

ものづくり基礎講座 生体材料（第 67 回技術セミナー）

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

人体の硬組織の骨は、約 10%が水分で、約 20%がコラーゲンというタンパク質、そして残りの約 70%がリン酸カルシウムを多く含むハイドロキシアパタイトという無機質から構成されています。ハイドロキシアパタイトとは Ca^{2+} とリン酸イオン (PO_4^{3-}) または、二リン酸イオン ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) からなる塩（陰イオンと陽イオンからなる化合物）の総称です。正常な骨は常に新陳代謝が行われており、破骨細胞と骨芽細胞によって破壊と再構築が同時進行し、骨は一定量が保たれています。骨に不具合がおこると私たちの生活に支障が生じますから、人工骨が用いられます。同様に、他の生体機能も不全に陥ると、代替が必要で、それを担う材料が生体材料となります。専門書によると生体材料の定義は、「生きた生体組織に接触する材料の総称。生体組織とは、すべての体内組織をはじめとして、角質を損失した皮膚、角膜、構内、血液などを含む」¹⁾、あるいは「ヒトの細胞に接触して用いられる治療用および検査用材料」²⁾と記されています。虫歯になった箇所を詰めたり被せたりする際に金属を使用するように、多くの生体材料に金属が用いられます。表 1 は生体材料の機能と実用例で、赤字のデバイスに金属が使用されています。生体材料に必要な要件を大別すると、生物学的条件と力学的条件があります。前者は、①毒性やアレルギー反応を起こさず、化学的に安定であること、②生物組織適合性が良いこと、③発癌性、抗原性がないこと、④血液凝固や溶血をおこさないこと、⑤代謝異常をおこさないこと、⑥生体内劣化・分解がおこらないこと、⑦抽出されないこと、⑧ 吸着性や沈殿物を生じないことがあげられ、①②③は生体材料を構成する物質

表 1 バイオマテリアルの物理機能²⁾

機能	例	機能	例
荷重保持	人工骨	ポンプ	人工心臓
咬み合わせ	歯科材料	導管	人工血管
ジョイントヒンジ	人工関節	バルブ	人工弁
固定	骨折接合材	ガス交換	人工肺
接着	手術用接着剤	ふるい	人工腎臓
閉鎖	縫合糸	カバー	創傷被覆材
充填	補填物	光屈折	人工レンズ
隔壁	ヘルニア用パッチ	容器	血液バッグ

の化学的性質に由来します。一方、後者は、①静的強度（引張、圧縮、曲げ、せん断など）にすぐれること、②適当な弾性率と硬さを有すること、③耐疲労性に優れること、④耐摩耗性が良いこと、⑤潤滑特性を持つことで、①②③は材料バルクの機能、④⑤は材料表面の機能です。全てを満足する材料が理想ですが、歴史の浅い生体材料の分野ではまだ研究の途上にあります。本稿は広範な生体材料のうち金属に特化し、歯科用材料と整形外科用材料について解説します。

2. 生体と金属

金属は汗や体液などに触れると金属イオンが溶出し、体のタンパク質と結合して、本来無かった蛋白質（アレルギー）を生成します。人間には異物を認識するとそれらを殺滅して体を守る免疫機能があり、この機能により白血球が金属イオンを攻撃し「金属アレルギー」の炎症を起こします。一度白血球に敵とみなされると治ることはないと言われています。ステンレスやTi合金は、不働態膜で被覆されていますが、イオンが溶出するということは不働態膜の再生反応を上回る剥離がおこっていることを示唆します。またイオン化傾向の高いTiより、低いNiやCoがアレルギーを起こすのは、反応はイオンへのなり易さではなく、金属の本質に依拠することを示します。表2は金属アレルギー性接触皮膚炎の感作源ですが³⁾、日本皮膚免疫アレルギー学会の疫学調査によると、Ni、Co、Cr、Auによる感作が多いとしています。

表2 金属アレルギー性接触皮膚炎の感作源（接触皮膚炎診療ガイドライン 2020³⁾）

金属	アレルギー性接触皮膚炎の感作源
Co	メッキ、塗料、染着色
Ni	ニッケルを含む種々の合金製装身具（バックル、ガーター、腕時計、時計バンド、イヤリング、ネックレスなど）、ニッケルメッキ、ニッケル触媒、媒染剤、塗料（ペンキ、ニス）、陶磁器、セメント、乾電池、磁石、ビューラー
Cr	クロムメッキ工業、印刷業（青色）、試薬、塗料（ペンキ、ニス）、媒染剤、陶磁器うわぐすり、皮なめし
Hg	錫亜鉛合金、冶金、漂白クリーム、化粧品用クリーム剤（保存剤としてまれに含有）、消毒剤、農薬（水銀製剤）、防腐剤、分析試薬、イレズミ（赤色）、金属うわぐすり、染料、皮革、皮なめし、フェルト、木材防腐（亜鉛、錫）、有機合成触媒（塩化ビニールなど）、乾電池および鏡の製造、写真工業、アルミニウム電気
Cu	メッキ、冶金（合金製造）、顔料、農薬（稲、麦、果樹）、媒染剤、皮革、皮なめし、人絹染料、人絹工業（銅アンモニア法）、乾電池、木材防腐剤
Mn	特殊合金、ステンレス、医薬品、肥料、塗料、染料、ほうろう、織物、マッチ
Zn	歯科用セメント、化粧品、医薬品（亜鉛華デンプン、亜鉛華絆創膏、亜鉛華軟膏）、医薬部外品（脱臭剤、アストリンゼン、脱水剤）、塗料、印刷インキ、絵具、顔料、錆止め顔料、陶磁器うわぐすり、ガラス、アクリル系合成繊維
Au	貴金属装飾品、貴金属回収作業、メッキ
Pd	眼鏡フレーム、腕時計、電気製品
Pt	貴金属装飾品、貴金属回収作業、メッキ
Al	化粧品、香料、医薬品、農薬、歯磨き、絵具、クレヨン、顔料、塗料、皮なめし、ガラス、エナメル、陶磁器、セメント混合剤、焼きみょうばん、ベーキングパウダー、写真、メッキ、灯油、軽油、繊維
Sn	合金、医薬品、顔料、感光紙、缶製品、衣類
Ag	装身具、メッキ、貨幣、飾り物、鏡、医薬品、食器

