

歯科および医科領域に用いられるチタン合金 解説

奥野 攻*・米山 隆之*²・浜中 人士*³

Titanium Alloys in Dental and Medical Field

Osamu OKUNO, Takayuki J. YONEYAMA and Hitoshi HAMANAKA

1. はじめに

各種の疾患あるいは事故により生体の各部の機能が失われた場合、その代替えにいろいろな人工材料が用いられている。人体は、大別すると硬組織と軟組織と呼ばれる部分から構成されている。硬組織というのは、歯や骨のように荷重を支える役目をする部分であり、軟組織は皮膚、筋肉、血管や各種の臓器などである。金属やセラミックスはおもに硬組織の代替材料として用いられている。セラミックスは生体中で化学的安定性が高いということから、バイオセラミックスとしてもはやされ、一時は生体用としては金属材料はすべてセラミックスに替わるのではないかと思われた。しかし加工性や機械的性質の信頼性などから、荷重を支える部分はやはり金属材料であると見直されてきた。

これにはチタン合金が果たす役割が大きい。チタン合金は一般工業界ではコストが高く応用分野も限られるが、耐食性にすぐれ生体に対する安全性はセラミックスに匹敵するほどであり、我々の観点からすると、まさに生体用材料としては打って付けの材料である。チタン合金は少し前までは取扱いが難しかったことからなかなか実用化に至らなかったが、最近では加工技術も進歩し歯科および医科の分野では注目を集めている。これまでのところ Ti-6Al-4V ELI 合金がおもに用いられているが、他にも生体用チタン合金の開発が進められている。ここではチタンおよびチタン合金が歯科および医科領域にどのように応用されているか、またどのような問題点があるかについて見ていくことにする。

2. 歯科領域でのチタン合金

2.1 歯科治療に用いられるチタン合金

歯科と一口にいっても治療目的によりいろいろな診療科に分かれている。一般的には、虫歯を治療する保存科、入れ歯を作る補綴科（ほてつか）、抜歯や口から顎にかけて各種の手術をする口腔外科（こうくうげか）、歯並びを矯正する矯正科、小児歯科、予防歯科、麻酔科、放射線科などである。それぞれの診療科においていろいろな材料が使用されているが、金属材料は、保存科では治療後の充填用材料、補綴科においては入れ歯用材料、口腔外科においては外科治療用の金具、歯科矯正科においては歯列矯正用ワイヤー、それにインプラント用材料などがある。歯科材料という真っ先に思い浮かぶのが金合金であるが、耐食性からいうと 18 K (75 mass% Au) 以上が望ましいと思われる。金の価格は国際情勢により大きく左右され、その都度患者が迷惑を被ることになる。そのため金や白金などの貴金属を用いない。いわゆる代用合金として Ni-Cr 合金や Co-Cr 合金などが用いられるようになったが、金属イオンによるアレルギーなどの問題も指摘されている。そこで注目されたのがチタン合金である。チタンは耐食性および機械的性質にすぐれ、しかも比重が小さいなど多くの利点があり、歯科用としては最後の金属材料であるといっても過言ではないと思われる。しかし一方ではチタンは casting やろう付けが難しいなど取扱いが難しい面もあり、歯科用として一般の歯科医が取り扱うにはまだいくつかの問題点を抱えている。それでもなお、チタンの歯科応用はすでに着実に進行している。歯科材料および器材に関する学会に日本歯科理工学会があるが、ここ 2~3 年の間にチタン及びチ

平成 2 年 1 月 31 日受付 (Received Jan. 31, 1990) (依頼解説)

* 東京医科歯科大学医用器材研究所助教授 工博 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University)

*² 東京医科歯科大学医用器材研究所助手 歯博 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University)

*³ 東京医科歯科大学医用器材研究所教授 工博 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, 2-3-10 Kandasurugadai Chiyoda-ku, Tokyo 101)

Key words: titanium alloys for dental uses; titanium alloys for medical uses; Ti-6Al-4V; dental casting; superplasticity; Ni-Ti alloys; Ni-Ti orthodontic wire; shape memory alloys; porous alloys.

タン合金の研究発表が増加している。また「歯科チタン研究会」が発足し会員を募集したところ予想を上回る参加者があった。歯科においてチタン合金がいかに注目されているかが窺われる。

チタンの歯科への応用といっても何もそれほど新しい問題ではない。我々の医用器材研究所の前身である歯科材料研究所は 1951 年に設置されたが、その当時教室を担当された三浦維四名誉教授の下でチタンの歯科利用の研究は始まっている^{1)~3)}。日本は世界に先駆けて研究が始まり、チタンの歯科利用の研究では世界をリードしている。

チタン合金の歯科への応用はまだ細かい問題が残されているが、チタン合金が歯科材料の中心的役割を果たすようになる日も近いと思われる。以下に歯科の分野においてチタン合金がどのように開発研究が進められているかについて紹介することにする。

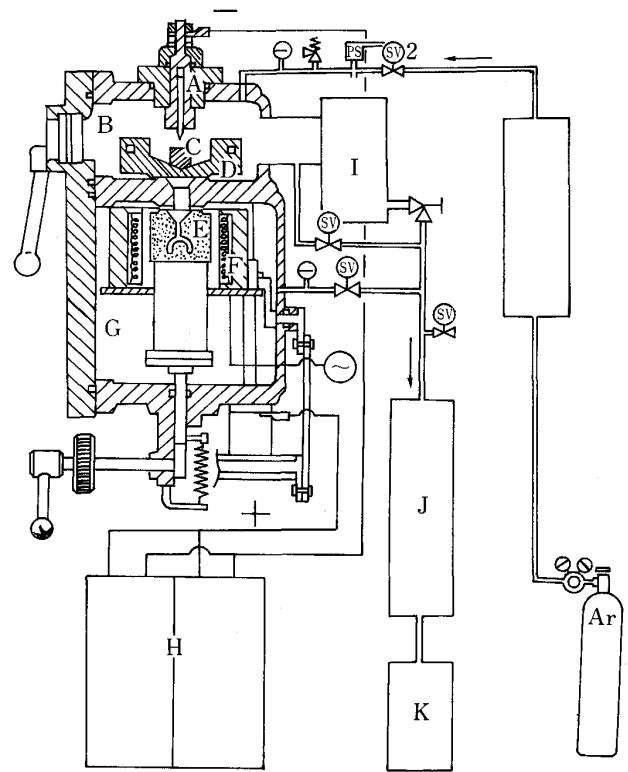
2.2 チタンの精密鑄造

歯科における補綴物は寸法精度が重要であり、ほとんどがロストワックス法による精密鑄造により作られている。チタンは活性な金属であり、歯科鑄造は非常に難しいと考えられてきた。しかしアルゴン・アーク鑄造機が開発されてから、にわかにチタンの歯科応用が注目されてきた。現在チタンの鑄造は、鑄造機、鑄型材および合金側から検討が進められほぼ実用化の段階までに達している⁴⁾。

