

# 金属基生体材料 現状と将来展望

## ～整形外科用金属材料の開発動向～

仲井正昭\*

### 1. はじめに

整形外科用器具，とりわけ体内に埋入される器具(整形外科用インプラント)にとって，もっとも重要な要素は，使用に対する安全が保証されることであろう．整形外科用インプラントにおける安全性には，大きく分けて二つの意味が含まれる．一つは，治療期間中の生理的な繰り返し荷重や突発的な大荷重に耐え得る高い力学的信頼性を有することである．この点において，金属材料は，セラミックス材料や高分子材料に比べて高い優位性を発揮する．そのため，現在も依然として，整形外科用インプラントの70%以上は金属製である<sup>(1)</sup>．もう一つの安全性として重要なのは，生体組織に対して為害性を示さないことである．一般に，毒性の高い元素とは，体内に溶出した際の許容量が少ない元素のことを指す<sup>(2)</sup>．すなわち，整形外科用インプラントとしての毒性は，材料を構成する元素の種類だけでなく，その溶出量にも依存する．溶出量は，体内における材料の耐食性に強く依存する．したがって，整形外科用インプラントに用いられる金属材料には高い耐食性が不可欠である．

従来，整形外科用インプラントには，上述の安全性が確保された金属材料として，耐食性の高い工業用金属材料が用いられてきた<sup>(3)</sup>．例えば，ステンレス鋼(SUS316L等)，チタン合金(C.P. TiおよびTi-6Al-4V ELI合金(mass%)等)およびコバルト合金(Co-Cr合金等)等がそれに該当する．このうち，整形外科用インプラントに付加価値の高い機能を付与するという観点から，チタン合金が注目され，近年，目覚ましい発展を遂げている．特に，チタンは同素変態を示す元素であることから，種々の機能を発現させるためのチタン合金のマイクロ組織の制御には，相安定性の概念を用いることが極めて重要となる．そのため，合金組成の調整により相安定性を巧みに制御し，チタン合金へ特異な機能を付与する試みがなされるようになってきている．さらに，最近では，チタンと同族元素であるジルコニウムも注目されるようになってきており，新たなコンセプトによるジルコニウム合金の開発

も進んでいる．そこで，本稿では，相安定性の制御により発現する特異な機能を有するチタン合金およびジルコニウム合金の開発動向について紹介する．

### 2. 低ヤング率化

金属材料が骨よりも高いヤング率を有することから，金属製の整形外科用インプラントが骨への荷重伝達を遮蔽し(応力遮蔽効果)，その結果として過剰な骨吸収を引き起こすことが，整形外科の分野において問題視されている<sup>(4)(5)</sup>．チタン合金は，金属材料の中でも，高強度でありながら比較的低いヤング率を有する<sup>(6)</sup>．特に，チタン合金の中でも，bcc- $\beta$ 相からなる $\beta$ 型チタン合金は，その結晶構造に由来して，hcp- $\alpha$ 相からなる $\alpha$ 型チタン合金および $\alpha$ 相と $\beta$ 相との2相からなる $\alpha+\beta$ 型チタン合金よりも，一般的に低いヤング率を有する<sup>(7)</sup>(図1参照)．そのため，1990年代から $\beta$ 型チタン合金のヤング率を低下させ，骨のヤング率に近づけるための研究が精力的になされてきている<sup>(8)-(14)</sup>．

$\beta$ 型チタン合金のヤング率は，その $\beta$ 相安定性と強く関連

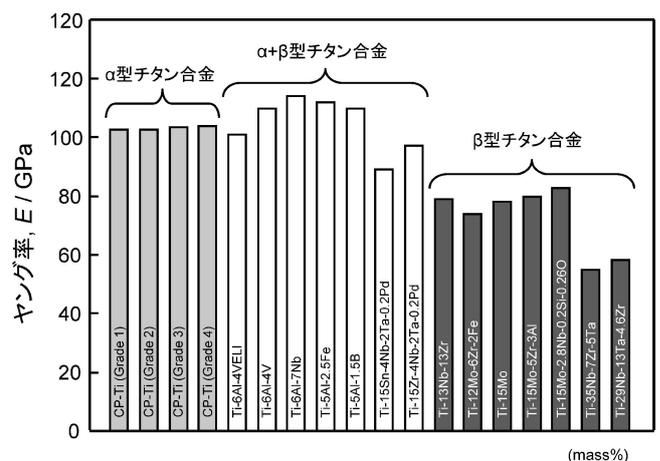


図1 チタン合金のヤング率.