金属、特に遷移金属は体内には微量に存在します。酸素の吸脱着・酸化還元・加水分解などの酵素機能の活性中心になることに加え、有機分子と結合して生体反応を促進することから、高度な生理機能を担うために必須と考えられています。一方で、存在量によっては負の側面があることも見逃せません。図1は、培養液中に様々な金属イオン濃度を変えて加えた時の、繊維芽細胞の一つのL929と骨芽細胞の一つのMC3T3-E1の二種類の細胞の生存率を調べた結果です⁴⁾。赤丸で示したNi, Co, V, Alはイオン量の増加と共に細胞の生存率が著しく低下していることが判ります。Niは細胞の核に侵入して活性酸素を作り、DNAに障害を与え癌を引き起こすと推測されています。CoとNiのMC3T3-E1細胞への影響はほぼ同じ影響ですが、L929細胞に対してはCoの影響がNiよりも大きいようです。別の報告によると、Coは発がん性があり、皮膚炎・ぜんそく・肺機能異常の原因と考えられている。AlやVも生体毒性が顕著ですが、Alは自閉症スペクトラム障害・アルツハイマー・多発性硬化症で死亡した患者の脳中に健全者よりも多量に検出されるとの報告がありますが、Alとの因果関係やどの程度のAl量でこうした疾患を誘発するかはまだ解明されていません。Vは5価のNaVO₃や4価のVO₂SO₄に暴露した動物は、暴露濃度の増加と共に水分摂取量が増加し、最高濃度では体重減少が見られると同時に、異常歩行や呼吸異常をおこすことが報告されています。統計解析の結果、生体系への異常は5価のVが4価よりもその影響は強いそうです。一方、右上図から判るように、Ti, Zr, Sn, Nb, Taはマウス繊維芽組織由来L929細胞およびマウス骨原性MC3T3-E1細胞の生存への影響はほとんどみられません。

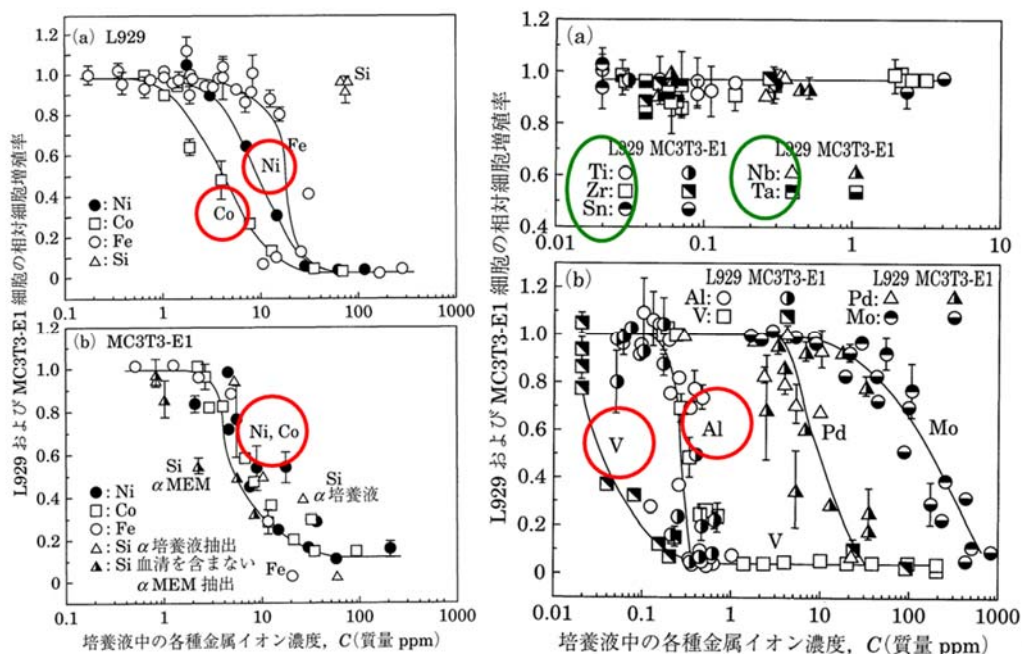


図1 様々な金属イオンの細胞毒性試験結果⁴⁾

3. 生体金属材料に必要な機能と課題

人間の体液 (Na^+ と Cl^- を含む約 0.9% の生理食塩水) は中性 pH ですが、手術や損傷によって炎症が起こると分泌物により 3~4 に低下します。そのような環境では金属は溶解し、最悪の場合、関節周囲の骨溶解と骨吸収により、インプラントが固定部から外れます。インプラントから放出された金属イオンは血流で輸送され、毒性や金属過敏症などの生物学的反応を引き起こす可能性があります。図 2 は数年間人工股関節をインプラントした患者から取り出した材料の外観写真です。CoCr 製ヘッドは著しく腐食していることが目視できますが、別途行った EPMA 分析の結果、腐食性生成物が検出されました。生体内部でのインプラント材の腐食損傷を「トラニオノース」と称しますが、金属を長期間、体内に置くとこうしたことが起きています。