歯科のチタン用鑄造機はいくつか考案されているが⁵⁾、基本的にはアルゴンアークあるいは高周波溶解した後、遠心鑄造するか、吸引加圧鑄造する方法が用いられている。遠心方式については、るつぼの上部からアルゴンガスを吹き付けながら溶解し、遠心力を利用して精密鑄造するという方法がある。

加圧吸引方式というのは溶解室と鑄造室に分け、鑄型の上下の差圧により溶湯を押し込み鑄造する方式である。アルゴンアーク溶解した合金を鑄型の上に落下させる。溶解前に雰囲気アルゴン置換するため合金の酸化を比較的防ぐことができる。著者らの研究室においてはいくつかの鑄造機について検討を行っているが、図 1 はその一つの説明図である⁶⁾。アルゴンガスに置換する前に油拡散ポンプにより装置全体の真空度を高め、鑄型内の残留ガスを十分取り除くようにしている。

歯科鑄造においては、患者から採取した印象を基に石膏型を作り、その上でワックスパターンを作製する。それを枠に入れ泥状に練った鑄型材を流し込み鑄型を作る。鑄型を作る材料を埋没材と呼んでいる。埋没材としては金合金などでは石膏を主成分とした材料を使用するが、Ni-Cr 合金や Co-Cr 合金では SiO_2 を主成分としりん酸塩を結合材としりん酸塩系埋没材と呼ばれる材料が使用されている。歯科においては鑄造精度が重要であるから、埋没材は硬化するときの膨張と熱膨張により、



A: 水冷アーク電極 B: 溶解室 C: 合金 D: 銅製のつば
E: 鑄型 F: ヒーター G: 鑄造室 H: 電源 I: 油拡散ポンプ
J: 真空タンク K: 真空ポンプ

図 1 チタン用鑄造機の主要部分の説明図

鑄造の際の凝固収縮と温度の低下による熱収縮をちょうど補償するように工夫されている。チタン合金の場合、 SiO_2 を主成分とした埋没材では反応が起こりやすいということから、マグネシア⁷⁾⁸⁾、カルシア⁹⁾、ジルコニア¹⁰⁾、イットリア¹¹⁾などが候補に上がり研究が進められている。しかしこれらの材料では硬化の際の膨張や熱膨張が少ないため、鑄造物の適合性に問題がある。そこでマグネシアの場合、Zr の粉末を加え金属の酸化を利用して鑄型を膨張させる試みがなされている⁸⁾。カルシア、ジルコニア、イットリアなどでは鑄型との反応が少なくきれいな鑄造物が得られるが、鑄型が硬化するまでに時間がかかるなど操作上の問題がある。そのようなことから歯科鑄造に現在用いられているりん酸塩系埋没材をチタン合金の鑄造にも使用する試みもなされている¹²⁾¹³⁾。歯科用の鑄造物は一般に体積が小さいため一瞬のうちに凝固するから、 SiO_2 を使用しても鑄型材との反応も少ないのではないかというものである。

2.3 歯科鑄造用 β チタン合金

これまでチタンの歯科鑄造の研究は、CP チタン (Commercial Pure Titanium) を用いた研究がほとんどである。しかし CP チタンのままでは融点が約 1670°C と高く、前述のようにりん酸塩系埋没材とも反応しやすくしかも鑄造欠陥を生じやすいなど、歯科用合金として

重大な欠点がある。このような欠点を少しでも改良するため我々の研究室ではβ型チタン合金の開発を行っている¹⁴⁾¹⁶⁾。βチタンは合金元素の固溶範囲が広く、金属間化合物を析出することなく比較的少量の合金元素をチタンに添加することができる利点がある。合金元素の添加が多ければそれだけチタンの融点を下げ活性を和らげ鑄型との反応を少なくすることができる。もちろん機械的性質を向上させ、歯科鑄造合金向きにチタンをさらに改良することができる。このような観点からいくつかのβ相拡大型の合金添加元素について検討したところ、歯科用としては準安定のβ相を利用したTi-Cr系およびTi-Pd系のβ型チタン合金が適当であることがわかってきた^{17)~19)}。表1は鑄造したCPチタンおよびチタン合金の機械的性質をこれまでの歯科用合金の機械的性質と比較したものである。歯科用合金は機械的性質によってType IからType IVまで分類されており、Type IVというのはブリッジ、クラスプ、義歯床(ぎししょう)など大きな応力のかかる部分に用いられている。義歯床というのは義歯を支えるフレームとして用いられるもので、部分床義歯と全部床義歯がある。全部床義歯というのはいわゆる総入れ歯である。

チタンにクロムを添加すると、β変態温度は667°Cまで下がる。しかもCrが10 mass%以上では変態速度が遅くなり鑄造体にはβ相が残留するようになる。また、引張強さが高く、しかも伸びがあるのはCrが10~20 mass%のときであった。10 mass%以下のCrではβとαの中間相が析出し脆くなり、Crが20 mass%を超えると金属間化合物が析出しはじめ、やはり延性が無くなる。従ってチタンへのCr添加は融点低下効果が大きくしかも引張強さ、伸びが大きい20 mass%を選んだ。この時液相点は約1500°Cとなった。これに鑄造性や鑄造体の表面粗さを改良するために0.2 mass%のSiを加えた。このようにしてTi-20Cr-0.2Si合金が歯科鑄造用合金として開発された。このTi-Cr合金では800°Cのりん酸塩系埋没材に鑄造しても、反応な

どによる表面硬化層は200 μm前後であり、反応が少ないといわれるマグネシア系埋没材に鑄造したCPチタンと同程度と少なかった。Ti-Cr合金の引張強さ、伸びは、Type IVの金合金や歯科用のニッケルクロム合金、コバルトクロム合金より大きく、しかも弾性率や弾性ひずみエネルギーからクラスプに理想的とされているType IVの金合金とほぼ同じで、優れたばね特性を示す。Ti-Cr合金は従来のりん酸塩系埋没材が鑄型として利用でき、しかも機械的性質は義歯床用、クラスプ用あるいはブリッジ用合金として従来の合金に比べ勝るとも劣らない性質を示す。写真1にはTi-Cr合金をりん酸塩系埋没材により鑄造した部分床(ぶぶんしょう)の例を示した。

