

特殊鋼

2019
Vol.68 No.5

9

The Special Steel

特集／金属系バイオマテリアルのやさしい解説



特殊鋼

| 9 |

目次

2019

【編集委員】

| | |
|------|------------------|
| 委員長 | 井上幸一郎 (大同特殊鋼) |
| 副委員長 | 渡辺 豊文 (中川特殊鋼) |
| 委員 | 沢田 譲 (愛知製鋼) |
| 〃 | 増田 智一 (神戸製鋼所) |
| 〃 | 西森 博 (山陽特殊製鋼) |
| 〃 | 小川 道治 (大同特殊鋼) |
| 〃 | 正能 久晴 (日本金属) |
| 〃 | 殿村 剛志 (日本高周波鋼業) |
| 〃 | 浜田 貴成 (日本製鉄) |
| 〃 | 戸塚 覚 (日本冶金工業) |
| 〃 | 北園 大輔 (日立金属) |
| 〃 | 福田 方勝 (三菱製鋼) |
| 〃 | 阿部 泰 (青山特殊鋼) |
| 〃 | 高橋 秀幸 (伊藤忠丸紅特殊鋼) |
| 〃 | 岡崎誠一郎 (UEX) |
| 〃 | 池田 祐司 (三興鋼材) |
| 〃 | 金原 茂 (竹内ハガネ商行) |
| 〃 | 平井 義人 (平井) |

【特集／金属系バイオマテリアルのやさしい解説】

I. 総論

1. 金属系バイオマテリアルの概観
…………… 東京医科歯科大学 埜 隆夫 2
2. 金属系バイオマテリアルの歴史と今後の動向
…………… 東北大学、大阪大学、名古屋大学、
名城大学、関西大学 新家 光雄 7
3. 金属系バイオマテリアルのレギュラトリーサイエンス
…………… 国立研究開発法人産業技術総合研究所 岡崎 義光 12

II. 金属系バイオマテリアルの種類と性質について

1. ステンレス鋼…………… 九州大学 土山 聡宏 17
2. コバルトクロム合金…………… 東北大学 野村 直之 20
3. チタンとチタン合金…………… 大阪大学 中野 貴由 23
4. 形状記憶合金と超弾性合金
…………… 東京工業大学 細田 秀樹 27
5. 貴金属合金…………… 東北大学 高田 雄京 30
6. マグネシウム合金他…………… 神戸大学 向井 敏司 34

III. 金属系バイオマテリアルの腐食と表面改質

1. 生体内での耐食性…………… 物質・材料研究機構 堤 祐介 37
2. 生体組織との界面で生じる生体反応と生体親和性
…………… 東京大学 石原 一彦 41
3. 金属系バイオマテリアルの表面処理
…………… 東北大学 成島 尚之 45

IV. 金属系バイオマテリアルの適応事例

1. 整形外科…………… 国立病院機構北海道医療センター 伊東 学 49
2. 循環器外科・内科…………… 東京医科歯科大学 岸田 晶夫 53
3. 歯科…………… 長崎大学 澤瀬 隆 56
4. 検査器具・治療器具…………… 東京医科歯科大学 埜 隆夫 60

V. 各社のバイオマテリアル紹介

大同特殊鋼(株)の医療用チタン・チタン合金

| | | | |
|---------------|-----------------------------|-------|----|
| | 大同特殊鋼(株) | 末岡 伯理 | 63 |
| “特集”編集後記..... | (株)大同分析リサーチ (前 大同特殊鋼(株)) | 大矢 耕二 | 81 |

●一人一題：「北アルプス・立山連峰を望む」

| | | | |
|-------|------------|------|---|
| | 日本高周波鋼業(株) | 定村 剛 | 1 |
|-------|------------|------|---|

| | |
|--------------------------------|----|
| ■業界のうごき | 64 |
| ▲特殊鋼統計資料 | 67 |
| ★倶楽部だより (2019年6月1日～7月31日)..... | 71 |
| ☆特殊鋼倶楽部の動き | 73 |
| ◇お知らせ 第239・240回西山記念技術講座 | 77 |
| 第71回白石記念講座 | 78 |
| ☆一般社団法人特殊鋼倶楽部 会員会社一覧 | 80 |

特集／「金属系バイオマテリアルのやさしい解説」編集小委員会構成メンバー

| 役名 | 氏名 | 会社名 | 役職名 |
|------|-------|------------|-----------------------------------|
| 小委員長 | 大矢 耕二 | 大同特殊鋼(株) | ソリューションパートナー部 副主席部員 |
| 委員 | 沢田 譲 | 愛知製鋼(株) | 品質保証部 お客様品質・技術室 主査 |
| 〃 | 西森 博 | 山陽特殊製鋼(株) | 東京支社部長 自動車・産機営業部 自産機CS室長 品質保証部 |
| 〃 | 殿村 剛志 | 日本高周波鋼業(株) | 富山製造所 技術部 (東京駐在) 課長 |
| 〃 | 戸塚 覚 | 日本冶金工業(株) | ソリューション営業部 部長 |
| 〃 | 古谷 匡 | 日立金属(株) | 特殊鋼カンパニー 技術部長 |
| 〃 | 渡辺 豊文 | 中川特殊鋼(株) | 鉄鋼事業部 技術部長 |
| 〃 | 金原 茂 | (株)竹内ハガネ商行 | 技術部長 |

「北アルプス・立山連峰を望む」

日本高周波銅業(株) じょう むら たけし
富山製造所副所長 定 村 剛

2016年から富山赴任となり、3年が過ぎた。

東京勤務時代は、自宅からの長時間電車通勤や数多くの出張機会など、慌しくも変化に富んだ日々であったと思う。

それに比べ、現在は様変わり我的生活となっている。単身赴任、クルマ通勤、製造所内での内勤など、好対照である。また、単身赴任故か歳相応になったからかはわからないが、自己管理に目覚め、自炊、食事改善、歩数管理、趣味への傾倒など、自分の健康や時間の使い方を考えるようになった。

さて、この稿をお借りして北アルプス・立山連峰について、少し述べたい。

現在住んでいる富山市や勤務先の射水市からは、どこからでも北アルプス・立山連峰を眺望することができる。それらは、あるときは神々しく、あるときは色鮮やかであり、時にクルマを停めて見入るほど美しい。

朝日岳、白馬連山、毛勝三山、劔岳、立山三山、薬師岳など北アルプスの最北に位置する山々は、冬は分厚い冠雪に覆われ、好天の夕刻にはそれが赤く染まる。また、夏には雪が融け、岩肌が青々とした色に映え、雪渓とのコントラストが絶妙である。さらに秋から冬には一年に数度のチャンスで、岩のゴツゴツした形が肉眼で見えるほど空気が澄むことがある。そんな日が休みと重なると、にわかカメラマンの一人となって海に向かう。富山は北アルプスを海越しに撮影することができる希少な地域なのである。今年の正月休みには冬の晴天日があり、午後から夕刻まで海拔ゼロメートルの岩瀬浜に滞在し、富山湾越しに冠雪の北アルプスが白から赤く染まっていく様を仰ぐ僥倖に恵まれた。

立山連峰のお奨め眺望スポットはいろいろある。呉羽山や富山市役所展望タワーから街の向こうに屏風のように広がる山並みや、帆船海王丸とのコラボレーションも観光的で美しいが、なんと言っても弊社のすぐ傍にそびえる新湊大橋を西から東に渡る際に、ピークから降下時にかけて正面に広がる、「富山湾と立山連峰の大パノラマ」は感動すら覚える。それは、半円状の湾岸に広がる射水、富山、滑川、魚津、黒部の街並みを見守るように対面に3,000メートル級の山々が座しているという、形容し難く、圧倒的な風景である。もちろん運転中は撮影などできないのだが、その分自分の記憶に焼き付けている。

立山はアクセスがよく、室堂には市内から3時間以内で到着することができる。そこには平地にはない高山の風景が広がっており、一見の価値がある。

是非、富山を訪れていただき、北アルプス・立山連峰の美しさを堪能していただければ幸いである。



金属系バイオマテリアルのやさしい解説

I. 総論

1. 金属系バイオマテリアルの概観

東京医科歯科大学 はなわ 隆夫 たか
 生体材料工学研究所 教授

◇ バイオマテリアル

『バイオマテリアル（生体材料）』の定義は、時代に応じて徐々に変化してきた。バイオマテリアルという概念が生まれたのは40年以上前で、当時は「体内に埋植して治療に使用する医療用デバイスに使用する材料」、言い換えると「正常な皮膚以外の生体組織と接触して使用される材料」と定義されていた。しかし、20年ほど前から再生医療の進展に伴って、またナノテクノロジーの医療分野への応用に伴って、「診断や治療といった医療行為に使用される材料」全般を指すようになり、「生物研究に使用される材料」も含めるようになってきた。もちろん、バイオマテリアルは生体由来の材料（タンパク質、脂質、糖鎖、核酸など）のみを指すのではなく、その主体となるのは、金属、無

機、有機の3大材料である。一方で、現在では細胞や生体組織もバイオマテリアルとして捉えるようになってきている。現在、バイオマテリアルに関する研究の大半は、生体機能分子・超分子、薬物送達システムや遺伝子治療に必要となるナノキャリアなどの『ソフトマテリアル』を対象としたものである。これに対して、金属材料や無機材料、固体高分子は『ハードマテリアル』に分類され、固体表面と生体組織が接触し、固体としてその機能を発揮する。この分類の概念を図1に示す。

◇ 金属材料の重要性

ヒトを含めた生物の基本構成要素は高分子であり、生体機能を司る酵素、糖鎖、脂質、DNAなども高分子である。そのため、人体中に存在する高分子を模した構造を合成すれば、生体機能を持つ

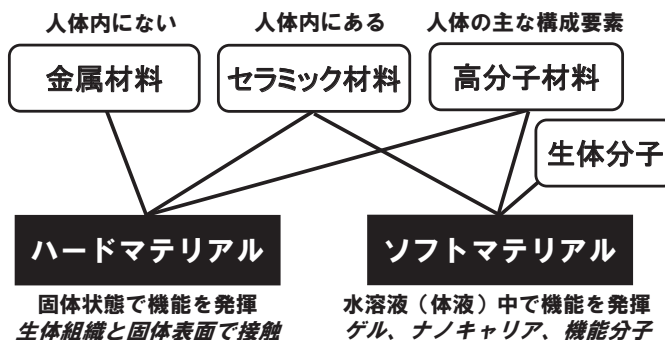


図 1 バイオマテリアルにおける金属材料とハードマテリアルの位置付け

高分子を容易に作ることができ、実際に高分子バイオマテリアルはこの方法によって開発されてきた。また、ヒトの硬組織（骨、軟骨、歯質）の無機成分は、リン酸カルシウムの一形態であるアパタイトであり、リン酸カルシウムは骨形成や骨結合を促進する無機バイオマテリアルの代表的なものである。翻って、人体の中には、生体必須元素として機能する金属元素が存在するが、金属材料はない。つまり、生体機能を示す金属バイオマテリアルを開発するために模倣できるモデルは人体内には存在しない。このことが、バイオマテリアルとしての金属材料の魅力を低減させている。さらに、水俣病やイタイイタイ病などの重金属による環境汚染（公害病）が金属の有害性を一般に知らしめ、バイオマテリアルとしても金属材料はできるだけ使用しない方がよいとの誤解を生むに至っている。そのため、図2に示すように、セラミックス、ガラス、合成高分子の進歩に伴って、金属製の医療デバイスは、セラミックスや高分子製に置き換わってきた。しかし、このような推移にも拘わらず、体内埋植デバイス（これをインプラントという）の約80%は金属製であり、残りの20%がセラミックスや高分子製である。整形外科デバイスに限れば約95%が金属製である。医療現場では、輸液バッグ、チューブなど多くの高分子が使用されているが、体内使用の高分子は全医療用高分子の8%程度に過ぎない。このように、金

属材料は依然としてインプラントを始めとして、医療では重要な位置を占めている。

◇ 医療用途

表1に医療機器（医療デバイス）に使用される金属材料の種類をまとめる。

整形外科においては、大荷重のかかる人工股関節および人工膝関節、下肢の骨折固定材、脊椎固定器具、椎間ケージなどに使用される。このような大荷重がかかる部分の運動・骨格機能の再建において、金属材料の使用は必須である。骨折固定には、皮質骨の外側にプレートをあてスクリューで固定するプレートとスクリューによる固定、骨髓腔にロッドを埋入し内部から固定する髄内釘による固定、人体外部からの創外固定器による固定がある。また、金属は延性が大きいため、補綴箇所形状に合わせて手術室で塑性変形させなくてはならない顎顔面補綴プレートやミニプレートなどにも使用される。

循環器科では、弾性変形できる量が多いことも利点であり、血管に沿った柔軟な変形が必要なステント、カテーテル、ガイドワイヤーなどはこの性質を利用している。ステントではこれに加えて、経時的に起こる血管外膜の収縮に拮抗する放射支持力すなわち剛性が要求される。また、X線造影性が要求されるため、金属材料の使用が必須である。ステントのような生命維持に直接影響を

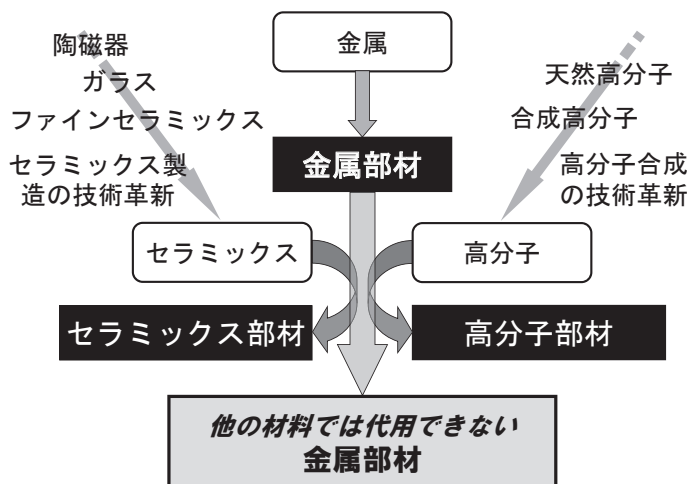


図2 セラミックスと高分子の技術革新による金属材料代替と依然として使用される金属部材

表 1 医療に使用される金属材料

| 主な診療科 | 医療機器 | 金属材料 |
|--------------------------|---|--|
| 整形外科 | 脊椎固定器具 | SUS316L鋼、Ti、Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金 |
| | 骨折固定材（ボーンプレート、スクリュー、ワイヤー、髄内釘、ミニプレートなど） | SUS316L鋼、Co-Cr-W-Ni合金、Ti、Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金 |
| | 人工関節・骨頭 | SUS316L鋼、Fe-Cr-Ni-Co合金、Co-Cr-Mo合金、Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo合金 |
| | 脊椎スペーサー | SUS316L鋼、Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金 |
| 循環器外科・内科 | 埋込み型人工心臓（ハウジング） | Ti |
| | 心臓ペースメーカー（ケース） （リード線） （電極） （ターミナル） | Ti、Ti-6Al-4V合金 Co-Cr-Ni-Mo-Fe合金、Ni-Co合金 Ti、Pt-Ir合金 Ti、SUS316L鋼、Pt |
| | 人工弁（フレーム） | Ti-6Al-4V合金 |
| | 血管内ステント | SUS316L鋼、Co-Cr-Fe-Ni合金、Co-Ni-Cr-Mo合金、Co-Cr-Ni-W-Fe合金、Ni-Ti合金、Taなど |
| | 脳動脈瘤クリップ | Ti、Ti-6Al-4V合金、SUS630鋼、SUS631鋼、Co-Cr-Ta-Ni合金、Co-Cr-Ni-Mo-Fe合金 |
| | カテーテル | SUS304鋼、SUS316L鋼、Co-Cr合金、Ni-Ti合金、Au、Pt-In合金 |
| | ガイドワイヤー | SUS316L鋼、Ni-Ti合金、Co-Cr合金 |
| 耳鼻科 | 人工内耳（電極） | Pt |
| | 人工中耳（耳小骨振動子） | SUS316L鋼 |
| 歯科 | 充填材 | Au箔、Ag-Sn-(Cu) アマルガム |
| | インレー、クラウン、ブリッジ、クラスプ、義歯床 | Au-Cu-Ag合金、Au-Cu-Ag-Pt-Pd合金、Ag-Pd-Cu-Au合金、Ag-(Sn-In-Zn)合金、Co-Cr-Mo合金、Co-Cr-Ni合金、Co-Cr-Ni-Cu合金、Ti、Ti-6Al-7Nb合金、SUS304鋼、SUS316L鋼 |
| | 硬質レジン前装铸造冠、陶材焼付铸造冠 | Au-Pt-Pd合金、Ni-Cr合金 |
| | ろう材 | Au-Cu-Ag合金、Au-Pt-Pd合金、Au-Cu合金、Ag-Pd-Cu-Zn合金 |
| | 歯科インプラント体、アバットメント | Ti、Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金、Au |
| | 磁性アタッチメント | Sm-Co合金、Nd-Fe-B合金、Pt-Fe-Nb合金、SUS444鋼、SUS447J1鋼、SUS316L鋼 |
| | 矯正用ワイヤー | SUS316L鋼、Co-Cr-Fe-Ni合金、Ni-Ti合金、Ti-Mo合金 |
| | 根管治療用リーマ・ファイル | SUS420J1、SUS420J2、Ni-Ti合金 |
| | スケーラー、歯周プローブ、歯科用ピンセット、剥離鉗子など | SUS420J1、SUS420J2、SUS304鋼など |
| | 一般外科 | 内視鏡 |
| 注射針 | | SUS304鋼など |
| 手術器具（メス、ピンセット、はさみ、ドリルなど） | | SUS301鋼、SUS304鋼、SUS316鋼、SUS420J1鋼、SUS420J2鋼、SUS430F鋼、Tiなど |
| カテーテル | | SUS304鋼、SUS316L鋼、Co-Cr合金、Ni-Ti合金、Au、Pt-In合金 |
| ステープル | | SUS630鋼など |
| 手術用ロボットの体内接触部以外 | ステンレス鋼など | |
| 診断 | CT、MRI、PETなど造影機器 | ステンレス鋼など |

及ばずデバイスでは、材料の毒性よりも延命が重視される。また、動脈瘤クリップは弾性維持力の点から金属製となっている。

歯科においては、う蝕（虫歯）や外傷などの理由で歯冠の形態あるいは機能の一部が損なわれた場合、人工材料による修復が行われる。鑄造合金による修復では鑄造精度が要求される。歯科インプラントでは、顎骨との接合が必要である。矯正用ワイヤーは、歯を目的の位置に移動させるための矯正力を発揮させるために用いられる金属性ワイヤーである。根管治療法において使用される歯科用リーマー、ファイルは、金属製が広く用いられてきた。

この他に、治療、手術器具にも金属材料が使用されている。上記の医療用デバイス（薬事法では『医療機器』と呼ぶ）に使用されるのは、CP Ti（主に2種）、Ti-6Al-4VなどのTi合金、Co-Cr-Mo合金などのCo基合金、SUS316Lのようなステンレス鋼、Pt、Ta、歯科用ではAu合金やAg合金である。手術器具には主にSUS304ステンレス鋼が使用される。

◇ 金属材料の課題

表2に金属材料の課題とその解決策を示す。

金属が体内で腐食すると金属イオンが体内に放出され、生体分子あるいは細胞器官と結合し生体

機能を阻害する場合には毒性を示す可能性がある。そのため、インプラント用に使用される金属材料では高耐食性が絶対に必要であり、不動態金属・合金か貴金属合金が使用されている。

現在使用されている金属材料は安全性試験をクリアしており、全身状態に影響するような毒性を示すことはない。しかし、金属アレルギーの問題は残っており、特に歯科修復物が原因の金属アレルギーには注意を要する。

また、人工関節の摺動部は摩擦にさらされるため、耐摩耗性の大きいCo-Cr-Mo合金が使用される。Ti合金の耐摩耗性を表面処理によって向上させようとする試みは繰り返し行われているが、未だ成功していない。また、摩擦摩耗によって発生する摩耗粉も毒性に影響する。

一方、金属材料が人体内で破壊する原因は疲労と考えられているが、特にフレッティング疲労に注意する必要がある。

近年MRIによる診断が行われるがMRIの強地場で金属が磁化してしまい、MR像にアーチファクトと呼ばれる歪みや欠損を生じることがある。この解決のためには、低磁化率の金属材料の開発が必要である。

歯科における金属材料の最大の欠点は、金属光沢を呈することである。これは金属材料の宿命で

表 2 医療における金属材料の課題

| 課題 | 医療機器 | 材料 | 解決策 |
|----------------|--|--|---|
| 破壊 | 根管治療ファイル | Ni-Ti合金 | 弾性回復力向上 |
| 人的変形による亀裂導入と破壊 | 脊椎ロッド、顎顔面プレートなど | CP Ti、 $\alpha + \beta$ 型Ti合金 | 破断伸びの増加 |
| 腐食 | 全ての医療機器 | 全ての材料 | 耐食性向上 |
| 隙間腐食、孔食 | ステントグラフト | Ni-Ti合金 | Niを含有しないTi基合金 |
| 応力遮蔽による骨吸収 | 骨固定プレート、人工股関節のステム | ステンレス鋼、Co-Cr合金、 $\alpha + \beta$ 型Ti合金 | 低ヤング率合金の開発 |
| 骨癒合 | 骨固定スクリュー、随内釘 | Ti合金 | 骨形成を抑制する表面処理 |
| 生分解性 | 骨固定材、ステント | Mg合金、純Fe、Zn合金 | 分解速度の制御 |
| 骨形成・骨結合 | 歯科インプラントのフィクスチャー、人工股関節のステム上部とソケット | CP Ti、Ti合金 | 表面粗糙化、表面多孔化、アパタイト・リン酸カルシウム被覆、アルカリ処理、生体機能分子固定化など |
| 軟組織接着 | 歯科インプラントのアバットメント、矯正インプラントアンカー、経皮デバイス、創外固定器のスクリューなど | CP Ti、Ti合金 | 軟組織接着性向上表面処理 |
| 抗菌性 | 全ての医療機器 | 全ての材料 | 抗菌性発現表面処理 |
| MRIアーチファクト | 全ての医療機器 | 全ての材料 | 低磁性金属材料 |

あり避けることはできない。金属光沢は歯科審美の点から致命的欠陥であり、耐久性が多少劣っても白色のジルコニアなどを使用するようになってきている。

◇ 金属材料に要求される性質

金属バイオマテリアルに要求される重要な性質は、固体状態の材料の形態が変化しないことで、

- ・使用中に大きく変形しないこと
- ・使用中に破壊しないこと
- ・長期間に渡って固体のまま使用できること

が要求される。つまり、高い強度、破壊靱性値、疲労強度、耐食性などが求められる。金属バイオマテリアルにおいては、固体表面が生体組織と接触し、固体状態で機能を発揮する。この機能には力学的機能も含まれる。つまり上記の性質に加えて、金属バイオマテリアルに求められる性質は、

- ・骨形成・骨接合、非骨癒合、軟組織接着、抗菌性などの組織適合性、生体機能性
- ・ストレスシールドの防止

となる。また、治癒後に自ら消失する

- ・生分解性

が期待されている。また、

- ・磁気共鳴画像 (MRI) 検査におけるアーチファクト低減

も必要である。

人工股関節のステム上部、骨盤に入るカップ、歯科インプラントの歯根部分 (フィクスチャー ; 人工歯根) では、骨形成・骨結合が必要となる。Tiの骨形成については、擬似体液中のリン酸カルシウム生成能、骨芽細胞の活性および石灰化の評価、動物埋入による組織学的、分子生物学的評価、つまり骨形成、骨接触率、骨結合力などでの評価、そして実際に臨床での成績によっているが、これらの結果を総合すると、Tiを骨組織に埋入すると、他の金属材料よりも早期にその周囲に骨組織が密着して形成し、骨との結合も強いことが明らかである。硬組織適合性を決める因子としては、表面形態 (粗さ)、ぬれ性などと、それらによって決まる細胞接着性、細胞分化が重要である。TiやTi合金は金属の中では骨形成が早いとされ、そのため

Ti合金製の骨固定材を埋植した場合は、1年程度で抜去するかどうかを決断しなくてはならない。それ以上の期間では骨と癒合してしまい、抜去できなくなってしまうためである。しかし、骨形成能に優れた生体活性セラミックスに比べると、骨形成は遅く迅速な骨形成が必要である。

金属と軟組織との接着は、歯科インプラントのアバットメント、矯正用インプラントアンカー、経皮デバイス、創外固定器のスクリューで重要である。これらの部材は、生体組織内から外部に貫通しており、軟組織の接着が不完全だと、細菌が侵入し炎症を起こして、ゆるみ、動揺、脱落につながる。また、心臓ペースメーカーのハウジングでは軟組織との接着が不完全だと使用中に体内で動いてしまうことがある。その他の完全に体内に埋入される部材でも、軟組織適合性が十分でない、線維組織が周囲を覆ってしまう。Tiは軟組織適合性にも優れていることが知られているが、これは完全に体内に埋入された場合であり、上述のような生体組織と対外を突き抜ける場合の軟組織とTiの化学的接着は確認されていない。特に、歯科インプラントにおいては、結合上皮とTiとの結合が重要であるにもかかわらず、未解決の問題として残っている。現在のところ、軟組織と金属との接着は難しく、表面に凹凸や溝を付けて軟組織を侵入させ機械的に嵌合させるしかない。

インプラントにおいては表面に細菌が付着しバイオフィームを形成すると、これが感染症の原因となり、さらに炎症による組織の縮退がおり、インプラントの緩み、脱落につながる。整形インプラントにおいては感染症、歯科インプラントにおいては周囲炎が問題となっている。

これらの課題を解決するために、表面処理が行われる。金属の長所である優れた機械的性質を維持したまま、金属表面を生体適合化・機能化するためには、表面処理が有効な手段となる。

参考文献

- 1) 埴隆夫、米山隆之 : 金属バイオマテリアル、コロナ社、2007
- 2) 日本金属学会編 : 医療用金属材料概論、日本金属学会、2010
- 3) 岡野光夫監修 : バイオマテリアル—その基礎と先端研究への展開、東京化学同人、2016

2. 金属系バイオマテリアルの歴史と今後の動向

東北大学名誉教授、東北大学金属材料研究所客員教授
 大阪大学大学院工学研究科特任教授
 名古屋大学未来材料研究所客員教授
 名城大学理工学研究科特任教授
 関西大学化学生命工学部客員教授

にいのみみつお
新家光雄

まえがき

バイオマテリアルは、金属、セラミックス、ポリマーおよびこれらの複合材に分けられる。これらの中では、図1に示すように金属系バイオマテリアルの歴史が最も古く、長い¹⁾。ただし、この図では、インプラントに使用した場合の成功例での各種バイオマテリアルの歴史を示しており、金属系バイオマテリアルでは、ステンレス鋼が最初に実用化されていることになっている。バイオマテリアルが実用化されるようになったのは、1860年代に英国のJ. Listerが無菌手術法を開発してからであり、それまでは金属のような人工材料を体内に埋入した場合には感染により実用が出来ていなかった。無菌手術法が開発されたのちに、最初に成功した体内埋入器具（インプラント）は、実はV鋼からなる骨折固定プレートおよびスクリューであった。しかし、V鋼は、大気中での機械的性質には優れているものの体内環境では腐食劣化が進行するとともに板厚が不十分だったり応力集中を生じるコーナー部があったりなどの設計

上の問題により破損を生じインプラント機能を発揮出来なかった。そこで、耐食性に優れるステンレス鋼（SUS 302ステンレス鋼：18-8ステンレス鋼（Fe-18mass%Cr-8mass%Ni））が骨折固定材に用いられ骨折固定インプラントが実用化された。それが、1930年より少し前のことである。その後、金属系バイオマテリアルでは、1940年当たりでVitalium（Co-Cr-Mo合金）が実用化され、次いで1960年代後半になって純チタン（Ti）が実用化されるようになってきている。

本稿では、上記のような金属系バイオマテリアルの実用化の歴史を踏まえながら、主たる金属系バイオマテリアであるステンレス鋼、Co-Cr-Mo合金およびチタン合金の研究開発の展開につき述べることにする。

◇ ステンレス鋼

上述したようにSUS 302ステンレス鋼が最初に実用化され、その後1930年代後半になると、SUS 302ステンレス鋼に対してNi含有量を高め（12.0～15.0mass%）、Moを2.0～3.0mass%加え耐食性を

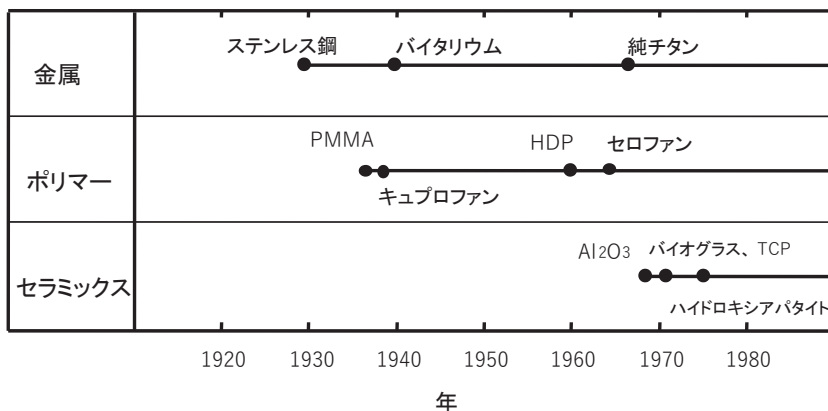


図 1 金属、ポリマーおよびセラミックスのバイオマテリアルへの適用年代

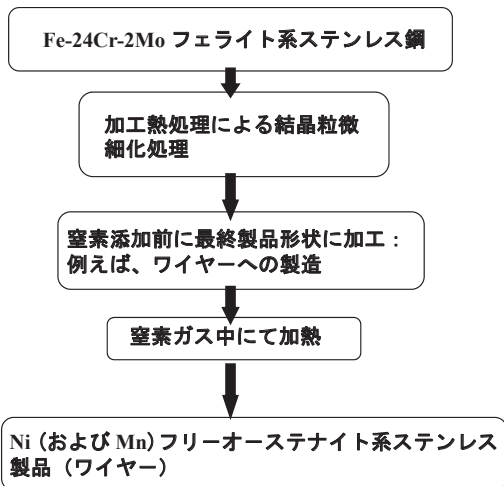


図 2 NiおよびMnフリーオーステナイト系ステンレス製造プロセスの模式的説明

より高めたSUS 316ステンレス鋼が骨折固定材に用いられるようになった²⁾。次いで、1950年代半ばには、SUS 316ステンレス鋼からC量を低減させ、さらに耐食性を高めたSUS 316Lが人工股関節に用いられるようになった。1960年代になるとステンレス鋼は、動脈瘤クリップにも適用されている。1990年代に入るとNiアレルギーの問題が取り上げられるようになり、低Ni（高N）あるいはNiフリーステンレス鋼の研究開発が展開されるようになった。すなわち、Niを同じオーステナイト安定化元素であるNで置き換えMnを含有する高NやNiフリー合金であるP558（ASTM F2581）およびRex734ISO 5832-9）やBioDur[®]（ASTM F2229）等が開発されている^{3)~5)}。BioDur[®]では、NおよびMn含有量が約1mass%および23mass%となっている。その後、Mnも取り除いたNiおよびMnフリーステンレス鋼が図2に示すようなプロセスにて開発されている⁶⁾。

なお、上記ステンレス鋼は、いずれも非磁性であるオーステナイト系ステンレス鋼である。

◇ コバルト合金

Co-Cr-Mo合金（Vitalium: ASTM F75に相当）が1940年当りに骨折固定材に用いられている⁷⁾。その後、Co-Cr-Mo合金は、摩耗抵抗に優れることから、1950年代半ばから1960年代に掛けて、人工股関節や人工股関節骨頭にも用いられるようになった。