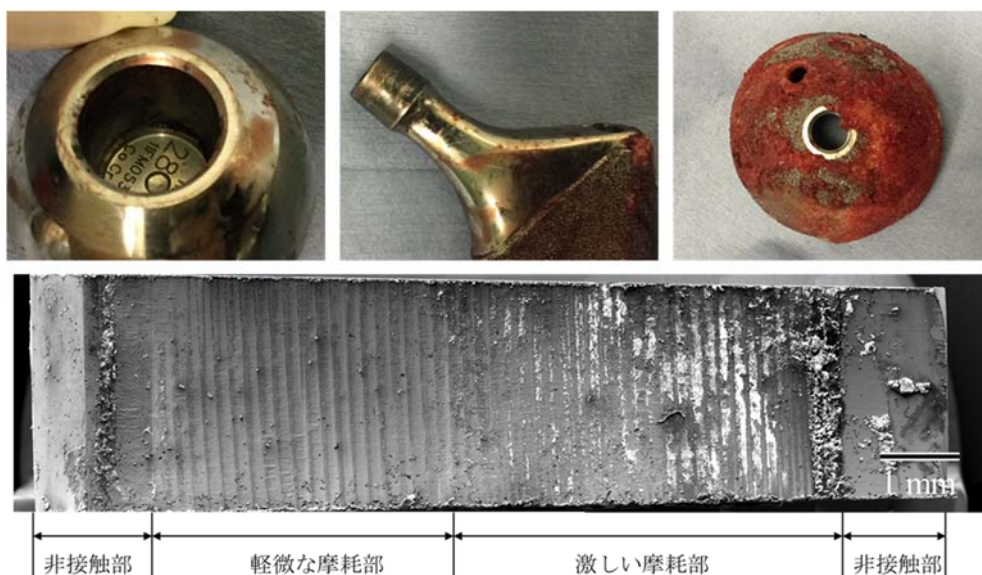


図 2 (a) Co-Cr 製ヘッドと(d)断面、(b) Ti-6Al-4V 製ステム、(c) Co-Cr 製ライナー

生体金属材料は歯科・整形外科を問わず液体と接して使用されるため、少なからずアノード溶解します。図 3 は、(a)家兎中および(b)リンゲル液中における各種金属のアノード分極曲線

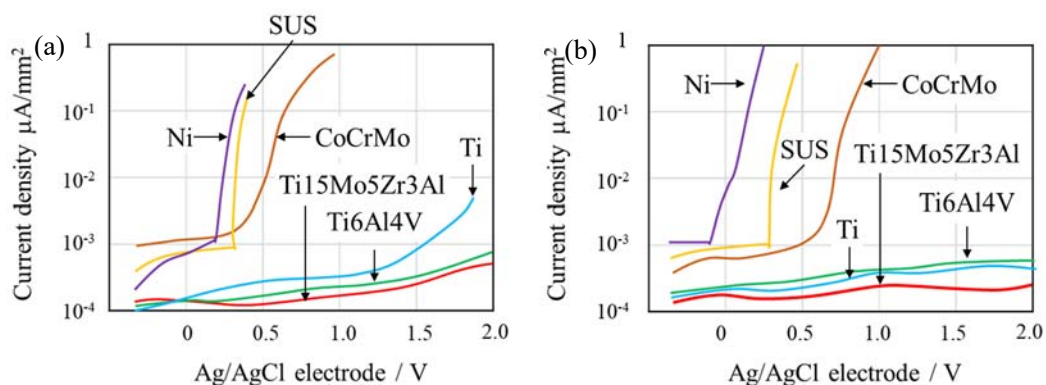


図 3 (a) 家兎中 (b) リンゲル液中の金属のアノード分極曲線 (文献 5) から作図

ノード分極曲線を示しますが、家兎中もリンゲル液中も Ti および Ti 合金が SUS や CoCrMo 合金より耐食性が良いことが判ります⁵⁾。また、Ni や SUS はアノード分極により電流が急峻に増加し、不働態膜による耐食の限界を示唆します。そして興味深いことは、家兎中の方がリンゲル液中よりも腐食環境が厳しいことで、生体内 (*In vivo*) の環境は *In vitro* 環境より腐食が進展することが判ります。

(1) 歯科用金属材料

図 4 は歯の構造と脱灰（歯の表面からミネラル分が溶けだす現象）の模式図です。歯の表面は無機質と水と有機質からなるエナメル質で覆われています。エナメル質は水酸化リン酸カルシウム（ハイドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）を成分とした幅 $4\ \mu\text{m}$ 、高さ $8\ \mu\text{m}$ 程度のエナメル小柱から構成されています。脱灰による P や Ca の放出がおこると、通常は唾液で補填されます。しかし補填しきれないほどの脱灰がおこると穴が空き、充填や被せものの治療が必要となります。その材料には成型性や耐食性、そして強度が不可欠

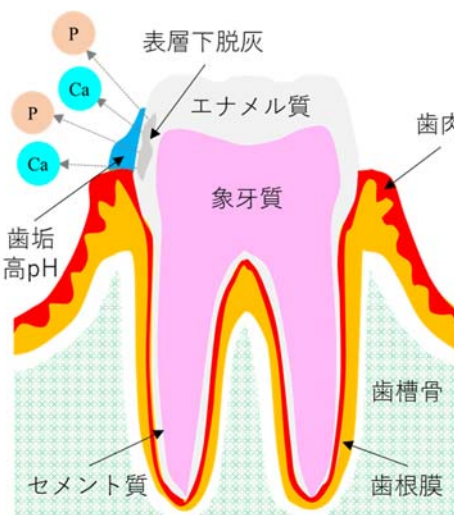


図 4 プラーク部（低 pH）直下のエナメル質からの脱灰によるミネラル溶出の模式図

なため金属が多用されます。歯科では特に材料機能に加えて加工性や鋳造性等の成型性が問われます。また耐食性を確保するためにアノード溶解しにくい元素、すなわち貴金属を用いますが、多くの貴金属は fcc 構造のため強度が乏しく、材料学的な手法で強化します。加工材では、所望の形状への成型加工性と機能発現が求められます。一方、鋳造材では寸法精度の高い鋳造性が必要です。課題をまとめると、①耐食性を確保するためイオン化傾向の小さい貴金属を多くせざるを得ないこと、②審美性を得るために硫化しやすい Ag 量に制限があること、③貴金属は fcc が多く強度が低いために時効硬化を起こす添加元素が必要なこと、④貴金属が多いと価格が高くなることです。歯は直接人目にさらされますので、特に審美性は重要で、変色しやすい金属や合金は適用できません。また治療した箇所が腐食してしまうわけにいきませんから、必然的に高価な貴金属に頼らざるを得なくなります。