一方、チタンにパラジウムを添加したときの融点の低下効果はクロム添加の場合より大きくなる。チタンにPdを添加していくと15 mass%以下では伸びが小さく引張強さも低いが20~25 mass%になると鑄造体はβ相となり引張強さと同時に伸びが大きくなる。しかし30 mass%では脆性が現れるようになる。このように融点、機械的性質からチタンへのパラジウム添加は25 mass%が適当と考えられた。この時、液相線は約1400°Cとかなり低くすることができる。さら

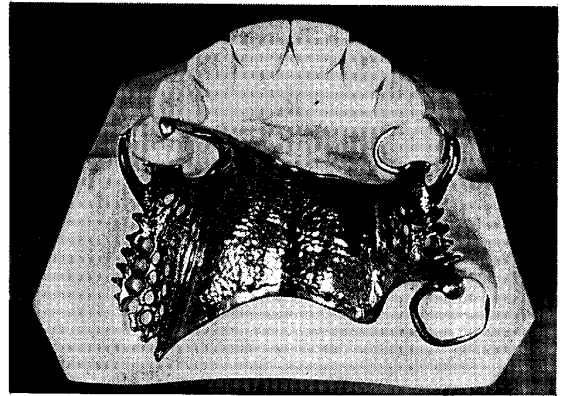


写真1 歯科鑄造したTi-Cr合金製部分床義歯

表1 鑄造したCPチタンおよびチタン合金の機械的性質

合金	鑄造埋没材 鑄型温度(°C)	耐力(MPa)	強さ(MPa)	伸び(%)	弾性率(GPa)	弾性ひずみエネルギー(J/M ³)	硬さ(HV)
CPチタン	マグネシア 室温 800	277 286	347 354	43.5 29.0	104 114	0.369 0.359	115 129
Ti-Cr-Si	りん酸塩 室温 800	809 669	938 874	14.5 5.6	110 111	2.97 2.02	320 318
Ti-Pd-Cr	りん酸塩 室温 800	680 659	850 880	10.3 5.0	109 107	2.12 2.03	263 261
Co-Cr*		710	870	1.6	223.5	1.13	432
Ni-Cr*		690	800	3.8	182	1.31	300
Co-Cr-Ni*		470	685	8	198	0.558	264
金合金タイプIV*		493	776	7	90	1.35	264

* R. W. PHILLIPS : Science of Dental Materials 8th ed. (1982) [W. B. Saunders Co., London]

に铸造性の向上のため 5mass% の Cr を添加した。Ti-25Pd-5Cr 合金を歯科铸造用チタン合金として開発した。この Ti-Pd 合金もりん酸塩系埋没材に铸造が可能であり、反応による表面硬化も小さく、表面粗さもチタンクロム合金よりさらに小さかった。表 1 に示すように Ti-Pd 合金は引張強さはコバルトクロム合金並みに高く、伸びはさらに大きい。Ti-Cr 合金と同様に弾性ひずみエネルギーが高い。従って Ti-Pd 合金もクラスプ用、義歯床用として適している。硬さは Ti-Cr 合金より低く、硬質の金合金に近い。この点からとくにブリッジやクラウンにも適するチタン合金である。

2.4 超塑性成形

Ti-6Al-4V 合金は、よく知られているように特定の条件下で超塑性となり、1000% 以上の異常に大きな伸びを示す^{20)~23)}。

この超塑性を利用すればチタン合金の歯科用補綴物が欠陥が入りやすく問題点の多い铸造によらず容易に成形できる。また Ti-6Al-4V 合金は機械的性質、生体適合性共に歯科用に最適である。しかも大量生産でなく単品生産である歯科補綴物には適した加工法である。この方法を歯科に適用しようとするときまず問題となるのは成形用の型である。型は強度がある程度高く、寸法精度良く比較的簡単にできなければならない。この問題は歯科用の鋳型材であるりん酸塩系埋没材にジルコニアやアルミナを加え、反応性を抑え、圧縮強度を高くすることで解決された。このため従来の铸造用の型を作るのとまったく同じ工程で容易に超塑性用の型ができる。チタン铸造ではりん酸塩系埋没材とチタンとの反応が問題となったが超塑性成形ではチタンと接している時間は長い温度が半分近くで低いいためあまり問題とならず、成形後の Ti-6Al-4V 合金の表面硬化はきわめて少なかった。

超塑性成形を金属床に应用するには患者から採取した印象模型を基に、改良型りん酸塩系埋没材で作った義歯床の型を耐熱容器内にセットする。これに超塑性用に結晶粒を微細化処理した Ti-6Al-4V 合金板を置き周囲を押しえ蓋をする。容器内を排気しアルゴンガスを入れ加熱しながら加圧すると、850 から 950°C で Ti-6Al-4V 合金板が超塑性により型に沿って正確に変形し、写真 2 に示すような精密な義歯床が得られる。不要な周囲を切り落とし研磨する。人工歯を配列しレジンを重合させると写真 3 のような義歯床が完成する。

このように超塑性成形を利用すれば精密できわめて良く適合する Ti-6Al-4V 合金の床義歯が容易にできる。また、超塑性成形と拡散接合を組み合わせクラスプなど義歯の維持装置も同時に装着する研究が進められている。

