

整形外科領域における 金属材料の現状と新材料への要望

石水 敬大*

1. はじめに

整形外科領域において、金属材料は、人工骨、人工関節、脊椎固定具および骨内固定具等、多くの製品に使用されている。今後、これら製品のさらなる高機能化、長寿命化を図るには、その製品が必要とする機能を長期にわたって維持できるような金属材料の改良や、新たな製造プロセス、合金の開発が必須である。

本稿では、整形外科領域の中でも、弊社の主力製品である人工関節に焦点を絞り、そこに使用されている金属材料の現状と今後の展望を述べることにしたい。

2. 人工関節とその機能

超高齢化社会に突入したわが国における人工関節の使用数量は、年間14万ユニットを超え、今後さらに拡大することが予測されている⁽¹⁾。人工関節は、股、膝、肩、肘、その他(指等)に分類され、これらのうち、歩行の際に最も重要な役割を果たす股関節および膝関節の需要が高く、これら2関節の使用割合が人工関節全体の9割以上を占める。

図1に人工股関節および人工膝関節の代表的な製品写真を示す。人工関節は、各部位により必要な機能が以下の3つに分けられる。

- ① 関節の可動部位(摺動部)
- ② 骨とインプラントの固定性を高める表面処理部位(表面形態制御部)
- ③ 長期にわたり動的な高荷重を支える部位(高荷重支持部)

これら部位の機能が直接的または間接的に損なわれること

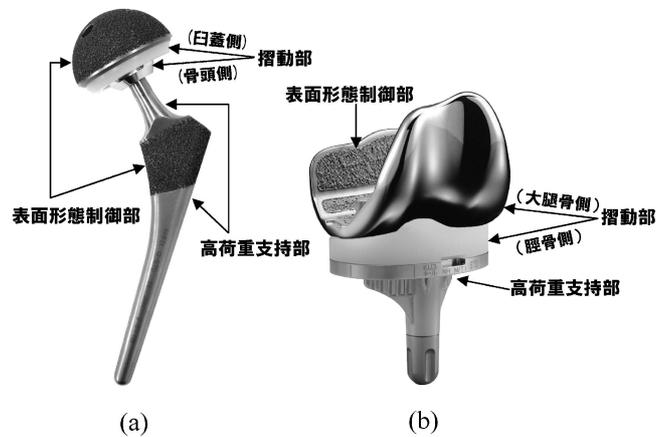


図1 人工関節の製品写真。(a)人工股関節(セメントレスタイプ)。(b)人工膝関節(セメントレスタイプ)。

により、脱臼、摩耗、弛み、破損等の問題が生じることが知られている。したがって、これら3機能をより高め、長期にわたって安定に維持するための技術革新が、人工関節のさらなる長寿命化を達成する上できわめて重要である。

本稿では、①摺動部および②表面形態制御部に必要とされる金属材料の現状と今後の動向について述べることにし、③高荷重支持部に使用される金属材料については、新チタン合金の開発等、わが国においても技術開発が盛んに行われており、多くの原著・解説論文が既にあるので他稿に譲ることとする⁽²⁾⁽³⁾。

* 日本メディカルマテリアル株式会社研究部生体材料研究課研究員(〒532-0003 大阪市淀川区宮原 3-3-31)

Current State and Demand for Metallic Materials in Orthopedic Field; Keita Ishimizu (Biomaterials Research Section, Research Department, Japan Medical Materials Corporation, Osaka)

Keywords: artificial joint, co-cr-mo alloy (cobalt-chromium-molybdenum alloy), wear, porous metals

2009年5月9日受理

3. 摺動部に用いられる金属材料の現状と今後の動向

(1) 摺動組合せ別の人工関節市場

人工関節に使用されている摺動部の組合せには、金属対超高分子量ポリエチレン(以下 UHMWPE)、セラミック対 UHMWPE、金属対金属、セラミック対セラミックがあり、2007年度にわが国で人工股関節および人工膝関節に使用された摺動組合せ材料別市場割合は図2の通りである⁽¹⁾。

摺動相手材として UHMWPE を用いるいわゆる Hard-on-Soft タイプの摺動組合せが人工股関節で約9割、人工膝関節ではすべてのデバイスで使用されていることがわかる。さらにその中でも、金属と UHMWPE の組合せが人工股関節では約8割、人工膝関節においては9割以上を占め、圧倒的に多い状況にある。