(2) 整形外科用金属材料

整形外科では多くの種類の材料が使用されますが、ここでは関節用材料を取り上げます。金属の表面には骨伝導性がないのでその機能付与が課題です。またデバイスにより求められる機能が異なりますが、人工股関節では応力遮蔽の抑制が課題で

す。腐食に加え摩耗に強いことも必要ですし、歯科材料と同様に成型加工性も求められます。纏めると、必要な要件は、①トラニオノーシスによる体液中での金属イオン溶出抑制のための耐食性、②摩耗粉によるマクロファージ（体内に侵入した細菌等の異物を食べて死滅させる機能）の活性化を抑制するための耐摩耗性、③体重を支えるため近位部での高強度、④複雑形状への成型加工性等となります。人工股関節は、ステム・ヘッド・ライナー・カップ（ソケット）から構成されるアSEMBラーですので（図5）、骨との摺動摩耗だけでなく異種材料間の摩耗による摩耗粉の発生と、アノード溶解することで溶けだしたイオンが機能劣化を誘起しないかが課題でしょう。人工股関節では廃用性骨萎縮を解決するために、骨のヤング率（10~30 GPa）に近い金属製のステムが求められ、生体親和性に優れた様々な新規 Ti 合金の研究が展開されています。

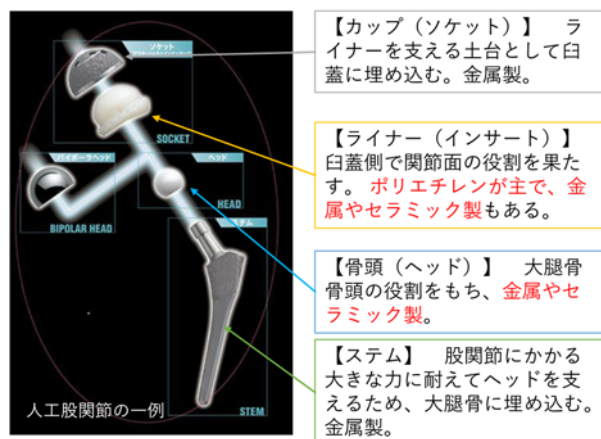


図5 人工股関節の構造部材

4. 歯科材料

歯科材料において耐食性を高めるには、溶けだしにくい金属、すなわち貴金属の使用が必然となります。しかし Au や Pd をはじめとした貴金属は、fcc 構造のため加工は行いやすいのですが、強度が乏しいという欠点があります。そこで強化するために、析出強化や固溶強化に寄与する元素を添加、あるいは強度増加につながる熱処理を施します。図6(a)は Au-Pd 系合金、(b)は Au₁₂-Ag₅₀-Pd₂₀-Cu₁₅ 合金の熱処理温度の機械的性質の変化を示したグラフです⁶⁾。なおこの実験では、873K 以上では 3.6 ks 溶体化処理、873K 以下では 1023K で溶体化処理後に 1.8 ks の時効処理を施しています。(a)では 473K 付近で AuCu 規則格子が形成されることによる硬化と、673K 付近での α_1 相と α_2 相のラメラ析出により硬化する結果、700K 近傍で最高硬さを示します（緑点線）。また(b)では、

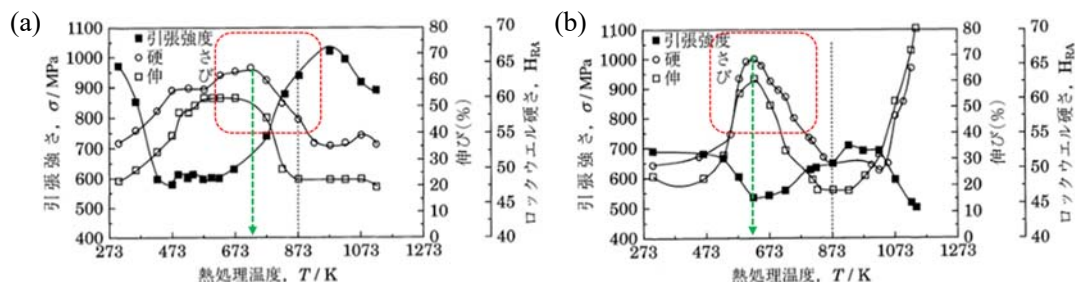


図6 (a) Au 合金 (PGA-2) と (b) Au-Ag-Pd-Cu 合金 (S-12) の溶体化および時効熱処理による機械的性質への影響⁶⁾

673K 付近で Pd-Cu 系の β 相生成と、AgCu 系の α_1 相 (Cu-rich 相) と α_2 相 (Ag-rich 相) により硬化し、623K 近傍で最高硬度を示します (緑点線)。

図 7 は鑄造歯科修復用合金 Ag-Au-Cu の(a) 750°C、(b) 500°C、(c) 300°Cでの平衡状態図です。750°Cでは Ag の組成変動により (Ag, Au, Cu)₁ 相と (Ag, Au, Cu)₂ の二相分離が始まります。500°Cでは、二相分離領域が拡大し、Ag 過剰相中の Ag 量が増加します。そして 300°Cでは、規則不規則変態がおこり、CuAu や Cu₃Au 金属間化合物が析出して強化に寄与します。Au-Ag-Cu 合金は Au が 88.4 wt.%以上では規則不規則変態が生じず、60 wt.%以下では耐食性が劣化するため、Au は 60~92.5 wt.%が基本です。また、Ag を 10 wt.%以上添加すると Ag の組成変動がおこるので、相分離を誘起する最低限の Ag 量が決まります。以上の様に、歯科材料として必須な貴金属合金の強度を得るには、組成と熱処理の最適化が必須です。