2.5 Ni-Ti 合金の歯科応用

Ni-Ti 合金は歯科の分野においても大いに期待されている。まずもっとも実用化が進んでいるのは超弾性特性

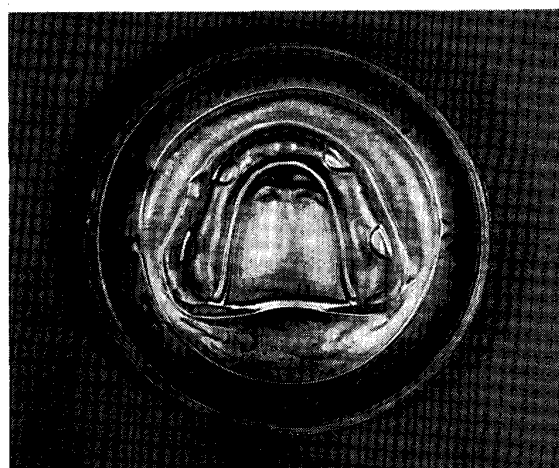


写真 2 超塑性成形した Ti-6Al-4V 合金の義歯床

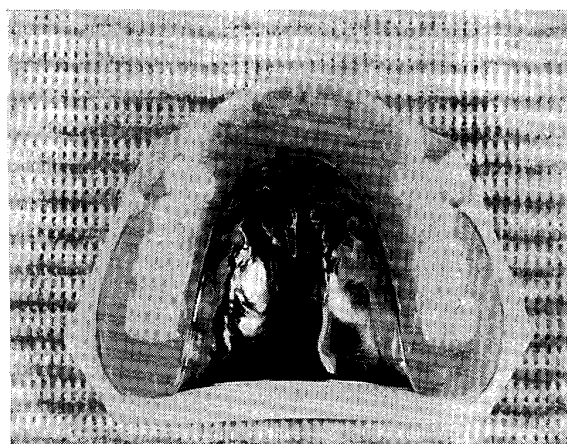


写真 3 完成した Ti-6Al-4V 合金の床義歯

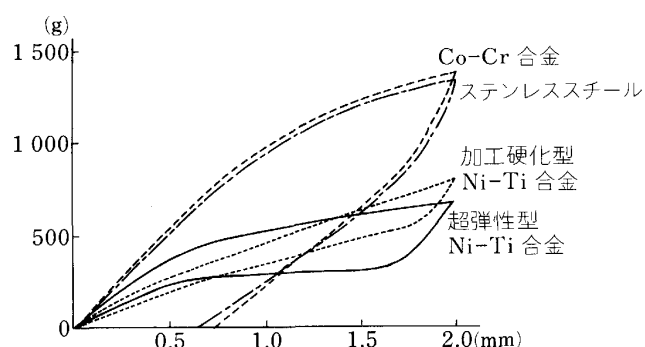


図 2 歯科矯正用に用いられている各種のワイヤーの3点曲げによる荷重-たわみ曲線²⁷⁾

を利用した歯列矯正用材料としての応用である²⁴⁾。歯の不正咬合を矯正するためにはさまざまな装置および器具が使用されるが、ブラケットという溝のついた金具を歯の表面に接着し、そこへワイヤーを通してワイヤーの弾性を利用して歯を移動させる。いわゆるダイレクト・

ボンディングシステムが現在の主流になっている。Ni-Ti 合金としては、米国で開発されたマルテンサイトの状態で 30% 以上も線引加工することによりばね特性を持たせたワイヤーが用いられてきたが、超弾性特性を持つワイヤーが注目をあびている^{25)~28)}。図 2 は各種のワイヤーの 3 点曲げによる荷重-たわみ曲線を示したものである。従来のステンレス鋼や Co-Cr 合金ワイヤーの場合は弾性率が大きくしかも弾性限度が小さいため、少しの変位に対しても荷重の変化は大きく、しかも永久変形が起りやすい。超弾性 Ni-Ti ワイヤーは、現在東京医科歯科大学歯学部第一歯科矯正学教室と著者らの教室との共同で研究が進められている。このワイヤーは応力-ひずみ曲線において途中で平坦な部分があり、しかも除荷していくとあるひずみの範囲で荷重がほぼ一定になるという特徴がある。この荷重はほぼ一定というが矯正用ワイヤーとしてたいへん重要な性質である。歯の移動には、一度に強力な力が作用するより軽くて持続する力、すなわち、Light continuous force が作用することが理想とされている。

写真 4 は従来のステンレス鋼ワイヤーを用いた場合と超弾性 Ni-Ti ワイヤーを用いた場合の治療方法を比較したものである。従来のワイヤー(a)では、部分的に曲げたりループを作ったりかなり複雑にワイヤーを曲げ込んで力のかかり具合を調整する必要がある。ワイヤーの屈曲とデザインには熟練を要し、また装着直後には大きな力が加わり患者は不快であるが、歯が移動するとすぐ矯正力が弱まってしまう。調整のためにたびたび通院しなければならないという不便さがあり、しかもワイヤーが歯肉にくい込むこともある。超弾性 Ni-Ti ワイヤーの場合(b)は、患者への負担も少なく、治療効果を上げることができる。超弾性 Ni-Ti ワイヤーが使用されるようになり注目されている。超弾性特性を利用することにより歯が移動しても一定の力が加えられるという特徴があり治療方法も一変するであろうといわれてい

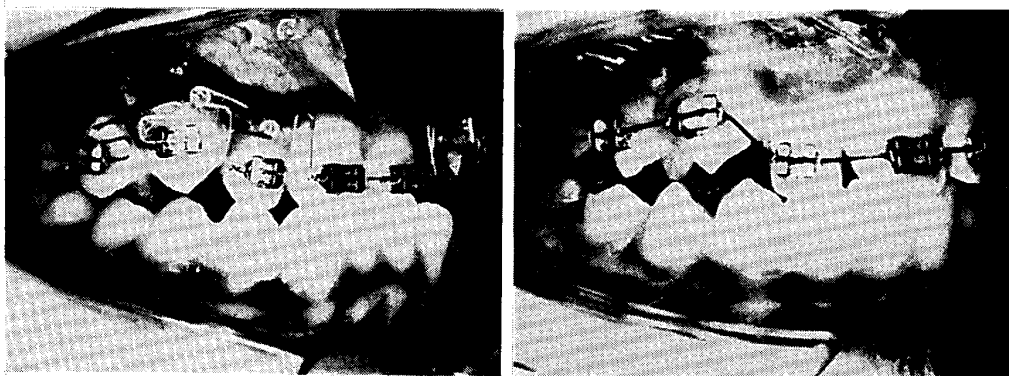
る。すでにたいへん良い臨床成績を上げており、市販され好評を博している。

Ni-Ti 合金が歯科の分野で期待されているもう一つの応用方法は、形状記憶効果を利用した歯科インプラントである。福与らは Ni-Ti 形状記憶合金を用いて人工歯根を考案している³⁰⁾。これは低温でいったん先端を閉じてから骨内に埋入後温度を上げ開かせるというものである。

Ni-Ti 合金は、振動や衝撃を吸収する特性にも優れている。Ni-Ti 合金はマルテンサイト相との境界の移動によって内部摩擦が増大するため、すぐれた減衰能を示す。また衝撃力を吸収する能力も高い。歯科インプラントが発達するに伴い、材料と生体組織の界面における応力集中や衝撃荷重が問題になってきた。振動や衝撃の問題は歯科補綴治療においても、変形の内部吸収による応力緩和などに関連して重要であると考えられる。この点においても Ni-Ti 合金の特性の利用価値がある³¹⁾。