(2) 金属対 UHMWPE の組合せ

金属対 UHMWPE の組合せにおいては、金属の相手材となる UHMWPE の摩耗粉が引き起こすインプラント周囲の骨吸収および弛み人工関節の再置換にいたる主因の一つとされており、UHMWPE の摩耗を抑制するための新技術開発が盛んに行われている。そのアプローチの一つが UHMWPE 材料の改良や表面処理であり、より低摩耗な UHMWPE が現在臨床応用されつつある⁽⁴⁾。

摩耗を抑制するためのもう一つのアプローチとして、UHMWPE の摺動相手材である金属材料の改良が考えられる。現在、UHMWPE を相手に摺動するための金属材料種

においては、一部でステンレス鋼が採用されているものの⁽⁵⁾、Co-Cr-Mo 合金が圧倒的に多い状況にある。

表1に ASTM 規格に記載されている Co-Cr-Mo 合金の化学組成による分類を示す。Co-Cr-Mo 合金は、 casting 材と展伸材とに大きく分類される。このうち、展伸材はさらに Alloy 1~3 に分類され、Alloy 1 が炭素量 0.15 mass% 未満の低炭素材、Alloy 2 が炭素量 0.15~0.35 mass% の高炭素材である。Alloy 3 は、Al および La の酸化物を組織中に分散させた分散強化型の Co-Cr-Mo 合金であり、一部のメーカーがステム等の高荷重部位に使用している⁽⁶⁾。

表1 ASTM 規格に分類されている Co-Cr-Mo 合金の化学組成。

元素	組成 (mass%)			
	ASTM F75 (铸造材)	ASTM F1537 (展伸材)		
		Alloy 1 低炭素材	Alloy 2 高炭素材	Alloy 3 分散強化材
Cr	27.00-30.00	26.0-30.0	26.0-30.0	26.0-30.0
Mo	5.00-7.00	5.0-7.0	5.0-7.0	5.0-7.0
Ni	≤0.50	≤1.0	≤1.0	≤1.0
Fe	≤0.75	≤0.75	≤0.75	≤0.75
C	≤0.35	≤0.14	0.15-0.35	≤0.14
Si	≤1.00	≤1.0	≤1.0	≤1.0
Mn	≤1.00	≤1.0	≤1.0	≤1.0
W	≤0.20	—	—	—
P	≤0.020	—	—	—
S	≤0.010	—	—	—
N	≤0.25	≤0.25	≤0.25	≤0.25
Al	≤0.10	—	—	0.30-1.00
Ti	≤0.10	—	—	—
B	≤0.010	—	—	—
La	—	—	—	0.03-0.20
Co	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

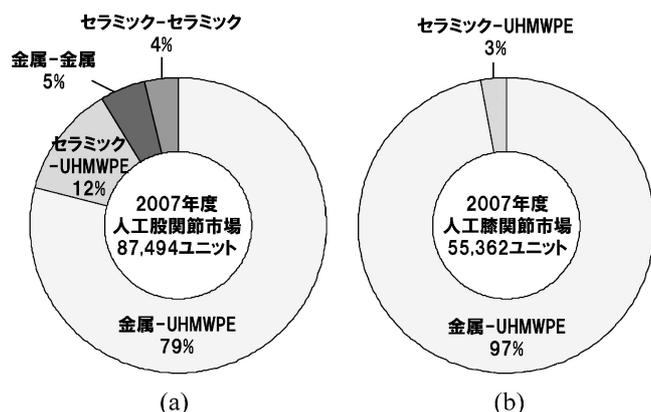


図2 人工股関節と人工膝関節の摺動組合せ材料別市場割合。(a)人工股関節(骨頭側-臼蓋側)。(b)人工膝関節(大腿骨側-脛骨側)。

*: 人工股関節市場のセラミック-UHMWPE の割合は、矢野経済研究所のジルコニア出荷数量と弊社アルミナ骨頭の出荷数量との合算値とし、矢野経済研究所人工股関節市場規模(出荷数量)データをもとに算出。