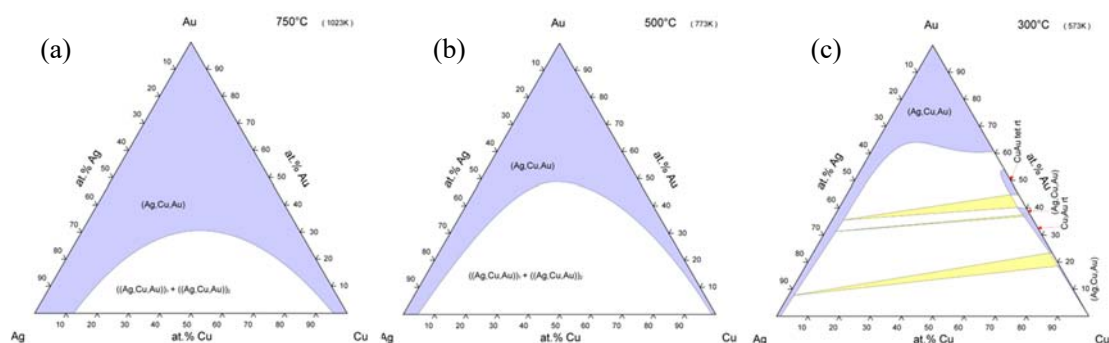


図 7 鑄造歯科修復用合金 Ag-Au-Cu の(a) 750°C、(b) 500°C、(c) 300°Cでの平衡状態図

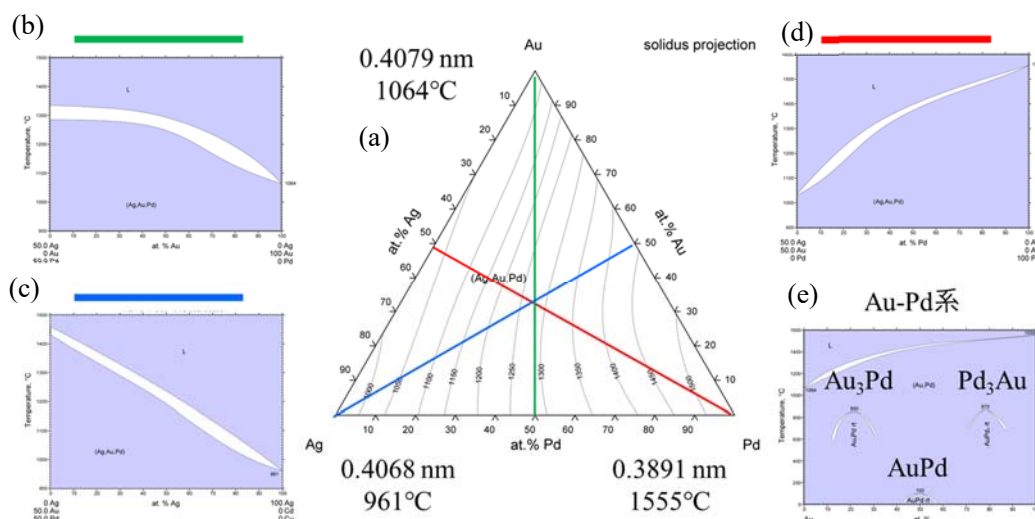


図 8 Ag-Au-Cu の(a) 液相線、(b)Au と 50Ag50Pd の断面組成の液相線 (緑線)、(c)Ag と 50Au50Pd の断面 (青線)、(d)Pd と 50Au50Ag の断面 (赤線)、(e) Au-Pd 二元系状態図

図 8(a)は Au-Ag-Pd 三元系の固体から液体になるときの温度（液相線）の推移を組成に対してプロットした図です。融点が 1555℃の Pd に融点が 1064℃の Au や 961℃の Ag を添加していくと、三元系の融点は低下しているのが判ります。(b)は Au と 50Ag50Pd の断面で(a)中の緑線に相当し、融点は連続的に変化しています。同様に(c)は Pd と 50Au50Ag の断面（青線）を、(d)は Ag と 50Au50Pd の断面（赤線）を示しますが、やはり融点は連続的に変化しています。(e)は Au-Pd 二元系状態図ですが、規則不規則変態により化合物相を形成すると共に、格子定数が Pd (0.3891 nm) は Au (0.4079 nm) に比べ小さいため固溶強化による強度増加を期待できます。

表 3 は歯科用金属材料に使用されている貴金属（Au, Ag, Cu, Pd, Pt）の組み合わせの平衡状態図の特徴をまとめたものです。いずれも同一の結晶構造（fcc）ですが、融点と原子間距離は異なり、二元系平衡相は、全率固溶型、反応型（共晶・偏晶）、低温規則相形成型に大別できます。右斜め上半分は元素間の状態図の特徴で、規則相と記載した組合せが析出強化を期待できます。一方、左下斜め半分が元素間のサイズミスマッチで、大きいほど固溶強化が大きいとお考えください。この様に整理すると、固溶強化と時効による規則相強化に有利なのは、緑色に塗りつぶした Cu-Au, Cu-Pt, Cu-Pd, Au-Pd 合金となります。

表 3 鋳造用歯科修復合金の構成元素と二元系の特徴

	Ag	Au	Cu	Pd	Pt
	961 °C	1064 °C	1065 °C	1555 °C	1769 °C
	0.40683 nm	0.40788 nm	0.36152 nm	0.38911 nm	0.39276 nm
Ag		全率固溶	共晶	全率固溶	偏晶
Au	0.26 %		規則相	規則相	全率固溶
Cu	11.14 %	11.37 %		規則相	規則相
Pd	4.36 %	4.60 %	7.09 %		全率固溶
Pt	3.46 %	3.71%	7.95 %	0.93 %	