2.6 インプラントおよび口腔外科用材料

以上は口の中でも露出した部分で使用される材料であるが、歯科の分野でも生体内に埋め込んで使用する材料もある。例えば、顎の骨折や顔面の欠損部分を補う材料もあり、また歯が抜けた後の顎の骨に人工材料を埋め込み咬む機能を回復させるための人工歯根もある³²⁾。この分野においてもチタン合金は最も注目されている。人工歯根は歯科用インプラントとも呼ばれ、1950 年代以後臨床応用が試みられるようになり、現在ではいろいろなデザインのものが開発されている。顎の骨の中に人工材料を埋め込む骨内インプラントと、骨膜の上にすっぽりとかぶせる骨膜下インプラントとがあるが、骨内インプラントが現在の主流である。板状のものに穴を開けたブレード型のブレード・ベント (Blade-vent) インプラント、BRANEMARK の開発したスクリュー型のオッセointegレートッド (Osseointegrated) インプラントも優れた方式である³³⁾³⁴⁾。この他にも、Ni-Ti 合金の特性



(a)

(b)

写真 4 従来のステンレス鋼ワイヤーを用いた場合 (a) と超弾性 Ni-Ti ワイヤーを用いた場合 (b) の比較²⁵⁾

を利用したブレード型の形状記憶インプラント、中空シリンダー型の ITI インプラント、歯の根を通す歯内骨内インプラントなどがある。

人工歯根の材料としては、純チタンとチタン合金 (Ti-6Al-4V)、アルミナやハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) などが使用されている。また、金属とセラミックスの両方の利点を生かすように組み合わせた複合材料についての研究も進められている。

3. 医療領域に用いられるチタン合金

3.1 医療の分野で用いられる金属材料

金属材料は体内の各所で強度を必要とする部分に使用されている。心臓の人工弁の枠などちょっとしたところでも用いられているが、もっとも多く使用されているのが整形外科の分野である³⁴⁾。どのようなところで用いられているかという点とまず骨折の治療用がある。骨折の治療という点と昔は外からギブスにより固定して治療するのを待っていたが、このような固定方法を外固定と呼んでいる。それに対して骨折部を金属材料などで直接固定する方法を内固定と呼んでいる³⁵⁾。外固定の場合、治療が長期にわたると筋力が衰え関節も固まってしまう。長期間のリハビリテーションが必要になる。そればかりか、複雑な骨折では外からでは十分固定することができないなどの欠点があった。内固定の場合、手術の傷さえ治療すれば早期に運動することができ、入院期間は短くなり仕事や社会への復帰を早め短期間で完全な機能回復

を達成できるというものである。骨折の固定には写真 5 に示すようなボーン・プレートと呼ばれる穴のあいた金属板と、骨ねじを用いるのが一般的である。骨は表面部分の緻密骨と内部の海綿骨からなっているが、機械的に固定できるのは緻密骨であり海綿骨は固定にはほとんど役立っていない。理想的にはわずかな働きも起こらないように骨折面が互いに圧迫される強固な固定が必要である。事故は突発的なものであり骨折の様式も多種多様である。状況に応じて対処するためにはいろいろな種類と装置や道具を準備しておく必要がある。一連のねじ、プレートや他の器具類を一揃いにした AO システムが最もよく知られている。

骨折の固定には骨髄の中に髄内釘と呼ばれる金属棒を通して骨折部を連結する方法もある。この方法は大腿骨骨幹骨折に用いられている。そのほかにも骨折の状況によってはワイヤーやボルトとナットを用いたり、ステーブルと呼ばれるコの字型をした金具を用いることもある。

骨折の固定について金属材料が多く用いられているのは人工関節である。骨格は関節により連結されているが、関節症やリウマチ、骨癌などでどうしても切り取らなければならない場合それを補うために人工関節が用いられる。もっとも多いのが股関節である。社会の老齢化が進むとともに人工関節の需要が増え、その中でも特に人工股関節の需要が増加しつつある。人工関節は運動器として使用されるものであり 2 個以上の部品を組み合わせなければならない。生体中では異種合金を使用すると体液中で電池を形成し腐食が進行するため使用できない。

1930 年代に開発されたものは、同じ金属の組合せで作られていたが、“ともがね”となりしだいに摩擦抵抗が大きくなり動かなくなることもあったといわれる³⁶⁾。1960 年代に CHANLEY により、大腿骨側に埋め込む金属製の人工骨頭と、骨盤側に埋め込む高密度ポリエチレン (HDP: High Density Polyethylen の略) 製のソケットを組み合わせた人工股関節が考案され脚光をあびた³⁷⁾³⁸⁾。これにより 1960 年代の終わりから 1970 年代初頭にかけて人工関節が脚光をあびた。現在でもこの金属-HDP の組合せと骨セメントによる固定が主流である。人工股関節は基本的にはボールとソケットの組合せであり機械的には比較的単純であるが、骨セメントを使用した場合ゆるみを生じるなどの問題がある。また上記の組合せの場合、HDP ソケットが年に 0.2~0.5 mm 程度摩耗したり³⁹⁾⁴⁰⁾。数は少ないが用いる金属材料によっては腐食疲労により破折する場合もある⁴¹⁾⁴²⁾。図 3 は現在もっとも進んでいると考えられる人工股関節の例である。骨頭の部分は耐摩耗性の高いセラミックスを使用し、大腿骨に挿入されるステムはチタン合金で作られている。ステムの表面を多孔性にしたり、アパタイト

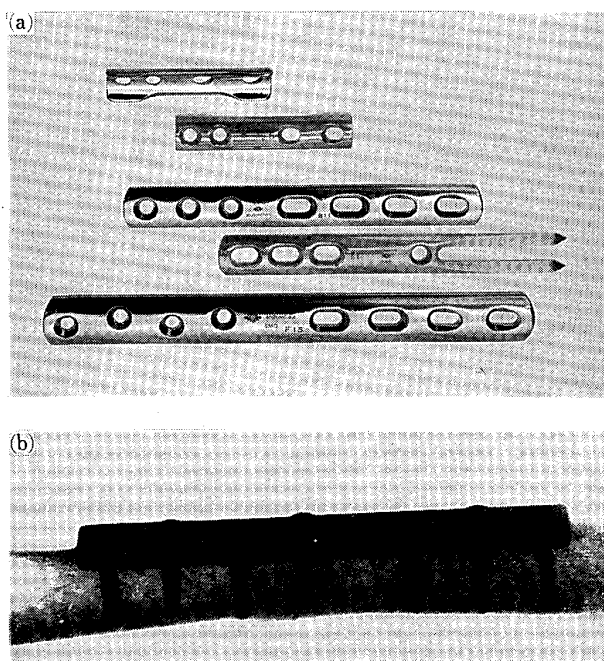


写真 5 各種のボーン・プレート (a) と骨折の固定の説明図 (瑞穂医科工業(株)より借用)