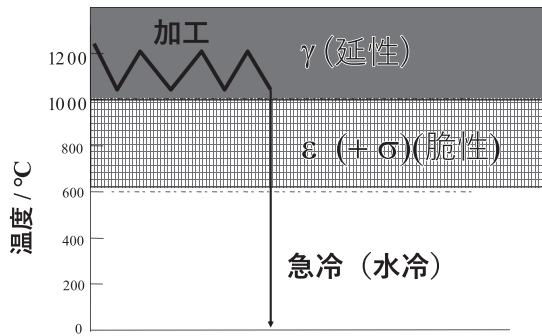


図 3 NiおよびCフリーCo-Cr-Mo合金の熱間加工プロセスの模式図

た。2000年代初期には、ASTMに規格化されているCo-Cr-Mo合金では、Niが最大約1mass%まで許容されているために、上記ステンレス鋼の場合と同様に、NiフリーCo-Cr-Mo合金の開発が進められるようになった⁸⁾。その場合、加工性を良好とするためにCフリー化も同時になされた。NiおよびCフリーCo-Cr-Mo合金の開発は製造プロセスの開発によって達成されている（図3）。すなわち、延性のあるγ相領域にて加工を加え、その相の温度より低い温度にて安定で脆性であるε相領域を急冷することで強度と延性のバランスに優れるNiおよびCフリーCo-Cr-Mo合金を製造することができる。この場合、摩耗特性を向上させるCの含有が無いが、γ相のマルテンサイトへの加工誘起変態により、高摩耗特性を維持出来る。その後になると、Co-Cr-Mo合金のγ相から脆性相であるε相への加工誘起変態抑制のために、γ相の安定化および加工性改善のためにγ相安定化元素であるN含有量を高め（約0.6mass%）、さらにCr含有量を高めた（34mass%）高窒素Co-Cr-Mo合金が開発されるようになった⁹⁾。

◇ チタン合金

1. 低弾性率生体用β型チタン合金

チタン合金は、Co-Cr-Mo合金およびSUS 316Lステンレス鋼に比べて、より生体親和性に優れ、非アレルギー性で高耐食性や比強度にも優れることから、より注目度が高く、多くのインプラントに適用される。

さて、チタン合金は、ステンレス鋼およびCo-Cr-Mo合金が実用されるようになった後の1960年代になって純チタンが人工関節に使われた。生体

用チタン合金では、現在においても最も良く実用されているTi-6Al-4V ELI (ELI: Extra low interstitial) 合金が1970年代に入ってから人工関節や骨固定材に実用化されている。また1990年代後半には、脳動脈瘤クリップへの適用が見られる²⁾。

1980年代になるとTi-6Al-4V ELI合金中の毒性が指摘されるようになり、Vを同じ β 安定化元素であるNbやFeで置き換えたTi-5Al-2.5FeやTi-6Al-7Nb合金が登場している¹⁰⁾。さらに、Alの神経毒性等が指摘されるとVおよびAlフリーのTi-15ZrおよびTi-15Sn系合金が登場した¹¹⁾。

以上は、 α 型チタン合金の範疇に入る純チタンを除き、全て ($\alpha + \beta$) 型チタン合金である。

1990年代中期辺りになると無毒性・非アレルギー元素で構成される低弾性率 β 型チタン合金が

生体用として登場するようになってきている。インプラントを生体に埋入した場合、インプラントと骨とに均等に応力が伝達しない(応力遮蔽)と骨吸収が生じ、骨の脆弱化を来すため、インプラント、すなわちインプラント構成材料と骨とに応力が均等に伝達することが要求されるようになり、インプラント構成材であるバイオマテリアルと骨との弾性変形が類似であることで応力遮蔽が解消されるとする概念、したがって両者のヤング率が類似であるような低弾性率チタン合金が望まれるようになった。最も実用化の進んでいるチタン合金である ($\alpha + \beta$) 型Ti-6Al-4V ELI合金のヤング率(110GPa)は、骨のそれ(10~30GPa)よりかなり高いが、Co-Cr-Mo合金およびSUS 316Lステンレス鋼のそれら(各々210GPaおよび180GPa)より

表 1 これまでに報告された代表的な生体用低弾性率 β 型チタン合金例

| β -型チタン合金 | ASTM規格 | ISO規格 | JIS規格 |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------|--------------|
| Ti-13Nb-13Zr | ASTMF F1713 | --- | --- |
| Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF) | ASTM F1813 | --- | --- |
| Ti-12Mo-5Zr-5Sn | --- | --- | --- |
| Ti-15Mo | ASTM F2066 | --- | --- |
| Ti-16Nb-10Hf (Tiadyne 1610) | --- | --- | --- |
| Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si | --- | --- | --- |
| Ti-15Mo-5Zr-3Al | --- | ISO 5832-14 | JIS T 7401-6 |
| Ti-30Ta | --- | --- | --- |
| Ti-45Nb | --- | --- | --- |
| Ti-35Zr-10Nb | --- | --- | --- |
| Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT: TiOsteum) | ASTM Task Force 4.12.23 | --- | --- |
| Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) | --- | --- | --- |
| Ti-35Nb-4Sn | --- | --- | --- |
| Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn | ASTM F 1713 | --- | --- |
| Ti-50Ta | --- | --- | --- |
| Ti-8Fe-8Ta | --- | --- | --- |
| Ti-8Fe-8Ta-4Zr | --- | --- | --- |
| Ti-35Nb-2Ta-3Zr | --- | --- | --- |
| Ti-22.5Nb-0.7Zr-2Ta | --- | --- | --- |
| Ti-23Nb-0.7Ta-2.0Zr-1.2O (Gum Metal) | --- | --- | --- |
| Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe (TNZF) | --- | --- | --- |
| Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (Ti2448) | --- | --- | --- |
| Ti-7.5Mo | --- | --- | --- |
| Ti-12Mo-3Nb | --- | --- | --- |
| Ti-12Mo-5Ta | --- | --- | --- |
| Ti-12Cr | --- | --- | --- |
| Ti-30Zr-7Mo | --- | --- | --- |
| Ti-30Zr-3Mo-3Cr | --- | --- | --- |
| Ti-5Fe-3Nb-3Zr | --- | --- | --- |
| Ti-13Mn | --- | --- | --- |

も著しく低い。Ti-6Al-4V ELI合金は、 $(\alpha + \beta)$ 型チタン合金で、原子充填率の高い稠密六方晶 (HCP: Hexagonal close packed) 構造の α 相を多量に含有しており、かつ生体為害性の指摘のあるAlおよびVを構成元素としている。そこで、生体為害性の指摘の無い構成元素からなる原子充填率の低い体心立方晶 (BCC: Body centered cubic) 構造を有する低弾性率 β 型生体用チタン合金の開発が始まった。表1にこれまでに開発された低弾性率 β 型生体用チタン合金を示す¹²⁾。これらの中で、Ti-13Nb-13Zr合金、Ti-12Mo-6Zr-2Fe合金、Ti-15Mo合金、Ti-16Nb-10Hf合金、Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si-0.26O合金、Ti-35Nb-7Zr-5Ta合金 (TNZT)、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金 (TNTZ)、Ti-Mo-Sn合金、Ti-40Ta合金、Ti-50Ta合金等は、低弾性率 β 型生体用チタン合金開発の初期に登場している。これまでに開発された低弾性率 β 型生体用チタン合金は、概略Ti-Nb系合金、Ti-Mo系合金、Ti-Ta系合金、Ti-Cr系合金、Ti-Fe系合金、Ti-Mn系合金およびTi-Zr- β 安定化元素系合金に大別されよう。Ti-Fe系合金やTi-Mn系合金はFeやMnを多く含有しており、低コスト低弾性率 β 型生体用チタン合金であり、2010年代に入ると生体用チタン合金でも低コスト化の概念が取り入れられた結果である。図4に主

な α 、 $(\alpha + \beta)$ および β 型生体用チタン合金のヤング率を示すが β 型生体用チタン合金のヤング率が α および $(\alpha + \beta)$ 型生体用チタン合金の場合に比べて、かなり低いことがわかる¹³⁾。

2. 形状記憶・超弾性 β 型生体用チタン合金

形状記憶合金であるTiNi合金が生体用として注目されているが、その構成元素であるNiのアレルギー感作率が高いことが指摘されたため、低弾性率 β 型生体用チタン合金の開発とほぼ同時期から、Niフリー低弾性率形状記憶 β 型生体用チタン合金の開発が始まっている。それらは、概略Ti-Nb系合金、Ti-Mo系合金およびTi-Ta系合金に分類出来よう¹⁴⁾。

3. ヤング率可変型低弾性率 β 型チタン合金

2010年代に入ると脊柱固定器具ロッド用に特化した低弾性率ヤング率可変型 β 型チタン合金の開発が始まっている。脊柱固定器具ロッドによる脊柱固定術では、狭い体内空間にてロッドを脊柱形状に応じた曲げ形状を維持することが要求される。曲げ形状維持には、ヤング率が高い方がより有利と考えられる。一方、上述したように、患者側には、骨吸収等を抑制するために低弾性率が要求される。したがって、患者および整形外科医両者の要求を満たすためには、ロッドの曲げ部分のみが高ヤング率となり、ロッド全体では低ヤング率と

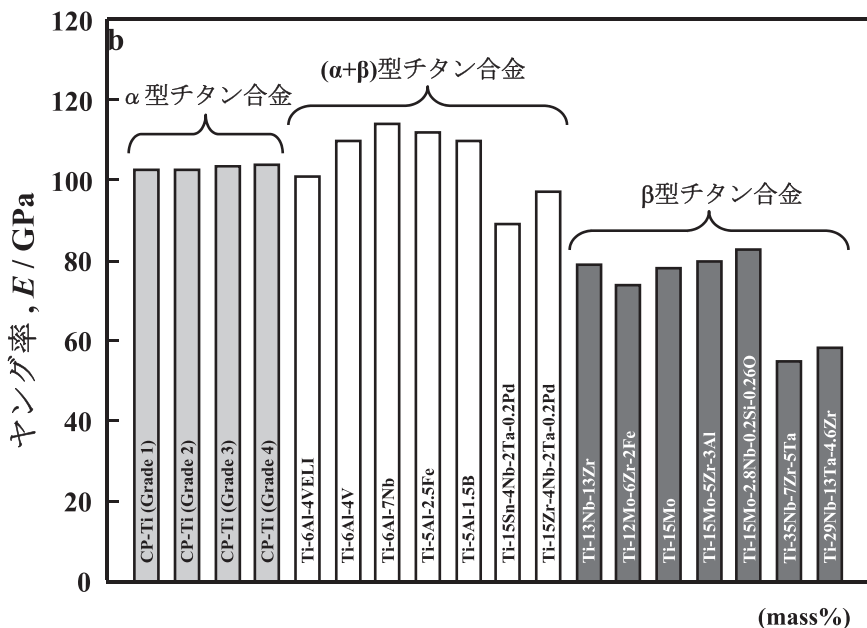


図 4 代表的な生体用 α 型、 $(\alpha + \beta)$ 型および β 型チタン合金のヤング率の比較

なれば良いと考えられる¹⁵⁾。このようなコンセプトから、ロッドの曲げ部分でヤング率の高い第2相 (ω 相) が曲げ応力により誘起されるような合金組成の低弾性率 β 型チタン合金が開発されるようになっている。このような低弾性率 β 型チタン合金は、ヤング率可変型低弾性率 β 型チタン合金あるいはヤング率自己調整型低弾性率 β 型チタン合金と呼ばれる。これらには、Ti-12Cr合金、Ti-17Mo合金、TNTZ-16Ti-4Cr合金、Ti-30Zr-7Mo合金やTi-30Zr-3Mo-3Cr合金がある¹⁶⁾。

◇ 今後の展望

生体用Co-Cr-Mo合金やチタン合金の脊柱矯正器具ロンドへの適用等が注目を浴びているが、そのような場合には、力学的生体適合性の1つである疲労強度の改善が強く望まれる。このような力学的生体適合性の顕著な改善は、依然として要求されて行くと思われる。ヤング率も力学的生体適合性の中心的な因子であり、さらに骨のヤング率に近い金属系バイオマテリアルの開発が望まれる。

金属系バイオマテリアル基盤のさらなる機能化が望まれるが、レーザーや電子ビーム法による積層造形加工^{17), 18)}を用いての構造デザインや骨配向を考慮した表面加工デザイン¹⁹⁾の展開も望まれる。

金属系バイオマテリアルの生体機能は不十分であり、生体機能を付与するには、金属系バイオマテリアルと生体組織界面の詳細な解析を行い、金属系バイオマテリアルに高度な生体機能を付与することが望まれるが、さらに発展させ細胞修飾までを達成する必要がある。

むすび

金属系バイオマテリアルの中心となるステンレス鋼、Co-Cr-Mo合金およびチタン合金について、それらの研究開発の展開について述べた。それらの他にも多くの金属系バイオマテリアルがあるが、ここでは割愛させて頂いた。金属系バイオマテリ

アルは、インプラント構成材料の多くを占めており、依然として重要な位置を占めている。金属系バイオマテリアルのさらなる生体機能化が展開されることを期待する。

参考文献

- 1) M. Niinomi: Metal. Mater. Trans. A, 33A (2002), p. 477
- 2) 田中順三、角田方衛、立石哲也編：バイオマテリアル、内田老鶴圃、東京、(2008)
- 3) P. J. Andersen: in: Section 1.2, Classes of materials used in medicine, Biomaterials science (3rd edition), Academic Press, Elsevier, (2013), p. 124
- 4) E. Romanczuk and Z. Oksiuta: Acta Mechanica et Automatica, 11 (2017) 2, p. 91
- 5) K. Yang and Y. Ren: Sci. Technol. Adv. Mater., 11 (2010), IOP publishing, doi:10.1088/1468-6996/11/1/014105
- 6) 黒田大介、塙 隆夫、檜原高明、小林正樹、黒田秀治、小林剛：日本金属学会誌、70 (2006) 4, p. 287
- 7) J. Narayan: Phil. Trans. R. Soc. A, 368 (2010), p. 1831
- 8) Chiba, K. Kumagai, H. Takeda and N. Nomura: Mater. Sci. Forum, 475-479 (2005), p. 2317
- 9) S. H. Lee, N. Nomura and A. Chiba: Mater. Trans., 49 (2008), p. 260
- 10) M. Niinomi: Mater. Trans., Materials Transactions, 59 (2018) 1, p. 1
- 11) Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito and T. Tateishi: J. J. Inst. Metals, 57 (1993), p. 332
- 12) M. Niinomi, T. Hattori, T. Kasuga and H. Fukui: in: Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Marcel Dekker, INC, (2006), p. 1
- 13) M. Niinomi: Mater. Trans., 59 (2018) (1), p. 1
- 14) 新家光雄：軽金属、64 (2014), p. 374
- 15) M. Nakai, M. Niinomi, X. F. Zhao, X. Zhao and K. Narita: Mater. Letters, 65 (2011), p. 688
- 16) 新家光雄：まてりあ、58 (2019) 4, p. 193
- 17) E. C. Santos, K. Osakada, M. Shiomi, Y. Kitamura and F. Abe: Proc. Instn. Mech. Engrs. Part C: J. Mechanical Engineering Science, 218 (2004), p. 711
- 18) T. Nakano, N. Ikeo, T. Ishimoto and T. Inoue: Proc. 13th World Conf. On Titanium, eds, V. Venkatesh, A. L. Oilchak, J. E. Allison, S. Ankem, R. Boyer, J. Christodoulou, H. L. Franser, M. A. Imam, Y. Kosaka, H. J. Rack, A. Chatterjee and A. Woodfield, TMS, (2016), p. 1679
- 19) T. Ishimoto, T. Nakano, Y. Umakoshi, M. Yamamoto and Y. Tabata: JBMR, 28 (2013), p. 1170

3. 金属系バイオマテリアルの レギュラトリーサイエンス

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 生命工学領域 おか ぎき よし みつ
健康工学研究部門 生体材料研究グループ 上級主任研究員 岡 崎 義 光

まえがき

整形インプラント製品は、医療機器のクラス分類において、クラスⅢの高度管理医療機器に分類されるため、厚生労働大臣による医療機器製造販売の承認が必要となる。この厚生労働大臣による製造販売の認可を得るため、医薬品医療機器総合機構 (Pharmaceuticals and Medical Devices Agency: PMDA) での医療機器の製造販売承認審査が必須となる。この認可に必要な評価科学がレギュラトリーサイエンス (Regulatory Science) である。言い換えれば、レギュラトリーサイエンスとは、現状の科学技術水準に照らして、規制当局による行政側と産業界である医療機器製造業者との間の調和科学でもある。具体例として、厚生労働省及び経済産業省の共同において、次世代医療機器評価指標策定事業および医療機器開発ガイドライン (手引き) の策定が行われている。整形インプラント分野では、13件策定され、三次元積層造形技術等の革新的な製造技術を活用し、患者の骨格構造に最適化したインプラントの薬事製造承認申請が可能な状況にある^{1)~4)}。材料選択の考え方、生物学的安全性評価の考え方、材料特性、製品毎の評価技術等の具体例が手引きとして数多く例示され、新製品の開発から薬事審査まで広く活用されている。インプラント用規格に規定された材料を用いる場合には、生物学的安全性評価試験は基本的に省略できる。レギュラトリーサイエンスを踏まえた、材料学的な動向を解説する。

◇ 整形インプラント分野の技術革新

骨・関節治療用インプラント (orthopaedic implant) を図1に示す。骨折用骨プレート、骨幹端プレート、スクリュー、ショートフェモラル (γ) ネイ

ル、髄内釘、人工骨頭、人工股関節、人工膝関節、人工肩関節、人工肘関節、人工足関節、人工指関節、脊椎固定具等、数多くの製品がある。三次元積層造形技術 (3-dimensional layer manufacturing technology) および5軸加工技術等の製造技術の進歩に加え、CT等のデータ形式が統一され、骨形状データの抽出、三次元骨モデルの作製、インプラントの製品設計、力学的安全性評価およびCAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) 等による製品製造までの連続化・自動化が可能となった。この骨データ採取から製品製造までの連続化・自動化の進歩により、患者の骨格構造に最適な製品の製造・臨床使用が可能となっている。

一方、インプラント製品は、輸入依存度が高く、製品を構成する素材等の改善と欧米製品の形状に合うように患者の生体骨を削り調整することで治療技術が進歩してきた側面がある。日本整形外科学会、日本人工関節学会等の多くの関連学会の協力を得て、現状の製品の臨床的改善点を把握するため、アンケート調査が整形外科領域の製品を対象に幅広く実施されている。その結果、寛骨臼コンポーネント、人工股関節ステム等、患者の骨格構造合ったサイズバリエーション等への臨床的要望が高くなっている。これらの問題点を解決する技術として、三次元積層造形技術の活用がある。三次元積層造形技術は、三次元データから高付加価値を有する複雑形状を自動的に直接製造する付加製造技術 (Additive Manufacturing) に位置づけられ、金属粉末を用いた三次元積層造形技術は、粉末床溶融結合に該当する。

◇ 金属イオンの生体適合性

整形外科用インプラント分野では、力学的安全

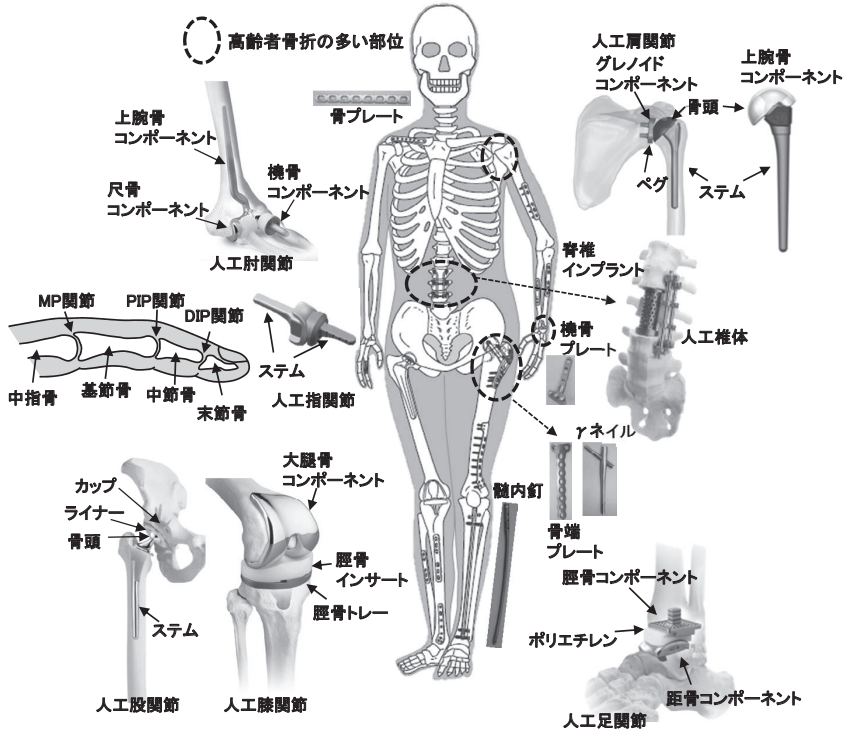


図 1 高齢化社会に伴い必要となる人工骨・関節

性が長期の臨床成績に影響を与えることが多いため、強度と延性のバランスに優れた金属材料が使用されている。メタルオンメタル人工股関節摺動部において、Co-Cr-Mo合金摩耗粉および合金摩耗粉から溶出するCoイオンの生体への影響が、Pseudotumor、Adverse Local Tissue Reaction等をキーワードとして世界的に懸念されている⁵⁾。また、眼内レンズに滅菌工程において付着した微粒子から溶出した極微量のアルミニウム (Al) イオンの影響により、眼球に炎症が発生し、日本眼科学会等の調査によるとAlイオンが原因と判断されている⁶⁾。Ti合金の摩耗分から溶出したバナジウム (V) とAlイオンの増加に伴い、マクロファージ等の増大が臨床報告されている。このように金属は、個体の状態では、ほとんど毒性を示さないが、生体内において金属イオンになると金属イオンの種類に応じて毒性の懸念を生じるものがある。細胞の周囲に存在する金属イオンは、図2 (a) に示すようにアミノ酸やたんぱく質と結合して細胞膜を通過して細胞内に取り込まれ、金属イオンの種類により異なるが許容量を超えると毒性を発現する。

金属イオンを含んだ培養液中で培養した時に、マウス皮下細胞由来L929およびマウス骨由来MC3T3-E1細胞1個当たりに取り込まれた金属イオン量の培養時間による変化を図2 (b) に示す⁶⁾。細胞培養時間の増加により、1個の細胞内に取り込まれる金属イオンの量が増加する傾向を示す。また、図2 (c) に示された各種金属イオンを含んだ培養液中で培養した時にL929或いはMC3T3-E1細胞1個あたりの細胞内に取り込まれた金属イオンの量を測定した結果では、培地中の金属濃度が増加するにつれて細胞1個当たりに取り込まれた金属イオンの量が増加し、特に、VやAlイオンでは、低濃度でもL929細胞内に多く取り込まれることがわかる。各種金属イオンの細胞毒性は、図3に示すように整理できる。VおよびAlイオンの細胞毒性は強く、鉛やCoイオンよりも10倍以上強いことがわかる⁶⁾。

異物処理機能を持つマクロファージJ774.1細胞の活性化に及ぼすVイオンとニッケル (Ni) イオンの影響を調べた結果、Niイオンに比べてVイオンの方が0.1ppm ($\mu\text{g}/\text{mL}$) の低濃度からマクロ

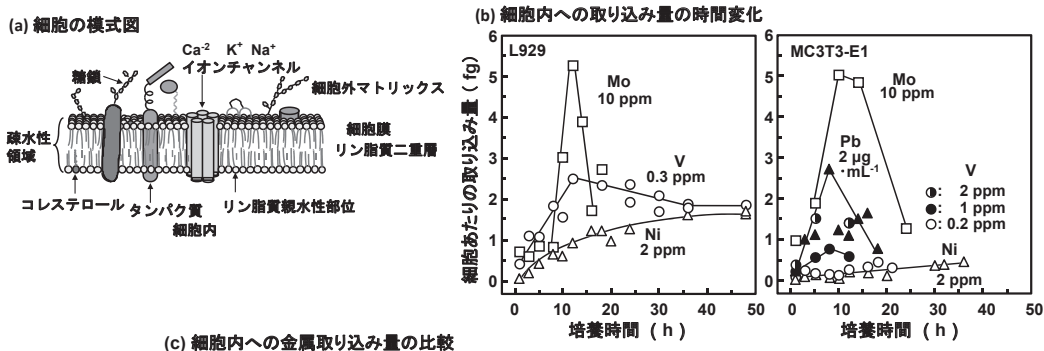


図 2 金属イオンの細胞内への取り込みと毒性発現のメカニズム

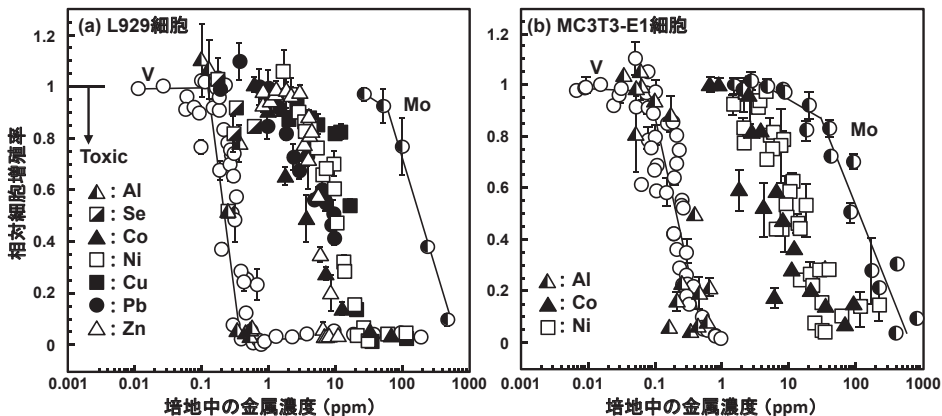


図 3 各種金属イオンの細胞毒性

ファージの活性化によって放出されるNO濃度の増加がみられる⁶⁾。このマクロファージの活性化に伴い放出されるサイトカインの増加率に対するVイオンとNiイオン濃度の影響が調べられている。炎症誘発物質であるTNF- α (tumor necrosis factor- α) と腫瘍壊死因子の懸念があるIL-6 (interleukin-6) への影響が、Niイオンに比べてVイオンで大きいことが明らかとなっている⁶⁾。これらのサイトカインの産生により、破骨細胞の形成が活性

化されインプラント周囲の骨溶解が生じる。

◇ 医療用金属材料の使用動向

整形外科用インプラントに対する金属材料素材の選択の考え方(材料設計指針)に関して示す。ステンレス鋼においては、CrやMoなどの元素の量を増加することで、生体内での耐食性と生体適合性が向上する。また、溶体化(固溶化)処理に比べ、窒素(N)の添加および20%冷間加工を加

えるとステンレス鋼においてもTi合金と同レベルの疲労強度を達成できる。Co-28 mass%Cr-6 mass% Mo合金では、型鍛造技術などにより、素材の疲労強度と製品の耐久性が著しく向上する。ステンレス鋼とCo-Cr-Mo合金に比べて、生体適合性が優れる工業用Ti材料では、酸素（O）や鉄（Fe）などの微量元素の増加に伴い、疲労強度は増加し、4種純Tiでは、20%冷間加工を加えることで、Ti合金の疲労強度に近づくことが可能となる。Ti合金では、Mo、Zr、Nb、Taなどを添加することで、耐食性と生体適合性が一層高くなる。

骨接合用品では、治癒過程初期に必要な強度と剛性（ヤング率）が求められるため、チタン材料と高強度ステンレス鋼が使用されている。セメントタイプの人工股関節システムでは、骨セメントが骨内に浸入したセメントマントルとステム間のマイクロモーション等により、剛性の低いTi合金では、腐食が起こることが懸念されるため、Ti合金の使用量は減少する傾向がみられ、その代わり、

高強度・高剛性を示すCo-Cr-Mo合金（引張り強さ：1,300MPa、ヤング率：240GPa）および冷間加工処理を加えたステンレス鋼（引張り強さ：1,100MPa、ヤング率：170GPa）の使用量が増加している。一方、骨進入（ボーンイングロース）を促進する表面改質処理を有するセメントレスシステムでは、Ti合金が使用されている。Ti合金では、 α （hcp：最密六方構造）相と β （bcc：体心立方構造）相の2相組織を有する α - β 型Ti合金が主力となっている。 α - β 型合金の代表であるTi-6Al-4V合金が広く使用されている。また、Ti-6Al-4V合金以外のインプラント用合金では、Zr、NbおよびTaが用いられている。この α - β 型合金は、 β 相をマトリックスとする β 型合金に較べて単純な焼鈍熱処理により高い疲労強度が得られる⁷⁾。

◇ 高生体適合性チタン合金の鍛錬プロセス

代表的なTi合金の製造プロセスを図4に示す^{8)、9)}。製造プロセスにおいては、インプラント用部材の

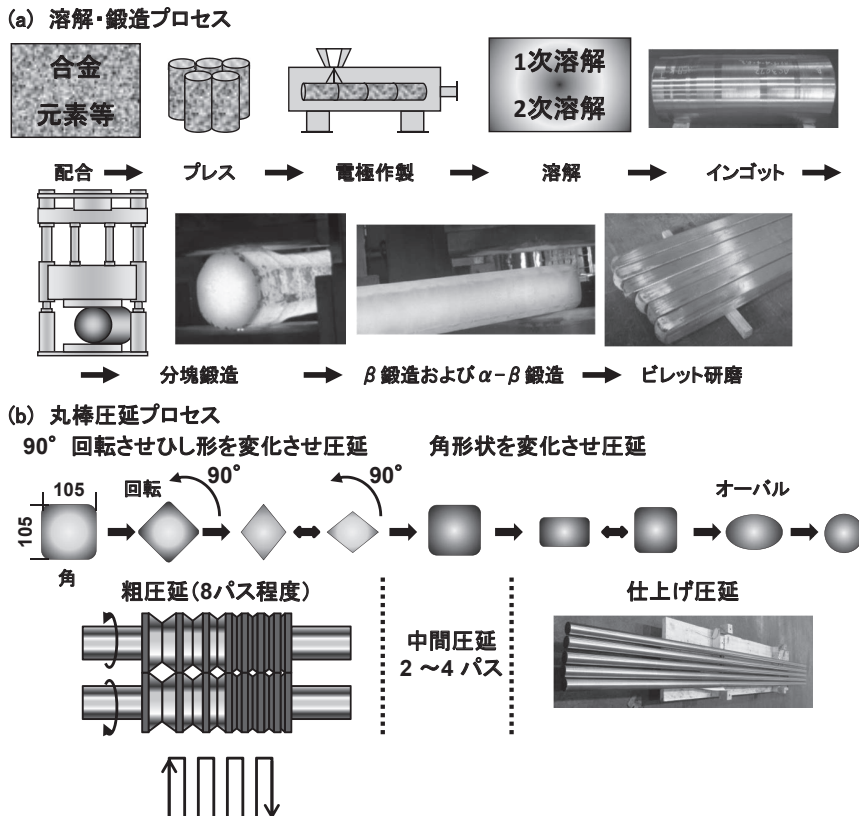


図 4 Ti合金丸棒の製造プロセス

低コスト化と高品質化の両立が重要となる。低コストTi合金丸棒製造プロセスを図4(b)に示す。Tiインゴット(鋳塊)は、合金組成となるように配合された電極を作製し、2度の真空アーク溶解或いは電子ビーム溶解等によりインゴットを作製できる。2次溶解インゴットを、1200~1250℃程度の高温で、5時間以上保持する均質化処理後、この温度で鍛造を開始(分塊鍛造)し、鑄造組織を破壊する。また、均一な組織を得るため、 β 鍛造の温度を1000~1100℃に下げて鍛造することで β 相を微細化する。低コスト丸棒製造技術として、低温域での β 鍛造後、所定の大きさの丸棒等に圧延する技術がある。Ti合金の金属組織は、熱処理温度が上昇するにつれてfcc(面心立方)構造を有する α 相が減少し、bcc(体心立方)構造を有する β 相が増加し、鍛造中にこの α 相と β 相の体積率を変化させることで部材の金属組織、強度、延性、疲労特性が変化する。100vol% β 相となる温度が β トランザス(T_β)と定義され、最終的には α 相と β 相の2相組織を有する $T_\beta - (30\sim 60)^\circ\text{C}$ の温度域での α - β 鍛造を行うことで、強度・延性、疲労特性に優れた α - β 型Ti合金となる^{8), 9)}。図4(b)に示した丸棒圧延プロセスを用いることで短時間・低コストでTi合金丸棒を製造することができる。この丸棒材を用い人工股関節ステムを型鍛造成型することで素材の歩留りと耐久性が向上する。この優れた力学特性は、Ti合金の高温強度変化から理解できる。Ti合金では高温になるにつれて引張強度が急激に低下し、この急激な低下を利用することで優れた高温変形能が実現できる。