\* 東北大学准教授；金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Metallic Biomaterials, Current Situation and Future Perspective ~Trend in Development of Metallic Materials for Orthopedic Applications~; Masaaki Nakai (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: titanium alloy, zirconium alloy, phase stability, implant, Young's modulus, artifact

2012年1月27日受理

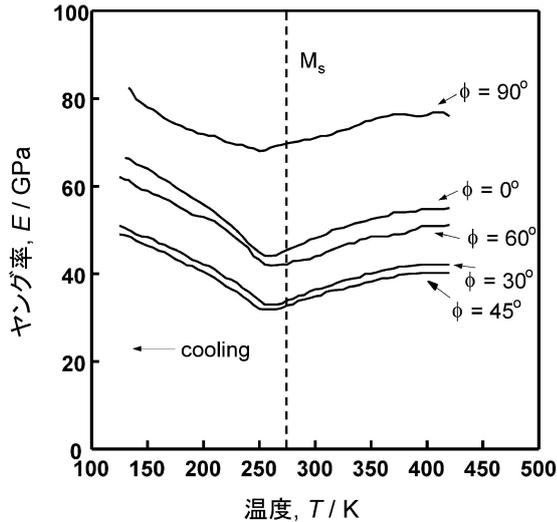


図2 Ti-24Nb-3Al合金(mol%)のヤング率の温度依存性( $\phi$ は試料の長手方向と圧延方向との間の角度、 $M_s$ は $\alpha''$ マルテンサイト変態点をそれぞれ示している。)<sup>(12)</sup>

しているとされている。例えば、 $\beta$ 変態点以上の温度域から焼入れしたTi-Nb合金のヤング率は、Nb濃度に強く依存する<sup>(15)(16)</sup>。チタン合金では、合金組成に依存して、平衡相である $\alpha$ 相と $\beta$ 相との中間相として、種々の準安定相(hcp- $\alpha'$ 相、orthorhombic- $\alpha''$ 相およびhexagonal- or trigonal- $\omega$ 相等)が形成される<sup>(17)</sup>。Ti-Nb合金のヤング率は、焼入時に $\omega$ 相が形成される合金組成(Ti-30Nb)で極大を示し、焼入時に $\omega$ 相が形成されない範囲内で最小のNb濃度となるような合金組成(Ti-40Nb)で極小を示す<sup>(15)(16)</sup>。したがって、 $\beta$ 型チタン合金において低ヤング率を得るためには、まず $\omega$ 相の形成を抑制することが重要とされている<sup>(18)</sup>。さらに、Ti-Nb-Al合金<sup>(12)</sup>およびTi-Nb-Sn合金<sup>(10)(18)</sup>のヤング率の温度依存性から、これらの合金のヤング率が $\alpha''$ マルテンサイト変態点に近づくにつれて低下することが明らかにされている(図2はTi-24Nb-3Al合金(mol%)の例<sup>(12)</sup>)。そのため、室温あるいは体温で低ヤング率を示す $\beta$ 型チタン合金を得るためには、 $\alpha''$ マルテンサイト変態点がこれらの温度の直下となるような合金組成が望ましいと考えられている<sup>(18)</sup>。近年、新たな $\beta$ 型チタン合金として開発されたTi-Nb-Ta-Zr合金<sup>(8)(9)</sup>、Ti-Nb-Sn合金<sup>(10)(16)(18)</sup>、Ti-Nb-Al合金<sup>(12)(19)</sup>、Ti-Nb-Ta合金<sup>(20)</sup>およびTi-Nb-Zr-Sn合金<sup>(11)</sup>等は、上述の低ヤング率を得るための要件を満たしていると考えられ、骨のヤング率である10-30 GPa<sup>(5)</sup>に近い40-60 GPaの低ヤング率を実現している。ただし、これらの低ヤング率を示す $\beta$ 型チタン合金は、現在整形外科用インプラントに利用されている $\alpha+\beta$ 型Ti-6Al-4V ELI合金に比べて力学的信頼性に劣るため、低ヤング率を維持したまま力学的信頼性を改善するための検討が進められている<sup>(21)(22)</sup>。