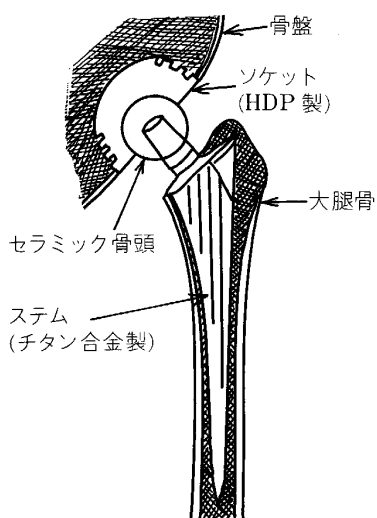


図 3 人工股関節の説明図

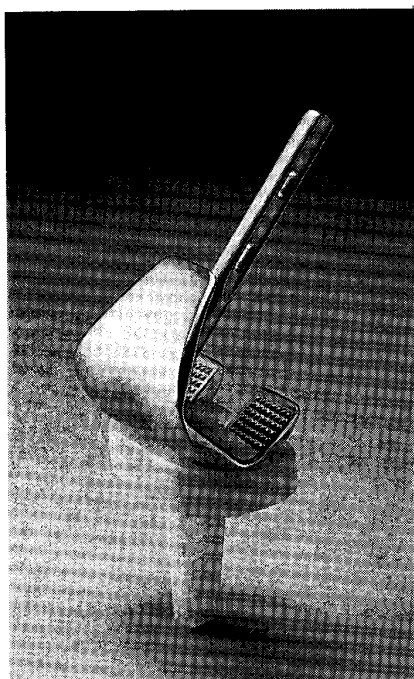


写真 6 チタン合金製非蝶番型の膝関節
(瑞穂医科工業(株)より借用)

など生体親和性の良い材料でコーティングするなど年々新しいデザインのものが開発されている。

人工関節にはその他にも膝、肩、肘、指、足首などの関節もある。膝関節には蝶番式と非蝶番式がある。初期の頃はもっぱら蝶番式が用いられたが、単なる蝶番式では横方向への自由度がないと歩きにくいということで非蝶番型が開発された。写真 6 はチタン合金製非蝶番型の膝関節の例である。膝関節は、前に倒れるのを支えたり、ある程度の横方向への自由度をもたせなくてはならないなど機構的に複雑であり、より使いやすいものを求

めて改良が続けられている。最近では蝶番式が再び見直され、蝶番式の良さや非蝶番式の良さを組み合わせたものも開発されている。

3.2 医用材料はチタン合金の時代

骨折の固定用に金属材料が用いられるようになったのは 19 世紀末からである⁴³⁾。その頃は炭素鋼が用いられ、その後バナジウム鋼などが用いられた。1920 年代の中頃になってステンレス鋼が生体用に導入された。当時としては腐食の少ない画期的な材料であったが、いわゆる 18-8 鋼が使用されたため生体内で腐食が起こった。その後塩素イオンに対する耐食性の高い 316 あるいは 316L 型が使用されるようになった。現在金属材料の内で生体用にもっとも多く使用されているのはこのタイプである。骨折固定用プレートから人工関節、ちょっとした固定用にいたるまで幅広く用いられている。ステンレス鋼は入手しやすいという利点があるが、生体中という腐食性環境の下では孔食やすきま腐食が起こりやすい⁴⁴⁾⁴⁵⁾。腐食が起きやすいのは骨折固定用の骨プレートとねじの間とのすきま腐食であるが、ステンレス鋼の場合とくに問題となる。またオーステナイト系のために強度が不足するという問題もある。

1930 年代に人工関節が開発されたが、このころから Co-Cr 合金が用いられるようになった。Co-Cr 合金はバイタリウムという呼称でよく知られている。バイタリウムというのは一つの商品名であるが医科の分野ではこちらの方が通りがよい。最初は歯科用に開発されたが、耐食性がよいということで生体用にも用いられるようになった。歯科用と生体用に使用される合金組成は異なり、生体用に用いられているのは、 casting 用としては Co-(27-30%)Cr-(5-7%)Mo 合金があり、加工用としては Co-Cr-W-Ni, Co-Ni-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo などがある⁴⁶⁾⁴⁷⁾。人工関節をはじめとして生体用金属材料の中で重要な位置を占めてきた。 casting 用合金は加工性が悪く、もっぱら casting により用いられてきた。人工関節などのように精密 casting により用いられる場合はよいが、骨折固定用プレートなどのように強度を必要とするところでは強度不足のため 1970 年代から加工用合金が導入された。しかし加工用はいずれもアレルギーなどの問題のあるニッケルを含むところに問題がある。そこで casting 用合金を熱処理するなどにより加工性を改良する研究も行われている⁴⁸⁾。

チタンがはじめて生体用に導入されたのは 1951 年である。1960 年代の終わり頃から徐々に生体用に用いられるようになった⁴⁹⁾。しかし 1970 年代初期、使用中に破損するという事故が多発した。これは当時の使用者がまだチタンの特性を十分理解しないまま、それまでのステンレス鋼と同じように使用したためであるといわれている。またチタンは耐摩耗性に欠け、人工関節に使用した場合、摩耗粉で周囲の組織が黒くなるという欠点がある。

あった。これらは純チタンのままで用いられたため、機械的性質が十分でないことから現在では機械的性質のすぐれた Ti-6Al-4V ELI が生体用に多く用いられている。チタン合金は耐食性や生体との親和性もすぐれており、また発癌性やアレルギー性のある Ni イオンを含まないという面で現在生体用として最も注目されている。チタン合金は生体用として遅れて導入されたため、使用される割合はまだ低い。これは医療用としてはステンレス鋼やコバルト・クロム合金がある程度のレベルまで発達しており、使用にあたってノウハウの蓄積があるのに比べてチタン合金の場合はまだ十分に使いこなされていないことによると思われる。しかしチタン合金は医療用としてしだいに応用分野もひろがりつつあり、使用される割合も急速に増加する傾向にある。現在までのところ大部分 Ti-6Al-4V 合金 ELI が用いられているが、生体にとって好ましくない V を含むということから、V の代わりに Fe を含んだ Ti-5Al-2.5Fe が開発された⁵⁰⁾。市場にはまだ現れていないが、その他にも生体用チタン合金の開発が行われている。