◇ 金属材料の生物学的安全性の支配因子

インプラントでは、材料表面から徐々に溶出する金属イオンの溶出量の大小(耐食性の良否)が、細胞毒性、感作性、遺伝毒性、埋植特性などの生物学的安全性を左右する。溶出する金属イオンの量は、金属表面に生成するこの不動態皮膜(酸化皮膜)の強固さに依存して変化する。この酸化皮膜は、電子顕微鏡観察技術の急速な進歩〔集束イオンビーム(FIB)加工で調製後の電界放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)]観察により観察できる¹⁰⁾。

最後に、既承認品の製造のみでなく、医師と連携し、三次元積層造形技術を用いた患者の骨格構造に最適なインプラント製品開発が進むことを期待する¹¹⁾。また、技術開発および医師の努力が価格に反映される新たな仕組みが導入されると開発意欲が向上する。

参考文献

- 岡崎義光, カスタムメイドインプラントの現状. ギュラトリサイエンス学会誌, 2(3)(2012) 251-58
- 三次元積層技術を活用した整形外科用インプラントに関する評価指標(平成26年9月12日付け薬食機参発0912第2号厚生労働省大臣官房参事官(医療機器・再生医療等製品審査管理担当)通知「次世代医療機器・再生医療等製品評価指標の公表について」別紙3)
- 患者の画像データを用いた三次元積層技術によるカスタムメイド整形外科用インプラント等に関する評価指標(平成27年9月25日付け薬食機参発0925第1号厚生労働省大臣官房参事官(医療機器・再生医療等製品審査管理担当)通知「次世代医療機器・再生医療等製品評価指標の公表について」別紙3)
- 積層造形医療機器開発ガイドライン2015(総論)(手引き)、平成27年12月公表
- Y. Okazaki, Effect of head size on wear properties of metal-on-metal bearings of hip prostheses, and comparison with wear properties of metal-on-polyethylene bearings using hip Simulator, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 31(2014) 152-163
- Y. Okazaki, E. Gotoh, Metal ion effects on different types of cell line, metal ion incorporation into L929 and MC3T3-E1 cells, and activation of macrophage-like J774.1 cells, *Mater. Sci. Eng. C* 33(2013) 1993-2001
- Y. Okazaki, E. Gotoh, Comparison of fatigue strengths of biocompatible Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy and other titanium materials, *Mater. Sci. Eng. C* 33(2011) 325-333
- Y. Okazaki, On the effects of hot forging and hot rolling on the microstructural development and mechanical response of a biocompatible Ti alloy, *Materials*, 5(2012) 1439-1461. doi:10.3390/ma5081439
- Y. Okazaki, Development of low-cost manufacturing process and effects of adding small amounts of Ta, O, and N on the physical and mechanical properties of highly biocompatible Ti alloys, *Mater. Trans.* 60(2019)
- Y. Okazaki, H. Nagata, Comparisons of immersion and electrochemical properties of highly biocompatible Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy and other implantable metals for orthopedic implants, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13(2012) 064216 1-13
- Y. Okazaki, Strength-durability correlation of osteosynthesis devices made by 3D layer manufacturing, *materials*, 12(2019) 436; doi:10.3390/ma12030436

Ⅱ. 金属系バイオマテリアルの種類と性質について

1. ステンレス鋼

九州大学 工学部 教授 土山 聡 宏

◇ ステンレス鋼の合金設計と汎用の医療・生体用ステンレス鋼：SUS304およびSUS316L

現在工業的に生産されているステンレス鋼には、Fe-Cr系合金をベースとし、BCC構造（体心立方構造）のフェライト組織を有するフェライト系ステンレス鋼や、それに炭素（C）が添加され、焼入れによって硬さが高められたマルテンサイト系ステンレス鋼、さらにNiやMnなどが添加され、FCC構造（面心立方構造）のオーステナイト組織が安定化されたオーステナイト系ステンレス鋼などの種類がある。それらのステンレス鋼の組織は、**図1**に示すシェフラーの組織図¹⁾によっておおよそ整理され、Cr、Si、MoなどBCC構造を安定化する合金元素（フェライト安定化元素）の効果をCr量に換算したCr当量を横軸に、Ni、Mn、CなどFCC構造を安定化する合金元素（オーステナイト

安定化元素）の効果をNi量に換算したNi当量を縦軸として化学成分と組織の対応が示されている。中でも我々が最も多く使用している代表的なステンレス鋼はSUS304（Fe-18Cr-8Ni-0.05C）であり、シェフラーの組織図ではオーステナイト単相組織が得られる領域のうち高価なNiが極小値となる絶妙な組成となっている。オーステナイト組織を有するSUS304は、加工性や強度特性に優れるため、一般用途のステンレス鋼としてだけでなく、医療用として使用される膿盆やトレーなどの容器、ピンセット、検視器、注射針などの器具にも幅広く使用されている。しかし、塩化物イオンが存在する環境下ではステンレス鋼の不動態被膜が破壊され、耐食性が不十分となって孔食、すきま腐食、応力腐食割れなどを起こしやすくなる^{2), 3)}。またSUS304に添加される約8%のNiではオーステナイトの機械的な安定度を高めるには不十分で、SUS304では冷間加工によってオーステナイトがマルテンサイトへの相変態（加工誘起マルテンサイト変態）を生じる傾向にある。それによって、材料の強度が上昇するため構造材料としてSUS304は適しているが、磁性を有するようになり（透磁率が上昇し）、MRIなどの磁場を用いた機器に近づけることができなくなる。そのため人体と長時間接触する器具や装飾品に使用される材料、あるいは人体内に埋入されるインプラントとして使用されるステンレス鋼には、SUS304よりも耐食性に優れ、オーステナイトの機械的安定度にも優れたSUS316L（Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo）が一般的に用いられている。最近、SUS316Lは「サージカルステンレス」と呼ばれ、医療用のみならず身につける

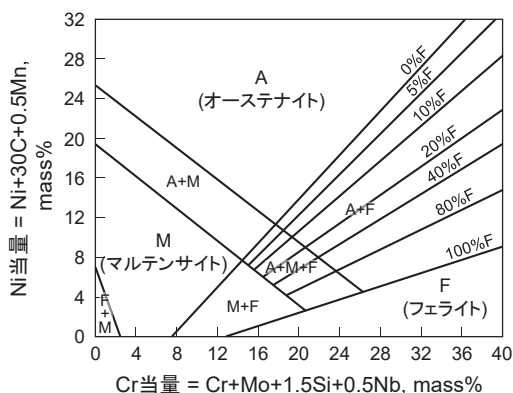


図 1 シェフラーの組織図¹⁾

アクセサリ用の材料としても販売されている。ただし、耐摩耗性や硬さが要求される用途にはオーステナイト系ステンレス鋼は適さない。鉗子やペアン、メスなどの刃物にはSUS420J1やSUS420J2などの高い硬さを有するマルテンサイト系ステンレス鋼が使用されている。

◇ オーステナイト系ステンレス鋼におけるNiフリーの動向

前節でも触れたように、強磁場環境となるMRI室内で使用される器具やMRI検査を受ける患者に埋入するインプラント用の金属材料においては、磁場の影響を受けにくい性質、すなわち非磁性であることが必要条件となる。そのためこれらのステンレス鋼には、オーステナイトの安定度を高めるNiが高濃度に添加され、強磁性体であるフェライトやマルテンサイトなどの組織の形成が抑制されている。例えば、生体用ステンレス鋼として骨プレートや随内釘などに使用されるSUS316Lの場合には、約12%程度のNiの添加によりオーステナイト組織が安定化されている。

しかし一方で、Niは金属アレルギーの要因となる代表的な元素として知られており、皮膚に直接接触した金属材料からNiイオンが溶出して皮膚に吸収されると、ニッケルアレルギー性接触皮膚炎を発症する可能性が指摘されている⁴⁾。そこで生体用金属材料において、Ni以外の元素でオーステナイト組織を安定化させてNiを無添加に、いわゆ

る「Niフリー」とする技術の重要性が指摘されるようになった。ステンレス鋼の場合は、図1のシェフラーの組織図に示されるNi当量からもわかるように、MnとCがNiの代替元素となる。実用構造材料のなかにはNiを含有しない高Mnオーステナイト鋼であるハッドフィールド鋼⁵⁾やTWIP (Twinning-induced plasticity) 鋼⁶⁾などの合金が既に存在しているが、これらの材料は耐食性に乏しく医療用には適さないと考えられる。そこで注目される元素が窒素 (N) である。図1のシェフラーの組織図に示されるNi当量の構成元素には含まれていないが、Nも強力なオーステナイト安定化元素でありNiの代替元素として利用可能である。しかもその効果は同一質量%で比較した場合Niの約11倍もある⁷⁾。そのため、後述する高窒素オーステナイト系ステンレス鋼 (HNS) では、強冷間加工を行ってもほとんど加工誘起マルテンサイト変態が生じない。しかも窒素はステンレス鋼の耐孔食性を向上させるだけでなく、降伏強度や加工硬化率を高めて材料の高強度化にも大きく寄与する。図2はNiフリー-HNSであるFe-25Cr-1.1N合金の応力-ひずみ曲線をSUS316Lと比較した結果であるが、HNSはSUS316Lよりも著しく高い強度を有し、かつ延性もほとんど低下していない。大気構成元素であるNは生体に対しても無害と考えられ、生体用ステンレス鋼に用いる合金元素として非常に優れた性質を有していると言える。ただしガス元素であるN₂をN原子としてステンレス鋼に

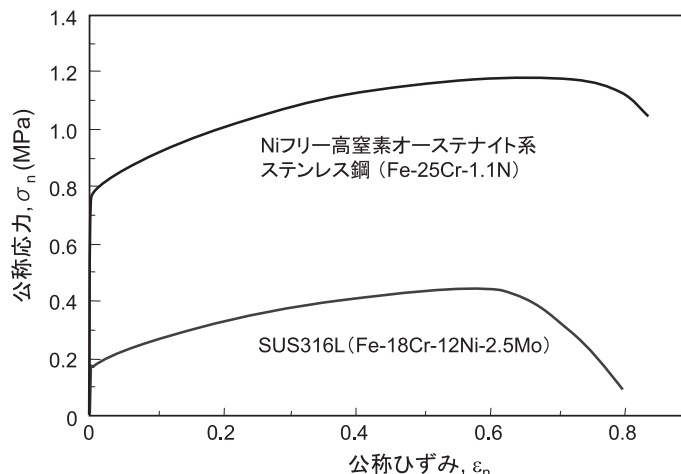


図 2 Niフリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼とSUS316Lの応力-ひずみ曲線

添加するには、加圧溶解法⁸⁾、固相窒素吸収法⁹⁾、粉末冶金法¹⁰⁾など特殊なプロセスが必要であることから結果的に高コストとなり、国内では一部の特殊用途を除いては、高窒素ステンレス鋼はあまり普及していないのが現状である。

◇ 医療用高窒素ステンレス鋼の規格と特徴

欧米においては、高濃度のNを含む医療用ステンレス鋼が既に規格化され、商品化に至っている。表1は、米国のASTM規格に登録されている医療用ステンレス鋼の一例を示す。いずれの鋼種においても、焼鈍状態で安定なオーステナイト単相組織を示すオーステナイト系ステンレス鋼である。かつ加工誘起マルテンサイトが生じる上限温度である M_d^{30} 点¹¹⁾も室温以下であり、冷間加工を行ってもほとんど非磁性が保たれる組成を有している。ただし、Ni、Mn、Nの量が種々異なり、耐力や引張強さが鋼種によって異なる。なかでもF 2229 (Fe-21Cr-23Mn-1Mo-1N合金)は、多量のMnとNで完全にオーステナイトが安定化され、Niを無添加としたNiフリーオーステナイト系ステンレス鋼の一種である。その室温での機械的性質については、1323Kの溶体化処理条件で耐力600MPa、引張り強さ950MPa、十分な伸びや絞りも有するなど¹²⁾、非常に強靱な性質を有する材料のひとつであると言える。F 2581 (Fe-17Cr-11Mn-3Mo-0.5N-0.2C合金)は、F 2229よりもN濃度をやや低下させ、代替として同じ侵入型元素であるCが添加されている。NとCを複合添加することにより、それらを単独添加した場合に比べて強度や靱性が向上するなどの効果が期待され、とくにC/N比が0.5となるF

2229の組成はとくに優れるとされている¹³⁾。しかしながら、これらの高窒素鋼の多くは、前述の加圧溶解法で製造されるため非常に高価となり、コスト面におけるステンレス鋼の優位性は損なわれてしまう。チタン合金やセラミックスにはない本鋼種の特徴である高剛性や強靱性を活かせる用途への応用を検討すべきであろう。

参考文献

- 1) A. L. Schaeffler: Metal Progress, 56 (1949)、680
- 2) 細井祐三 監修：ステンレス鋼の科学と最新技術－ステンレス鋼100年の歩み－、ステンレス協会、(2011)、94-126
- 3) 中澤崇徳：金属系バイオマテリアルの基礎と応用、アイピーシー、(2000)、105-107
- 4) K. Yang and Y. Ren: Sci. Technol. Adv. Mater., 11 (2010)、014105
- 5) 日本金属学会編：講座・現在の金属学 材料編4 鉄鋼材料、日本金属学会、(1985)、114
- 6) 牧 正志：鉄鋼の組織制御 その原理と方法、内田老鶴圃、(2015)、269
- 7) F. B. Pickering: The Metallurgical Evolution of Stainless Steels. (ed. F. B. Pickering)、American Society for Metals and The Metals Society, London、(1979)、1-42
- 8) Gavriljuk, V.G., and Berns, H.: High Nitrogen Steels－Structure, Properties, Manufacture, Applications、Springer, Berlin、(1999)、203
- 9) Tsuchiyama, T., Ito, H., Kataoka, K., and Takaki, S.: Metall. Mater. Trans. A, 34A (2003)、2591
- 10) T. Tsuchiyama, H. Uchida, K. Kataoka, S. Takaki: ISIJ Int., 42 (2002)、1438-1443
- 11) 牧 正志：鉄鋼の組織制御 その原理と方法、内田老鶴圃、(2015)、257
- 12) Y. Terazawa, T. Ando, T. Tsuchiyama, S. Takaki: Steel Research Int., 80 (2009)、473-476
- 13) V. G. Gavriljuk, B. D. Shanima, H. Berns: Mater. Sci. Eng. A, 481-482 (2008)、707-712

表 1 ASTM規格の医療用ステンレス鋼の一例 (mass%)

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu | N |
|--------|-------------|-------------|---------------|--------|--------|---------------|-------------|-------------|-------|-------------|
| F 138 | ≤0.03 | ≤0.75 | ≤2.00 | ≤0.025 | ≤0.010 | 17.00 - 19.00 | 13 - 15 | 2.25 - 3.00 | ≤0.50 | ≤0.10 |
| F 1314 | ≤0.03 | ≤0.75 | 4.00 - 6.00 | ≤0.025 | ≤0.010 | 20.50 - 23.50 | 11.5 - 13.5 | 2.00 - 3.00 | ≤0.50 | 0.20 - 0.40 |
| F 1586 | ≤0.08 | ≤0.75 | 2.00 - 4.25 | ≤0.025 | ≤0.010 | 19.50 - 22.00 | 9 - 11 | 2.00 - 3.00 | ≤0.25 | 0.25 - 0.50 |
| F 2229 | ≤0.08 | ≤0.75 | 21.00 - 24.00 | ≤0.030 | ≤0.010 | 19.00 - 23.00 | ≤0.05 | 0.50 - 1.50 | ≤0.25 | 0.85 - 1.10 |
| F 2581 | 0.15 - 0.25 | 0.20 - 0.60 | 9.50 - 12.50 | ≤0.020 | ≤0.010 | 16.50 - 18.00 | ≤0.05 | 2.70 - 3.70 | ≤0.25 | 0.45 - 0.55 |

2. コバルトクロム合金

東北大学大学院工学研究科 のむら なお ゆき
材料システム工学専攻 野村直之

まえがき

1. コバルトクロム合金の歴史^{1)~4)}

コバルトクロム合金の歴史は、1900年初頭に特許化されたコバルトクロム合金およびコバルトクロムタングステン合金に端を発し、産業上重要な刃物や切削工具、耐摩耗性材料としてStellite合金が開発された。鑄造により作製されたコバルトクロム合金は耐摩耗性と強度を兼備した材料であり、1930年台には可撤性部分義歯床としてVitallium合金が使用され、その後整形外科用材料として適用された。ステンレス鋼よりも優れた耐食性と強度、そして合金よりも低価格であることから、生体材料として使用されていたこれらの合金を次第に代替した。タングステンをモリブデンで置換したVitallium合金は生体内に存在する塩化物イオンに対する耐食性に優れるため、長期間体内に埋入する医療用デバイスに使用されるようになった。コバルトクロム合金は、生体用金属材料の中でも特に耐摩耗性に優れることからコバルトクロム合金同士 (Metal on Metal)、あるいは超高分子ポリエチレンとの組み合わせ (Metal on Polymer) で関節摺動部に適用されており、整形外科および歯科の分野において不動の地位を確立している。

2. コバルトクロム合金の基礎的性質

純コバルトは同素変態を生じ、室温から723Kまで六方最密構造である ϵ 相が安定であり、それ以上の温度から融点 (1,768K) まで面心立方構造である γ 相が安定に存在する。 γ 相の状態から冷却するとマルテンサイト変態を生じ ϵ 相が生じるが、この

変態温度は合金元素によって変化する。コバルト合金に対して重要な添加元素であるクロムやモリブデン、タングステン、シリコンは ϵ 相安定化元素であり、鉄、ニッケル、マンガン、炭素は γ 相安定化元素であることが知られている⁵⁾。積層欠陥エネルギーの低い γ 相が室温において準安定に存在するときは、塑性変形を加えたときにひずみ誘起マルテンサイト変態 (Strain-induced martensite transformation, SIMT) が生じ、優れた延性と高い加工硬化を示すことが特徴的である。また、コバルトクロム合金には様々な炭化物 (Cr_{23}C_6 や C_7C_3 、 M_6C 等) が存在する。硬さの向上と結晶粒成長に対するピン止め作用が主な役割であるが、多量の場合は疲労強度を低下させる側面もある。

コバルトクロム合金の表面には、緻密な不働態皮膜が形成され下地金属を保護するために優れた耐食性が発揮される。コバルトクロム合金では20から30%程度のクロムが合金化されていることがステンレス鋼よりも優れた耐食性を示す要因である。ステンレス鋼では問題となる炭化物の存在による耐食性の低下も、コバルトクロム合金では大きな問題とならないのも特徴的である。

◇ 医療用コバルトクロム合金の種類

コバルトクロム合金には数多くの合金種が存在するが、以下に代表的な合金を紹介する。表1に機械的性質を纏めておく^{6)~9)}。

(1) 鑄造用コバルトクロム合金 (ASTM-F75)

VitalliumやHaynes 21に代表される鑄造用コバルトクロム合金は、整形外科では人工股関節や膝関節に使用されている。主に精密鑄造法により形

表 1 各種コバルトクロム合金の代表的な機械的性質^{6)~9)}

| | F75 | F799 | F562 | F1058 |
|------------|---------|-------------|-------|-------------|
| ヤング率 (GPa) | 210 | 210 | 232 | 190 |
| 降伏応力 (MPa) | 448-517 | 896-1,200 | 1,500 | 1,240-1,450 |
| 引張強さ (MPa) | 655-889 | 1,399-1,586 | 1,795 | 1,860-2,275 |

状付与が行われるため、コバルトリッチのデンドライトとその間隙や粒界にクロムやモリブデンを含む炭化物が存在する凝固組織となる。溶体化熱処理により均質化を行うことがあるが、結晶粒は粗大となるため耐力は448~518MPa程度であまり高くない。歯科の分野では、ASTM F-75合金は部分義歯床などに使用されている。

(2) 鍛造用コバルトクロム合金 (ASTM-F799、F1537)

前述のF-75合金の組成を熱間加工用に調整した合金であり、熱間鍛造後に冷間加工を行うことで強度をF-75合金の約2倍まで向上させている。F-75合金は高い濃度で炭素を含むため、熱間鍛造を行う際に割れが生じる。これを防ぐために0.14%まで炭素濃度を低下させた合金をAlloy 1と呼び、0.15-0.35%まで炭素を含む合金をAlloy 2と呼ぶ。Alloy 2にランタンやアルミニウムを添加した合金を、ガスアトマイズ法により粉末化して焼結することにより棒材を作製する場合もあり、これをAlloy 3と呼んでいる。

(3) 加工用コバルトクロム合金 (F562、F1058)

コバルトクロム合金に多量のNiを添加してFCCを安定化させた合金で、積層欠陥の交差が抑制され加工硬化が抑えられている。MP35NやElgiloyと呼ばれる合金は、耐力で1,500MPaを示し、さらに成形加工性にも優れるため歯列矯正用線材やステント、脳動脈瘤クリップなどに応用されている。Niを使用することにより加工コストが抑えられ、かつ高強度で高耐食性を示す合金であるが、Niアレルギーの問題から長期埋入用のインプラントへの適用は減少した。

◇ 最近の研究

上述のように長きにわたり開発されたコバルトクロム合金であるが、近年ではNiを含有せずに高強度かつ高延性を目指した合金開発が続けられている。黒須らは、2段階の熱処理を施すことにより結晶粒微細化を達成し、高強度化できることを報告している¹⁰⁾。依田らは、コバルトクロム合金に高濃度のクロムと窒素を含有させることで強度と伸びを同時に改善することを報告した¹¹⁾。一方で、コバルトクロム合金のAdditive Manufacturingへの適用も進められている。造形方向に [001]

配向した結晶粒が特異的に形成し^{12)、13)}、金属溶出量も抑えられることが示された¹²⁾。一方で、コバルトクロム合金の機械的性質を左右する炭化物の晶析出現象についても詳細に報告され、組織学的な解析も進んでいる¹⁴⁾。

むすび

医療用コバルトクロム合金の概略について説明した。詳細な組成や機械的性質などは、下記の参考文献をご覧ください。コバルトクロム合金の製造プロセスは精密鑄造から鍛造加工、粉末冶金による結晶粒微細化へと展開した。組成の面からはNiフリー化が大きな展開を生み出した。今後、コバルトクロム合金はCAD/CAMやAdditive Manufacturingを始めとするの新しい加工プロセスに適用され、更なる特性の向上と形状の最適化によるデバイスの長寿命化が進んでいくと思われる。医療分野におけるコバルトクロム合金を代替する材料は見当たらず、その地位は当面揺るがないであろう。

参考文献

- 1) J. R. Davis: Handbook of Materials for Medical Devices, (ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003) pp. 31-37
- 2) 堀 隆夫: 医療用金属概論、日本金属学会 (2010)、84-92
- 3) R. J. Narayan: ASM Handbook Volume 23, Materials for Medical Devices, (ASM International, Materials Park, OH, USA, 2012) pp. 211-222
- 4) B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen and J. E. Lemons: Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, 2nd Edition, (Elsevier Academic Press, 2004) pp. 137-153
- 5) C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel: Superalloys II, (Johon Willy & Sons, New York, NY, USA, 1987) pp. 135-162
- 6) ASTM F75: Standard Specification for Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 2002)
- 7) ASTM F799: Standard Specification for Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloy Forgings for Surgical Implants, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 2002)
- 8) ASTM F562: Standard Specification for Wrought 35Cobalt-35Nickel-20Chromium-10Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 2002)

- 9) ASTM F1058: Standard Specification for Wrought 40Cobalt-20Chromium-16Iron-15Nickel-7Molybdenum Alloy Wire and Strip for Surgical Implant Applications, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 2002)
- 10) S. Kurosu, H. Matsumoto and A. Chiba: Mater. Lett. 64 (2010) 49-52
- 11) K. Yoda, Suyalatu, N. Nomura, et. al: Acta Biomater. 8 (2012) 2856-2862
- 12) A. Takaichi, Suyalatu, T. Nakamoto, et. al: J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 21 (2013) 67-76
- 13) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S. H. Sun and T. Nakano: Scr. Mater. 132 (2017) 34-38
- 14) T. Narushima, S. Mineta, Y. Kurihara and K. Ueda: JOM 65 (2013) 489-504



3. チタンとチタン合金

大阪大学大学院 工学研究科 なか の たか よし
マテリアル生産科学専攻 教授 **中 野 貴 由**

まえがき

チタン (Ti) およびTi合金は、優れた生体適合性、力学的信頼性、耐食性のため、整形外科用デバイス (人工関節、骨折固定器具、脊椎固定器具等)、歯科用インプラントとして最も広く使用されている金属系バイオマテリアルである^{1), 2)}。Ti (合金) は、オッセオインテグレーション (光学顕微鏡レベルで骨と結合していること) を示す唯一の金属種とされる。本稿ではチタン、チタン合金のバイオマテリアルとしての適用を概説するとともに、 β 型チタン合金の結晶方位制御による新たなバイオマテリアル応用手法を紹介する。

◇ バイオマテリアルとしてのチタンならびにチタン合金

Tiは高温では体心立方 (bcc) 構造を示す β 相、低温では六方最密 (hcp) 構造を示す α 相をそれぞれ安定相に持つ。

1940年代にTiの量産が可能なクロール法の確立とともに、Tiのインプラントとしての適用検討が始まり、動物実験や臨床研究による安全性、生体適合性の検証を経て、現在最も多く利用される金属種となった³⁾。初期には、純Ti (commercially pure (CP) Ti) が用いられたが、高強度化の要請から、航空宇宙用のTi-6Al-4V (mass%, 以降同様) 合金が骨インプラントデバイスとして転用され、さらに、生体毒性の懸念があるVをNbに置換したTi-6Al-7Nbが開発された。これら素材は、 α 相と残留 β 相からなる、($\alpha+\beta$) 型Tiに属し、現在使用されているTi合金の多くが ($\alpha+\beta$) 型である。ところが、($\alpha+\beta$) 型Tiはヤング率 (約110GPa) が骨のヤング率 (10~30GPa) と比較して著しく高く、高ヤング率のインプラント側に対し、荷重が優先的に負荷されることから、骨に対して健全な応力状態が保たれない“応力遮蔽”⁴⁾が生じる。結果として、骨吸収や骨質劣化が誘発され骨折リ

スクが上昇する一因となる。応力遮蔽を抑制するためには、インプラント用金属系バイオマテリアルの低ヤング率化が重要になる。

◇ β 型チタン合金の特徴

近年、 β 相の安定化元素であるMoやNbを添加し、室温で β 相を安定化させた β 型Ti合金が数多く開発されている⁵⁾。中でも、特定の組成に制御された β 型Ti合金は相安定性の低下を示し、これに由来する弾性スティフネス定数の低下により低ヤング率化が進む。こうした β 型Ti合金は、多結晶体においても約60~90GPa程度の低ヤング率を示す。さらに、 β 型Ti合金単結晶 (部材の全体にわたって原子配列が規則的かつ一様であり、結晶境界が存在しない状態) は、合金組成に依存して原子配列の異方性を反映したヤング率の異方性を発現する場合があります、その際、 $\langle 001 \rangle$ 方位にて最小のヤング率となる⁶⁾。

β 型Ti合金のヤング率を支配する弾性スティフネス定数ならびに単結晶における異方性因子 (E_{001}/E_{111}) は、添加元素によらず、1原子あたりの価電子数 (e/a) によって系統的に記述できる⁶⁾。

ここで、**図1 (a)** に示すように弾性スティフネス定数 c' $\{110\}$ 面における $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方位へのシェアーに対応) は e/a の減少にともない低下し、その一方で c_{44} は e/a に対して大きな変化を示さない。 c' の低下は式 (1) より $\langle 001 \rangle$ へのヤング率 (E_{001}) の低減をもたらす。

$$E_{001} = \frac{9}{1/B + 3/c'} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (1)$$

これを設計指針とすると、 e/a を低くするような合金元素添加が、 $\langle 001 \rangle$ でのより低いヤング率につながる。ISOにより規格化され、薬事承認された β 型Ti合金であるTi-15Mo-5Zr-3Al合金は、 e/a が4.10と低値を示すことから、単結晶体における強い結晶方位依存性と $\langle 001 \rangle$ 方位での低ヤング率

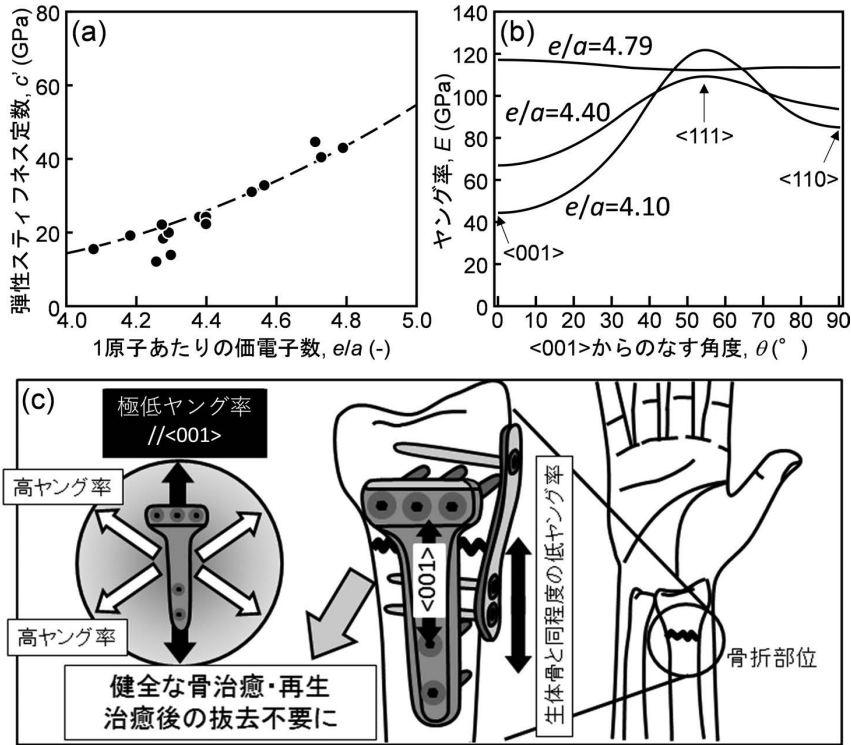


図 1 β 型Ti合金の弾性定数の変化と骨インプラントへの応用
 (a) 弾性スティフネス定数 c' の e/a 依存性、(b) e/a の低下にともなう結晶方位依存性の増加と $\langle 001 \rangle$ に平行なヤング率の低下、(c) 骨応力遮蔽を低減するための $\langle 001 \rangle$ 方位に沿った β 型Ti合金インプラントの応用例

の発現が期待される。多結晶では約90GPaを示すTi-15Mo-5Zr-3Al合金 ($e/a=4.10$) は、浮遊帯域溶融 (floating zone; FZ) 法にて育成した単結晶では、 c' の低下が生じ、 E_{001} が44.4GPaまで低減することが明らかとなっている (図 1 (b))⁷⁾。すなわち、単結晶化によって $\langle 001 \rangle$ にて多結晶体の半分程度のヤング率を示し、さらには、 $(\alpha+\beta)$ 型Ti に対しては60%ものヤング率の低下が実現される。単結晶の $\langle 001 \rangle$ を骨の最大主応力ベクトル方向に対して平行に埋入することで応力遮蔽を抑制し得る (図 1 (c)) ことから、 β 型Ti合金単結晶は低ヤング率インプラント用素材として現在注目を集めている。この応力遮蔽抑制は、生体骨への埋入試験によって実証が進みつつある。ただし、FZ法では、特定の方向に $\langle 001 \rangle$ を優先的に配向させた大きな部材を作製することは不可能であり、ヒト用の人工股関節等に単結晶インプラントを適用することができない。さらに、近年その要求が急速に拡大している、患者ごとの骨格形状にフィットす

るテーラーメイドインプラントの短リードタイムでの供給に対応することができない。

◇ チタン合金へのadditive manufacturingの適用

こうした課題の解決には、近年注目されている、金属付加製造 (additive manufacturing; AM) 法 (金属3Dプリンタとも呼ばれる) の活用が期待されている⁸⁾。本手法は、三次元CAD (computer-aided design) データから作成した二次元スライスデータに基づいて、ボトムアップで三次元構造体を作製する手法であり、本来は、従来型の鋳造法や切削加工では実現困難な三次元複雑形状を有する構造体の形成を得意とするテクノロジーとして開発されてきた。中でも粉末床溶融結合 (powder bed fusion) 法は、出発材料である合金粉末の薄い層を、レーザービームや電子線を熱源として選択的に溶融/凝固させ、その繰り返しにより多層を積み上げることで、三次元構造体を作製する

手法であり、近年医療デバイスの開発に用いられ始めている。

TiおよびTi合金は活性な金属材料であり酸素を含む他元素との反応性が高く、切削加工性も必ずしも良好であるとは言えない。さらに、金属元素としては高価であることから、特定の高機能・高付加価値部品への適用が期待される素材であると言える。こうした特徴から、TiおよびTi合金は、金属AMに最も相性の良い金属材料といえる。したがって、(1) AMはモールドレスであることから、Ti(合金)へのコンタミネーションが少ない、(2) (ニア) ネットシェープでの造形が可能であることから、切削加工性の劣るTi(合金)において加工を最小限に抑えることが可能、(3) 電子ビームでは高真空、レーザービームでは密閉性を高めた状態での不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気中で造形するため、酸素をはじめとする不純物元素の混入を最小限にとどめることが可能、(4) AMによる一体造形により部品点数を少なくでき、溶接点数を削減可能(Ti(合金)は雰囲気により著しく溶接性が低下する)、(5) Ti(合金)は医療用デバイス等のテーラーメイド化が必要な少量多品種3D製品に使用され、AMによる高付加価値化が可能、といった利点がある。

こうした優位性に基づき、実際に金属AMを用いて、患者骨格に対応したテーラーメイドインプラントや、構造最適化計算に基づく特定の形態を有する多孔体もしくは格子構造の形成により力学機能を自在に制御可能な骨置換材が実現され始め、見かけのヤング率を低下させた各種Ti合金製多孔質骨置換材が提案されている。

◇ additive manufacturingによるチタン合金の結晶方位制御と機能発現

金属AMは材質(組織)パラメータの制御においても極めて有力な手段である。材質パラメータには、前述の単結晶化に関連する結晶集合組織を含む。これは、金属AM特有の、溶融池単位での熱流束の特異な方向性や、layer-by-layerでの造形ならではの繰返し溶融/凝固と熱履歴に基づく。

例えば、レーザー積層造形(selective laser melting; SLM)法によるTi-15Mo-5Zr-3Al合金の単結晶化は、溶融池内での凝固挙動を、レーザー走査条

件によって適切にしかも部位ごとに制御することが可能である⁹⁾。特に、スキャンストラテジー(積層ごとのレーザー走査パターン組み合わせ)が造型体中での結晶方位を支配し、X方向のみの往復(スキャンストラテジーX)にて造形した場合、造形方向に<110>、レーザー走査方向に<001>が優先配向化するが、層毎に走査方向を90°ずつ回転(スキャンストラテジーXY)させた場合、造形方向と2つのレーザー走査方向すべてに<001>が優先配向化する。こうした結晶集合組織形成の結果、<001>が優先結晶配向した方位においては低ヤング率化が達成され、<110>優先結晶配向方向では中程度のヤング率を示す(図1(b)を参照)。すなわち、金属AMによるβ型Ti合金の材質制御と異方性機能付与による低ヤング率化が実現される。単結晶化インプラントデバイスは、応力遮蔽抑制に効果的な新素材として期待される。さらには、SLM法によって生体用ステンレスSUS316Lの著しい耐食性向上と、人工的には形成不可能な、結晶方位の異なる2層からなる100μm周期の微細な層状組織形成による力学特性の向上も実現している¹⁰⁾。

むすび

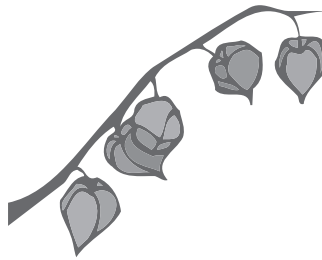
TiおよびTi合金は、バイオマテリアル素材として、これまで同様に今後も重要な位置を占めることは疑う余地がない。合金設計や金属AMの適用により、患者毎、さらには適用部位毎に最適化されたTi合金製インプラントデバイスの実現が可能となると期待される。

参考文献

- 1) M. Niinomi ed.: Metals for Biomedical Devices (2nd Edition), Woodhead Publishing (2019)
- 2) 山岡哲二、大矢裕一、中野貴由、石原一彦: バイオマテリアルサイエンス—基礎から臨床まで 第2版、東京化学同人(2018)
- 3) T. Hanawa: Titanium-tissue interface reaction and its control with surface treatment, Front. Bioeng. Biotechnol. 7 (2019) 170
- 4) R. Huiskes, H. Weinans, B.V. Rietbergen: The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials, Clin. Orthop. Relat. Res. 274 (1992) 124-134
- 5) M. Niinomi: Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, J. Mech. Behav. Biomed.

