga, Ag, Cu, Sn, Pd.

でも明らかなように90%以上をSnが占め、この部ではSnがほぼ単体に近い形で存在していると推測された(図-3)。

定量分析による未反応合金粉末の成分比は、Ag 49.28%, Sn 25.07%, Cu 14.69%, Pd 10.87%であり、Gaは検出されなかった。面分析においても、Ag, Sn, Cu, Pdの存在は確認された(図-4)。Gaは、画面全体に不規則性に散在し、先の図-4に示したように合金成分に含まれていないZnの存在量と同程度の像であった。

考 察

硬化物の定量分析によりcore部には、Ag, Sn, Cu, Pdと微量のGaが検出され、液状成分であるInは全く認められなかった。この結果は、微量のGaを除けば製造業者表示合金粉末の成分比(表-2)、ならびに、未反応合金粉末の定量分析の結果に酷似しているものの、未反応合金粉末の定量分析では検出されないGaが微量とはいえ検出されたことは不可解である。さらに、この微量のGaは、硬化物面分析に

においても合金成分に含まれていないZnあるいは粉末成分の面分析におけるGaの存在量を多少上回る像として画面全体に不規則性に散在しており、硬化物のcore部には、微量ながらGaは存在すると思われるのが妥当であろう。しかし、GaがCoreの中心部に侵入した形跡は認められなかった。

以上の結果から、core部は、液状合金と反応しない粉末合金粒子の未反応部であり、さらに微量に存在するGaは、core-matrix部あるいはmatrix部に存在する反応性の高いGaが研磨時に合金粉末と反応し、その後の清掃によっても除去されなかったために生じたArtifactと考えられた。core-matrix部には、液成分であるGaが、core部周辺に72.90%と高濃度で分布し、その他合金粉末成分のCu, Pdが10%強存在するが、SnとAgは2%以下であった。これは、粉末成分のCu, Pdと液成分のGaが親和性が高いため、この部に、Cu-Ga相、Pd-Ga相が形成されたためと推測される。さらに、coreとの境界部付近ではAgが認められAg-Ga相の存在が推測された。

matrix 部には, Ag と In が高濃度で分布する相と, Sn が高濃度で分布する相の 2 相が存在した。Ag は液成分には含まれておらず, matrix 部に存在する Ag は, 練和により粉末と液成分が反応してできた core-matrix 部から溶出し, 液成分である In と特異的に反応して matrix 部に Ag-In 相を形成した結果と考えられた。また, この一部には, 分布領域が Sn と重複している部分があり, Ag-In-Sn 相の存在も考えられた。一方, Sn が高濃度で分布する相では定量分析でも明らかなように 90% 以上を Sn が占めこの部では Sn がほぼ単体に近い形で存在している。詳細に観察すると Sn が存在する部分と Ga の分布は, 一部で重複する部分も見られ, この部位では Ga-Sn 相の存在が示唆された。

結 論

ガリウム合金 Gallium alloy GF® 硬化物および粉末の SEM 観察および EPMA 分析により次の結論を得た。

1. SEM 観察により, 円形または楕円形の core 部とこれを取囲む一定の幅を持った core-matrix 部およびこれらの間を埋める不定形の matrix 部の 3 種の構造が認められた。

2. core 部では Ag, Cu, Sn, Pd が検出され, この部は未反応合金粒子であることが推測された。

3. matrix 部では Sn, Ag, In, Ga と, わずかだが Cu, Pd が検出され, 面分析により Ag-In 相, Sn がほぼ単体に近い状態で偏在する相および Ga-Sn 相の存在が示唆された。

4. core-matrix 部には Ga, Cu, Pd, Sn, Ag が存在し, 面分析により Cu-Ga 相, Pd-Ga 相, Ag-Ga 相の存在が示唆された。

稿を終えるにあたり, EPMA 分析に御協力を賜りました新日本製鉄株式会社釜石製鉄所釜石試験分析センターに厚くお礼申し上げます。

なお, 本文の内容は岩手医科大学歯学会第 31 回例会 (平成 3 年 2 月 23 日) において報告した。

文 献

- 1) 川原春幸: 歯科用金属材料としての水銀およびカドミウムの毒性問題, 歯界展望, 37: 43-48, 1971.
- 2) 日野浦光: 診療室の水銀蒸気量, 歯界展望, 60: 1002-1004, 1982.
- 3) 西村正雄: 水銀に関する諸問題—アマルガムの安全使用に関連して—, 歯科評論, 449: 95-108, 1980.
- 4) 中村光夫: コンポジットレジンインレーの臨床応用の術式と問題点, 歯科評論, 576: 119-133, 1990.
- 5) 安藤良彦, 佐藤 保, 久保田稔: レジン修復後の歯髓死に関する臨床的研究, 日歯保誌, 27: 899-904, 1984.
- 6) 佐藤暢昭: 臼歯修復用レジンの咬耗に関する研究—臨床試験および in vitro 試験による評価—, 日歯保誌, 33: 345-385, 1990.
- 7) 二階堂徹, 渡辺昭彦, 永田勝久, 中林宣夫: 光重合型コンポジットレジンの象牙質に対する長期接着耐久性, 日歯保誌, 33: 1001-1007, 1990.
- 8) Smith, D. L. and Caul, H.J.: Alloys of gallium with powdered metals as possible replacement for dental amalgam. *J. Amer. Dent. Ass.* 53: 315-324, 1956.
- 9) Smith, D. L., Caul, H. J. and Sweeney, W. T.: Some physical properties of gallium-copper-tin alloys. *J. Amer. Dent. Ass.* 53: 677-685, 1956.
- 10) Swartz, M. L., Phillips, R. W. and Eltannir, M.D.: Tarnish of certain dental alloys. *J. Amer. Dent. Ass.* 37: 837-847, 1958.
- 11) Waterstrat, R.M. and Longton, R.W.: Gallium-palladium alloys as dental filling material. *Public Health Rep.* 79: 638-642, 1964.
- 12) Lyon, H.W., Waterstrat, R.M. and Paffenbarger, G.C.: Soft tissue response to implants gallium alloys and silver amalgam alloys. *J. Amer. Dent. Ass.* 72: 659-664, 1966.
- 13) 斎藤充昭: ガリウム合金の歯科応用に関する基礎的研究, 口病誌, 39: 578-596, 1972.
- 14) 吉田隆一: ガリウムの歯科への応用に関する基礎的研究(1)その 1 純金属におけるガリウム合金の諸性質ならびにガリウム融点降下用添加金属の選択について, 歯学誌, 66: 342-361, 1978.
- 15) 吉田隆一: ガリウムの歯科への応用に関する基礎的研究(1)その 2 球状合金ならびに金合金と水銀、ガリウム—スズ共晶、ガリウム—亜鉛共晶で練和充填したときの諸性質について, 歯学誌, 66: 953-974, 1979.
- 16) 堀部 隆, 岡本佳三, 成瀬重靖: 修復用ガリウム合金に関する研究 (第 1 報) 2, 3 の理工学的性質, 福歯誌, 12: 198-204, 1986.
- 17) 堀部 隆, 岡本佳三, 宮崎光治: 修復用ガリウム合金に関する研究 (第 3 報) 硬化物の EPMA 分析, 歯材器, 5: 171-172, 1986.
- 18) 山下隆史: 試作ガリウム合金に関する研究—粉末合金の違いによる金属組織学的検討—, 日歯保誌, 32: 52-69, 1989.