最近注目をあびているのが Ni-Ti 合金である⁵¹⁾⁵²⁾。形状記憶効果や超弾性を利用したいろいろな方法が検討されている。しかし生体に有害な Ni イオンを多量に含んでおり、生体中に埋め込むには安全性について十分な検討が必要であると思われる。

3.3 多孔性チタン合金

いくら材質的に優れた人工骨や人工歯根などのインプラントも生体との結合ができなければ無意味である。とくにチタンは硬組織の代替材料として使われることが多く、骨などと強固な結合がなければ荷重の伝達ができず、せっかくのチタンも十分に機能しないことになる。そこで注目されているのが多孔性材料である。現在、人工関節を固定するには骨セメントと呼ばれる PMMA (Polymethyl-methacrylate) が用いられることが多い。これは粉末状のポリマーと液状のモノマーを練り合わせて用いるもので、手術のさい手際よく人工関節を固定できたいへん便利なものである。しかし体内に装着した後に重合反応が起こるため、反応による発熱や残留モノマーの毒性問題、さらには接着強度も弱く長期間使用していると劣化し次第にゆるみを生じるなどの多くの問題がある。そこで研究されたのがアパタイトや多孔質材料によるインプラントの骨への固定である⁵³⁾。しかし、アパタイトは骨と結合するが、強度な靱性に問題があり、これだけでは人工骨や人工歯根に用いにくい。このためこれらの固定には多孔性材料を使うことが注目されている。これは多孔質の孔の中に骨細胞を成長侵入させて骨と人工関節の強固な結合を計ろうというものである。初期にはこのような研究はセラミックスで行われ、骨細胞を侵入させるには 150 μm 程度の孔径が必要であることなどが明らかにされた。しかしセラミックスを多孔材に

するときわめて脆弱になり、目的を果たせないことからコバルトクロム合金やチタン合金での多孔性材料の開発が進められた⁵⁴⁾。ところがこれらの合金多孔性材料でも強度が十分ではないのが問題である。我々の研究室では 200~500 μm のチタン粒子とジルコニウム粒子を混合し、これを焼結して強度の高い多孔性金属材料を作ることに成功している⁵⁵⁾⁵⁶⁾。

多孔性合金の製法は、まず、回転電極法でチタンおよびジルコニウム球状粒子を作り、これを 1:1 で混合機にかけよく混合する。混合したものを成形用の型に入れ、真空中で 1000°C に加熱し予備焼結を行う。一度室温まで冷却した後型から取り出し、再び高真空中で 1400°C に加熱し本焼結を行う。写真 7 は多孔性人工歯根の例である。十分な強度を持たせるため、中心部は同じ組成の合金を心材として使用し、骨との界面の部分だけ多孔材としている。表 2 は多孔材と他のインプラント材および皮質骨の機械的性質を比較したものである。多孔材の部分の弾性率は人間の皮質骨と同程度であり、材料と骨との力学的適合性がきわめて良い。合金化しているため、圧縮強さは同じサイズの CP チタン粒子による多孔材よりは 2~3 倍程度大きい。

このような多孔質材料は骨と強固に固定できる他にもインプラント材と骨の間の弾性率のギャップを少なくす

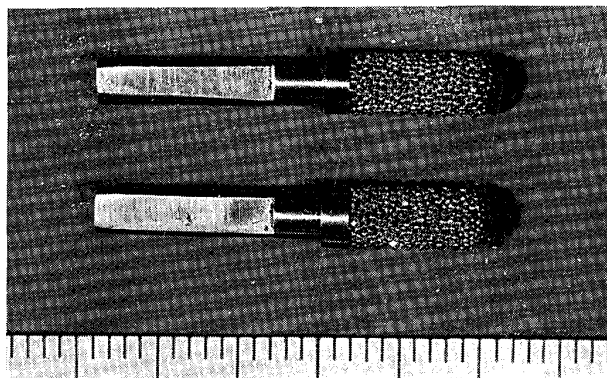


写真 7 人工歯根の作製例、中心部は心材を使用し周辺部は多孔性となっている

表 2 多孔材と他のインプラント材および皮質骨の機械的性質の比較

	粒子径 (μm)	圧縮強さ (MPa)	弾性率 (GPa)
多孔性 Ti-Zr	275	421	12.5
	460	287	8.3
	545	219	5.1
多孔性 Ti	460	170	5.3
アルミナ:単結晶 アルミナ:多結晶	—	2940 980	377 364
	—	500~902	34~118
皮質骨	—	74~181	2.4~19.4

ることができ力学的な生体適合性もきわめて良好である。しかし多孔質の間のすきまの滅菌に注意が必要なことや、骨組織が成長侵入してくるまでの初期固定の問題などがある。

4. おわりに

以上歯科および医科領域に用いられるチタン合金について概観してきた。生体材料はより良い材料が求められ、付加価値が高いということから最近各方面から注目されている。高齢化社会が進むにつれてその重要性はさらに増加している。

生体用に使用する材料の安全性の規格は ASTM, BS などにはあるが、JIS には生体用材料としての規格がまだない。我が国においては、歯科用材料については、Ni-Cr 合金の安全性が問題になって以来安全性の基準が作られたが、生体中で用いられる材料については、許認可が審査される場合、材料としてではなく医療用具の完成品として扱われている。国際的にも生体用材料の規格を統一しようという動きがあり、ISO においても、TC 194 において医用材料の安全性の基準が検討されている。ヨーロッパにおいては 1992 年の EC 統合に向けて規格作りが活発に進められている。