Mater. 1 (2008) 30-42

- 6) M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima: Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals, *Acta Mater.* 56 (2008) 2856-2863
- 7) S.-H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano: Biocompatible Low Young's modulus achieved by strong crystallographic elastic anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy single crystal, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 14 (2012) 48-54
- 8) 中野貴由: チタンのAdditive Manufacturing (付加製造)、
軽金属 67 (2017) 470-480
- 9) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun, T. Nakano: Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus, *Scripta Mater.* 132 (2017) 34-38
- 10) S.-H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, T. Nakano: Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting, *Scripta Mater.* 159 (2018) 89-93



4. 形状記憶合金と超弾性合金

東京工業大学 教授 細田秀樹

まえがき

変形後に加熱で元の形に戻る「形状記憶合金」は多くの方がご存じでしょうが、実際にどこに使われているかご存じでしょうか。皆さんが必ず使ったことのあるものは、お湯やシャワーの温度を調節する混合栓だと思えます。40℃等の目盛りが付いているものです。この中には温度で硬さが変わる形状記憶合金のばねがあり、水とお湯の比を調整しています。また、眼鏡フレームや歯列矯正用金属ワイヤも多いですし、新幹線のブレーキにも用いられています。これら応用は参考文献をご覧ください¹⁾。NASAの火星探査機のローバーの車輪にも使われるそうです。血管内手術のガイドワイヤー、カテーテル、ステント、コイルなどの医療機器にも用いられます。これらでは加熱不要で自発的に形状が戻る「超弾性」が多く用いられています。形状記憶・超弾性合金は、温度・応力センサーを備え、それに反応するスマートな力学的機能性材料で、幅広い利用がありますが、多機能のため、狙う機能を十分に発揮させるためにはスマホのように機能の理解が重要です。本稿では量が限られるので、ご興味の方にスマホでも見られる著者の他の解説も示します^{2)~4)}。

◇ マルテンサイト変態

形状記憶・超弾性効果は、無拡散相変態であるマルテンサイト変態によります。中学校で習う「鉄の焼き入れ」と同じです（形状記憶合金では固くならずむしろ柔らかくなります）。マルテンサイト変態は、結晶原子が協調しせん断的に動き起こる相変態です。氷が水になるような拡散型相変態では原子の位置は決まっていますが、無拡散の場合は母相とマルテンサイト相内での原子の相対的な位置関係は不変で、隣の原子はいつも同じです。このため、相変態を繰り返しても周りの原子は同じで形状が戻ります。なお、鉄ではマルテン

サイト変態時に大きく膨張し、不可逆的に格子欠陥（転位）が大量に導入され硬化します。形状記憶合金では、変態時の体積変化がほとんど無く、転位が入らず可逆的なことが特徴です。

◇ 形状記憶効果のメカニズム

母相からマルテンサイト相へと異なる結晶構造に変化する歳の構造の違いを「格子変形」といいます。形状記憶合金の変形はこの格子変形が起源です。例えば、体心立方格子の3軸の一つを縮めて他を広げれば体心正方晶になり、この伸び縮みで変形が起こります。なお、結晶構造の差が歪みなので、形状回復できる量には限界があります。また、格子の伸び縮みでは、立方晶なら3軸のどれを縮めても等価ですが、縮む方向は異なります。同じ結晶構造で方向（方位）の異なるものをドメイン（バリエーション）と言います。形状記憶合金のドメインは、それぞれが鏡像関係の双晶となっています。ここに外力を加えると、双晶変形で外力に対して安定なドメインが増え、変形します。これを再配列と言います。以上の模式図を図1に示します。また、形状記憶効果の場合の応力-歪み曲線を図2に示します。再配列が起きても原子の相対的位置関係は変わりませんので、加熱で母相に戻ると元の原子位置に戻り回復します。安定した形状記憶効果のためには、変形中に不可逆変形をもたらす転位によるすべり変形が起きないことが重要で、材料強化が重要になります。

◇ 超弾性のメカニズム

超弾性とは、弾性限以上の大きな変形を加えても、弾性変形同様に除荷のみで形状が回復する現象を指し、特に応力誘起マルテンサイト変態による巨大自発的形状回復を意味します。形状記憶効果の場合、使用温度ではマルテンサイト相が安定で、変形-加熱で母相に戻すことで形状回復します。一方、超弾性の場合、使用温度では母相が安

マルテンサイト変態と変形機構

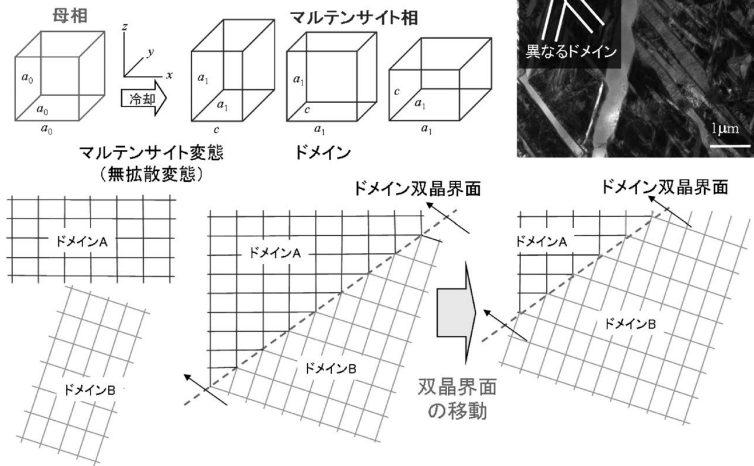


図 1 形状記憶合金のドメインと再配列
写真はTi-Nb-Al合金のマルテンサイト

試験温度でマルテンサイトの場合 ($T < M_s$)
- 形状記憶効果 -

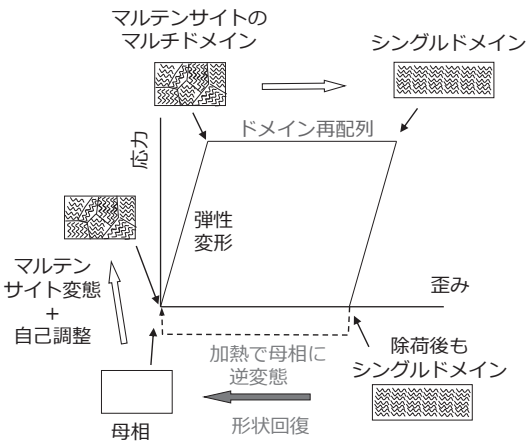


図 2 形状記憶合金の応力-歪み曲線と内部組織の模式図

定であり、形状記憶合金が「加熱されている状況」と同じです。したがって、マルテンサイト変態で変形すれば、加熱されているので形状が回復します。それでは、力でマルテンサイト変態が起こるのでしょうか。答えはYESです。氷は力で水になります。これと同じように形状記憶合金では、母相に力を加えるとマルテンサイト相に変態することがあります。これを応力誘起マルテンサイト変態と言い、外力に対し最も安定なマルテンサイトドメインができて形状変化します。形状記憶効果

試験温度で母相の場合 ($A_f < T$)
- 超弾性効果 -

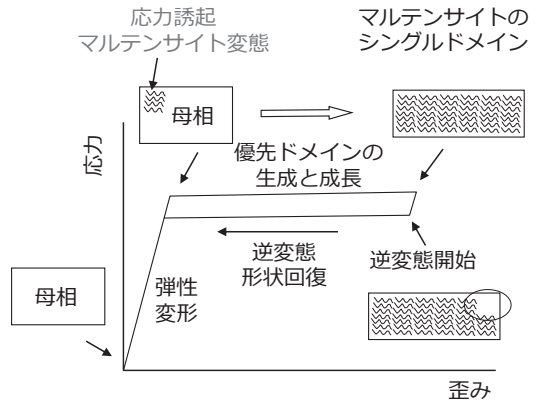


図 3 超弾性合金の応力-歪み曲線と内部組織の模式図

と同じように体積変化が少なく転位が入らないならば、除荷のみで元の形状に戻ります。このように、形状記憶合金と超弾性合金は本質的には同じで、違いは、使用温度でマルテンサイト相か (=形状記憶効果)、母相か (=超弾性効果) です。マルテンサイト変態温度が室温以上か (=形状記憶)、室温以下か (=超弾性) ともいえます。超弾性合金の応力-歪み曲線と組織の模式図を図3に示しました。なお、超弾性では「転位による塑性変形が起こらず、応力誘起マルテンサイト変態が優先して起こること」が必要です。このためには、

転位による塑性変形が起きないように、すべり変形応力がマルテンサイト誘起応力より高いことが重要で、ここでも材料強化が必要です。処理法としては逆説的ですが、加工で転位を増殖させる加工硬化が広く用いられます。

超弾性は一定温度下での応力誘起変態ですので、自由度の式 $F=C-P+I$ で、Cは組成で無拡散変態では組成が変わらず1、Pは相の数で母相とマルテンサイト相で2、最後は変えられる示強変数の数で応力の1ですと、自由度 $F=0$ となり、変態中は自由度が無く一定の力で変態と変形が進むこととなります。何を言っているのかというと、超弾性合金の場合、力と変形量は比例せず、超弾性変形中は見かけのヤング率がほぼゼロとなり、極めて柔らかくプラスチックに近いので、人体のような柔らかい物体とも相性が良いです。眼鏡フレーム、歯列矯正、ステントなどは、変形量によらず一定の力で保持できるため、動いても同じ保持力を保つこととなります。

◇ 形状記憶合金の種類とNiTi合金

形状記憶合金には色々な種類がありますが、主に以下の4種です。

- (1) ニッケルチタン合金（ニチノール、TiNiあるいはNiTiと呼ばれる）
- (2) 銅系形状記憶合金（Cu-Mn-Alなど）
- (3) 鉄基形状記憶合金（Fe-Mn-Siなど）
- (4) Niフリー形状記憶合金（Ti-Nb系、TNTZなど）

最も広く用いられているものはTiNi合金です。銅合金は脆く加工が難しいとされていましたが、東北大学貝沼らにより加工性と超弾性に優れるCuMnAl合金が開発され、巻き爪治療などに利用されています⁵⁾。東工大佐藤らが開発した鉄基合金⁶⁾は形状回復温度が高く錆びやすいことから医

療利用は無いようです。最後のニッケルフリー形状記憶合金は、元々、医用応用を目指すもので、βチタン基調が多く、東北大学新家らが開発したTNTZ合金（Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr）は代表的な低ヤング率合金です⁷⁾。これら以外にも多くあり、著者らも開発しています。以下、最も汎用に使われるNiTi合金について述べます。

NiTiは8%程度の形状回復歪みと400MPaを越える形状回復力など、優れた形状記憶・超弾性特性を持ちます。40-50%程度の冷間加工ができ、最大引張応力UTSも1,600MPa程度になっています。ヤング率は母相で80GPa程度、マルテンサイト相で20GPa程度です。また、耐食性、耐摩耗性、防振性にも優れます。生体適合性もコバルトクロム合金程度に良いとされます。マルテンサイト変態温度は100℃以下で、Ni量が増えるほど低下し、超弾性は50.5-51mol%Ni程度の組成発現します。線材が多いですが、板や箔も作られるようになっています。医療用の懸念は含有ニッケルによる金属アレルギーで報告例もあります。また、レントゲン造影性があまり良くなく、MRIでアーチファクトも発生するので、これらの改善が求められています。工業用としては、100℃以上での使用が求められ、より高い変態温度を持つ材料の開発も進められています。

引用文献

- 1) <http://www.fitech.co.jp/ftm/nt/appli/index.htm>
- 2) 細田秀樹、宮崎修一：日本機械学会誌、107（2004）509-515
- 3) 細田秀樹：バイオマテリアル、23（2005）114-128
- 4) 細田秀樹：日本ロボット学会誌、24（2006）430-435
- 5) 田中豊延、喜瀬純夫、大森俊洋、貝沼亮介、石田清仁：まてりあ、51（2012）108-110
- 6) 佐藤彰一、森勉：日本結晶学会誌、29（1987）201-208
- 7) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans. 43（2002）2970-2977

5. 貴金属合金

東 北 大 学 高 田 雄 京
 大学院歯学研究科歯科生体材料科学分野 准教授

◇ 貴金属合金の種類

存在が希少で高価な金 (Au)、銀 (Ag)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) の 8 種類の元素を貴金属と呼んでいる。いずれも化学的安定性に優れ、極めて良好な耐食性を示す。金や銀は軟らかく、展延性に富むことから貴金属合金の基材として古くから利用されてきた。一方、白金族元素は、パラジウム類 (Pd、Rh、Ru) と白金類 (Pt、Ir、Os) に大別され、いずれも融点が高く、触媒作用を示すものが多い。金や銀に比べて硬くて延性が少なく、主に貴金属合金の添加元素として利用されるが、パラジウムと白金は延性が大きく貴金属合金の基材としても利用されている。生体用の貴金属合金は、基材となる貴金属によって、金合金系、パラジウム合金系、銀合金系、白金合金系に大別でき、その大半が歯科医療の分野で用いられている (表 1)。

◇ 歯科用金合金

1. 貴金属の含有量による金合金の分類

金と白金族元素の総量が75%以上の金合金は高カラット金合金、金の含有量が55%以上の金合金は中カラット金合金、金と白金族元素の総量が35%以上の金合金は低カラット金合金に分類される。カラット (K) は、金濃度を表し、24Kで100%となる。

2. 歯科鑄造用金合金

(1) タイプ別金合金

日本工業規格 (JIS T6116) では、高カラット金合金を耐力と伸びを基準に 4 種類 (タイプ 1 ~ 4) に分類し、タイプ別金合金と呼んでいる。タイプ別金合金は、金、銀、銅を主成分とした Au-Ag-Cu-Pt-Pd-Zn 系合金である。いずれも鑄造用合金のため、脱酸剤として亜鉛が数%未満添加されている。タイプ 1 ~ 4 の順に銅が増加し、金が減少する。白金とパラジウムは、主にタイプ 3 ~ 4 に多く添加されている。銅は融点の低下と硬さや

表 1 主な貴金属合金の組成と用途

| 合金系 | 合金の種類 | 組成 | 用途 |
|----------|--------------|---|--------------------|
| 金合金系 | 歯科鑄造用金合金 | Au-Ag-Cu-(Pt-Pd)-Zn | 歯科補綴装置全般* |
| | 陶材焼付用金合金 | Au-Pt-Pd-(Sn-In)-Zn | 陶材焼付冠* |
| | | Au-Pd-(Sn-In)-Zn Au-Pd-Ag-(Sn-In)-Zn | |
| | 多目的型金合金 | Au-Ag-Cu-Pt-Zn Au-Ti | 歯科補綴装置全般*および陶材焼付冠* |
| 金ろう | Au-Ag-Cu-Zn | 歯科用ろう付* | |
| パラジウム合金系 | 陶材焼付用パラジウム合金 | Pd-Ag-(Sn-In)-Zn Pd-Cu-(Sn-In)-Zn | 陶材焼付冠* |
| 銀合金系 | 金銀パラジウム合金 | Au-Ag-Pd-Cu-Zn | 歯科補綴装置全般* |
| | 歯科鑄造用銀合金 | Ag-Sn-Zn | メタルコア* |
| | | Ag-In | メタルコア*、乳歯冠* |
| 銀ろう | Ag-Cu-Zn | 歯科用ろう付* | |
| 白金合金系 | 白金、白金合金 | Pt、Pt-Ir | 塞栓コイル**、電極** |

*歯科用、**医科用

強さの向上を、白金とパラジウムは主に強さや弾性の改善を目的として添加されている。白金とパラジウムの添加量が多くなると融点が上昇するため、これらの総和が10%を超えない組成となっている。

タイプ1～4金合金は、順に軟質、中硬質、硬質、超硬質と定義され、銅の添加量に応じて硬さ、耐力、引張強さが増加するが、逆に伸びは減少する(表2)。タイプ4金合金以外は熱処理の規定はないが、タイプ3金合金とタイプ4金合金は規格格子を利用した硬化熱処理が可能であり、強度を必要とする大型の歯科補綴装置に用いることができる。

タイプ別金合金が主に用いられる歯科の補綴装置の種類を図1に示す。インレー(図1a)は、強度よりも辺縁封鎖性を必要とするため、軟らかく伸びが大きいタイプ1金合金が用いられる。咬合圧に耐える必要があるクラウン(図1b)では、

タイプ2～3金合金が、咬合圧が曲げ応力として加わるブリッジ(図1c)では、タイプ3金合金が用いられる。大型の補綴装置の金属床や弾性を必要とするクラスプ(図1d)では、さらに大きな応力にさらされるため、タイプ4金合金が用いられ、状況に応じて硬化熱処理が施される。

(2) 金銀銅合金

タイプ別金合金と同等の機械的性質と用途を持つ高カラット金合金として、金の含有量をカラット(K)で示した3種類の22K、20K、18K金合金と白金合金が日本工業規格で規定されている。22K金合金から白金合金まで順に、それぞれタイプ1～4金合金に対応する。白金合金には、 casting用と非 casting用があり、 casting用はタイプ4金合金と同等の組成であるが、非 casting用では融点に制限がなく、白金とパラジウムの総和が casting用に比べて多い。非 casting用は、主に加工用クラスプや連結装置などに用いられる線材であり、 casting用よりも弾

表 2 機械的性質と用途 (JIS T6116: 2012)

| 金合金 | 性質 | 熱処理 | 耐力 (MPa) | 伸び (%) | 主な用途 |
|------|-----|-----|----------|--------|----------------|
| タイプ1 | 軟質 | 軟化 | 80以上 | >18 | インレー |
| タイプ2 | 中硬質 | 軟化 | 180以上 | >10 | クラウン |
| タイプ3 | 硬質 | 軟化 | 270以上 | >5 | クラウン、ブリッジ |
| タイプ4 | 超硬質 | 軟化 | 360以上 | >2 | 床、クラスプ、大型の補綴装置 |

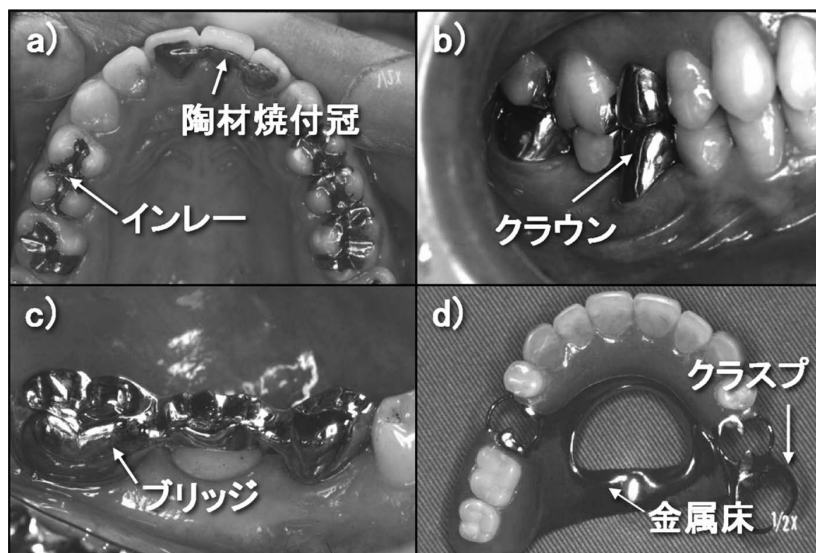


図 1 補綴装置の種類

性に優れている。鑄造用と同様に硬化熱処理が可能である。

(3) 14カラット金合金

14K金合金は、健康保険用の金合金として国内で使われている。軟化熱処理によるインレー用(第1種)と硬化熱処理によるクラスプ用(第2種)に分けられている。基本的には、Au-Ag-Cu-Zn系合金であるが、日本工業規格(JIS T6113)では金の含有量を58.33%以上含有することを規定しており、機械的性質の改善のためパラジウムが少量添加されている。

3. 陶材焼付用貴金属合金

陶材焼付用貴金属合金(図1a)は、陶材を表面に焼き付けて歯質の審美性を付与した陶材焼付冠を作るための貴金属合金であり、金合金系とパラジウム合金系に分けられる。金を74~88%含有する高カラットのAu-Pt-Pd系金合金では、白金とパラジウムを添加して合金の硬さや耐力を上昇させるとともに、固相点を陶材の融点よりも高い1050~1200℃とし、陶材との焼付強度を増すためにインジウムやスズを添加している。

パラジウム系のPd-Ag及びPd-Cu合金は、パラジウムを50%以上含有するパラジウム合金であり、それぞれ銀と銅が主な添加元素である。焼付強度を増すためにインジウム、スズ、ガリウムが添加されている。

4. 多目的型金合金

多目的型金合金は、口腔内の歯冠修復物や補綴装置をすべて同一の合金で統一し、ごく僅かな異種金属接触も防ぐことを目的とした金合金である。合金組成をできる限り単純化し、アレルギーを懸念して、パラジウムを除いた組成となっている。硬化熱処理によってタイプ3~4金合金の機械的性質を示し、同一の合金でインレー、ブリッジ、金属床、クラスプまで製作することができる。専用の低融陶材を用いることで陶材焼付用金合金としても機能する。

最も貴で化学的に安定な金と生体親和性の高いチタンから構成される金-チタン合金は、アレルギーの原因となるイオン溶出を極めて低く抑ええた金合金である。金に1.6~1.7%のチタンを添加した2元系合金を基本組成とし、溶体化処理と時効硬化によってタイプ1~4金合金に匹敵する機械

的性質を示す。インレー、ブリッジ、金属床、陶材焼付のすべての用途を満たすアレルギーフリーの多目的型金合金である。

◇ 歯科用銀合金

1. 歯科用銀合金の種類

金銀パラジウム合金、歯科鑄造用銀合金、歯科用アマルガムは、歯科用銀合金に分類される(表1)。金銀パラジウム合金は、健康保険用の合金であり、歯科鑄造用金合金の代用合金として国内で最も多く利用されている。鑄造用銀合金には、銀スズ亜鉛合金と銀インジウム合金が属する。古くから使われてきた歯科用アマルガムも銀合金であり、粉状のアマルガム合金(Ag-Sn-Cu)と水銀が常温で合金化して硬化する。米国や東南アジアでは現在も歯科治療に用いられているが、国内での利用はほとんどなくなった。

2. 金銀パラジウム合金

金銀パラジウム合金は、銀に銅を添加して機械的性質の向上と融点低下を行い、パラジウムによって耐硫化性を高めて変色を抑制した銀合金である。十分な耐硫化性を得るためには25%以上のパラジウムを必要とするが、融点を著しく上昇させるため、金を併用して耐食性の改善を図っている。

金銀パラジウム合には鑄造用と非鑄造用があり、鑄造用(JIS T6106)では、金が12%以上、パラジウムが20%以上、銀が40%以上、非鑄造用(JIS T6105)では、パラジウムが25%以上であり、融解を必要としないためパラジウムを多く含有している。銅を5~20%含むため硬化熱処理が可能であり、タイプ3~4金合金の機械的性質を任意に得ることができる。インレーからクラスプを含む金属床まで、陶材焼付を除く、あらゆる補綴装置に用いられる。非鑄造用の用途は、白金加金と同様に加工クラスプや連結装置などに利用される。

3. 鑄造用銀合金

日本工業規格(JIS T6108)は、鑄造用銀合金として第1種と第2種を規定しており、いずれも銀を60%以上含有し、融点が1000℃以下である。第1種銀合金は、インジウムを5%未満含有し、白金族元素を含まない銀スズ亜鉛系の銀合金である。主にインレー用とされているが、脆く辺縁部の破折を起こしやすいため、メタルコアによる支

台歯の築造に用いられている。

第2種銀合金は、インジウムを5%以上、白金属元素を10%以下含有する銀合金であり、引張強さ(295MPa以上)と伸び(3%以上)が規定されている。インジウムを20~24%含有した銀インジウム合金が、メタルコアやクラウンの製作に用いられる。

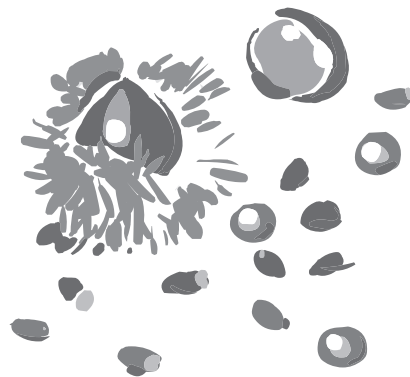
◇ 白金及び白金合金

白金は、金や銀に比べて強く弾性に優れた金属であり、硬さや伸びも大きく、耐食性にも優れている。さらに、X線不透過性であり像影性にも優れているため、白金をはじめPt-Ir合金やPt-W合金

などが電極や塞栓コイルとして生体内で利用されている。強度の向上を狙って、タングステン(W)や白金族元素のイリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)を4~10%添加している。

◇ 歯科用ろう材

金ろうは、母材の金合金とカラット数を合わせたものを用いるのが一般的であり、20~14Kまで各種市販されている。銀ろうには、金銀パラジウム合金専用の金銀パラジウム合金ろうと一般の銀ろうがあり、後者は銀合金だけでなく、コバルトクロム合金やニッケルクロム合金などの接合にも用いられる。



6. マグネシウム合金他

神 戸 大 学 神 戸 大 学 神 戸 大 学
 未来医工学研究開発センター 教授 向 井 敏 司

まえがき

マグネシウム合金やその複合材料は、体内の水分と反応して分解され、イオンとして吸収されることから、新しいカテゴリーのバイオマテリアルとしてグローバルに研究開発が推進されている¹⁾。本稿では紙面の都合上割愛するが、鉄系材料²⁾や亜鉛系材料²⁾も、同様の分解性を示すことから、生体吸収性バイオマテリアルとして、実用化を目指した研究が進められている。以下では、マグネシウム系材料の特性について紹介する。

◇ 生体用マグネシウム合金の機械的性質

生体用インプラントの例として、骨固定用スクリューやマイクロプレートシステムが挙げられる。これらのインプラントには適用中に荷重が作用するため、機械的強度、靱性（壊れにくさ）や疲労強度に優れる金属材料が一般に用いられている³⁾。骨接合や脊椎固定材、人工股関節のステムには主として純チタンやTi-6Al-4VなどTi合金が、人工関節の摺動部には耐摩耗性に優れるCo-Cr合金などが用いられている。これらの生体用金属材料が有する機械的性質の例を表1に示す^{3)~10)}。皮質骨の

ヤング率は20GPa程度であるが、これらの金属材料は皮質骨の5~10倍高いヤング率を有しているため、本来骨が受け持つべき荷重の大部分をインプラントが支える、いわゆる応力遮蔽の状態が発現し、埋入部周辺の骨吸収が懸念されている。骨固定材は骨が癒合するまでの期間、損傷部を固定する必要があるが、治癒後は不要となるため、除去手術が行われることがある。特に、小児の場合は強度の高いインプラントが骨の成長を妨げる可能性があるため、除去が必要となる。これらの症例に対して、生体吸収性を有するインプラントを適用することができれば、除去手術が不要となり、患者の身体的、精神的、経済的負担を抑えることが可能となる¹⁾。

生体吸収性を有する先行材料としてポリL乳酸(PLLA)などの高分子材料が開発されている。不溶性の生体材料である純チタンなどと比較して、機械的強度が低いこと、塑性変形能や加工硬化性を有していないため、インプラントのサイズが大きくなることや顎顔面骨など複雑形状部位の損傷には使用できないことなど、適用範囲が限定されている。そのため、マグネシウム合金など金属系の生体吸収性材料が注目されている。

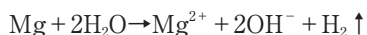
表 1 各種金属バイオマテリアルとマグネシウム合金の機械的性質^{3)~10)}

| 材 料 | ヤング率 [GPa] | 降伏強度 [MPa] | 引張強さ [MPa] | 伸び値 [%] |
|--|---------------|---------------|---------------|------------|
| ステンレス鋼 316L ⁴⁾ | 190 | 380 | 750 | 51 |
| 純鉄 ⁵⁾ | 211 | 170 | 270 | 36 |
| Co-Cr合金 L605 ⁶⁾ | 243 | 629 | 1,147 | 46 |
| 純チタン 1種 ³⁾ | 114 | 170 | 275~412 | >27 |
| Ti-6Al-4V合金 (ISO5832-3:1990) ³⁾ | — | 780 | 860 | 10 |
| 純マグネシウム casting ⁷⁾ | 40 | 21 | 90 | 2~6 |
| Mg合金 WE43 ⁸⁾ | 45 | 216 | 298 | 18 |
| Mg合金 AZ31 ⁹⁾ | 44 | 138 | 245 | 17 |
| Mg-0.3Ca合金 (d: 5 μ m) ¹⁰⁾ | — | 213 | 235 | 29 |
| 同 (d: 0.5 μ m) | — | 400 | 437 | 9 |