### 3. ヤング率可変化

整形外科用インプラントの一つである脊椎固定器具においても応力遮蔽効果による骨密度の低下が認められており<sup>(23)</sup>、患者の健全な骨形成の観点から低ヤング率が求められる<sup>(24)</sup>。しかし、脊椎固定術では、脊柱の生理的湾曲形成のため、医師により患者の体内で脊椎固定器具に曲げ変形が加えられることがある<sup>(25)</sup>。この場合、曲げ変形は、体内という極めて限られたスペースでなされなければならないことから、脊椎固定器具のスプリングバックが大きいと、医師が意図する曲げ形状を付けづらいという問題が生じる<sup>(26)(27)</sup>。さらに、曲げ変形が加えられる際、曲げ器具との接触により脊椎固定器具の表面に傷がつくと、切り欠き効果により力学的信頼性が低下するとの報告もあり<sup>(28)(29)</sup>、スプリングバックが大きいことにより曲げ形状が付けづらいと曲げ角度の調整を繰り返し行う可能性が高くなることから、脊椎固定器具の損傷のリスクが高まるとの指摘もなされている<sup>(30)</sup>。スプリングバックの大きさは、主に脊椎固定器具の強度とヤング率とに依存し、ヤング率が低いほどスプリングバックが大きくなる傾向がある。したがって、脊椎固定器具が低ヤング率であることは、患者の立場からは望ましい特性であるが、手術を施行する医師の立場からは好ましくない特性であるとされている<sup>(31)</sup>。このような患者および医師からのヤング率に対する相反する要求を満たすため、応力誘起 $\omega$ 相変態を利用して、曲げ変形が加えられる部分のみのヤング率が上昇し、曲げ変形部以外は低ヤング率を示すヤング率可変型チタン合金がごく最近提案され、現在までにTi-Cr合金<sup>(31)(32)</sup>、Ti-Mo合金<sup>(33)</sup>、Ti-Zr-Mo合金<sup>(34)</sup>およびTi-Zr-Mo-Cr合金<sup>(35)</sup>等が開発されている。

ヤング率可変型Ti-12Cr合金および低ヤング率型Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(両合金ともにmass%)の溶体化処理後および冷間圧延後のヤング率を図3に示す<sup>(31)</sup>。溶体化処理後のTi-12Cr合金およびTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金のヤング率はいずれも60-70 GPaであり、ほぼ同程度の値が得られている。溶体化処理後の両合金に圧下率10%の冷間圧延を施した場合、応力誘起相変態が生じないTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金では、ヤング率が、集合組織の変化等により冷間圧延前に比べて若干低下するものの、冷間圧延による変化はほとんどないことがわかる。一方、Ti-12Cr合金では、冷間圧延によるヤング率の上昇が認められる。透過電子顕微鏡により、冷間圧延後のTi-12Cr合金には、溶体化処理後には認められなかった $\omega$ 相の形成が認められている。一般的に、 $\beta$ 型チタン合金のヤング率は、 $\omega$ 相の形成により著しく上昇することが知られている<sup>(36)(37)</sup>。したがって、Ti-12Cr合金の冷間圧延によるヤング率の上昇は、応力誘起 $\omega$ 相変態に起因しているとされている<sup>(31)(32)</sup>。この変形によるヤング率の上昇により、Ti-12Cr合金の単位荷重あたりのスプリングバックは、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金のそれに比べて小さくなることが実験的に確かめられている(図4参照)<sup>(32)</sup>。

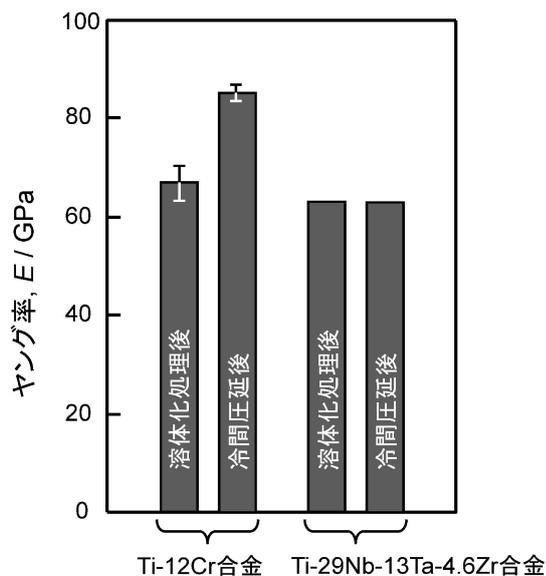


図3 溶体化処理後および冷間圧延後の Ti-12Cr 合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(両合金ともに mass%) のヤング率<sup>(31)</sup>.