文 献

- 1) 三浦維四: 歯科時報, **7** (1953), p. 11
- 2) 三浦維四, 桜井 実: 歯科材料研究所報告, **2** (1954), p. 1
- 3) 三浦維四, 土屋宏二: 歯科材料研究所報告, **2** (1954), p. 6
- 4) 井田一夫: *the Quintessence*, **2** (1983), p. 114
- 5) 浜中人士: チタンの歯科利用 (三浦維四, 井田一夫編) (1988), p. 75 [クインテッセンス出版]
- 6) 浜中人士, 土居 寿, 河野 理, 米山隆之, 三浦維四: 歯科材料・器械, **5** (1986), p. 578
- 7) 井田一夫, 竹内正敏, 都賀谷紀宏, 提 定美: 歯科材料・器械誌, **37** (1980), p. 45
- 8) 都賀谷紀宏, 鈴木政司, 井田一夫, 中村雅彦, 上村達也: 歯科材料・器械, **4** (1985), p. 344
- 9) 宮崎 隆, 谷由美子, 玉置幸道, 鈴木 暎, 宮治俊幸: 歯科材料・器械, **6** (1987), p. 437
- 10) 亘理文夫, 西村文夫, 森田直久, 野本 直: 歯科材料・器械, **6** (1987), p. 551
- 11) 宮崎 隆, 小川博章, 鈴木 暎, 宮治俊幸: 歯科チタン研究会抄録集 (1990) **3**, p. 6
- 12) 浜中人士, 土居 寿, 米山隆之, 三浦維四: 歯科技工, **15** (1987), p. 983
- 13) 高橋純造, 岡崎正之, 木村 博: 歯科チタン研究会抄録集 (1990) **3**, p. 9
- 14) 奥野 攻: 歯科ジャーナル, **27** (1988), p. 531
- 15) 奥野 攻: チタンの歯科利用 (三浦維四, 井田一夫編) (1988), p. 51 [クインテッセンス出版]
- 16) 奥野 攻, 中野 毅, 三浦維四: 歯科技工, **15** (1987), p. 1015
- 17) 奥野 攻, 清水 彰, 三浦維四: 歯科材料・器械, **4** (1985), p. 708
- 18) 清水 彰: 歯科材料・器械, **5** (1986), p. 122
- 19) 清水 彰: 歯科材料・器械, **5** (1986), p. 133
- 20) 奥野 攻: DE (1988) **85**, p. 28
- 21) 奥野 攻: QDT, **13** (1988), p. 21
- 22) 奥野 攻, 中野 毅, 浜中人士, 三浦維四, 伊藤実希夫, 蓋 稔, 岡田 稔: 歯科材料・器械, **8** (1989), p. 129
- 23) 奥野 攻: DE (1989) **89**, p. 14
- 24) 浜中人士: チタンの歯科利用 (三浦維四, 井田一夫編) (1988), p. 269 [クインテッセンス出版]
- 25) 三浦不二夫: チタンの歯科利用 (三浦維四, 井田一夫編) (1988), p. 277 [クインテッセンス出版]
- 26) 米山隆之, 土居 寿, 浜中人士, 野田隆夫, 岡本安生, 荻部 充, 茂木正邦, 三浦不二夫: 口腔病学会雑誌, **56** (1989), p. 93
- 27) 大浦好章: 日本矯正歯科学会雑誌, **43** (1984), p. 71
- 28) F. MIURA, M. MOGI, Y. OHURA and H. HAMANAKA: *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, **90** (1986), p. 1
- 29) H. HAMANAKA, H. DOI, T. YONEYAMA and O. OKUNO: *J. Dent. Res.*, **68** (1989), p. 1529
- 30) 福与碩夫: 別冊 *the Quintessence* (1984), p. 119
- 31) 米山隆之: 歯科材料・器械, **7** (1988), p. 120
- 32) 米山隆之, 浜中人士: MOL, **27** (1989), p. 73
- 33) 関根 弘, 小宮山彌太郎, 吉田浩一: DE (1989) **88**, p. 18
- 34) 浜中人士: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 238
- 35) R. MCRAE 著, 小野啓郎監訳, 山本利美雄訳: 図解骨折治療の進め方 (1984), p. 1 [医学書院]
- 36) 敷田卓治: 災害医学, **15** (1972), p. 683
- 37) 山室隆夫: 整形外科 MOOK (1986), **45**, p. 13 [金原出版]
- 38) 山本 真: 別冊整形外科, 人工股関節 (寺山和雄, 長屋郁朗編) (1983), p. 1 [南江堂]
- 39) 奥村秀雄, 山室隆夫, 長井 淳, 上尾豊二, 吉川順介: 季刊関節外科, 臨時増刊, No. 2 (1984), p. 113
- 40) K. J. MRIGHT: *Biocompatibility of Orthopedic Implants*, ed. by D. F. WILLIAMS (1982), p. 82 [CRC Press]
- 41) P. DUCHEYNE, M. WEVERS and P. De MEESTER: *J. Biomed. Mater. Res.*, **17** (1983), p. 45
- 42) 藤巻悦夫, 宮岡英世, 扇内幹夫, 田代善久: 季刊関節外科, 臨時増刊, No. 2 (1984), p. 125
- 43) D. F. WILLIAMS: *Implants in Surgery*, ed. by D. F. WILLIAMS and R. ROAF (1973), p. 1 [W. B. Saunders]
- 44) *J. BIOMED: Mater. Res.*, **11** (1977), p. 553
- 45) B. C. SYRETT and E. E. DAVIS: *Corrosion and Degradation of Inpamt Materials*, ed. by B. C. SYRETT and A. ACHARYA (1979), p. 229 [ASTM STP 684]
- 46) T. M. DEVINE and RUFF: *J. Biomed. Mater. Res.*, **9** (1975), p. 151
- 47) D. F. WILLIAMS: *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, ed. by D. F. WILLIAMS (1982), p. 99 [CRC Press]
- 48) K. RAJAN: *Metall. Trans. A*, **13** (1982), p. 1161
- 49) D. F. WILLIAMS: *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, ed. by D. F. WILLIAMS (1982), p. 9 [CRC Press]
- 50) U. ZWICKER and J. BREME: *J. Less-Common Metals*, **100** (1984), p. 371
- 51) 宮城政和: 形状記憶合金の応用と開発 (本間敏夫, 清水謙一, 大塚和弘, 鈴木雄一編) (1986), p. 197 [エス・ディ・シー]
- 52) L. S. CASTLEMAN and S. M. MOTZKIN: *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, **1** (1982), p. 129
- 53) M. T. MANLEY, L. S. STERN and J. GUTOWSKI: *J. Biomed. Mater. Res.*, **19** (1985), p. 563
- 54) R. M. PILLIAR: *J. Biomed. Mater. Res.*, **21** (1987), p. 1
- 55) O. OKUNO, N. SHIBATA and I. MIURA: *Dental Materials J.*, **6** (1987), p. 175
- 56) N. SHIBATA, O. OKUNO and I. MIURA: *Dental Materials J.*, **6** (1987), p. 185