表1に示すように、純マグネシウムのヤング率は約40GPaであり⁷⁾、他の金属よりも皮質骨のヤング率に近い値のため、骨固定用材料として適用すれば、先述した応力遮蔽を軽減することが期待される。一方、純マグネシウムは強度および伸びが他の金属と比較して低い値を示している。この要因はマグネシウムの結晶構造が六方晶であることに由来しており、底面におけるすべり変形が比較的低い荷重で発現することにある。結晶内部で一方向への変形が容易になると、一部の結晶面における変形が優先的に起こることになり、応力集中や亀裂の伝播が起りやすくなる。この異方性は、マグネシウム合金の延性や靱性のみならず疲労強度の低下をもたらす。しかしながら、表1に示すように、WE43合金⁸⁾やAZ31合金⁹⁾では、強度のみならず伸びが増大している。これは、それぞれの合金成分として、イットリウムなどの希土類元素やアルミニウムおよび亜鉛などが添加され、結晶粒が微細化されたことおよび底面以外の結晶面ですべり変形が発現しやすくなったことによる。例えば、Mg-Ca合金では、0.3原子%のカルシウムの添加および結晶粒微細化により、強度と伸びのバランスが改善することや400MPaを超える高強度化が可能であることが示されている¹⁰⁾。最近では、第一原理計算など計算科学の援用により、添加元素の有効性について解明され始めている¹¹⁾。以上のような材料設計は、骨固定用インプラントのみならず、冠動脈の狭窄症治療に使用されるステントや軟組織固定用クリップ¹²⁾や吻合用ステーブルに対しても有効であるため、様々なインプラントの開発研究が推進されている。

◇ マグネシウムの生体内分解性とインプラント応用

体内に埋入されたマグネシウムは、体液中の水と反応し、以下のような反応により分解される¹³⁾。



分解に伴い水素ガスが発生し、その分圧が上昇する。その結果、体内の他の気体（窒素、酸素、二酸化炭素）の分圧が低下するため、これらの気体の溶解量が低下し、水素ガスの代わりに気体状態で滞留するものと推測されている。

20世紀前半には、Mg合金の骨接合材への応用が

検討され、埋入材の分解に伴う全身的な障害反応は生じないことが報告されている¹⁴⁾。しかしながら、その分解期間は骨折治癒に必要な期間より短いことや、組織内に滞留するガスの除去が課題となり、商用には至っていない。以上の早期分解は、当時の精錬技術では鉄など不純物元素の除去が不十分であったため、電気化学的に卑なマグネシウムが優先して分解したことによると考えられる。近年では、純度の高い地金が製造されるようになり、分解速度を低減した合金の開発やインプラント応用の検討が再び活発になっている。

金属材料は分解後にイオンとして体内に吸収されるため、生体への毒性が低いことは重要である。マグネシウムは生体必須元素の一つであり、その体内存在量は金属元素としては、カルシウム、カリウム、ナトリウムについて4番目に多く、体重1kg当たりおよそ0.5g含まれている¹⁵⁾。マグネシウムへ添加する元素にも安全性が求められる。例えば、カルシウムは骨の大部分を構成しており、またマグネシウムは骨のカルシウム吸収に必要とされている。そのため、マグネシウムとカルシウムからなる合金を適用すれば、両イオンを放出しながら骨が再生するようなインプラントとなることが期待されている¹⁶⁾。

体内に埋入されたマグネシウムは、分解が進行するにつれて体積が減少するため、経時とともに強度が低下する。骨固定用インプラントの重要な役割は、損傷部位が癒合するまでの期間、密着保持することである。分解が速い場合には強度低下が著しくなるため、分解速度を適切に制御することが重要となる。生体内分解性Mg合金に関する引張強さと分解速度の関係例を図1に示す^{16)~19)}。鑄造材は引張強度が低く、分解速度が高いが、押出しや圧延といった展伸加工を施すことにより、引張強度の上昇とともに分解速度の低下が認められる。マグネシウム合金は展伸加工により結晶組織が微細化されることが知られているが、機械的強度のみならず分解性も改善される可能性があることを示唆している。

むすび

生体吸収性インプラントは種類に応じて留置される体内環境が異なることや、必要とされる機能

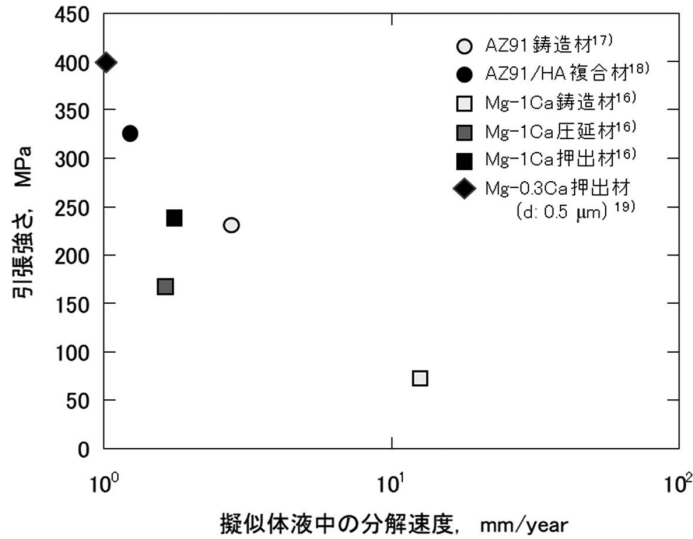


図 1 引張強さと擬似体液中における分解速度の関係例^{16)~19)}

の維持期間が異なる。本稿で示したようにマグネシウム合金の結晶粒径や添加元素濃度などの内部組織を制御することにより、強度や分解速度の調整が可能となることは、各種疾患に合わせたインプラントの設計に有効であると考えられる。上記の組織制御は、その他の鉄系や亜鉛系など分解性金属を用いたインプラントの設計にも有効であるため、今後の分解性金属材料およびインプラントの開発に発展することが期待される。

参考文献

- 1) Witte F, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ, Windhagen H, *Biomaterials*, 26 (2005) 3357-3563
- 2) Zheng YF, Gu XN, Witte F, *Mater. Sci. Eng. R*, 77 (2014) 1-34
- 3) 堀隆夫, 米山隆之: 金属バイオマテリアル, コロナ社, (2007)
- 4) Murphy BP, Savage P, McHugh PE, Quinn DF, *Ann. Biomed. Eng.* 31 (2003) 686-691
- 5) Islam MA, Sato N, Tomota Y, *Trans. Indian Inst. Met.* 64 (2011) 315-320
- 6) Poncin P, Proft J, In: Shrivastava, S. (Ed.), *Medical Device Materials: Proceedings from the Materials & Processes for Medical Devices Conference* (2003) 8-10
- 7) Avedesian MM, Baker H. *Magnesium and magnesium alloys*, ASM specialty handbook. ASM International, The Materials Information Society, (1999)
- 8) Gu XN, Zhou WR, Zheng YF et al., *Acta Biomater.* 6 (2010) 4605-4613
- 9) Grogan JA, O'Brien BJ, Leen SB, McHugh PE, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3523-3533
- 10) Ikee N, Nishioka M, Mukai T, *Mater. Lett.*, 223 (2018) 65-68
- 11) Hase T, Ohtagaki T, Yamaguchi M, Ikee N, Mukai T, *Acta Mater.*, 104 (2016) 283-294
- 12) Ikee N, Nakamura R, Naka K, Hashimoto T, Yoshida T, Urade T, Fukushima K, Yabuuchi H, Fukumoto T, Ku Y, Mukai T, *Acta Biomater.*, 29 (2016) 468-476
- 13) Makar GL, Kruger J, *International Mater. Reviews*, 38 (1993) 138-153
- 14) Witte F, *Acta Biomater.*, 6 (2010) 1680-1692
- 15) 石村栄治, マグネシウムの基礎と臨床 日時診療および周術期における役割 (外須美夫編), 新興交易 医書出版部, (2005) 25-35
- 16) Li Z, Gu X, Lou S, Zheng YF, *Biomaterials* 29 (2008) 1329-1344
- 17) Witte F, Fischer J, Nellesen J et al., *Biomaterials*, 27 (2006) 1013-1018
- 18) Shikinami Y, Okuno M, *Biomaterials* 20 (1999) 859-877
- 19) Ikee N, Taguma A, Nishioka M, Yamamoto A, Mukai T, *submitted*

Ⅲ. 金属系バイオマテリアルの 腐食と表面改質

1. 生体内での耐食性

物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 つつみ ゆう すけ
解析・評価分野 腐食特性グループ 主席研究員 堤 祐 介

まえがき

金属材料の機械的・物理的性質（強度、硬さ、延性、韌性、加工性、疲労特性など）は、その性能を決定づける重要な因子である。一方、耐食性は金属材料の化学的性質を表すものであり、機械的・物理的性質と同等あるいはそれ以上に重要視される。腐食反応により材料が劣化することは、性能の低下、故障、破壊を引き起こすため、耐食性への理解は製品の耐久性や寿命を診断するために必要不可欠である。さらに、医療用の金属材料の場合はそれに留まらず、溶出した金属イオンによる金属アレルギーなど、生体への毒性反応も十分に考慮しなければならない。金属イオンと生体内の細胞や組織との反応は、たとえごく僅かな濃度であっても進行し重篤化に至る場合もある。したがって、金属系バイオマテリアルにとって腐食してもよいとされる限度は、一般工業材料のそれと比較すると極端に小さい。言い換えれば、ごく僅かな腐食であっても、許容することはできないのである。このため、金属系バイオマテリアルは、そのほとんどが優れた耐食性を示す、特殊鋼や各種合金で占められる（マグネシウム合金など、生体中で分解・消失するよう設計された材料を除く）。本稿では、金属系バイオマテリアルとその耐食性について解説する。

◇ 生体内の腐食環境

生体内は、多数の因子が腐食反応に影響を及ぼす、複雑な環境である。対象となる材料が実際に曝される環境を想定し、適切な試験条件で評価を実施しないと、耐食性の過大評価や想定外の腐食

発生につながるため、事前に十分な検討が必要である。耐食性評価を行う試験環境は、ヒトを用いて生体内で実施することが最も再現性（本稿では繰り返し精度ではなく、実用環境をどれほど再現できているかを表す言葉として定義する）の高い条件となる。もちろんこれは極論であり、ほとんどの場合、倫理的、経済的・時間的コストの問題から、現実的な選択肢にはなりえない。①ヒトの代替として動物や細胞を用いる、②動物や細胞を使用せず、生物学的因子を除外して、体液組成のみを模擬した疑似体液を用いる、③有機成分を除外し無機成分のみで構成された疑似体液を用いる、といったように、環境の単純化を進めるほど、手間がかからず簡便に試験を実施できる。一方、試験環境の過剰な単純化により、重大な腐食因子を排除してしまい、実際の結果と乖離が生じるリスクも生じる。このため、腐食に重要な影響を与える因子を事前に特定し、敢えて「それよりもさらに少し厳しい環境」で試験を実施し、腐食しないことを証明するほうが有意義である。現実の環境を忠実に再現するために、いたずらに尽力する必要は必ずしもない。

腐食挙動に影響を及ぼすいくつかの重要な因子を以下に説明する。

塩化物イオンは金属材料の腐食を加速する代表的な因子の1つである。体液の組成は場所により若干の違いがあるものの、塩化物が主成分として約 0.1molL^{-1} 含まれている。このため、金属系バイオマテリアルの実用において塩化物イオンとの接触は避けることができない。

体内の温度は約 37°C に保たれており、室温よりやや高い。この温度差でも、局部腐食発生が起こ

りやすくなり、溶解速度も上昇する。このため、金属系バイオマテリアルの耐食性評価は、室温ではなく37℃に加温した条件で実施されることがほとんどである。

体液のpHは通常、リン酸、炭酸、およびアミノ酸やタンパク質等の有機成分の緩衝作用により中性に保たれている。しかし、材料を体内に埋入した直後は、炎症反応により材料表面付近のpHは低下する¹⁾。口腔内環境では、飲食物の摂取により温度やpHが大きく変動する。口腔内細菌の代謝も低pH環境の形成を促進し、元のpHへの回復を遅らせることが報告されている^{2)、3)}。また、アミノ酸やタンパク質は、表面に吸着したり、金属イオンと錯体を形成したりすることで、金属の腐食挙動に影響を及ぼすことが報告されている^{4)、5)}。

このほか、材料-材料間や材料-骨間のすきまの存在、歩行などの運動や咀嚼に伴う摩擦や摩耗など、物理的な要因も腐食挙動に影響する。特に、摩耗粉が生じる環境では免疫細胞のマクロファージの代謝により産生する活性酸素が腐食を促進すること⁶⁾が報告されている。また、体液の循環は低速であれば局所的な腐食環境の形成を緩和するため腐食抑制に寄与する。一方、ステントなど血管内に留置されるデバイスにおいては、部位によっては高速の血流に晒されるため、耐食性に優れたTi-Ni合金においても激しい腐食損傷を受けることが報告されている⁷⁾。水の中に溶け込んだ状態で存在する酸素(溶存酸素)は、金属表面の不動態皮膜の形成や修復に関与する。大気開放下での溶存酸素濃度は7-9ppmであるのに対し、生体内ではその1/4から1/80程度まで低下する⁸⁾。細胞培養を伴うステンレス鋼表面では、溶存酸素濃度低下の影響より腐食挙動が変化することが報告されている⁹⁾。

◇ 金属系バイオマテリアルの腐食挙動

金属系バイオマテリアルは大まかにステンレス鋼、コバルトクロム (Co-Cr) 系合金、工業用純チタン (Ti) またはTi合金、および貴金属系合金に分類される。このうち貴金属系合金は、鑄造により都度形状付与が必要となる歯科補綴物に主に用いられる。金や銀を主成分とし、銅、パラジウム、白金との多元合金である貴金属合金は、いずれもイオン化傾向が低く、元來耐食性の高い金属

元素で構成されるため、口腔内の厳しい腐食環境においても十分に耐えうる性能を有している。しかしながら、不正な咬合により摩耗を伴う腐食環境に晒された場合や、組成の異なる金属ろう材により接合されガルバニ対(異種金属接触による電池)を形成した場合、加速的な腐食による損傷が生じる。また、口腔内環境に存在する硫黄系化合物と銀との反応により、貴金属合金が黒色になる変色反応も、審美性を損なう腐食現象として認識されている。

一方、ステンレス鋼、Co-Cr系合金、Ti、Ti合金の主成分である鉄、Co、Tiのイオン化傾向は比較的高く、本来であれば厳しい腐食環境において容易に溶解するはずの元素である。これらの金属材料が優れた耐食性を示すのは、表面に形成される不動態皮膜により内部が保護されるためである。したがって、これらの金属材料の耐食性は、その不動態皮膜の性能に左右される。ステンレス鋼はもっとも歴史の古い不動態化型実用合金であるが、塩化物により皮膜が局所的に破壊され、集中的に腐食反応が生じることが知られている。前述の通り、生体内環境では塩化物イオンとの接触を避けることができないため、ステンレス鋼の生体内環境での実用には入念な検証による事前の安全性の確認が必要である。Co-Cr系合金やTi、Ti合金の塩化物イオンによる局部腐食への感受性はステンレス鋼より低く、局部腐食発生のリスクは比較的小さい。しかしながら、フッ化物イオンの存在する低pH環境でこれらの金属材料の耐食性は容易に損なわれること、また口腔内はこの環境が形成しうる条件を満たしていることから、口腔内で使用される金属材料は潜在的な腐食リスクを孕んでいるといえる¹⁰⁾。

◇ 代表的な耐食性評価法

腐食は金属が電子を放出して金属イオンに酸化される電気化学反応である。このため耐食性は電気化学反応の制御を原理とした手法により評価できる。金属系バイオマテリアルも例外ではないため、一般工業用金属材料の耐食性評価に用いられる電気化学的手法がそのまま適用可能である。表1に代表的な耐食性評価法を示す。紙面の都合により、本稿ではこれらの評価法の中でも最も重要性の高い、アノー

表 1 金属系バイオマテリアルの耐食性評価に用いられる代表的な試験法

| 試験名 | 測定原理 | 破壊／非破壊 | 所要時間 | 規格 | 特徴 |
|---------------|--------|----------|-----------|-------------------------------------|-----------------------|
| アノード分極試験 | 電気化学的 | 破壊 | 短 | JIS T0302 ISO 10993-15 | もっとも汎用される試験 |
| 電気化学インピーダンス試験 | | (疑似) 非破壊 | 短 (長時間も可) | - | 腐食速度評価 連続測定可 |
| 腐食電位試験 | 非電気化学的 | 非破壊 | 短 (長時間も可) | ISO 16429 | 不働態皮膜の成長／ 破壊の定性的評価 |
| 溶出試験 | | 非破壊 | 長時間 | JIS T0304 JIS T6002 ISO 10271 | 腐食量の直接的評価 |
| 変色試験 | | 非破壊 | 長時間 | JIS T6002 ISO 10271 | 歯科用合金の審美的評価 |

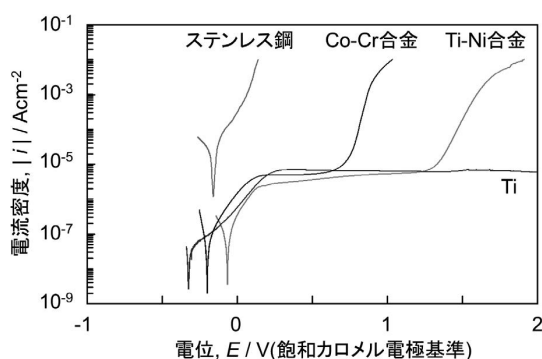


図 1 各種金属材料のアノード分極試験の結果 (加速腐食試験用疑似体液: pH2.3、37℃)

ド分極試験と溶出試験について解説する。

アノード分極試験は耐食性評価法としてもっとも汎用される手法である。アノード分極試験では、外部より正の電圧あるいは電流を印加することで腐食反応を促進し、その応答を解析する。すなわち、腐食反応を強制的に引き起こすような外圧を加え、その挙動を評価する加速試験かつ破壊試験に位置づけられる。本稿では詳細な測定原理や装置についての説明は割愛するので、より専門的な内容については他の文献^{11)、12)}を参照されたい。

アノード分極試験結果の一例を図1に示す。電位と電流密度(単位面積あたりの電流)の関係でプロットされた各金属系バイオマテリアルの分極曲線は、それぞれ異なる形状を示していることがわかる。電流密度が0となる折り返し点は、実質的に外圧を加えていない状態、すなわち単純な試験溶液中への浸漬に等しい状態を表している。試料に与える正電圧を徐々に上昇させると腐食反応が促進され、その腐食電気化学反応の速度(=電

子が放出される速度)、すなわち腐食速度が増大する様子を、電流密度として捉えることができる。ステンレス鋼はわずかな電圧印加により不働態皮膜が破壊され腐食速度が増大しているのに対して、Tiは2Vの大きな過電圧印加においても腐食速度が変動せず 10^{-5}Acm^{-2} 程度の低い電流密度(板厚減量換算で約0.09mm/年)を維持しており、不働態皮膜が維持されている。Co-Cr合金(L605)やTi-Ni超弾性合金は高電圧印加で不働態皮膜が溶解する、過不働態と呼ばれる腐食反応が生じていることがこのグラフから読み取れる。

金属系バイオマテリアルの直接的な腐食定量評価法としては、溶出試験が有用である。溶出試験は一定期間材料を試験溶液に浸漬後、溶液中に放出された金属イオンの濃度を測定することで、腐食量と腐食速度(試験期間中の平均値)を決定する手法である。アノード分極試験と比較して時間と手間、およびICPや原子吸光など専門的分析機器が必要となるが、解析が容易であること、現実性の高い結果が得られること、成分元素の内訳がわかることなどメリットも大きい。試験溶液には、実環境を想定した疑似体液を用いるが、耐食性に優れる金属系バイオマテリアルの場合、1週間から1か月程度の浸漬では金属イオン濃度が数百~数千ppbを下回るため、装置によっては検出できないことも多い。この場合、溶液のpHを低下させたり、溶液を濃縮させたりすることで、加速試験環境で評価を実施する。溶出試験結果の一例を図2に示す。組成に準じた比率で各金属元素のイオン溶出が起こっていることがわかる。SUS316Lは浸漬から24hの間に一時的な局部腐食が発生したた

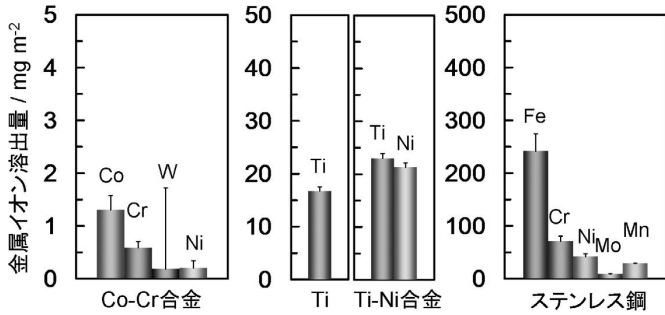


図 2 各種金属材料の7日間の溶出試験の結果(加速腐食試験用疑似体液: pH2.3, 37°C)

め、再不動態化までの間に一定量の金属イオンが環境中に放出されている。一方、TiやTi-Niは不動態皮膜が健全であり金属イオン溶出量は小さく、Co-Cr合金からの溶出量はさらにその1/10程度である。これは、同じ不動態化型の金属材料であっても、その皮膜の安定性、成長性、バリア性が異なることを表している。溶出試験は非破壊試験であるため、溶液を新しいものに交換すれば、さらに試験期間を延長することも可能である。生体内に埋入されて用いられる金属系バイオマテリアルは、数年から数十年の長期間にわたって使用されるため、溶出試験は不動態皮膜特性の長期的な変化の評価に適している。

むすび

「機械的性質」という用語は一意的ではなく、強度、延性、硬さなどさまざまな基準による評価で決定された各性質から総合的に判断されるものである。例えば、一般の方から「Tiはつよいの?」と質問されても、返答に困るのではないだろうか(「強い」「剛い」と同音異義語の問題もこの話をややこしくしている)。「耐食性」という用語も同様であり、単一の測定により一意に決定されるものではない。本稿で紹介した代表的な試験法により得られた結果も、耐食性を判断するための指標の一つでしかないと捉えるべきである。医療用にかかわらず、金属材料の耐食性は、1種類の試験法のみで判断するのは危険である。図1と図2の試験結果においても、TiとCo-Cr合金の順位が逆転しているのがわかる。これは、アノード分極試験では不動態皮膜がどれほど電気的な(熱力学的な)ストレスに対して安定でいられるかを評価してい

るのに対し、溶出試験では不動態皮膜がどれほどのバリア性と成長性を有しているかを評価しているためである。たとえ同一の試料と溶液の組み合わせであっても、試料を試験環境に晒してから長時間保持したのちに測定を行えば、これらの図とはまた異なる結果が得られる。耐食性評価において肝要なのは、対象とする材料の特徴と使用環境に基づき、起こりうる腐食挙動を予め想定し、これに即した評価方法を複

数選択することで、総合的に判断することである。対象が人体である金属系バイオマテリアルを取り扱う以上、予期せぬ腐食のリスクは最小限に減らす必要がある。医療技術や材料科学が発展した現在においても、生体内での腐食はまだ完全にコントロールされておらず、デバイスの腐食損傷や金属アレルギーの報告が続いている。金属系バイオマテリアルの腐食に対する課題への取り組みは、次世代の金属系バイオマテリアル開発においても重要な役割を担っている。

参考文献

- 1) L. L. Hench and E. C. Ethridge: Adv Biomed Eng. 5 (1975) 35-150
- 2) R. M. Stephan and B. F. Miller: J Dent Res. 22 (1943) 45-51
- 3) R. M. Stephan and B. F. Miller: J Dent Res. 22 (1943) 53-61
- 4) R. L. Williams, S. A. Brown and K. Merritt: Biomaterials. 9 (1988) 181-186
- 5) R. L. Williams and D. F. Williams: Biomaterials. 9 (1988) 206-212
- 6) Y. Mu, T. Kobayashi, M. Sumita, A. Yamamoto and T. Hanawa: J. Biomed. Mater. Res. 49 (2000) 238-243
- 7) C. Heintz, G. Riepe, L. Birken, E. Kaiser, N. Chakfe, M. Morlock, G. Delling and H. Imig: J Endovasc Ther. 8 (2001) 248-253
- 8) J. Black: Biological Performance of Materials, (Plenum, New York, 1984) pp. 10-22
- 9) K. Doi, S. Miyabe and S. Fujimoto: Mater Trans. 55 (2014) 1890-1894
- 10) H. Okamoto, Y. Tsutsumi, M. Watanabe, K. Yamakage, M. Ashida, P. Chen, H. Doi, H. Miura, M. Matsumura and T. Hanawa: Electrochemistry. 83 (2015) 1048-1052
- 11) 電気化学測定マニュアル 基礎編: (編) 電気化学会、(丸善、2002)
- 12) 医療用金属材料概論: (編) 堀 隆夫、(日本金属学会、2010)

2. 生体組織との界面で生じる 生体反応と生体親和性

東京大学大学院工学系研究科 いし ほん かず ひこ
マテリアル工学専攻 教授 石 原 一 彦

まえがき

生体には生命を維持するために様々な防御機能が備えられている。これらは協同的に作用して細菌などから自身を守る役割を果たしているほか、怪我などによる大量出血を防ぐことにも役だっている。一方で、医療器具を利用して検査、診断、治療をしようとする際にも同様の生体防御反応や異物認識反応が進行する（図1）。この問題を解決するために、医療器具を生体に優しくなじむ性質を持ったバイオマテリアルで作り出すことが大切である。ここでは生体防御反応を血液、軟組織、硬組織に対して理解し、対応するバイオマテリアルについて解説する。

◇ 血液適合性

材料が生体組織あるいは血液などの生体成分と接触した際に、まず水分子が表面に接触し、ついでイオン、タンパク質などが接触する。この際にタンパク質が材料表面に吸着して構造変化を伴い、これを起点として細胞の接着から血液凝固や組織炎症へとつながる。すなわち、材料表面でのタンパク質吸着をいかに阻止するかがバイオマテリアルに求められる最大の課題である。さらにタンパク質の吸着層形成は医療器具の機能低下を誘引する。血液凝固反応は血液中の多数の成分が巧妙に関与する複雑なカスケード（階層）反応である。これらはさらに凝固因子系、補体系、血小板系の

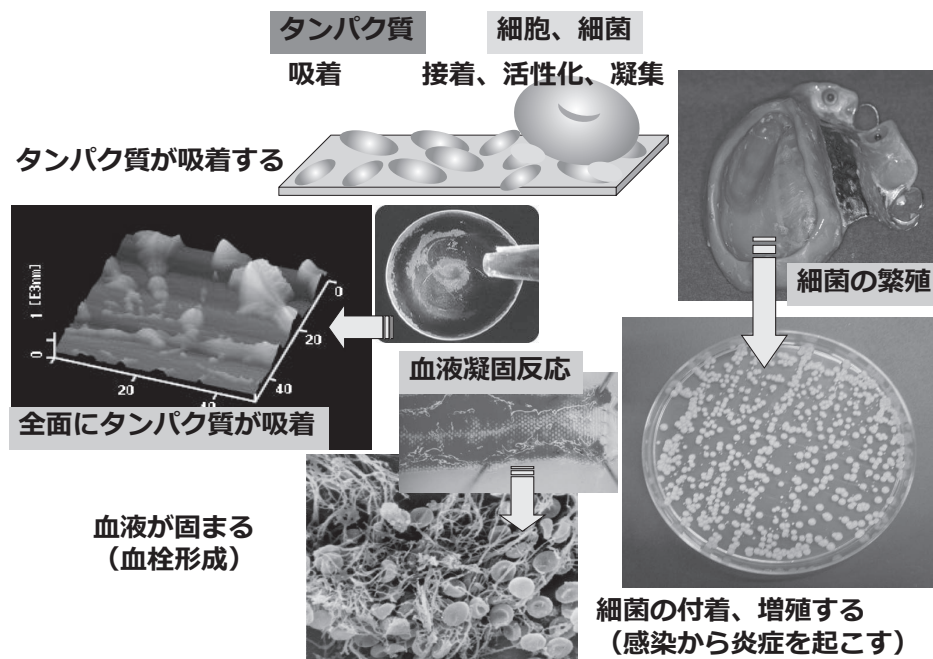


図 1 医療器具の材料表面で生じる様々な生体反応

3通りのシステムからなり、互いに共同して作用する。図2に血液が異物である材料に接触した際の血液凝固反応の概略を示す。タンパク質を中心とした様々な凝固因子のカスケード反応による不溶性のフィブリンの生成、血小板の凝集による白色血栓の生成、補体系による白血球の粘着促進である。この3通りのシステムにより典型的な赤色血栓が形成される。

凝固因子の活性化によるフィブリンの生成反応は、外力によって組織が損傷を受けた場合に第VII因子から始まる外因系と、体内での異常状態、すなわち炎症性の変化が起こった場合に第XII因子から始まる内因系の2つのプロセスから構成されている。

補体系の反応は、免疫性タンパク質（補体タンパク質）と免疫細胞が複雑に関連し、異物と生体成分が接触した際の防御機構を担う。これには古典経路と第二経路と呼ばれる2通りの経路が存在する。補体系から放出される活性化タンパク質は白血球や血小板の凝集を誘引し、血管壁の物質透過性を低下させて組織を修復する。

血小板系の凝固反応は、血小板の付着から始ま

る。これには第VIII因子が関与し、続いて起こる凝固反応には第XII因子が関係する。また、血小板第3因子の放出による凝固反応の促進により、フィブリノーゲンからフィブリンが生成し、血小板が取り囲まれ安定な血栓となる。

血液成分と直接接触する医療器具は生命維持に大きな役割を担っている。例えば循環器系では人工心臓、人工血管、人工肺、血液回路など、代謝系では人工腎臓、血糖値センサー（人工膵臓）などが挙げられる。また、低侵襲治療のために利用されている血管カテーテルや血管拡張ステントあるいは血液製剤を製造する過程で使用する血液バッグ、血漿分離フィルターなども血液と接触する。極めて複雑な分子カスケード反応で細胞系まで関連する血液凝固反応を制御することは極めて困難である。そこで初期過程であるタンパク質の吸着、構造変化を抑制する表面設計が最も有望である。これまでに提案されたタンパク質吸着制御法の概念を図3に示す。これらの概念は、医療器具として使用する期間と使用する場所により選択されなければならない。血液適合性表面として理想的で、模範となるものは血管内を覆っている内