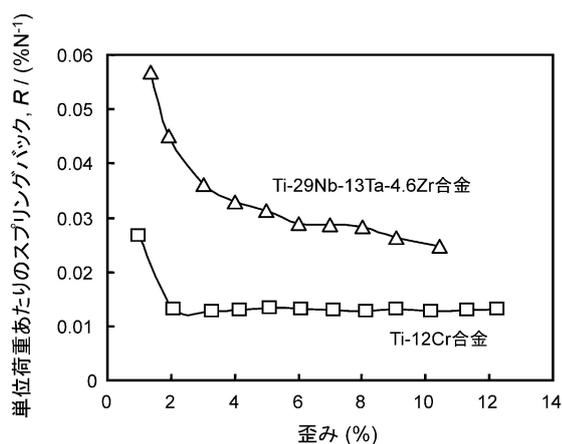


図4 Ti-12Cr 合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (mass%) のスプリングバック<sup>(32)</sup>.

#### 4. 低磁化率化

金属製の整形外科用インプラントを体内に埋入した場合、種々の疾患の診断等に多用されるようになってきている磁気共鳴画像(MRI)検査において、画像に欠損や歪み等を生じること(アーチファクト)が問題となっている。金属材料によるアーチファクトの多くは、生体組織と磁化率が異なることに起因するとされている<sup>(2)</sup>。生体組織の磁化率は、水の磁化率である  $-9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <sup>(38)</sup> に由来した反磁性を示す。これに対し、常磁性体であるチタンの磁化率は  $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <sup>(39)</sup> であり、強磁性体の鉄やコバルトの磁化率に比べれば著しく低い<sup>(6)</sup>、水に比べればまだまだ高い。そのため、最近、同族元素であるため種々の特性がチタンと類似してお

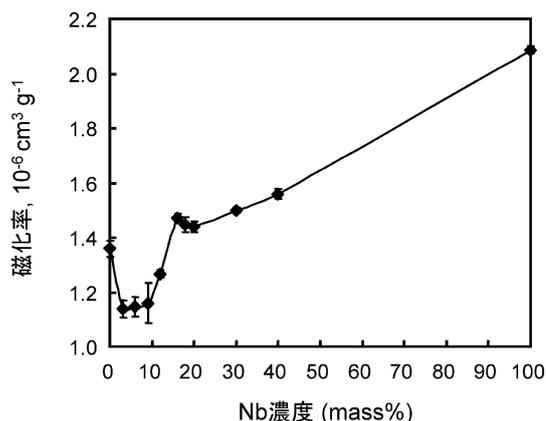


図5 Zr-Nb 合金の磁化率の Nb 濃度依存性<sup>(39)</sup>.

り、磁化率が  $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <sup>(39)</sup> とチタンよりも低いジルコニウムをベースとした Zr-Nb 合金<sup>(39)(40)</sup> および Zr-Mo 合金<sup>(41)(42)</sup> 等が開発されている。Zr-Nb 合金の磁化率の Nb 濃度依存性を図5に示す<sup>(39)</sup>。Zr-Nb 合金の磁化率は Nb 濃度に依存し、3-9 mass% 程度で極小を示すことが明らかにされている<sup>(39)</sup>。ジルコニウムもチタンと同様に同素変態を示すことから、ジルコニウム合金の相安定性の考え方は、チタン合金のそれと類似しており、チタン合金と同様に、合金組成に依存して、平衡相である  $\alpha$  相および  $\beta$  相に加え、それらの中間相である  $\alpha'$  相および  $\omega$  相が形成されることが報告されている<sup>(39)-(41),(43)</sup>。Zr-Nb 合金の中で磁化率が極小を示す Zr-3Nb 合金、Zr-6Nb 合金および Zr-9Nb 合金(いずれも mass%) は、それぞれ  $\alpha'$  相単相、 $\alpha' + \omega + \beta$  相および  $\omega + \beta$  相からなることが報告されており、各相の体積分率を考慮すると、これらの相のうち、もっとも磁化率が低い相は  $\omega$  相であると考えられている<sup>(39)</sup>。同様の検討が Zr-Mo 合金においてもなされており、 $\omega + \beta$  相からなる Zr-3Mo 合金において、Zr-Nb 合金および Zr-Mo 合金の中でもっとも低い磁化率 ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  以下) を示すことが明らかにされている<sup>(41)</sup>。

#### 5. おわりに

整形外科用インプラントに用いられる金属材料は力学的信頼性と耐食性とを兼ね備えていることが必須であるが、近年ではこれらの特性に加えて、整形外科分野での利用を想定した付加価値の高い機能を金属材料へ付与する試みがなされるようになってきている。そこで、本稿では、チタン合金あるいはジルコニウム合金のマイクロ組織を制御するための重要な概念となる相安定性を基軸としたチタン合金の低ヤング率化、ヤング率可変性およびジルコニウム合金の低磁化率化の試みについて紹介した。

やや偏った内容になってしまったが、本稿が今後の生体用金属材料の研究開発の参考になれば幸いである。