5. 人工股関節用材料

人工股関節は、加齢などで痛んでしまった股関節の代替として、金属やセラミックなどで構成されるデバイスを称し、股関節を再建することで、股関節機能を回復させる器具です。人工股関節手術の実用化は 1950 年代で、股関節には通常の歩行で体重の 3.5~4 倍の荷重がかかるため、開発初期は短期間で人工関節が破断したそうです。しかし材料や手術方法の高度化により、人工股関節の耐用年数は大きく向上しました。人工股関節は骨盤側から大腿骨内に挿入しますが、課題は、大腿骨近位部では骨より高

強度の金属インプラントに荷重の偏りが起こるため（応力遮蔽と言います）、骨が委縮して骨折や緩みなどの廃用性骨萎縮をおこすことで、これを解決するには硬い金属ではなく骨に近い弾性率を有する金属からなるシステムが必要なことです。そこで新合金として図1の細胞毒性試験の結果の、Ti, Nb, Ta, Zr, Snを構成元素に選び、低ヤング率が期待できる bcc β 相合金の Ti-Nb 系を取り上げます。図9は高温 β 相から焼入れした TiNb 合金のヤング率の組成依存性で、マルテンサイトが生成する組成域と β 相の組成

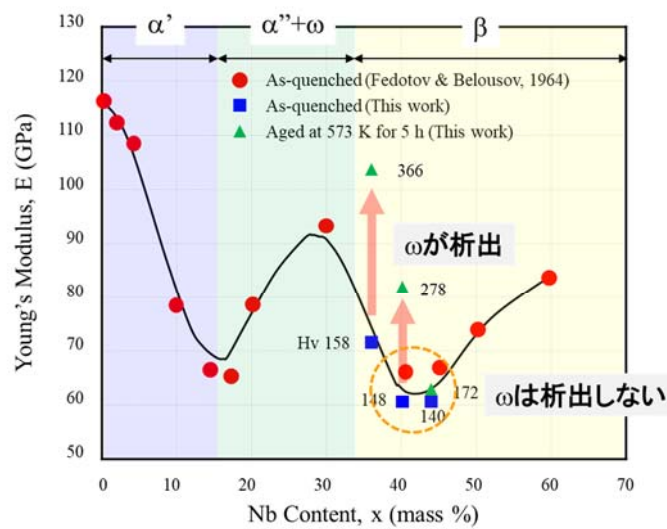


図9 Ti-Nb 合金のヤング率の Nb 依存性（文献7に加筆）

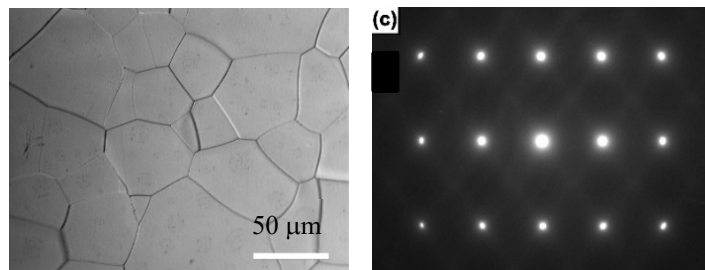


図10 TiNbSn 合金の(a)光顕組織と(b)TEM 制限視野回折像

域にヤング率の極小が存在します⁷⁾。極小値を示すそれぞれの合金の室温での塑性加工性を比較すると、 β 相合金の方が優れています。その時の電子回折図形から、極小値より高 Nb 濃度側で ω 相が検出でき、Nb 増加と共に弱くなります。一方、極小値より低 Nb 側では Nb 減少とともに ω 相の回折斑点が明瞭に観察でき、ヤング率は上昇します。Nb がさらに減少すると α' や α'' が主相となり、同時に ω 相が増加するためヤング率は増加し、 ω 相の消失する組成近傍で最小値を示します。また最小値を示す Ti-40Nb 近傍の組成の試料に熱処理を施すと ω 相が析出しヤング率が増加します。つまり、組成依存性の極小は ω 相の消失によると理解できます。そこで強度も期待できる near β 組成付近で ω 相抑制に効果のある Sn を添加した合金に対し、低ヤング率を示す β 110 に配向するように加工熱処理を施して試料（図10）を作製します。その結果、生体骨のヤング率（10～30 GPa）に近い 50 GPa 以下のヤング率の TiNbSn 合金を創製でき、治験を行ったところ、応力遮蔽を抑えることを確認できました。現在広く実用に供せられている Ti6Al4V はヤング率が 112GPa と高いため、TiNbSn 合金は新たなインプラント合金として期待されています。低ヤング率を示す合金が次々と発表されていますが、溶解性・加工性・経済性から当該合金の優位性がうかがえます。

このように優れた機能を有する合金が開発されていますが、生体内は体液に浸漬され耐食性が必要です。また金属にはない骨伝導性・抗菌性・基材保護性等の機能も求められます。解決には、金属にこれらの機能を持つ物質を添加するか、金属以外の物質を表面に配置するかです。前者は低ヤング率増加の懸念があり後者が望まれます。理想的な表面層を図 11 に示します⁸⁾。要件としては、表面層に骨芽細胞が吸着しやすいこと、基材と表面層の密着性が高いこと、表面層が安全な物質であること、基材の金属イオンの溶出を防ぐこと、摩耗粉発生抑制のために耐摩耗性を持つことです。