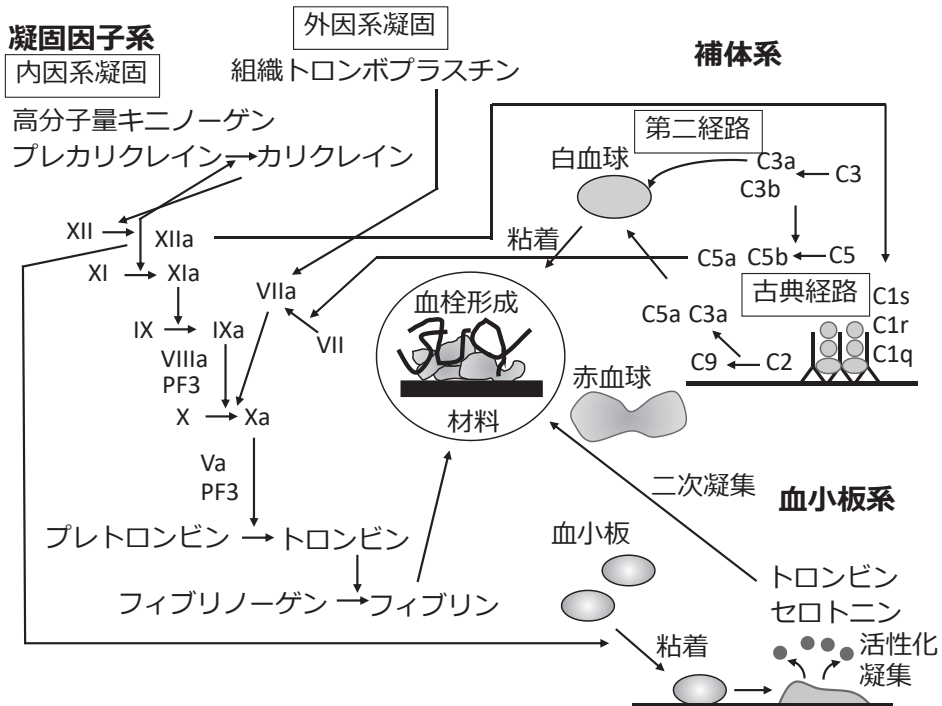


図 2 血液凝固反応の機序

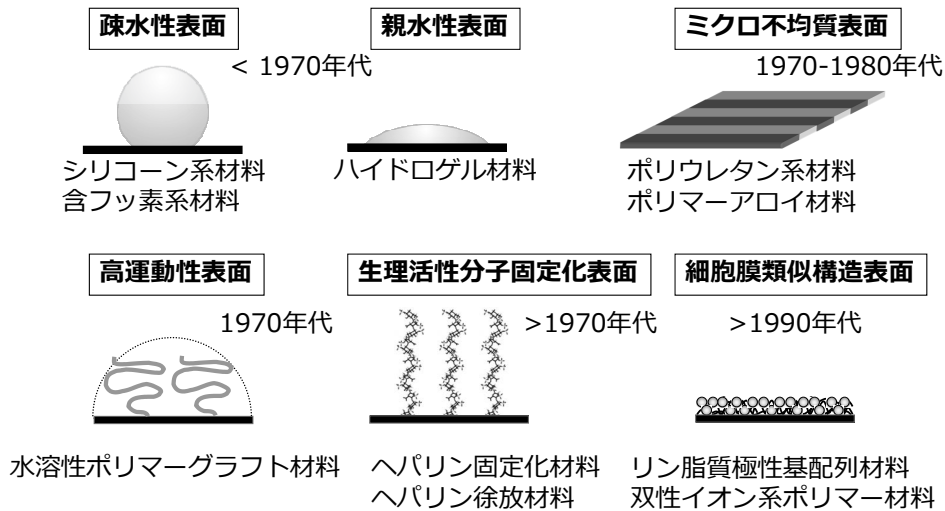


図 3 タンパク質吸着を抑制することで生体適合性にする表面設計概念

皮細胞表面である。正常な内皮細胞上では、血液細胞の粘着はもとよりタンパク質の吸着、活性化は生起しない。この細胞膜の構造を表面に構築する目的で、リン脂質極性基（ホスホリルコリン基）をもつ2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）を一成分として有するポリマーが開発された。医療器具に利用されているチタン、ステンレスなどの金属やポリマー材料にMPCポリマーを被覆すると、表面が細胞膜類似構造となるため、血栓形成を有効に抑制できる。MPCポリマーはすでに循環器系や整形外科系の医療器具やコンタクトレンズ及びその関連分野で利用されている。

◇ 生体軟組織適合性

軟組織適合性が要求されるものは人工補填物、人工皮膚、人工腱、外科手術用縫合糸、人工角膜など幅広い。さらに、体内外をつなぐカテーテルのような経皮デバイスの表面を組織接着性にすることができるならば炎症や感染も起こらなくなるであろう。一方で、手術後の炎症反応による癒着や感染を抑制するためには、細胞や組織が接着しにくい表面の構築が求められる。

生体軟組織においても防御機構が存在し組織反応として現れる。炎症反応は比較的初期に現れる反応である。急性期には、線維素、赤血球、白血球の産出、次いでマクロファージの産出がある。

時間が経過すると、リンパ球、形質細胞、マクロファージが増え、同時に組織修復の中心になる線維芽細胞の活動が活発となり、線維形成が進行する。異物や材料に対する組織反応の強さは、細胞の反応と活動性反応層、線維形成層の厚さから判断されている。活動性反応層には様々な細胞が存在し、組織の肥厚化や腫瘍形成に関連する。

材料に対する細胞付着と細胞増殖との関係は、細胞の増殖過程を考えれば理解できる。まず材料表面上に細胞が付着し、細胞は扁平化する。その後、細胞は球状になって分裂が起こり、分裂した細胞は再び扁平化する。このように、材料表面上で細胞の形態は扁平状から球状へ、そしてまた分裂した細胞の形態も同様に経時的に変化する。さらに、細菌の感染を抑制することも極めて重要である。細菌は材料に接着し、増殖する過程で自らの分泌物でバイオフィルムを形成する。これは物質透過性に乏しいために、外部からの薬剤による治療を妨げる。すなわち、細菌感染を抑制するために、細菌接着と増殖を抑制する表面を作ることが必要となる。一般的には殺菌性を有する銀イオンを徐放する方法などが有効と考えられるが、周辺組織への影響を十分に考慮する必要がある。ここで細菌が接着しにくい表面を作り出すことで、生体に存在する免疫防御システムによる感染予防が期待できる。ここにおいても初期に形成されるタンパク質吸着層の状態が、細胞や組織の接着性

および細菌の付着とバイオフィルム形成過程を支配する。したがって、タンパク質吸着抑制する表面設計が強く求められる。

◇ 生体硬組織適合性

硬組織代替用材料は、整形外科と歯科で使われる材料である。硬組織が疾患によって失われたとき、自家骨を移植する場合もあるが、多くの場合は人工材料で代替補填する。人工骨としては、関節、特に身体を動かすときに大切な股関節、膝関節の機能を代行するものが中心である。骨は元来構造材料としてとらえられており、従来から耐食性に優れた金属が使われ、近年ではセラミックスが台頭してきた。ポリマー材料は頭蓋骨のように荷重のあまり加わらない部分や生体の形態を再建するために使われる。

生体の骨組織は海綿骨と皮質骨にわかれる。皮質骨は緻密な骨組織からできており、約80%がリン酸カルシウムからなり、残りは有機質である。骨内に人工材料を埋植すると、通常はまず線維性被膜で囲まれる。その線維性組織がしだいに骨に置換され、ついには骨組織と人工材料が直接的に接触するようになる。異物としての刺激性が弱いものでは被膜の形成がほとんどないか、あるいは

非常に薄く、新生する骨の量も少ない。硬組織は種々の機能を持つが、最も重要なものは力を支え運動を伝えるという機械的な機能である。硬組織代替材料は半永久的に埋入されるものが多く、また一時的な補修をする際にも再生に要する期間が長くなる。したがって、材料は耐疲労性に優れ、長期にわたって生体とのなじみが良いものでなければならない。特に関節等の摺動部においては耐摩耗性が高いこと、また材料-生体間の界面においては接合性に優れ、ゆるみを生じないような材料設計が要求される。金属は徐々に腐食されてイオン化されるので、この点が問題となる場合がある。また、機械的特性の適合を考慮する必要がある。医療器具を骨に接合する場合には、主としてネジなどによる機械的な固定や組織との接合などがなされる。後者では表面に凹凸をつけて生体組織とのアンカー効果を高めたり、多孔化したりして骨組織を材料の細孔部に浸入させて接合を図ることが行われる。一方で、骨との接合界面に軟組織が侵入し、線維状の被膜を形成することも認められ、緩みを起こすことを考慮する必要がある。セラミックスは骨組織と直接接合することも知られており、金属やポリマーの表面にセラミックスを被覆した複合材料が歯科領域で利用されている。

3. 金属系バイオマテリアルの表面処理

東北大学大学院工学研究科 教授 なる しま たか ゆき
NIMS構造材料研究拠点 NIMS招聘研究員 成 島 尚 之

まえがき

金属系バイオマテリアルの表面処理は、耐食性、生体組織との適合性、表面力学特性（例えば耐摩耗性）などの向上を目的になされる。細胞や細菌に積極的に働きかけることを目的とした表面処理も検討されており、多機能な表面の創製が模索されている¹⁾。図1(a)に金属系バイオマテリアルに適用されている表面処理プロセスをまとめて示す²⁾。表面処理は表面形態制御と表面組成・相制御に大別できる。プロセスの観点からは、気相や

真空中での処理を基本とするドライプロセスと水溶液を使用するウェットプロセスに分類できる³⁾。

図1(b)に金属系バイオマテリアルの表面処理における検討因子を示す²⁾。表面処理層が生体との界面に必要な機能を発現するためには、処理層の相・組成・配向性や三次元形状などを検討しなくてはならない。加えて、表面処理層と基材である金属系バイオマテリアル界面には高い密着力や耐久性が要求される。したがって、処理層自体の力学特性や厚さ、基材の表面形状・物性、基材と処理層の反応性なども考慮する必要がある。

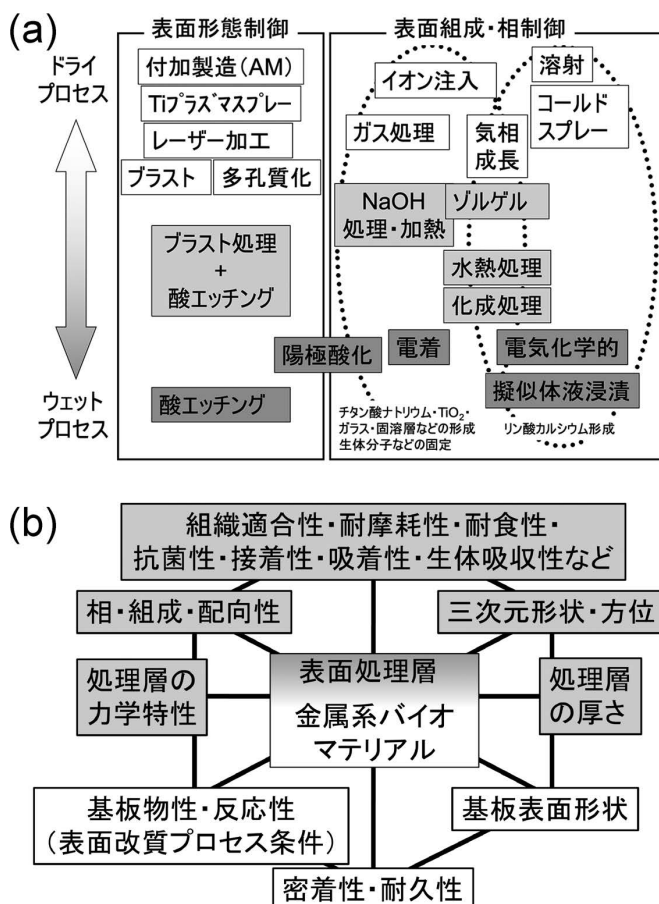


図 1 (a) 金属系バイオマテリアルで利用される表面処理プロセスと (b) 検討因子

本稿では主要な金属系バイオマテリアルであるチタン・チタン合金の耐摩耗性向上を目的とした表面硬化処理および抗菌能付与を目的とした可視光応答型光触媒活性TiO₂膜形成に関して述べる。その他の表面処理プロセスやチタン以外の金属系バイオマテリアルの表面処理に関しては他の解説^{1)~4)}を参考にして頂きたい。

◇ 表面硬化処理

チタンは他の金属材料と比較して耐摩耗性に劣ることが課題とされており、電子構造、結晶構造、塑性変形モードなどチタンの材料としての本質的特性に起因する。チタンの耐摩耗性は生体中でのイオン溶出、摩耗粉形成にも関連している。チタンの表面硬化処理は物理的、化学的、熱的、熱化学的など様々な手法に基づき行われる。この中で、侵入型固溶元素の拡散固溶を利用したプロセスは、表面処理層と基材間に明瞭な界面を形成しない、対象とする基材の形状を問わない、といった利点を有する。特にチタン酸化物と平衡するα型チタンの酸素溶解度は約14mass% (33at%)であり、酸化性雰囲気における処理に伴い表面での酸化膜形成のみならず、酸化膜直下に酸素固溶層(αケース)が形成される⁵⁾。酸素固溶量増加に伴い固溶域の硬さが上昇するので、αケースを表面硬化層として利用することができる。

αケース形成による表面硬化処理としてAr-5%COガスを利用した研究例⁶⁾を紹介する。高酸素ポテンシャル雰囲気(大気や純酸素ガス雰囲気など)ではチタンの酸化速度が大きく、形成された酸素固溶層が酸化膜としてロスされる。そこで、チタン酸化物を金属チタン表面に維持しつつ造膜反応を抑制することができる雰囲気としてAr-5%COガスを選択した。図2(a)に工業用純チタン(commercially pure (CP) Ti)をAr-5%CO雰囲気中、973-1,123Kで21.6ks処理した後の表層域の硬さプロファイルを示す。横軸は酸化物-金属界面から金属側への深さ方向の距離を示している。図中には処理温度1,073Kでの硬化層域、表面最高硬さ、硬化層深さを示した。CO含有雰囲気中での処理なので酸素および炭素がチタン中に固溶拡散しているが、固溶層内での硬さは溶解度および硬化能の大きい酸素の固溶量に支配される^{6), 7)}。図2(b)および(c)にAr-5%CO雰囲気中、1,073Kで表面硬化処理を施

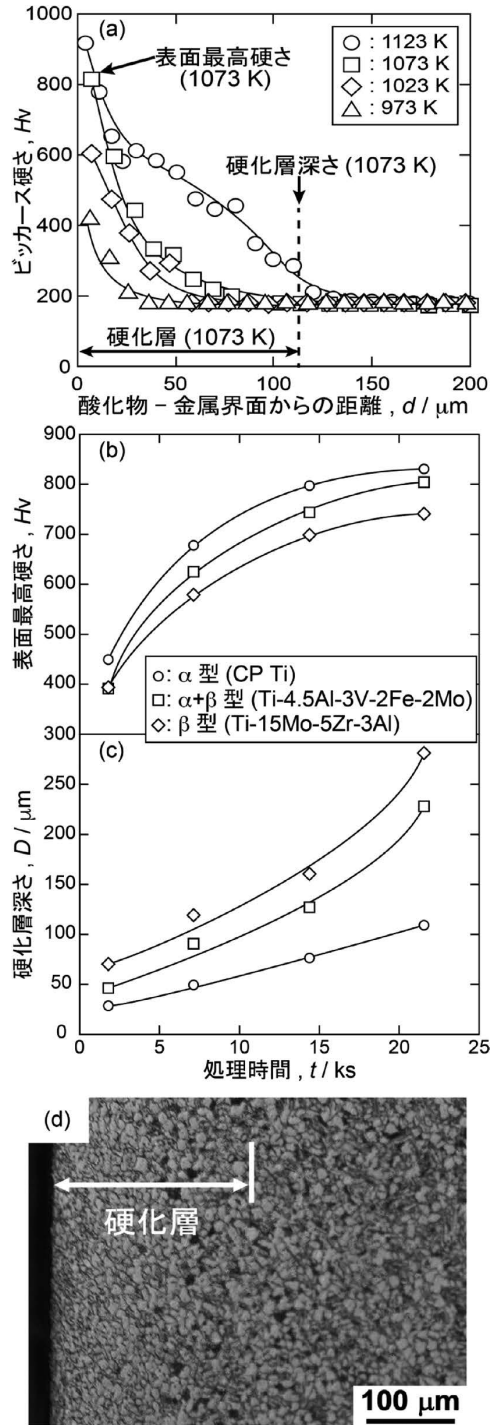


図 2 Ar-5%COガス中での処理後の (a) CP Tiの表層域硬さ分布 (処理時間: 21.6ks)、各チタン材料の (b) 表面最高硬さと (c) 硬化層深さの処理時間依存性 (処理温度: 1,073K) および (d) SP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金) の表層域組織 (処理温度: 1,073K、処理時間: 21.6ks)

した CP Ti (α 型)、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金 (SP-700、 $\alpha + \beta$ 型)、Ti-15Mo-5Zr-3Al合金 (β 型) の 3 種類について硬化処理時間を変化させた際の表面最高硬さおよび硬化層深さの変化をまとめて示す。酸素溶解度の大きい α 相分率が高いチタン材料ほど表面最高硬さは大きく、逆に、硬化層深さは酸素の拡散係数の大きい β 相分率が高いほど増大することとなる。他にも耐酸化性や表層域での微細組織・相変態なども硬さ分布に影響する。酸素は α 相安定化元素であり、酸素固溶層では β 相から α 相への相変化を伴う。図 2 (d) は SP-700 を 1,073K、21.6ks 処理した後の表層域組織である。酸素固溶に伴う α 相形成を反映して、最表面に向かって α 相分率が上昇する 2 相組織が形成されている。このプロセスを利用して表面硬化させた SP-700 の耐摩耗性向上が報告されている⁸⁾。

◇ 可視光応答型光触媒活性TiO₂膜形成

昨今のインプラント治療の課題として、感染症があげられる。インプラントに関係した手術部位感染 (SSI, surgical site infection) は、部位等に依存するものの数%から30%の割合で発生すると報告されている^{9), 10)}。口腔内環境に曝される歯科用インプラントでは10-15年以内に14%の割合でインプラント周囲炎を発症するとの報告もある¹¹⁾。インプラント表面は細菌の付着や微生物汚染の優先サイトになりやすい。インプラントに起因する感染症リスク低減のためには、細菌の付着および増殖の段階での抑制が有効であり、インプラント表面への抗菌能付与が検討されることとなる。

抗菌能発現のための表面処理としては、細菌の接着を抑制するもの、有機系・無機系抗菌剤を利用するもの、光触媒活性を用いて抗菌能を発現させるものなどがある⁴⁾。

TiO₂が紫外光照射下で光触媒活性を示すことは良く知られている。大気中もしくは水中でTiO₂に紫外光を照射した場合、励起された電子や正孔がスーパーオキシドアニオンやヒドロキシラジカルといったラジカルを形成する。ラジカル種は高い酸化力を有するため有機物分解能を発現する。チタン表面にTiO₂膜を作製することで、紫外光照射により表面に付着した炭化水素系汚染物質や細菌を除去することが可能となる。チタン表面へのTiO₂膜形成プロセス

には陽極酸化法、マイクロアーク酸化法、ゾルゲル法、ガス処理法、気相成長法などがある。

一方、歯科用インプラントにおけるインプラント周囲炎の予防と治療 (患者自身によるセルフメンテナンス) を考えた場合、紫外光よりも生体への影響が少ない可視光照射下における抗菌能発現が求められる。TiO₂を可視光応答化させるためには遷移金属元素 (Cu, Ag, Au など) 添加、非金属元素 (フッ素、硫黄、窒素、炭素 など) 添加、TiO₂の部分的な還元、複合化など多くのプロセスが報告されている¹²⁾。著者らはAu微粒子とTiO₂の複合化¹³⁾やTiO₂への炭素導入による可視光応答化¹⁴⁾を検討してきた。ここではチタン・チタン合金の熱酸化を基礎としたプロセスによる炭素含有アナターゼ優勢TiO₂膜の作製と可視光照射下における抗菌性評価を紹介する。

TiO₂の多形の一つであるアナターゼはルチルと比較して光触媒活性に優れるとされる。一般にチタンの熱酸化では酸化生成物はルチルである。一方、TiCの873K程度の大気酸化における酸化生成物はアナターゼである。すなわち、まずCO含有雰囲気中でチタン表面を炭化してNaCl型Ti (C, O) 層を作製した後、Ti (C, O) 層を熱酸化する二段階熱酸化法でチタン表面にアナターゼ型TiO₂膜を形成することができる¹⁵⁾。図 3 (a) に示す二段階熱酸化プロセスによりCP Ti表面に形成されたTiO₂膜の断面を図 3 (b) に示す。図 3 (b) から分かるとおり、TiO₂膜とCP Ti基材界面の密着は良好であり、実際にピン引き抜き法で測定した密着力は80MPa以上であった。図 3 (a) の二段階熱酸化プロセスによりCP Ti、Ti-6Al-4V合金 (Ti64) およびTi-6Al-7Nb合金 (Ti67) 表面に作製したTiO₂膜に対して、可視光照射下 ($\lambda > 400\text{nm}$) においてJIS R 1752に準拠したフィルム密着法による抗菌性試験を行った。TiO₂膜のアナターゼ分率は主に二段階目の大気酸化処理温度に依存し、処理温度の増加に伴いアナターゼ分率は低下する。抗菌性試験に用いた試料のアナターゼ分率はCP Tiで0.8、Ti64およびTi67では1 (アナターゼ単相) であり、いずれもアナターゼ優勢TiO₂であった。細菌には大腸菌を使用した。菌液を試料表面に播種後、菌液と試料の密着性向上と蒸発を防ぐ目的でガラスを被せた。これを14.4ks暗所中および可視光照射下

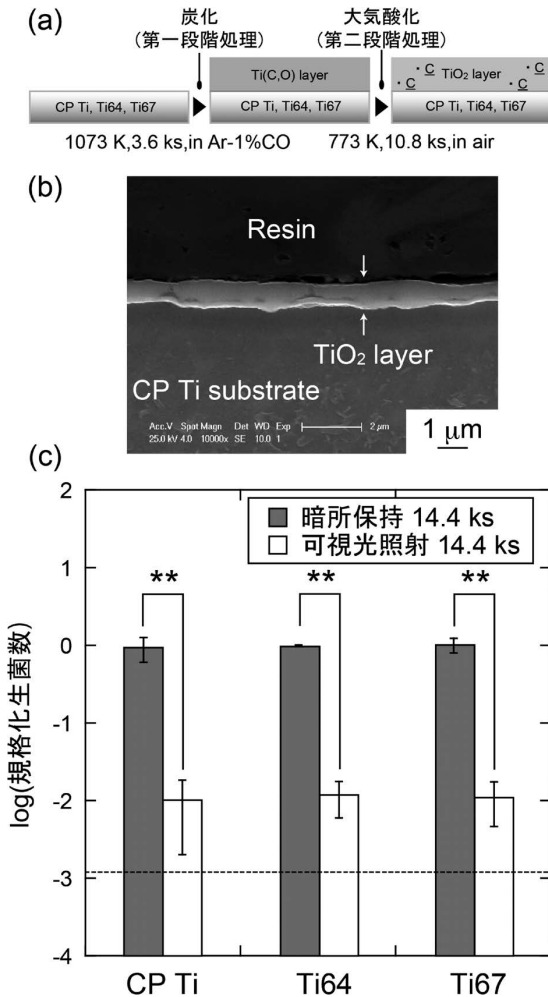


図 3 (a) 二段階熱酸化法の様式図、(b) CP Ti表面に作製された炭素含有アナターゼ優勢TiO₂膜断面および(c) 各チタン材料での抗菌性評価結果 (**p<0.01)

にて培養後、生菌数を測定することで抗菌性を評価した。図3(c)に暗所保持および可視光照射下における規格化生菌数を示す。規格化生菌数は、生菌数を播種時の初期生菌数で除した値で定義した。暗所保持と比較して可視光照射下において有意に低い規格化生菌数が得られた。二段階熱酸化プロセスで作製されるアナターゼ中には炭素が含有されており¹⁶⁾、炭素含有アナターゼ優勢TiO₂膜が可視光応答光触媒活性に伴う抗菌能を発現させたと考えられる。

むすび

これまで多くの表面処理プロセスが金属系バイ

オマテリアルの高機能化や新機能獲得を目的として検討されてきた。例えば、表面形態の観点からの細胞制御、抗菌物質をTiO₂や生体吸収性材料に担持する手法も注目されている。今回はドライブプロセスによるチタンの表面組成・相制御のみを取りあげた。αケース形成を利用した表面硬化処理では合金元素種の効果の解明⁵⁾、光触媒活性を利用した抗菌能発現ではラジカル形成が骨形成能に及ぼす影響¹⁾など基礎的な課題も多く残されている。将来的には生体分子、細胞に加えて生体組織を利用した金属系バイオマテリアルの表面処理が検討されると思われる³⁾。今後、生体との相互作用を解明するための計測・評価やシミュレーションといった技術を有効活用しつつ、生体応用のための表面処理に関する基礎的な学理を確立する必要がある。

参考文献

- 1) S. Spriano, S. Yamaguchi, F. Baino and S. Ferraris: Acta Biomater., 79 (2018) 1-22
- 2) 成島尚之: までりあ, 56 (2017) 215-219
- 3) T. Hanawa: Dental Mater. J., 36 (2017) 533-538
- 4) D. Campoccia, L. Montanaro and C. R. Arciola: Biomaterials, 34 (2013) 8533-8554
- 5) 成島尚之: 軽金属, 68 (2018) 354-365
- 6) Y. Z. Kim, T. Murakami, T. Narushima, Y. Iguchi and C. Ouchi: ISIJ Int., 46 (2006) 1329-1338
- 7) 金元哲, 今野昂, 村上太一, 成島尚之, 大内千秋: 日本金属学会誌, 72 (2008) 1002-1009
- 8) Y. Z. Kim, T. Murakami, T. Narushima and C. Ouchi: ISIJ Int., 48 (2008) 89-98
- 9) N. J. Hickok and I. M. Shapiro: Adv. Drug Deliv. Rev., 64 (2012) 1165-1176
- 10) M. Haenle, A. Fritsche, C. Zietz, R. Bader, F. Heidenau, W. Mittelmeier and H. Gollwitzer: J. Mater. Sci. Mater. Med., 22 (2011) 381-387
- 11) P. A. Norowski Jr. and J. D. Bumgardner: J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 88 (2009) 530-543
- 12) A. Zaleska: Recent Patents Eng., 2 (2008) 157-164
- 13) T. Ueda, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Mokudai, Y. Niwano and T. Narushima: J. Biomed. Mater. Res. A, 107 (2019) 991-1000
- 14) N. Sato, T. Ueda, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara and T. Narushima: to be submitted
- 15) T. Okazumi, K. Ueda, K. Tajima, N. Umetsu and T. Narushima: J. Mater. Sci., 46 (2011) 2998-3005
- 16) S. Sado, T. Ueda, K. Ueda and T. Narushima: Appl. Surf. Sci., 357 (2015) 2198-2205

IV. 金属系バイオマテリアルの適応事例

1. 整形外科

国立病院機構北海道医療センター
統括診療部長 伊東 まなぶ 学

まえがき

我が国は他の先進諸国の中でも急速に高齢化社会が進行している。2016年度の人口統計では、65歳以上の高齢者人口は3,456万人となり全人口の27.3%に達した¹⁾。この値を他の先進諸国と比較すると、2位のイタリアの高齢化率は23%、3位のポルトガルは21.5%と25%には達しておらず、アジアの先進国である香港は16.3%、韓国は13.9%であり、わが国の高齢化が突出していることが理解できる²⁾。高齢者に多い変性疾患や骨粗鬆症や転倒などによる四肢や脊椎の骨折に対する手術治療は年々増加しており、国内で平成28年における運動器疾患に対するインプラント市場は総額2,000億円（人工関節1,000億、骨折治療500億、脊椎500億）と言われており³⁾、高齢者の自立した生活の維持やQOLの向上に多くの生体材料が使用されている。その中で最も使用頻度が高い生体材料が金属材料であり、他の生体材料を圧倒的に凌いでいる。その理由は、金属材料のもつ剛性や高い破壊強度によるところが大きい。本項では、近年増加している高齢者に対する骨折治療、人工関節、脊椎再建で使用されている金属材料について詳述する。

◇ 骨折治療内固定器具

高齢者で骨粗鬆症となると起きやすいの四肢骨折に前腕骨骨折、上腕骨骨折、大腿骨近位部骨折がある。骨折後速やかに治療しないと生命予後を悪化させる大腿骨近位部骨折では、骨折タイプにより治療方法が異なる。大腿骨内側骨折では、骨癒合が困難で大腿骨頭壊死になりやすいことから大腿骨頭置換術が選択される（図1）。骨癒合が期待できる外側骨折では、骨折部を安定化させ骨癒

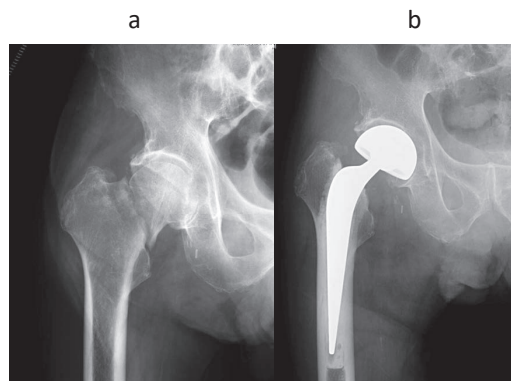


図 1 88歳、男性。大腿骨頸部内側骨折。屋内で転倒して受傷。a) 右大腿骨の骨頭直下の骨折で、分類では大腿骨頸部内側骨折である。b) この骨折が関節内骨折であり、骨折部より末端にいく血流が阻害され、骨癒合が獲得されないことが多い。この場合は大腿骨頭置換術が行われる。手術後すぐに荷重できる利点がある。

合を完成させる金属固定器具が使用される。骨折した大腿骨近位部に直径の太いスクリー形状の金属を使用し、遠位部の大腿骨にはプレートをあて、それに対してスクリーで安定化させて骨折部に安定性を付与するものである。高齢者の場合には手術前の長い臥床が術後の移動能力の回復に影響するのみではなく、静脈血栓症を発症し生命予後を悪化させることから、可及的に早期の手術を行い、早期臥床と歩行開始を目指す。通常であれば手術後1週以内には歩行練習を開始し、術後2週以内にはリハビリテーション病棟や施設での運動療法主体の治療が行われる。近年では80歳以上の高齢者の大腿骨近位部骨折が多く、糖尿病、心疾患、呼吸器疾患、認知障害などの多くの合併症を有することが多い。整形外科のみではなく、内科、精神科、リハビリテーション科などが共同して総合医療を提供することが良い臨床成績獲得



図 2 73歳、女性。転倒により手をついて受傷。橈骨遠位端骨折。a、b) 手術前のレントゲン画像。c、d) 手術後レントゲン画像。チタン合金製のプレートとスクリューではほぼ正常な橈骨遠位端の形状に回復している。

に重要である。

前腕骨骨折は転倒した際に手をついて受傷する骨折である(図2)。骨折後に生命予に関連することは極めて少ないが、手関節の変形治癒は患者の日常生活での巧緻運動障害をきたすため、可能な限り元の解剖学的な形態を維持した治癒が重要となる。解剖学的形態にマッチした内固定プレート(anatomical plate)が使用されており、変形治癒とならない工夫がされている。これらの金属は、以前はステンレス鋼が多く用いられていたが、現在ではチタン合金が使用されており、Ti-6Al-4V合金製の内固定金属が多く市販されている。チタン合金はその高い生体適合性のために、内固定金属周囲に骨形成が旺盛となり、骨癒合完成後の抜去が困難となる場合もある。

◇ 人工関節

荷重関節である膝関節、股関節の軟骨の摩耗による変形性関節症の末期の症例に対して数多くの人工関節置換術が行われてきた。年間8万件を超える人工膝関節置換術、6万件を超える人工股関節置換術が国内で実施されている³⁾。人工関節置換手術を終え、スポーツを楽しまれている症例も数多く存在する。近年では、肩関節、肘関節、手関節、足関節、手指の関節などの人工関節も開発され、関節機能を温存した人工関節手術の需要は増加傾向にある。

人工関節の基本的構造を人工股関節で説明する

と、骨と直接接触する大腿骨コンポーネントと骨盤側の臼蓋コンポーネントから構成される。大腿骨コンポーネントと臼蓋コンポーネントの間は関節としての摺動面となる。大腿骨や骨盤と接する部分はチタン製合金あるいはCo-Cr-Mo合金製の金属材料が使用されることが多く、関節を形成する部分には超高分子量ポリエチレン(ultra high molecular weight polyethylene; UHMWPE)が用いられることが多かった。この構造では、金属と高分子材料との間で摩耗が起り、長期間の使用後に摩耗がおこり摩耗粉(wear debris)による大腿骨コンポーネント周囲の骨融解が起り、人工関節の寿命を短くすることが知られている。80歳を超える平均寿命となった現在、60歳近辺で人工関節を置換した場合には、20年以上もの耐用年数を補償する必要がある。近年では関節摺動面に、セラミックス—セラミックス(ceramics-on-ceramics)や金属—金属(metal-on-metal)の人工関節も開発されており、各医療機器メーカーが開発競争にしのぎを削っている。

従来大腿骨コンポーネントや臼蓋コンポーネントと骨との接着にはポリメタクリ酸メチル(poly-methylmethacrylate; PMMA)の骨セメントが使用されてきた。比較的安価であり多くの臨床現場では馴染みの深い高分子材料である。しかしながら、PMMAの重合熱や残留モノマーによる生体毒性などが問題視されてきた⁴⁾。近年では、骨セメントを使用しない金属材料表面を加工する技術が