** : 人工膝関節市場のセラミック-UHMWPE の割合は、弊社ジルコニア、アルミナ製大腿骨コンポーネントの出荷数量とし、矢野経済研究所人工股関節市場規模(出荷数量)データをもとに算出。

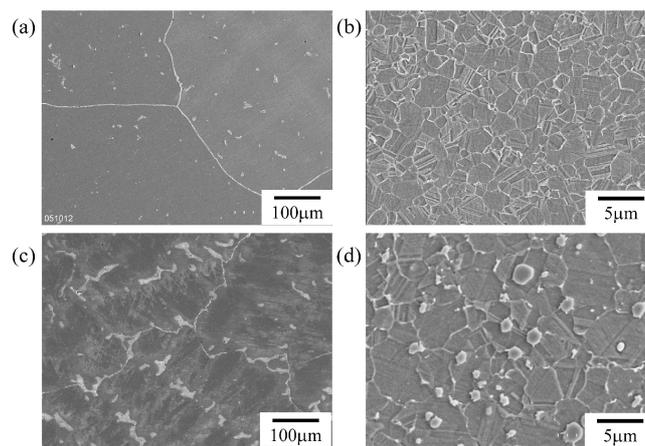


図3 人工関節摺動部に採用されている Co-Cr-Mo 合金のマイクロ組織。(a) ASTM F75 (HIP + 溶体化処理)。(b) ASTM F1537 (Alloy 1)。(c) ASTM F75 (As-Cast)。(d) ASTM F1537 (Alloy 2)。(a)と(b)は、金属と UHMWPE との組合せに使用されている Co-Cr-Mo 合金。(c)と(d)は、金属と金属との組合せに使用されている Co-Cr-Mo 合金。

図3に人工関節摺動部に使用されているCo-Cr-Mo合金のミクロ組織を示す。Co-Cr-Mo合金のミクロ組織は、炭素含有量や熱処理により大きく組織形態が異なり、金属対UHMWPEの組合せに使用されているCo-Cr-Mo合金鑄造材においては、HIPや溶体化処理等の高温での熱処理を施す等して析出炭化物量を減少させ(図3(a))、展伸材においては、低炭素材の素材を用いるなどして、金属組織内に存在する炭化物を抑制する傾向にある(図3(b))。これは、摺動面を鏡面研磨した際に、基材と比較して硬質の炭化物が起伏した表面を生じやすいので、炭化物量を抑制することで表面粗さを減少させている。

さらに、人工関節のデバイス起因で発生するHA(Hydroxyapatite;水酸アパタイト)粉末や骨セメント等の硬質介在物が摺動部内に滞り、3体摩耗(third-body wear)を引き起こすことで、金属側に傷がつき、金属側の表面粗さが増大する等の懸念から⁽⁷⁾、金属側においてもそれら平滑性を維持するための表面硬化処理が検討されている。現在実用化されている表面硬化処理としては、Co-Cr-Mo合金を対象とした窒素(N)イオン注入⁽⁸⁾、TiN、ZrNを用いたドライプロセスによる表面処理がある。他に基材にZr-2.5Nbを用い、それに表面酸化処理を施した合金がOXINIUM™として既に製品化されている⁽⁹⁾。

今後、金属対UHMWPEの組合せにおいては、UHMWPEに対してより攻撃性の低い平滑な金属表面を用い、さらに上記3体摩耗対策として、セラミックのような耐スクラッチ性の高い表面処理を施すなどの新技術開発がさらに進展していくものと予想される。

(3) 金属対金属の摺動組合せ

摺動組合せにUHMWPEを用いないHard-on-Hardタイプの摺動組合せにおいては、金属材料の優れた強度・延性バランスを利用し、φ38mm以上の大径で薄肉の人工股関節に積極的に採用されてきており、表面置換型人工股関節⁽¹⁰⁾等、大径で脱臼し難い特徴を生かした新しいタイプの人工股関節も登場している。このような背景から、金属対金属の摺動組合せが近年わが国でも増加傾向にある。

金属対金属の摺動組合せに使用されている金属材料としては、Co-Cr-Mo合金の鑄造材あるいは展伸材が使用されている。このCo-Cr-Mo合金のミクロ組織は、上記UHMWPEを相手材とした場合とは異なり、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、 $M_{12}C$ 等、多量の炭化物が析出したミクロ組織を示し(図3(c)および(d))ている。このように硬質の炭化物を多量に含有させることで、生体内での凝着摩耗を抑制し、低摩耗状態を維持できると現在一般的に考えられている⁽¹¹⁾。

金属対金属の摺動における課題は、メタローシス⁽¹²⁾、偽腫瘍⁽¹³⁾、ALVAL⁽¹⁴⁾等の合併症であり、これらの合併症には主として金属対金属の摺動により排出された摩耗粉や金属イオン溶出が関与しているとされている。したがって、低摩耗性を示すだけでなくイオン溶出性も低いCo-Cr-Mo合金を目指した組織制御技術、表面処理技術の開発や、Co-Cr-