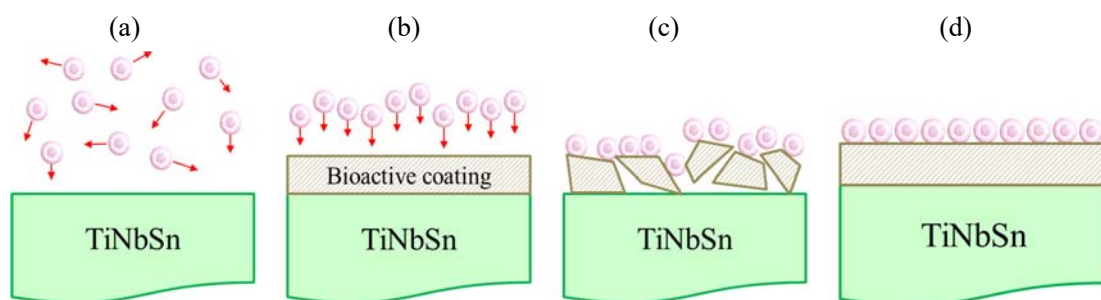


図 11 TiNbSn 合金のバイオ機能化のための表面改質の考え方⁸⁾

6. 形状記憶・超弾性と生体材料

形状記憶効果とは、金属に外力を加えて変形後に加熱すると元の形状に回復する現象を、超弾性効果は変形を加えた後に除荷するだけで形状が回復する現象を称します。図 12 の(a)と(b)はそれぞれの効果を応力-歪み線図で記した図です。両効果とも、マルテンサイトという構造への変態によって起こる現象です。模式図(c)で説明します。こうした機能を発揮する材料をマルテンサイト変態がおこる温度 (M_f 点) 以下に冷却するとマルテンサイトに変ります。その状態で変形すると、マルテンサイトは再配列します。そして母相に戻る温度 (A_f 点) 以上に加熱するとマルテンサイト変態を起こす前の形状に戻り、これを形状記憶効果

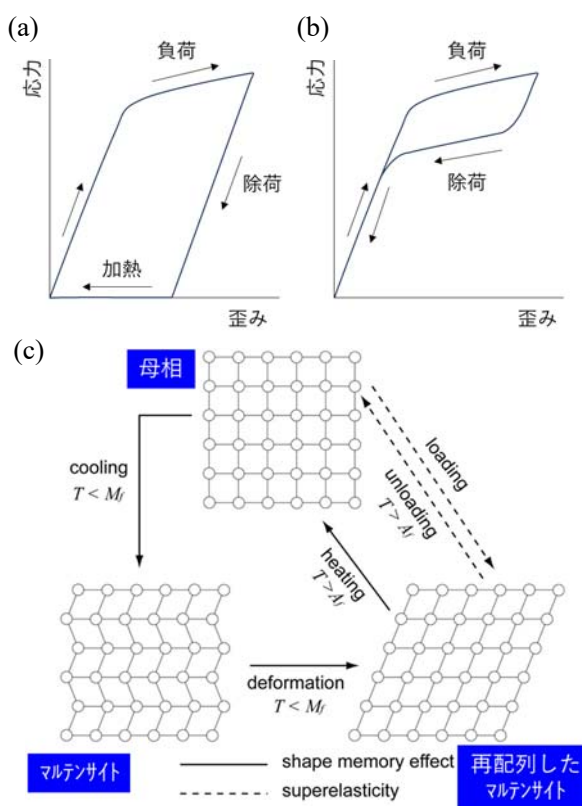


図 12 (a) 形状記憶効果と (b) 超弾性効果の応力歪み線図と、(c)変態に伴う格子変化の模式図

と称します。一方、母相に荷重を印加して所望の形状に成型後に除荷した時に、元の形状に戻る性質を超弾性と称します。マルテンサイト変態は原子の拡散ではなく、原子が協同的にせん断変形することでおこりますので、変態前後の原子の位置は格子対応と呼ばれる 1 対 1 の対応関係が存在します。形状記憶や超弾性効果を示す材料のマルテンサイトは、鉄の冷却で発生する転位を多く含むマルテンサイトと違い、境界が等温・低応力で簡単に動くことから熱弾性マルテンサイトと称します（鉄の場合は非熱弾性マルテンサイト）。こうした特異な機能は、メガネフレーム・歯列矯正ワイヤー・ガイドワイヤーなどの生体材料に利用されています。メガネの弦は超弾性に優れた NiTi 合金が多用され、ばね性を持たせることでかけ心地をよくしています。NiTi 合金は Ti 過剰側では脆性で、Ni 過剰側も Ni 量の増加と共に延性が低下し、51%以上では変態が起こりませんので、実用合金の組成は 50~51%Ni です。しかしメガネの弦は直接皮膚と接触するため、発汗で金属アレルギーを引き起こす場合があります、皮膚との接触部にカバーを取り付けたり、金属に代わる素材を用います。歯列矯正は、ブラケットと呼ばれる歯に装着した矯正器具に、歯列に整形した超弾性ワイヤーを通し、ワイヤーがもとの形に戻ろうとする力を利用して、歯並びを矯正する方法です。そして、ガイドワイヤーは血管内手術に用いる細いプラスチックチューブからなるカテーテルを、血管内の目的位置に精度よく簡便に挿入する器具で、小さい力でトルクを伝達する超弾性ワイヤーが使用されます。これらのワイヤーにも超弾性特性に優れた NiTi 合金が使われますが、やはり Ni アレルギーの問題を解決するために、生体毒性の低い Ti 合金製のワイヤーが注目されています。図 13 は前節で紹介した TiNbSn 合金（青線と赤線）と実用の NiTi（緑線）の応力-歪み線図です。TiNbSn 合金の超弾性回復歪み量（除荷した時に戻る歪み量）は NiTi と同程度ですが、強度は NiTi に劣ります。また、TiNbSn 合金の超弾性は組成に敏感で、Sn 量が増加すると超弾性が現れません。これは Sn 量の増加により、Ms（マルテンサイト変態開始温度）点や Ar（逆変態終了温度）が低下し、マルテンサイト変態を起こす領域が室温より低温側に広がるためです。別途行った研究から TiNbSn 合金は、 $\{110\}<112>$ 集合組織が発達するほど超弾性特性が向上すること、Sn 添加は $\{110\}<112>$ 集合組織を発達させ、引張応力やすべり臨界応力を増加させる（超弾性発現温度範囲が拡大）ことが明らかにされています⁹⁾。