進歩している。大腿骨コンポーネントや臼蓋コンポーネントの表面にプラズマ照射して凹凸のある表面形態を作成し微細な溝構造を付与する技術や、ハイドロキシアパタイトで表面を覆う技術により新生骨と金属製インプラントを接着させる能力が向上している。これらの金属の表面処理技術の進歩により、金属の硬組織適合性が向上し、人工関節の耐久年数が向上し再手術を必要としない症例も増加している。今後の技術の進歩により再置換のいらない人工関節が市場に登場することも夢ではないかもしれない。また、3次元積層造形の技術が進歩し、個人個人の解剖学的特徴に合わせたテーラーメイドのCo-Cr合金製人工関節も開発されている。

◇ 脊椎内固定器具 (spinal instrumentation)

高齢者人口の増加とともに急激に増加している医療市場が脊椎の領域である。骨粗鬆症性椎体骨折後の胸腰椎部の高度後弯変形 (図3) や、加齢に伴う腰椎のすべり症や変性側弯症に対する手術治療が進歩し、その安全性が高まるに手術適応も拡大している。高齢患者における高度の脊柱変形

は、栄養摂取を悪化させ、社会生活への参加を阻害するために、症例の自立した生活を保障するためにも手術に対する期待が膨らんでいる。経皮的椎弓根スクリューシステム (PPS; percutaneous pedicle screw system) や腰椎側方椎体間固定術 (LLIF; lumbar lateral interbody fusion) といった低侵襲内固定材料の開発により、より短時間に低侵襲で脊椎矯正手術ができるようになり、全身予備能の低い高齢者へも脊柱変形矯正手術が実施されている。しかしながら、高齢者の脊柱変形矯正手術の合併症発生率は30%前後と非常に高く⁵⁾、一度起こると高齢者の場合にはその救済が困難な場合も多く、安全な脊椎手術の提供が非常に大きな問題として脊椎外科医の中で議論されている。また、手術は成功しても、骨粗鬆症、認知障害、筋肉の萎縮 (サルコペニア) などの加齢に伴う諸問題から、手術後のリハビリテーションが困難な場合や、固定隣接椎体の骨折などをきたすなどの問題がある。

最も使用される椎弓根スクリューはチタン合金製のものが主体であるが、スクリュー間をつなぐロッドについては変形矯正のために力学的剛性が

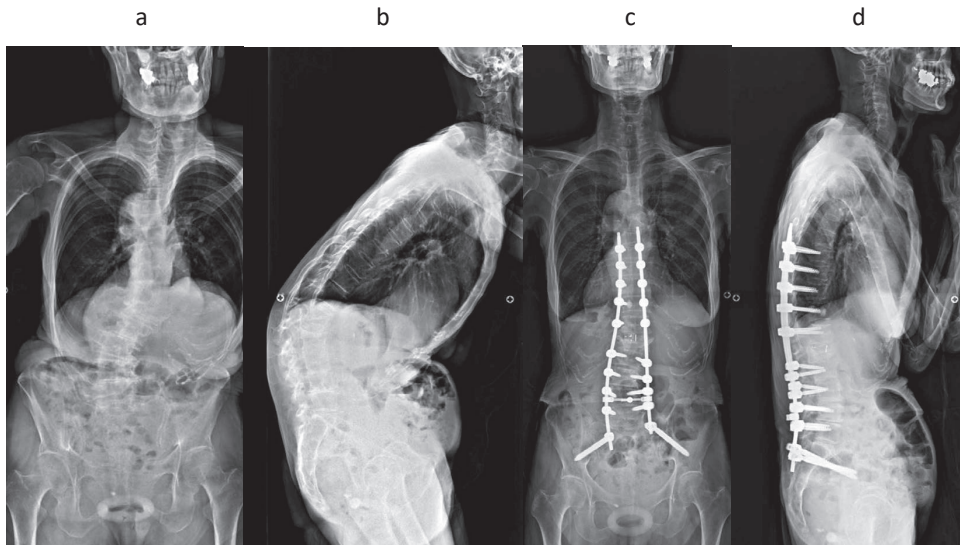


図 3 74歳、女性。胸腰椎移行部の骨粗鬆症性椎体骨折後の局所後弯変形。a) 術前の立位レントゲン正面画像、b) 術前の立位レントゲン側面画像。側面からみて体が“くの字”に曲がっている。立位や座位を継続できない、食事量が減少するなどの問題があった。c) 術後立位レントゲン正面画像。d) 術後立位レントゲン側面画像。後方脊椎骨切り術とチタン製椎間スパーサーと椎弓根スクリューを主体とした脊椎インストルメンテーション手術でバランスの取れた脊柱が獲得され、QOLも格段に向上した。

さらに高いCo-Cr合金のロッドが使用される場合も多い。しかしながら、Co-Cr合金のロッドを使用した場合には、MRI撮像時に多くのアーチファクト形成のために内固定金属周囲の病変の診断が困難であるといった問題点がある⁶⁾。また、高磁場MRIでの脊椎インプラント埋入患者における体内温度上昇などの問題も指摘されているが⁶⁾、現時点での3テスラMRI装置では有害事象となるほどの発熱は臨床現場では経験していない。今後さらなる研究が待たれる領域である。

むすび

整形外科領域で近年増加している高齢者の手術治療において使用される金属材料を紹介した。今や高齢者の独立した生活を支援する整形外科医療に金属材料は欠かせない存在である。他の年齢層に対しても多くの金属材料が使用されており、よ

り生体適合性が高く個人の病態や形態に合わせたテーラーメイドのデバイスが開発されていくであろう。

参考文献

- 1) 厚生労働省人口動態統計. <https://www.mhlw.go.jp/toukei/saikin/hw/jinkou/kakutei17/index.html>
- 2) 総務省統計局. <https://www.stat.go.jp/data/sekai/0116.html>
- 3) 矢野経済研究所. Part 1. 人工臓器 (インプラント、体外循環)、及び関連商品の市場動向. https://www.yano.co.jp/market_reports/C60107500
- 4) 大谷肇、柘植新: 高分子の熱分解特性. 高分子. 46 (1997) 394-397
- 5) Zanirato A, Damilano M, Formica M, Piazzolla A, Lovi A, Villafañe JH, Berjano P. Complications in adult spine deformity surgery: a systematic review of the recent literature with reporting of aggregated incidences. Eur Spine J. 27 (2018) 2272-2284
- 6) 山本徹. MRIにおける金属材料の期待と課題. Materia Japan. 49 (2010) 157-160



2. 循環器外科・内科

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 物質医工学分野 教授 岸田 晶夫

まえがき

循環器系疾患とは主として心臓、脳、血管の疾患であり、心臓の機能障害である弁膜症および不整脈、脳疾患である脳梗塞、脳内出血および血管疾患である心筋梗塞、胸部大動脈瘤、腹部大動脈瘤などが代表的なもので、いずれも命に関わる重篤な疾患である。循環器疾患の治療に用いられる医療デバイスは、他の臓器・組織の疾患治療用デバイスと比較して、血液との接触頻度が高い、心臓の拍動など動的な環境にさらされる、など比較的過酷な状況で使用される。また、心臓や脳は生命維持に不可欠な臓器であり、使用に際しては高い安全性および信頼性が求められる。

循環器疾患治療デバイス用材料として、高強度や易加工性といった金属材料の特性を活かして、多くのデバイスの中心的素材として用いられている¹⁾。ここでは、それぞれのデバイスの素材の詳細には立ち入らず、現状で臨床応用されている循環器系治療デバイスの応用例や将来について紹介する。

◇ 補助人工心臓

心不全が進行して薬物治療抵抗性となり、心臓

の機能が著しく低下した場合には、心臓のポンプ機能を補助・代替する補助人工心臓や全置換人工心臓および心臓移植が必要となる。残念ながら全置換人工心臓は国内では臨床応用されていない。補助人工心臓 (Ventricular Assist Device: VAD) には植え込み型とそれ以外の方法があり、植込型 VAD としては、EVAHEART[®]、HeartMate II[®]、Jarvik 2000[®]、HeartWare HVAD[®] の 4 機種が臨床応用されている。また、体外設置型 VAD である AB5000、小児用 VAD である Berlin Heart EXCOR[®]、経皮的 LVAD である IMPELLA[®] などの補助人工心臓が用いられている。植え込み型 VAD は、患者の心臓に取り付けられて主として左室補助を行う (Left VAD: LVAD)。図 1 に代表的な補助人工心臓を示す。EVAHEART[®] は国産のポンプで遠心型である。Jarvik2000[®] および HeartMate II[®] は軸流型である。後者の 2 つは心臓に直接ポンプを取り付ける。ポンプはケースおよび回転部血液接触面に以前はステンレス SUS304、現在ではチタン合金 (Ti-6Al-4V) が用いられている。IMPELLA[®] は細径のカテーテルの内部に超小型軸流ポンプ (直径約 4 mm) が組み込まれており胸部を切開することなく低侵襲で循環補助が可能である。

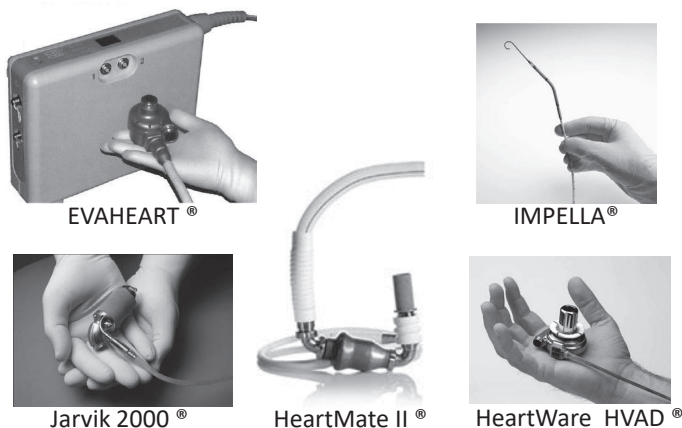
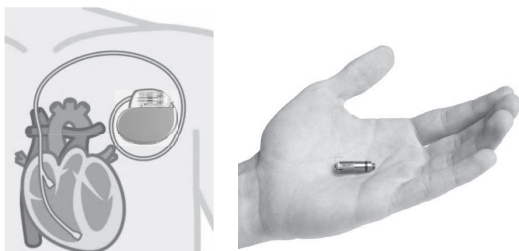


図 1 代表的な補助人工心臓

◇ ペースメーカー・ICD

不整脈の種類には、大きく分けて脈がとぶ期外収縮、脈が速くなる頻脈、脈が遅くなる徐脈の三つがある。これらのうち、ペースメーカーで治療できる不整脈は徐脈である。ペースメーカーは電池と発振装置、リード（導線）からなるデバイスであり、電気的な刺激を心筋に与えて、拍動リズムをコントロールする。1958年に始めて患者に使用されて以来、ペースメーカーは常に進化を続けている^{4), 5)}。初期のケースはエポキシ樹脂であったが、チタン製に変更され現在に至っている。リード線については製品ごとに種々の鋼材が使用されているがニッケルアロイが主である。リード線は心臓の拍動とともに屈曲を繰り返すなどの物理的負荷が大きいため、これに耐えるためにらせん状構造をとるなどの工夫がされている。またリード線の先端部の電極は直接心筋に埋め込まれるため、炎症性が低く高導電性である必要がある。心筋組織との接触面積を増加させつつ、生体反応を最小限にするために素材の検討や多孔質体に加工するなどの工夫が試みられている。ペースメーカー移植患者ではリード線による感染の問題がしばしば生じる。これを解決するために、近年、リードレスペースメーカー（Leadless Cardiac Pacemaker: LCP）が開発され応用されている⁶⁾。現在のLCPは単4乾電池よりも小さく、重量も2g程度である。図2にペースメーカーの移植図とLCPの例を示す。

ICDは埋め込み型除細動器（Implantable Cardioverter Defibrillator）の略称である。突然死の原因となる心室頻拍や心室細動などの致死的不整



ペースメーカー治療例 リードレスペースメーカー
(Micra®; Medtronic)

図 2 ペースメーカー治療例とリードレスペースメーカー

脈の発生時に心臓に電気ショックを送り、正常な心拍に戻す機器としてAED（Automated External Defibrillator）が普及しているが、AEDの機能を体内埋め込み型にしたものがICDである。現行のICDはペースメーカーと似た形状をしており、バッテリーと制御回路が入ったチタン製のケースと心臓に電気信号を送るリード線で構成される。

◇ ステント・ステントグラフト

心臓に栄養分を供給している冠動脈の内腔が動脈硬化等によって狭くなる（狭窄）と、心筋が機能低下しやがて心筋梗塞を引き起こす。この治療法として外科的に開胸して冠動脈に他の血管を接合するバイパス術がある。外科手術は侵襲が大きいため、これに代わる低侵襲な治療法としてステント法が開発された（図3）。先端にバルーン（風船）を備えたカテーテルの外側に管壁が網状の金属チューブ（ステント）を縮めて被せ、大腿動脈などから冠動脈の狭窄部分に送り込み、そこでバルーンによってステントを拡張させて留置し、血管内部から支えることで血管を拡張して十分な血流を得る。ステント留置法は優れた効果が得られるが、金属であるステントは血液と常時接することとなり、血液凝固が惹起しステント血栓症を発症する可能性がある。この予防のために、ステント留置後、内腔に安定な内膜が形成されるまで抗凝固剤を6ヶ月～1年程度服用する。

初期のステントは金属がそのまま露出して血管や血液に触れていた。これらをベアメタルステントとよぶ。ベアメタルステントの素材としてはSUS316L、タンタル、コバルト合金、ニッケル・チタン合金（ニチノール：nitinol）などがある。これらの金属製の筒をレーザーカットして成形したり、短いセルを連結する、金属ワイヤーを編んで成形するなどして作製する。

ベアメタルステントに機能を付加した新世代のステントが開発されている。ひとつは薬物溶出ステント（Drug Eluting Stents: DES）、もうひとつはステントグラフト（図3）である。DESはベアメタルステントの表面に、細胞増殖を抑制する薬物（パクリタキセルなど）を混合したポリマーを塗布し、ステント周囲の血管細胞の過増殖による再狭窄を防ぐ。薬剤は1～3ヶ月程度で溶出する。ステントグ

ラフトは、ベアメタルステントに人工血管などの膜を被せたものであり、カバードステントともよばれ、主として大動脈瘤の治療に用いられる。ステントグラフト内挿術では、大動脈瘤の場所でカテーテルの中に押し込んだステントグラフトをカテーテルから押し出して留置する。そのため骨格部分のステント材料は自己拡張型（セルフエクパンダブルタイプ）である

必要がある。ステントグラフトにより動脈瘤に流入している血液を遮断し、やがて瘤内の血液が凝固し、動脈瘤の破裂を防止する。現在のステントグラフトは単純な筒型ではなく、患者の動脈（しばしば曲折している）の形状にフィットするように成形されるため、加工が容易であることも必要である。

また、次世代のステントとして、留置後一定期間経過した後に生体に分解・吸収されるステントが開発されている。生体内分解性を期待されて種々の金属も応用されている。Mg-6Zn合金、亜鉛、鉄、コバルトクロムなどが代表的である⁷⁾。

◇ 心臓弁

心臓には血液の流れを一方に規制している弁が4つある。これらの弁の開閉が不完全になると心臓に過大な負荷がかかり心不全を引き起こす。心臓弁が機能不全になる疾患を弁膜症とよぶ。弁膜症の病状が進行すると、弁置換術や弁形成術などの外科治療が必要となる。このうち弁置換術に用いられるのが人工弁である。人工弁には、すべて人工材料で形成された機械弁と動物組織をそのまま用いるもの、およびフレームを使って弁の形を形成した生体弁がある。機械弁はパイロライトカーボン製の弁葉をステンレス製のフレームに組み込んで動作させる。また生体弁もウシの心膜組織をステンレスフレームを使って弁の形に成形する。いずれもステンレスが用いられているが、長期間体内に埋め込まれる（10-15年）ので、微量元素の混入などに十分注意が必要である。

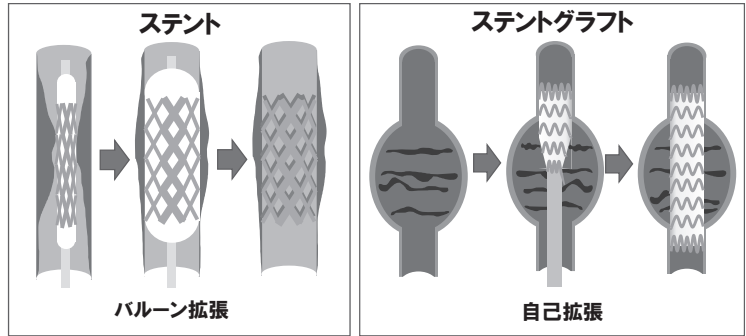


図 3 ステントとステントグラフト治療例

◇ そのほか

心臓や肺を外科治療する際に、肋骨を体の前方でつなぎ止めている胸骨を切断する必要がある。治療後に閉胸するが、その際に胸骨を縫合するためには強力な糸が必要であり、ステンレスやチタン製のワイヤー（胸骨ワイヤー）が用いられる。また、胸筋が強い患者および骨治癒の遅い患者にはチタン合金製プレート（胸骨プレート）をスクリューで固定する。

また、脳動脈瘤の治療に脳動脈クリップまたは脳動脈コイルが用いられる。脳動脈クリップはチタンおよびコバルトクロム合金で比較的脳表面に近い動脈瘤に用いられる。脳動脈コイルはプラチナ製で血管内から動脈瘤内にコイルを留置して瘤内の血液を凝固させる治療法で、脳深部の動脈瘤に用いられる。

参考文献

- 1) 岡野光夫監修：バイオマテリアル：その基礎と先端研究への展開、東京化学同人、2016年
- 2) 許俊鋭監修：補助人工心臓治療チーム実践ガイド 改訂第2版、メディカルビュー社 2018年
- 3) Areo Saffarzadehl: *J Thorac Dis* 7 (12), 2102-2111 (2015)
- 4) Catherine Ward, et al.: *Intern J Cardiol*, 169, 244-248 (2013)
- 5) 芝崎秀保：特殊鋼50巻2号、28-29、(2001)
- 6) Haseeb Munaf Seiwara, et al.: *J Cardiol*, 67, 1-5 (2016)
- 7) Mythili Prakasam, et al.: *J Funct Biomat*, 8, 44 (2017) doi:10.3390/jfb8040044

3. 歯 科

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 さわ せ たかし
口腔インプラント学分野 教授 澤 瀬 隆

まえがき

歯科領域においては、金属の持つ高い強度や生体親和性、弾性、磁性などさまざまな特性を治療に活用している。本稿では歯科領域における、金属の特性に応じた金属材料の応用事例とともに、これからの金属材料に期待されることをまとめてみたい。

◇ 強度を求められる金属製歯冠修復物 (金属被せもの)

歯の最外層エナメル質の92%は無機質ハイドロキシアパタイトで構成され、生体の中で最も硬い組織といわれている。日々の噛み合わせにおいて、臼歯には体重ほどの荷重が掛かるといわれること

から、高い強度と耐久性が必要となる。そのため、う蝕や歯周病、事故、外傷により、損なわれた歯の代替材料として、永年頻用されてきたのが、適度な硬さ、強度、そして耐久性を兼ね備える金属材料である。

口腔内は常に唾液の存在する湿潤環境にあり、また飲食物そのものや口腔内常在細菌の代謝産物により温度変化やpHの変動に晒される。したがって歯冠修復材料としての金属材料には、化学的安定性、耐食性も求められる。さらに紙一枚の厚みでさえも感知できる繊細な噛み合わせの調整や厳密な歯の形態回復、修復物と残存歯質との緊密な適合のためには、高い精度の加工性が不可欠である。

これらの目的を達成するために、金属製補綴装置は、**図1**に示すように、ロストワックス法によ

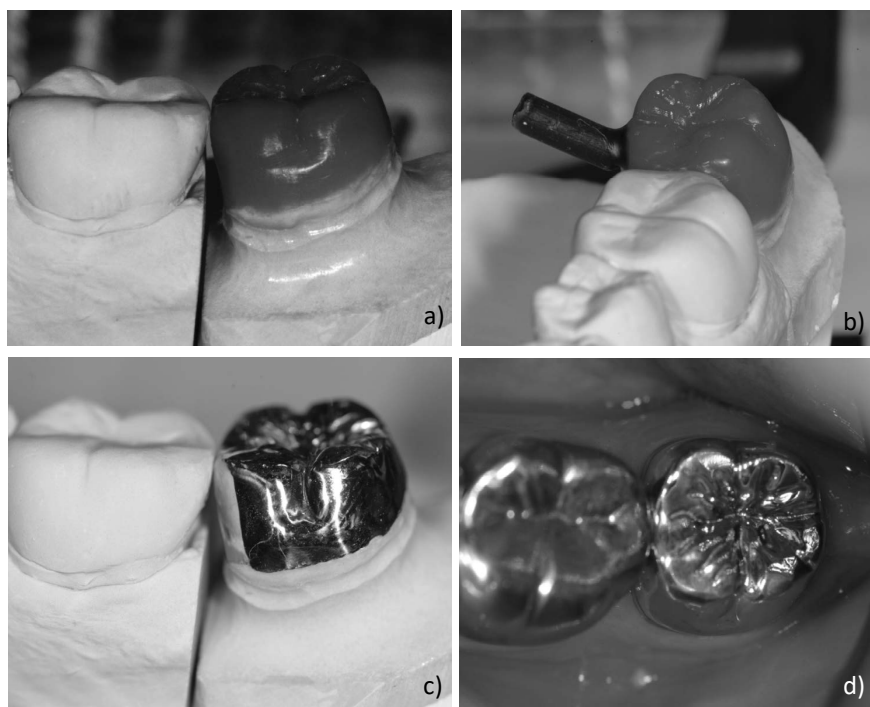


図 1 ロストワックス法による金属被覆冠の製作 a、b) 口腔内を再現した模型上でワックスによる歯冠形態を再現する c) 鑄造によりワックスを金属に置換 d) 口腔内に装着

る鑄造技術によって加工される貴金属合金が頻用されてきた。また歯冠修復だけではなく、鑄造技術による金属加工技術は、可撤性義歯（入れ歯）のフレームワークにも使用されている。大型の義歯には堅牢さが求められるため、曲げ強度の高いコバルトクロム合金が使用されている。

近年工業界から発信されたCAD/CAM技術は、歯科界に大きな変革をもたらしている。CAD/CAM技術により、生体親和性に富むものの、従来の鑄造技術では適合精度や鑄造性の観点から貴金属合金に見劣りしていたチタン合金等の義歯が、臨床に提供されるようになってきている。CAD/CAM技術は、鑄造法の欠点である鑄巣等の欠陥や人為的なアーチファクトを回避することができ、材料費のコストダウンも図れる利点がある。またCAD/CAMによる歯冠修復物の作製は、金属材料だけでなく、ジルコニアに代表される新たな素材の臨床応用も可能にした。ジルコニアはホワイト

メタルとも称される曲げ強度1,000MPaを越えるセラミックスで、割れない歯冠色修復材料として注目されている。

◇ 生体親和性を求められる歯科インプラント

歯科領域における金属材料として、近年特に注目を集めているのが歯科インプラント治療における純チタンならびにチタン合金である。腫瘍等に伴う顎骨切除や外傷に伴う顎骨再建に用いるチタン製のプレートも、骨組織と接合する金属チタンの生体親和性に負うところが大きい。金属チタンの生体親和性の本質は、最表層に形成される不動態膜ともいわれる酸化膜によるものである。チタン酸化膜は緻密かつ強固に被覆し、これによりチタンは過酷な塩素イオンの存在下であっても良好な耐食性を示す。チタンの生体親和性は、耐食性が良く、化学的にも安定であることに加え、チタン表面の酸化膜上には、疑似体液中で能動的にリ

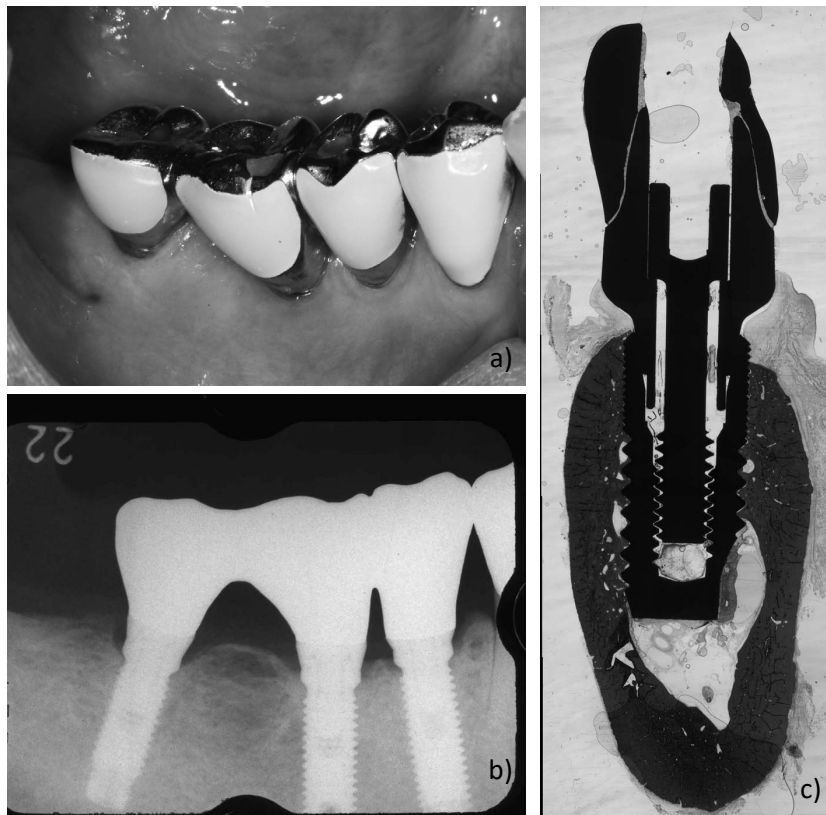


図 2 a、b) 顎骨内に埋入されたインプラントにより支えられる義歯 c) 動物実験におけるインプラントの組織標本。インプラントは骨により密接に取り込まれている

ン酸カルシウムの沈着を示すことが知られており、**図2**に示すように、生体内でもインプラント表面と骨組織は密接に接合し、咀嚼荷重を支持する¹⁾。

1. 歯科インプラントの特徴

整形外科領域の人工関節インプラントと異なり歯科インプラントの大きな特徴は、骨内から口腔粘膜を貫通し、生体外といえ、細菌が多く存在する口腔内に突出することである。そもそも生体組織は常に外胚葉性の組織である皮膚や粘膜で覆われているが、歯科インプラントはこの原則を逸脱し、生体にとっては異物であるインプラントが上皮の連続性を断つことになる。すなわち歯科インプラントは、創傷治癒の常態に反した、病態を呈していることになる。生体の正常な異物反応に反する歯科インプラントは、すべからく構造的な欠陥がある。天然歯周組織においては、歯肉粘膜結合組織のコラーゲン線維が歯根面に嵌合投錨したバイオロジカルシールにより細菌等の侵入を阻止するのに対し、インプラントと周囲軟組織界面は、いわば寄り添うだけの接触であり、細菌感染に対する抵抗性が乏しい。

2. 材料学的に見た歯科インプラントに求められること

インプラント治療の成功のためには、インプラント表面により早く、より多くの骨が接合することが肝要である。現在では、ある一定の表面粗さ(ざらつき)がオッセオインテグレーションに有効であるといわれている。細胞が接着する足場となる生体材料の表面形状は細胞形態に影響を与え、細胞行動を規制し、かつ骨形成関連タンパクの発現を亢進し、またインプラント表面での骨形成を促進するともいわれており、適度な表面粗さの必要性を肯定している。プラスト、酸エッチング、陽極酸化など粗さを与える方法に違いはあるものの、市販インプラントには中等度(Sa値1.0~2.0 μ m)の表面粗さが採用されている²⁾。研究レベルでは、BMPやFGFをはじめとするインプラント周囲への骨形成を積極的に促すサイトカインの応用が積極的に進められているものの、サイトカインの適用方法や徐放システム、また費用対効果の観点など解決すべき問題が多く実用化には至っていない。

近年、表面性状とともにインプラントの(マク

ロ)デザイン(形状)が大きく注目されている。テーパー形状は骨の中にスムーズにインプラントを挿入することができ、また挿入したインプラントが骨の中でガタつかないような皮質骨での確実な固定を容易に達成することができる。インプラントに付与されるネジ山の高さや、角度、ピッチにも構造力学に根ざした改良が試みられている。歯科インプラントは、骨組織と直接接合し日々の咬合圧に晒され続ける。過大な応力集中は骨吸収を招来することが危惧されるため、インプラントには適切な応力の分散を図るデザインが望まれる。インプラント頸部のマイクロスレッド構造は、荷重下インプラントの辺縁骨への応力集中を分散させ、インプラント辺縁骨量の維持に大きく貢献しているといわれている³⁾。近年、Nakanoら⁴⁾が見出した骨配向性を基盤とし、荷重応答性の骨微細構造(骨質)の変化に着目した歯科インプラントの意匠デザインが報告され⁵⁾、その効果が期待されている。

◇ 弾性や磁性を求められる矯正ワイヤー、磁性アタッチメント

歯列矯正のワイヤーや部分床義歯(部分入れ歯)の金属鈎(バネ)は、金属の弾性を利用した歯科材料である。矯正用ワイヤーの中で特に治療の初期段階で使用されることが多いニッケルチタンワイヤーは、超弾性ワイヤーとして高い治療効果を発揮し頻用されるが、ニッケルは金属アレルギーを引き起こしやすいという問題点も指摘されている。また歯列矯正用ワイヤーも部分床義歯の金属鈎も金属色を呈するため、審美性に関して臨床的にいまだ不満が残るところである。

ユニークな金属の特性の歯科への応用に、義歯アタッチメントへの磁力の応用がある。現在では小型で高い磁力を有するネオジウム鉄磁石が応用され、これを義歯の中に組み込まれ、歯根にフェライト系のステンレススチールを装着して義歯の維持力を発揮させている。このような磁性アタッチメントは歯根に対して垂直的には義歯が外れないだけの維持力を発揮する。一方水平的には吸引力を示さず、かつ着力点を低くすることができるため、歯を横に動かす力が減り、歯牙に対しては愛護的でとされている。

むすび

金属材料の歯科利用について、必要とされる金属の特性に応じて述べてきた。各種純金属や合金が、様々な歯科臨床における。それ故、様々な歯科臨床におけるニーズに応じて取捨選択され、現在では歯科治療に欠くことのできない材料となっている。今後は、材料の複合化や機能化、そしてさらなる新素材の開発による、審美性へのチャレンジと生体親和性の向上が期待されるところである。

参考文献

- 1) Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. Albrektsson T, Brånemark PI, Hansson HA, Lindström J. *Acta Orthop Scand.* 1981; 52 (2): 155-70
- 2) Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. Wennerberg A, Albrektsson T. *Clin. Oral Impl. Res.* 20 (Suppl. 4), 172-184, 2009
- 3) Effect of microthread on the maintenance of marginal bone level: a 3-year prospective study. Lee DW, Choi YS, Park KH, Kim CS, Moon IS. *Clin Oral Implants Res.* 2007 Aug; 18 (4): 465-70
- 4) Unique alignment and texture of biological apatite crystals in typical calcified tissues analyzed by microbeam X-ray diffractometer system. Nakano T1, Kaibara K, Tabata Y, Nagata N, Enomoto S, Marukawa E, Umakoshi Y. *Bone.* 2002 Oct; 31 (4): 479-87
- 5) Optimally oriented grooves on dental implants improve bone quality around implants under repetitive mechanical loading. Kuroshima S, Nakano T, Ishimoto T, Sasaki M, Inoue M, Yasutake M, Sawase T. *Acta Biomater.* 2017 Jan 15; 48: 433-444



4. 検査器具・治療器具

東京医科歯科大学 はなわ たか お
生体材料工学研究所 教授 塙 隆 夫

まえがき

ここでは、検査、外科治療、内科治療、歯科治療に使用される医療機器のうち、患者の体内に挿入され人体組織と接触するが短時間で取り去られるものと、患者と接触せずに使用されるものを対象に述べる。ガイドワイヤー、カテーテル、内視鏡、メス、注射針、ステープル、歯科におけるプローブ、スケーラーなどが該当する。これらの機器には、短期的な安全性、長期間耐久性、血管内や臓器内での潤滑性、屈曲性、剛性と柔軟性のバランス、抗菌性、可滅菌性などが要求される。これらの医療機器では、強度や剛性の必要から金属材料が多く使用される。特に、メス、プローブ、スケーラーなどは工具的な硬さが必要であるため、主にステンレス鋼、Co基合金が使用される。手術用ロボットの人体に接触しない部分、X線コンピュータ断層撮影 (Computed tomography; CT)、核磁気共鳴画像法 (Magnetic resonance imaging; MRI)、ポジトロン断層法 (Positron emission tomography; PET) などの診断機器の駆体などに使用される金属材料も本項に該当するが、これらの材料は装置の駆体における構造材料として使用されるものである。また装置によっては電磁気的性質が重要である。通常はステンレス鋼、鉄鋼材料などが使用される。医療の世界では、診断、治療用デバイスに使用されるステンレス鋼を『サージカルステンレス』と呼んでおり、SUS304、SUS316、SUS316L、316LVM、SUS420J2、SUS431、SUS440、SUS630等のステンレス鋼がこれに該当する。