Mo以外の新合金開発が海外で活発に行われている。

大径のデバイスに多く使用されているCo-Cr-Mo合金鑄造材には、鑄造まま(As-Cast)状態で使用されているものと、HIP処理や溶体化処理を施し、若干炭化物量が減少した状態で使用されているものがあり、最適な組織形態が未だ確立していないのが現状である。また、骨頭側と臼蓋側の組合せにおいても、現状では同種材を用いている例が多いが、今後、金属対金属の摺動に最適なCo-Cr-Mo合金の組成、熱処理方法、異種材料の組合せの可否等が重要な研究課題となる。さらに、硬質薄膜を摺動部にコーティングすることでより低摩耗を目指した研究も行われており、TiNbNによる表面硬化処理を施した金属対金属の組み合わせが、ACCIS® Total Hip Replacement Systemとして既に製品化されている。

(4) 新しい摺動材料の組合せ

金属を用いた新しいタイプの摺動組合せとして、セラミック対Co-Cr-Mo合金の組合せがFisherらのグループより提唱され、それらが臨床応用されている⁽¹⁵⁾。この組合せは、破壊リスクの少ない骨頭側にセラミックを、臼蓋側にCo-Cr-Mo合金をそれぞれ採用したもので、通常の金属対金属の摺動組合せの場合に比べ、その摩耗量およびイオン溶出量を著しく減少させることが確認されている。セラミック対Co-Cr-Mo合金は、今後Hard-on-Hardタイプの人工関節の主流となる可能性があるが、本組合せにおいて、金属材料側の改良に焦点を当てた研究は少なく、セラミック材料に最適なCo-Cr-Mo合金については未だ議論されていないのが現状である。一方でセラミック対Co-Cr-Mo合金は、セラミック材料の破損と金属材料のイオン溶出によるリスクを併せ持った組合せでもあることから、安全性に関しては今後慎重に検討を進めていく必要があると考えられる。

以上の通り、摺動部に用いられる金属材料においては、摩耗低減を目指した異なるアプローチからの研究が活発に行われている。摺動部に使用される金属材料としては、今後ともCo-Cr-Mo合金が主流であることは間違いなく、本合金の組織制御による摩耗特性の改善が今後も積極的に進められると考えられる。また、より低摩耗性、低イオン溶出性で安全性の高い新合金の開発や、新しい表面処理や材料の組合せに関する研究が、人工関節の長寿命化実現に向けて進展することが期待される。

4. 表面形態制御部における金属材料の現状と今後の展望

(1) 人工関節に応用されている表面形態制御の現状

人工関節と骨との固定法には、PMMA製の骨セメントを用いるセメントタイプと骨セメントを用いないセメントレスタイプがある。セメントレスタイプにおいては、骨との固着をより早期に実現し、長期にわたってそれを維持するため、金属部材表面に形態制御された各種表面処理が施されてい

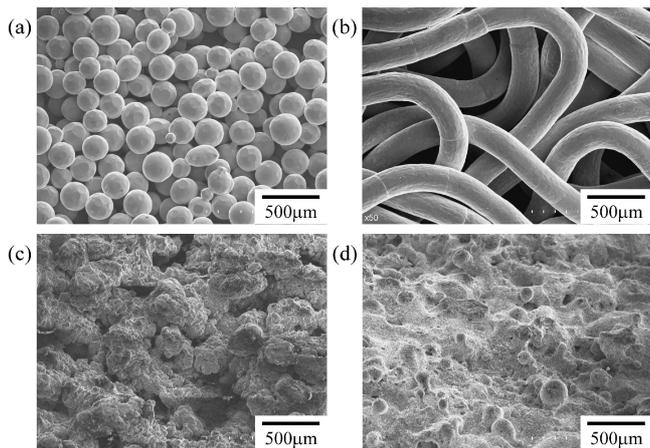


図4 人工関節に採用されている各種表面形態制御部の表面写真。(a) ビーズタイプ(気孔率: 30~50%)。 (b) メッシュタイプ(気孔率: 40~50%)。 (c) プラズマ溶射タイプ(気孔率: 40%)。 (d) アーク溶射タイプ(気孔率: 1%未満)。