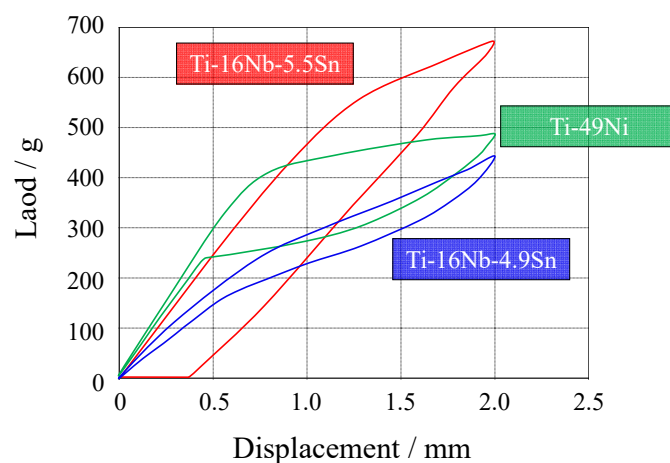


図 13 実用 NiTi 合金と TiNbSn 合金の応力歪み線図

7. 最後に

金属は高分子材料やセラミックス等の素材と比較して、強度が高く破壊に対しての抵抗力が高いため、生体材料として広く利用されています。しかし、体内は体液（血しょう、リンパ液、組織液）が存在することから腐食の問題は避けられません。特に歯科材料は、飲食により口中環境は一定ではなく、唾液の保護作用では対応しきれない腐食環境が形成されやすいため、イオン化傾向の小さい貴金属に頼らざるを得ません。また、材料に応力が繰り返し印加されることによる疲労による劣化や、摩擦摩耗により生成する摩耗粉の生体

機能への影響も、生体用金属材料の課題です。図 14 は生体材料の摩擦摩耗と腐食を同時に測定できるトライボコロージョン装置の模式図です¹⁰⁾。疑似体液中で作用電極（試料）に相手材（図では SiC）を摺動摩擦させたときの、摩擦係数と開回路電位（OCP）を同時に測定することで摩耗と腐食の両機能を把握します。試料への印加荷重や摺動振幅や周波数などを、生体環境に応じて変えることで、使用環境における特性を調べることができます。

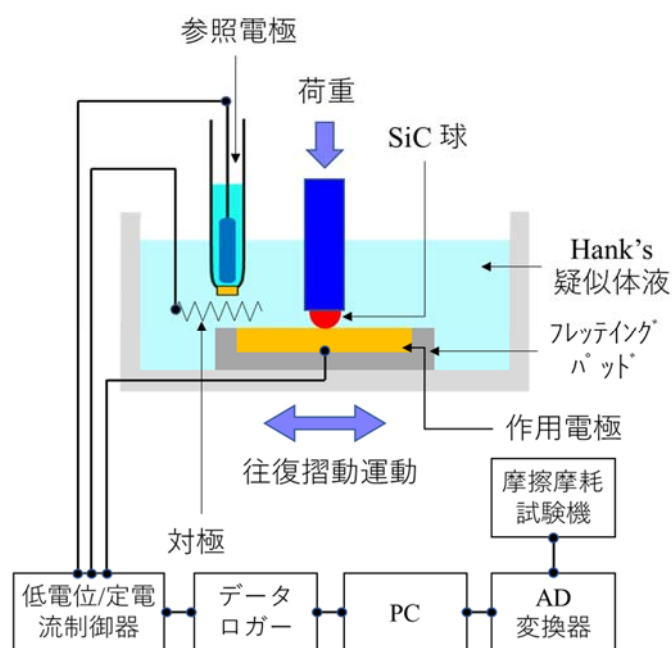


図 14 トライボコロージョン装置の概要図¹⁰⁾

一般の工業製品は同一形状・同一サイズが基本ですが、生体用デバイスの多くは一個一個がテーラーメイドで作られていることに注意をしなければなりません。体に接する、あるいは体内に組み込んで使用しますので、違和感や痛みの程度は個人によって異なり、個体ごとに形状やサイズを変える必要があります。そのため製造には時間と労力を伴うことが難点ですが、この点を解消する技術として注目されているのが 3D 造形技術です。この技術では CAD の 3 次元データを用いて、金属粉末層を一層ずつ積み重ねて造形物を製造しますので、複雑形状品を製造できる利点があります。課題はその性能が、通常の溶解・鋳造・加工で成形された製品と同等かどうかでしょう。

本稿は金属材料を研究する立場から、生体用金属材料を概説しましたが、紙数の都合できわめて限定的な情報しか紹介できませんでしたが、詳しくは、参考文献^{1,2)}を紐解いて頂きたいと思います。

参考文献

- 1) 田中順三、角田方衛、立石哲也、バイオマテリアル 内田老鶴圃.
- 2) 筏義人、バイオマテリアルの開発、シーエムシー.
- 3) 日本皮膚科学会ガイドライン 接触皮膚炎診療ガイドライン 2020.
- 4) 岡崎義光 まてりあ 36 (1997) 1092-1099, 37 (1998) 838-842.
- 5) 埴 隆夫 *Electrochemistry* 71 (2003) 799-804.
- 6) 長谷川二郎、福井壽男 まてりあ 37 (1998) 827-833.
- 7) 花田修治 まてりあ 47 (2008) 242-248.
- 8) 正橋直哉 まてりあ 59 (2020) 84-91.
- 9) F. Nozoe et al., *Mater. Trans.*, 48 (2007) 3007-3013.
- 10) M. Kubota et al., *Surf. Coat. Technol.* 462 (2023) 129492.