る。したがって、その表面形態制御技術が重要な役割を果たしている。

図4に人工股関節に採用されている表面形態制御部の写真を示す。現在、主に使用されているのは、純チタンやCo-Cr合金の粒状粉末を基材表面に積層させたビーズタイプ(図4(a))、純チタン製ワイヤーを圧縮成形したファイバーメッシュタイプ(図4(b))および純チタンのワイヤーや粉末を原料とし、プラズマあるいはアーク溶射により基材に吹き付けた溶射タイプ(図4(c)および(d))である。これらは、ビーズ、ファイバー、プラズマ溶射タイプに代表されるように、気孔が連通し、内部にまで骨が侵入するイングロースタイプとアーク溶射タイプに代表される、表面の凹凸のみで骨と固着するオングロースタイプとに分類される。これら既存技術においては、その形態制御部にさらにプラズマ溶射等により、HAコーティングを施し、骨形成能を高めている。しかしながら、これら既存の表面形態制御部においては、その気孔や凹凸の形態・サイズが一定ではないことから、さらなる改良が求められている。

(2) 新規表面形態制御技術

近年、気孔率50%以上で且つ気孔径が制御された新しいイングロースタイプの表面形態制御技術が海外で活発に開発、製品化されている。その代表である Trabecular Metal™ は、海綿骨の構造に近いオープンセル構造を有するカーボンフォームに厚さ40~50µmの純タンタルを蒸着により被覆後、焼結して得られたポーラス金属体を人工関節の表面形態制御部に応用した製品である。これは、一般産業分野で既に確立しているポーラス金属の作製技術を応用したものであり、従来のビーズやファイバーメッシュタイプと比較して気孔形態、気孔サイズ(平均550µm)にバラツキが少なく、高气孔率(75~85%)でかつ低ヤング率(2.5~3.9GPa)

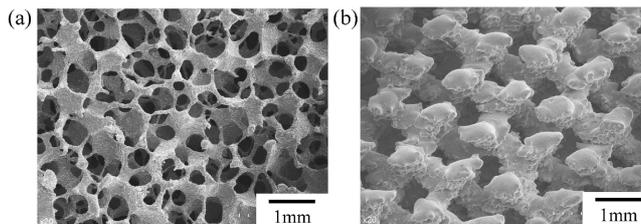


図5 海綿骨類似構造を有する新規多孔体の表面写真。(a) ポリウレタンフォームを足場として粉末焼結法で作製した純Ti多孔体(気孔率: 85%)。 (b) 電子ビームによる粉末積層造形技術を用いて作製したTi-6Al-4V ELI合金多孔体(気孔率: 65%)。

であることが特徴である⁽¹⁶⁾。Trabecular Metal™ は、その形態が海綿骨に類似した構造であるため、早期に高い骨侵入が得られることが期待される。また、ポーラス金属部が骨のヤング率に近い低ヤング率であるため、応力遮蔽(stress shielding)を回避する効果も期待されている。

その他の類似技術として、ポリウレタンフォームを足場材として、蒸着および粉末焼結法により純チタンのポーラス体を作製する技術や⁽¹⁷⁾、電子ビームを用いた粉末積層造形技術により基材とポーラス金属体を一体成形する方法が臨床応用されている⁽¹⁸⁾(図5(a)および(b))。

表面形態制御部における今後の課題としては、形態制御されたポーラス金属の低コストで安定した作製方法は当然の事ながら、ポーラス金属と基材(人工股関節ステムや人工膝関節の大腿骨コンポーネント)との接合方法も重要である。あらかじめ作製したポーラス金属と基材を接合させるには、高温(1000°C程度)の拡散熱処理が必要となるため、βトランザス(β変態点)の比較的高いα+β型チタン合金(Ti-6Al-4V ELI)等の基材しか現在は使用されていない。もし、β型チタン合金等の変態点の低いチタン合金を基材として用いることが可能になれば、その応用範囲は著しく広がるものと考えられる。また、上記の新規表面形態制御部においては、HAコーティングを施した場合においても骨との固着力が変化しなかった等の理由から⁽¹⁹⁾、HAコーティングは現在のところ採用されていない。新規形態制御部に最適な生体活性処理法の開発も不可欠であると考えられる。

このように、一般産業分野におけるポーラス金属作製法の多様化に伴い、整形外科領域においても気孔の形態やサイズが制御されたポーラス金属体が応用され始めている。今後それら技術の医療応用がさらに進み、人工関節のさらなる長寿命化に貢献していくものと期待される。

5. おわりに

本稿では、整形外科領域、とくに人工関節において重要な機能を担っている摺動部および表面形態制御部に使用されている金属材料に着目し、その現状と今後の展望について述べた。これら2つの機能に関しては、基礎研究、新規プロセ