◇ カテーテル

ステントによる血管拡張や塞栓コイルを用いた脳動脈粒の閉塞といった血管内治療法は、血管の閉塞あるいは奇形の箇所を診断することで可能になった治療法である。この診断には、脚の付け根、

手首、ひじなどの動脈から、直径2mm程度の細い管 (カテーテル) を心臓あるいは脳内に挿入し、先端から造影剤を注入して動脈の細部構造を映し出す検査によって可能になった^{1)、2)}。カテーテルの素材には、SUS304ステンレス鋼、SUS316Lステンレス鋼、Co-Cr合金、Au、Pt-In合金が用いられている。カテーテルでは、血流に抵抗して造影剤などを注入する必要から耐圧性が求められる。高分子単体で製造するとチューブが厚くなるため、金属メッシュを組み込んだものが使用される。さらに肉厚を小さくするためには、コア材である金属材料の高弾性化、高強度化が必要である。この目的のために超弾性Ni-Ti合金製チューブの開発が行われている。カテーテルの輸入比率は2009年に70.0%であったものが2015年には35.5%となり、国産比率が上昇している³⁾。

◇ ガイドワイヤー

カテーテルの先端に取り付けて血管の分岐を選択し、目的とする血管にガイドワイヤーを進入させる役割を果たすものがガイドワイヤーである。ガイドワイヤーは、コイルタイプとプラスチックタイプとに分類できる。コイルタイプには金属製のコアがあり、先端のコアの外側が金属コイルで覆われている。コアの材質はほとんどがSUS316Lステンレス鋼であるが、最近Co-Cr合金製のものも販売されている。先端部分については、ステンレス鋼の他にNi-Ti合金をつなぎ合わせたものもある。プラスチックタイプは、コア部分にコイルタイプと同様の金属材料を使用し、プラスチックで覆われている。ガイドワイヤーはカテーテルの内腔に挿入され、先端部を露出した状態で用いられる。ガイドワイヤーの先端部は適切な柔軟性と剛性を有していることが求められる。現在ではNi-Ti合金超弾性ワイヤーをコアに用いてポリウレタンで覆ったものが多く使用されている。さらに、ガイドワイヤーにはトルク伝達性、耐キンク性お

よび低摩擦性が要求される。現在の開発の方向としては、強度や硬さを保持したままさらに細口径化する、カテーテル部分の摩擦を軽減する、血管壁との間の潤滑性を確保するために高分子をコーティングするなどが考えられている。将来的には、先端部の形状を体外で制御できることが期待されており、形状記憶合金、熱応答性材料など応用が考えられている。

◇ 内視鏡・手術用ロボット・造影機器

内視鏡において重要なのは、ファイバーなどの光工学的技術である。腹腔手術用デバイスは、高周波で組織を切開・切除し、超音波で止血するシステムとなっている。内視鏡先端部の本体および送水孔がステンレス鋼製であるが、鋼種については公表されていない。恐らく、SUS304鋼かSUS316L鋼と思われる。手術用ロボットの構成材料もステンレス鋼が主体となる。CT、MRI、PETなどの先端造影機器に使用される金属材料は、電気回路、強磁場発生部を除けば、駆体を支えるための構造材料として通常の機器と同様に金属材料が使用されている。

◇ 手術用メス・ピンセット・ステープル

メスは外科手術や解剖に用いられる極めて鋭利な刃物を指すが、先進国では衛生上の理由から使い捨て式が主流になっており、これらはステンレス鋼製である。(高周波)電気メスでは、人体に高

周波電流を流してこのときの負荷もしくは接触抵抗によってジュール熱を発生させ、この熱が瞬時に細胞を加熱し爆発・蒸散することによって切開作用を、細胞の水分を蒸発させタンパク質を凝固させることによって凝固作用をそれぞれ生じさせる。電気メスの先端部分は高周波電極であり、防汚のためにシリコンコーティングが施されているものもある。一般手術では電気メスが広く使用されているが、レーザーメスは、体内腫瘍、痔、ほくろ、歯肉の切開、除去に使用される。水圧を利用したウォータージェットメスも実用化されている。ピンセット、鉗子などの手術用器具はステンレス鋼製である。手術創を縫合する代わりにステープルが使用されるが、これにはSUS630ステンレス鋼が使用されている。

◇ 歯周検査・治療器具

図1に歯周プローブ、スケーラー、根管治療用ファイルの使用例を示す。歯周プローブは、歯根表面の形態探索、歯周ポケットの位置と深さの測定、歯肉縁下歯石や沈着物の検知に使用される。歯周探針(エクスプローラー)は、歯肉縁下の沈着物や歯根面の滑沢さの検査に使用される。歯石除去や歯根面の滑沢化に使用されるスケーラーは、手スケーラーと超音波スケーラーとがある。これらにはいずれもSUS420J1などのステンレス鋼が使用されている。齶蝕の程度が進み象牙質を通過すると歯髄が細菌に侵される。歯髄の細菌感染を治

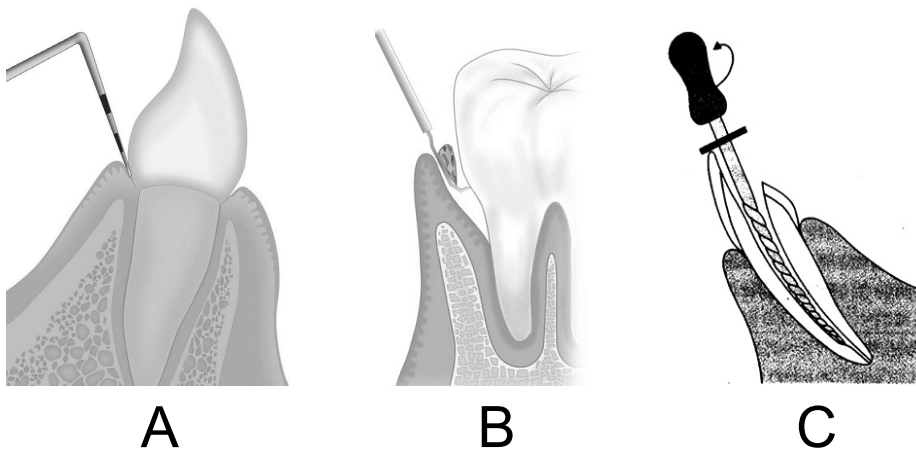


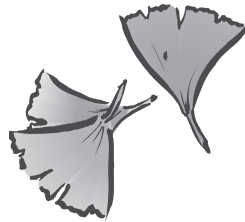
図 1 (A) 歯周プローブによる歯周ケットの深さ計測、(B) スケーラーによる歯石除去、(C) リーマによる根管拡大

療するためには、感染した歯髄を除去するとともに歯髄周囲の根管を機械的および化学的に拡大・清掃する必要がある。機械的根管拡大に使用される用具が歯科用リーマー、ファイルである。リーマーは回転によって、ファイルは上下運動によって根管を拡大するもので、適度な弾性、剛性が必要であり、SUS420J1、SUS420J2ステンレス鋼製のものが広く用いられてきた。近年、湾曲した根管でも良好な根管形成が可能なNi-Ti超弾性合金製のファイルが臨床応用されるようになり、性能、

能率の両面で注目されている。Ni-Ti合金ファイルは切削性能が低いため、従来一般的であった手による操作ではなく、エンジンの回転を用いて操作するため、破折を起こさないよう注意が必要である。

参考文献

- 1) 岡野光夫監修：バイオマテリアル－その基礎と先端研究への展開－、東京化学同人、(2016)
- 2) 菊池晴彦監修：脳神経外科医のための血管内治療－その実際と今後の展望－、(2001)
- 3) 木村健一郎：医機連ジャーナル、102 (2018)、52



V. 各社のバイオマテリアル紹介

大同特殊鋼株

大同特殊鋼株の 医療用チタン・チタン合金

まえがき

チタン・チタン合金は優れた耐食性や高い比強度、高い生体適合性、非磁性といった特徴を有しており、化学プラント部材や航空機部材などの代表的な用途の他に、各種医療機器材料として用いられている。当社は1970年代からチタン・チタン合金の製造を開始し、医療用途にも展開してきた。現在、各種体内留置具や診断・治療機器用に数百トン／年程度のチタン・チタン合金を生産するにいたっている。

本報では、当社の代表的な医療用チタン合金について紹介する。

◇ 大同の医療用チタン・チタン合金

1. 体内留置具用チタン素材

材料規格はASTM、JIS、ISO規格があるが、ASTM規格で規定された材料を求められる場合が多い（表1）。ASTMF67に規定される純チタン材は主に耐食性を重視される場合に、ASTMF136に規定されるTi-6Al-4V ELI材は耐食性に加え強度も重視する場合に用いられる。ASTMF136は通常のTi-6Al-4Vに比べ、酸素等の微量元素を制限することで韌延性を確保した合金である。このほかにも、通常のTi-6Al-4Vの医療用規格版であるASTMF1472、人体への有害性の指摘のあるバナジウムをより安心できるニオブで置き換えたASTMF1295（Ti-6Al-7Nb）も製造している。

ASTMF136やASTMF1295、ASTMF1472はいずれも $\alpha+\beta$ 型（ α ：六方最密充填格子、 β ：体心立方格子）のチタン合金であり、冷間での成形加工が困難であるため、冷間加工性に優れた医療用チタン合金として最近あらたにASTMF2066（Ti-15Mo）の製造技術開発にも取り組ん

でいる。ASTMF2066は低弾性率の β 型チタン合金であり、溶体化状態で冷間成形性のよい β 相組織となるが、加工後の時効熱処理により高強度化も可能な合金である。

2. 診断・治療機器用チタン素材

体内に留置しない診断・治療機器用チタン素材には、JISH4650、ASTMB348に代表される一般規格のチタン・チタン合金の棒が用いられることも多くなっている。

◇ 大同の医療用チタン・チタン合金の製造法

一般に、チタン・チタン合金の溶解には、スポンジチタンと合金元素を圧縮・溶接した電極を真空アーク溶解することが多いが、リサイクル原料の使用量に制約を受けるのが欠点である。そこで当社は電極を製造する一次溶解に、リサイクル原料をより多く活用できるプラズマ溶解炉（プラズマ積層凝固炉：PPC炉）や、水冷銅ルツボ内での誘導溶解炉：LIF炉（Levitation Induction Furnace）を開発・適用し、安定した品質とコストダウンの両立を図っている。なかでもLIF炉は誘導溶解による溶湯攪拌効果が大きく、高融点の合金元素を溶解することができる。PPC炉やLIF炉で製造した鋳塊を電極としてVAR（真空アーク再溶解）を実施し、鋳塊（インゴット）を製造している。

インゴットは棒あるいは線材に熱間鍛造あるいは熱間圧延され、所望の寸法に仕上げられる。また、検査工程ではチタンの航空機用規格AMS2631規格対応可能な超音波探傷検査を有している。

むすび（医療機器用チタン素材の今後の展開）

日本には高い加工技術を持つ部品メーカーや、電子機器メーカー、精密機器メーカーが数多く存在し、世界的に見ても医療機器を開発しやすい土壌を持っているものと考えられる。機器設計技術と、素材技術との組み合わせにより、新しい医療機器開発事例が今後増加し、治療を待つ患者や、治療にあたる医師に役立っていくものと期待している。

〔大同特殊鋼株 ステンレス・軸受産機 末岡 伯理〕
ビジネスユニット東京営業部チタン営業室 課長

表 1 大同の主な医療用チタン・チタン合金（ASTM規格品）

| ASTM規格 (大同ブランド名) | 主要成分 | 強度* | 特徴 | 用途例 |
|----------------------|-------------------------|--------------------------|---|----------------------------------|
| ASTMF67-Gr2 (DT2) | Commercially pure Ti | ≥345MPa | ・純チタンであり、良好な生体適合性 ・柔かく強度のいらない個所に使用 | ハンドピース 人工心臓 医療機器 等 |
| ASTMF136 (DAT5E) | Ti-6Al-4V ELI | ≥860MPa | ・高強度であり、強度が必要とされる箇所に使用 ・V入りのため、生体適合性はやや劣る | プレート、スクリュー システム、カップ クリップ 等 |
| ASTMF1472 (DAT5) | Ti-6Al-4V | ≥930MPa | ・ASTMF136より高強度。強度が必要とされる箇所に使用 ・V入りのため、生体適合性はやや劣る | プレート、スクリュー システム、カップ 等 |
| ASTMF1295 (DAT67) | Ti-6Al-7Nb | ≥900MPa | ・Ti-6Al-4Vと同等の強度 ・Vが含まれておらず生体適合性に優れる | 人工歯根 等 |
| ASTMF2066 | Ti-15Mo | ≥690MPa (β 焼鈍) | ・AlやVが含まれておらず生体適合性に優れる ・弾性率が従来のチタン合金対比低くしなやか | 開発中 |

* 強度は製品サイズによって異なります。運用に際しては元規格を確認願います。

業界のうごき

浅井産業、本・支社をフリーアドレスに社内コミュニケーションを活性化

浅井産業は、社内のコミュニケーション活性化やオフィス環境改善を狙いに、本社と大阪、名古屋支社をフリーアドレス化した。支社は5月上旬にレイアウト変更し、本社は5月末の移転に合わせて実施した。ネットワーク環境も刷新し、RPAによる業務効率化やペーパーレス化も進めた。

フリーアドレスは、空いている席を自由に使って仕事するワークスタイル。本社では通常のデスクのほか作業に没頭したい時に使えるコックツブース、窓際で見晴らしの良いファミレスブース、仕事にも使えるカフェテリアや60人収容可能なセミナールームなどを配置した。

間接照明やダウンライトの活用で、リラックスして仕事に打ち込める環境作りに配慮。「緑」を掛け合わせて楕円形のフォルムも随所に散りばめた。部署の垣根を超えて気軽に会話し情報交換も行う姿が早くも目についている。

(6月20日)

UEX、8月に住商特殊鋼を買収へ買収額30億円、車向け特殊鋼除く

UEXは8月1日付で住友商事グローバルメタルズから住商特殊鋼の全株式を譲り受ける契約を締結した。住友商事グローバルメタルズが住商特殊鋼・第二営業本部の事業（主に自動車向け構造用鋼の販売事業で東日本・西日本営業部、名古屋・広島・九州営業所を含む）を吸収分割で統合した後、残る住商特殊鋼をUEXが買収する。買収額は30億円強の見込み。国内ステンレス市場の変化や顧客ニーズの多様化が加速し、流通各社が機能強化を模索する中、今後の方向性でUEXと住友商事側の思惑が一致した。

住商特殊鋼の18年3月期業績は売上高148億円、営業利益8億円。UEXの買収対象は売上高102億円、人員規模で79人になる。8月1日の買収後も明田重樹社長が統投し、各々独立した営業を行う。

UEXは生産財分野で国内最大手のステンレス流通で、19年3月期連結売上高は495億円。単純合算で600億円規模のグループになる。(6月12日)

カノークス、鋼管加工で愛知に新工場 新中期計画で事業投資36億円

カノークスは、21年度を最終とする3カ年中期経営計画を策定した。自動車産業の大きな変化に対して自社の機能を明確化し最新鋭の加工・複合機能を持つため、総額36億円の事業投資を相次ぎ実施する。

8月に「カノークス鋼管東海」を設立。愛知県東郷町に鋼管加工のマザー工場となる新工場を開設し、20年5月に量産開始する。この投資額は22億円強。他の「カノークス鋼管」各社と基幹システム、業務フローを統合し、グループ会社間での人材相互補完を図る。

中計では「新たな成長へ向けた基盤構築の総力戦」をテーマに掲げた。鋼管関係では、カノークス鋼管北上（岩手県北上市）で工場を拡張し、サーボプレス、ロボット溶接機などの加工設備を導入。またカノークス鋼管九州（大分県中津市）を設立し、九州地区での自前での切断機能を拡充した。

(7月22日)

三悦、事業継続計画で対策を強化「人命最優先」の施策を展開

三悦は、継続的な事業運営に向けた制度構築を完了した。今月、BCP（事業継続計画）対策を更新し運用を開始。人命最優先、顧客への影響の最小化により、有事でも流通機能を安定的に発揮する構えだ。

同社は名古屋港近く、海拔ゼロメートル地帯に立地する。東南海地震の発生が予想される中、定期的に避難訓練を行うなど震災、津波発生を想定した取り組みを展開している。

事業継続計画は12年に作成した。BCP教育の推進、食料などの備蓄を進めていたが、若手社員が中心のチームを編成して内容を見直した。改訂版計画書は従業員および家族の安全確保、顧客の信用を守ることを基本方針に設定。被害想定や対応策をきめ細かく網羅したほか、備蓄品の拡充なども記載した。

13日に社員教育会を開催し、説明会や避難場所への歩行訓練を行った。

(7月24日)

清水鋼鉄・苫小牧、受入れ体制を厳格化 鉄スクラップの品質向上、注意喚起も

清水鋼鉄・苫小牧製鋼所は4日、取引先のスクラップディーラーや製品窓口商社の集まりである清鋼・清和会を開き、鉄スクラップの汚染問題に関して注意を喚起し、今後の受け入れ体制に関する方針を説明した。

清水孝社長は、電炉業界を取り巻く環境を説明し、「鉄スクラップは日本の重要な資源であり、省エネルギーやCO2など温室効果ガス削減に大きな役割を果たしており、今後は重要性がさらに増す。クリーンな鉄スクラップを次代に引き継ぐために、責任ある資源リサイクルの輪を取引先の皆さまと共に築きたい」と語り、非鉄・爆発物混入防止への協力を要請。「混入が発見された場合は従来通り返品処置を行い、悪質な場合は取引停止も考えている」と強調した。

トランプエレメント（鋼中の微量元素）は、鉄スクラップリサイクルでは分離困難な不純物成分として汚染要因となる。

(7月8日)

業界のうごき

中野ハガネ、自社製品の販路開拓 放電加工用の電極母材など

中野ハガネは、自社で手掛ける独自製品の拡販に注力する。放電加工用電極母材「リブメイク」をはじめとした自社製品の販路開拓に取り組みほか、開発を担当する都田研究所（浜松市北区）の柔軟な引き合い対応力も生かす。ニッチなニーズ、必要ロットに応じた開発体制を武器に、自社製品を素材販売、鋼機部門に続く第3の柱に育てたい考えだ。

都田研究所は93年の設立後、治工具関連の独自商品を開発している。工場棟内に各種設備を設置して加工も行っており、16年にはNC旋盤を増設した。

主にプラ型製作時に利用される放電加工用電極「リブメイク」は、近年の切削加工技術の進化に伴い需要が停滞する傾向にある。生産工程の一部を内製化して付加価値を向上させるとともに、社内のワイヤーカットを活用した電極の形状加工にも取り組み、ユーザーの利便性拡大に向けた取り組みを加速する。（7月3日）

野村鋼機、熱間工具鋼の加工体制強化 兵庫支店中心に設備増設

野村鋼機は、20年3月期の主な設備投資計画で兵庫支店（兵庫県加東市）を中心に大型加工機や中小型切断機を増設する。兵庫支店は19年2月開設で設備体制の充実を図っており、中型5面加工機1台や大型横中ぐり盤1台、中小型切断機2台を導入。さらに兵庫か広島支店（福山市）に縦型マシニングセンター1台、両面フライス盤1台を増設する。総投資額は約3億円。

兵庫は産業機械・航空機関連を中心とする熱間工具鋼の大型加工や、西日本における構造用鋼の中核的物

流・切断機能を担う営業拠点。兵庫で切断体制を構築した段階で、広島は熱間工具鋼の加工販売に集中し、構造用鋼については兵庫をバックヤードとして活用する。兵庫の構造用鋼在庫体制は8月末に整える。5面加工機は19年末に導入する予定で、10月をめどに兵庫の工具鋼在庫体制を整える。（6月11日）

日鉄物産、「子ども環境教室」を初開催 社員子女が夏休みに職場見学

日鉄物産はCSR関連活動の一環として、初めての試みとなる「夏休み子ども環境教室・職場訪問」を開催する。同社社員の子を対象とした子ども向けの職場見学、環境ワークショップ、佐伯康光社長へのインタビューなどのプログラムを用意する。

開催は8月7日。場所は日鉄物産の東京本社・西館。対象は小学2～5年生の同社社員子女で、参加者20人ほどを予定している。

開催目的について、同社は「学校で学習した環境教育内容を元に、同社の事業活動と環境の関わりを知る」「新生『日鉄物産』となった今年度、社員の家族に同社についての理解を深めてもらう」—こととしている。内容が盛りだくさんとなり、職場見学では親へのインタビューを予定するほか、海外拠点とのTV会議などもある。社長室を訪問し、昼食は親と同席する。（7月5日）

林田特殊鋼材、貝塚でCNC旋盤増設 ベアリングの大型化に対応

林田特殊鋼材は、ベアリングの大型化に対応するため、貝塚工場（大阪府貝塚市）で大型CNC旋盤を1基増設した。作業環境改善や不良品率低減などを図る付帯装置も同時に導入した。

同社は軸受鋼を中心に扱い、本社

工場や貝塚工場、伊賀支店（三重県伊賀市）に切断機やCNC旋盤などを設置し、ユーザーに加工品を供給する。05年開設の貝塚工場ではCNC旋盤11基・9ラインでベアリングの旋削加工（月18万～20万個）を行い、丸鋸など5基の切断機で切断加工（同20万～30万個）も行う。付加価値の高い大型ベアリングの需要に対応するため、6月に大型CNC旋盤の本格稼働に入った。

既設機のベアリング加工は外径130ミリ径までだが、新設機は外径200ミリ径まで可能。加工品の搬送重量も12キロ（既設機は3キロ）まで対応する。貝塚工場では今後もCNC旋盤の老朽更新や切断機増設などを検討する。（7月5日）

秋山精鋼、石岡の連続抽伸ライン移設 埼玉へ、両工場生産性向上

秋山精鋼は石岡工場（茨城県石岡市）から埼玉工場（埼玉県八潮市）へ連続抽伸ライン（コンバインドマシン）を移設した。2工場内の動線レイアウトを変更し、生産性を向上させる。

移設したのは細径（10ミリ前後）の1型コンバインドラインで、4月に石岡工場から埼玉工場へ移設。これにより埼玉工場は6ライン体制となった。埼玉工場では17年に立体式の自動倉庫設備を導入しており、翌年に倉庫への自動搬入機（AGV）も導入して効率的な生産体制を整備した。

石岡工場では研磨ラインなどを含めて大幅なレイアウト変更を実施している。原材料の置き場から伸線加工、熱処理、研磨、検査・梱包工程など各工程の動線を整流化して、生産性の向上につなげる計画。設備間のスペースにゆとりを持たせることで、安全面の向上も図れる。

（6月26日）

業界のうごき

神戸製鋼所、線材・棒鋼を追加値上げ 7月出荷分から

神戸製鋼所は7月出荷分から線材・棒鋼製品を追加値上げする。16年度以降の累計で3万円の値上げ実現に向け、顧客への要請を順次行う。主・副原料や副資材、物流費などの諸コスト上昇に加え、生産効率悪化や非定常コストの増加に伴い製品価格への転嫁に努めてきたが、コスト負担は依然大きく、自助努力による吸収が不可能な水準に達している。SOx規制など環境規制によるコスト上昇も見込まれるため、追加値上げに踏み切る。

足元の需要環境はユーザーや機種によりまだ模様だが、特殊鋼メーカーの多くは「一次的な調整局面」との見方を変えていない。神鋼は主要分野である自動車関連需要について、「引き続き堅調に推移しており、部品輸出や非日系自動車向けも昨年並みの需要が見込まれ、特殊鋼需要は総じて高位で推移する」と予測している。(6月28日)

日鉄ステンレス、6月受注スキップ 店売り向けニッケル系冷延薄板

日鉄ステンレスは6月契約の店売り向けニッケル系冷延薄板の受注をスキップする。昨年末以降、市中の荷動きが鈍化した一方で、輸入材の入着が高水準で、一部国内メーカーの納期改善が進んだ影響もあり、市中在庫が膨らんだ。足元でも在庫過剰感が続いており、「できるだけ早期に市場健全化を実現したい」として受注スキップを決めた。

「輸入材を含めて市場健全化に向かうことを期待したい」と、輸入材の動向を注視する姿勢も示した。同社のニッケル系冷薄に占める店売り比率は10%強。

流通筋では同社の判断を歓迎する向きが大勢を占める。「すでに申し込みを大幅に抑制していた。在庫水

準の適正化が進むことを期待したい」「BAや厚手材は早めに引き締め感が生じるだろう」「足元の原料安の影響が懸念されていただけに、市況維持の面でも下支えになる」などの声が聞かれる。(6月6日)

日本精線、クロム系は5,000円上げ ステンレス鋼線の7月契約

日本精線は、7月契約販価でニッケル系ステンレス鋼線(基本鋼種SUS304)を据え置き、クロム系ステンレス鋼線(同SUS430)をトン5,000円値上げする。前回の価格改定(4月契約分)では、ニッケル系を据え置き、クロム系ステンレス鋼線を5,000円値下げしている。今回の価格改定は、ロッドメーカーの6月契約におけるステンレス線材の価格改定に伴うもの。

足元の国内需要は弱含んでいる。主力分野の設備関連は力強さを欠く状況が続いている。建築関連は消費税増税が控える影響から住宅着工件数は持ち直しているものの、荷動きは依然として精彩を欠いている。

海外需要も世界経済の減速、また、米中貿易摩擦の激化の影響を受けて、弱い状況が続く。同社は「先行き不透明感は増している」という。

需要環境が芳しくない中、輸入材の数量は総じて高水準を維持しており、「輸入材動向には引き続き注視する」方針。(6月28日)

広島メタル&マシナリー、新中期V策定 積極投資で経営体質強化

広島メタル&マシナリーは19年度を起点とする新3カ年中期ビジョンを策定した。同社は広製作所(呉市)でスチール(特殊鋼ブルーム)・メタルテック(鋳鋼品)・ケムテック(化学環境機械製造)の3事業を営む。新ビジョンでは特殊鋼、鋳鋼の持ち味を生かした経営体質強化や機械事業や新規事業の拡大を図り、3事業

が支え合う安定収益体質の基盤固めを進める方針。

地域経済活性化支援機構(REVIC)の再生プロセスが終了し、17年9月からグレーティングメーカー最大手のダイクレと地銀2行をスポンサーとする運営体制に移行。経営安定化を踏まえ、新工場(ケムテック事業)、大型門型五面加工機(メタルテック造機部門)と大型投資を実施。今中期ビジョンでも戦略投資を進める。スチール事業で省電力化操業の確立を目指した酸素吹込み能力の強化、メタルテック事業で五面加工機の追加を検討する。(6月7日)

三菱製鋼、海外ばね事業を見直し 機器装置は中国でも生産

三菱製鋼の佐藤基行社長は都内で開催したIR説明会で中期経営計画(16~20年度)の進捗よく状況について、「海外ばね事業は一旦立ち止まり、事業環境変化の影響と今上期の既存事業の立て直しの状況を見極めつつ、中計の見直しを進める」方針を明らかにした。

ばね事業では、米国などの保護貿易主義の拡大、自動車メーカーのグローバル化の後退、軽量化ニーズの高まりが中計策定時から大きく変わっている。「乗用車向けの新規拠点の進出は慎重に見極め、採算性向上のため拠点集約も検討する。鋼材事業とのシナジーが大きい商用車・建機向け板ばね・巻きばね事業は拡大を継続する」と説明した。

機器装置事業(三菱長崎機工)では環境・資源リサイクル分野で中国向け販売を強化するため、ばね拠点の寧波菱鋼彈簧に工場を増設し、磁力選別機や防振装置の現地生産を始める。20年初に磁力選別機の生産を開始する予定。(6月3日)

文責：(株)鉄鋼新聞社

特殊鋼統計資料

特殊鋼熱間圧延鋼材の鋼種別生産の推移

鋼種別

(単位：t)

| 年月 | 構造用鋼 | | | | 特殊用途鋼 | | | | | | 計 | 合計 |
|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|------------|------------|
| | 工具鋼 | 機械構造用炭素鋼 | 構造用合金鋼 | 計 | ばね鋼 | 軸受鋼 | ステンレス鋼 | 快削鋼 | 高抗張鋼 | その他 | | |
| '17 暦年 | 262,744 | 5,014,549 | 3,947,953 | 8,962,502 | 438,097 | 1,011,176 | 2,850,849 | 629,459 | 5,562,736 | 609,458 | 11,101,775 | 20,327,021 |
| '18 暦年 | 265,850 | 5,232,401 | 4,055,787 | 9,288,188 | 428,588 | 1,029,788 | 2,954,588 | 651,312 | 5,616,124 | 552,701 | 11,233,101 | 20,787,139 |
| '17 年度 | 268,659 | 5,058,907 | 4,010,098 | 9,069,005 | 434,231 | 1,025,656 | 2,898,689 | 637,160 | 5,672,002 | 575,660 | 11,243,398 | 20,581,062 |
| '18 年度 | 254,113 | 5,231,860 | 4,054,690 | 9,286,550 | 430,796 | 1,032,732 | 2,881,369 | 648,216 | 5,498,472 | 564,665 | 11,056,250 | 20,596,913 |
| '18. 7-9月 | 65,487 | 1,278,114 | 980,947 | 2,259,061 | 102,331 | 245,192 | 739,295 | 157,371 | 1,303,340 | 141,240 | 2,688,769 | 5,013,317 |
| 10-12月 | 59,707 | 1,342,687 | 1,033,274 | 2,375,961 | 107,718 | 270,652 | 713,253 | 166,547 | 1,388,079 | 140,477 | 2,786,726 | 5,222,394 |
| '19. 1-3月 | 59,133 | 1,285,351 | 1,015,067 | 2,300,418 | 109,020 | 257,157 | 692,224 | 156,026 | 1,347,700 | 143,155 | 2,705,282 | 5,064,833 |
| 4-6月 | 59,607 | 1,214,992 | 1,003,656 | 2,218,648 | 106,395 | 257,956 | 662,226 | 151,618 | 1,325,442 | 128,939 | 2,632,576 | 4,910,831 |
| '18年 5月 | 21,223 | 451,591 | 349,683 | 801,274 | 37,301 | 90,588 | 245,014 | 58,280 | 509,651 | 40,077 | 980,911 | 1,803,408 |
| 6月 | 23,972 | 442,309 | 329,586 | 771,895 | 38,895 | 83,830 | 249,437 | 57,761 | 479,602 | 48,445 | 957,970 | 1,753,837 |
| 7月 | 20,555 | 431,726 | 349,361 | 781,087 | 37,727 | 81,011 | 242,273 | 59,279 | 396,927 | 49,094 | 866,311 | 1,667,953 |
| 8月 | 20,048 | 422,671 | 310,377 | 733,048 | 33,536 | 79,855 | 246,448 | 47,506 | 474,025 | 50,823 | 932,193 | 1,685,289 |
| 9月 | 24,884 | 423,717 | 321,209 | 744,926 | 31,068 | 84,326 | 250,574 | 50,586 | 432,388 | 41,323 | 890,265 | 1,660,075 |
| 10月 | 19,299 | 450,796 | 355,754 | 806,550 | 36,898 | 91,578 | 238,598 | 52,734 | 492,624 | 53,380 | 965,812 | 1,791,661 |
| 11月 | 20,280 | 442,033 | 339,996 | 782,029 | 34,331 | 85,646 | 232,145 | 58,757 | 458,521 | 43,379 | 912,779 | 1,715,088 |
| 12月 | 20,128 | 449,858 | 337,524 | 787,382 | 36,489 | 93,428 | 242,510 | 55,056 | 436,934 | 43,718 | 908,135 | 1,715,645 |
| '19年 1月 | 20,434 | 434,551 | 329,353 | 763,904 | 37,528 | 79,435 | 226,667 | 54,103 | 456,023 | 50,861 | 904,617 | 1,688,955 |
| 2月 | 19,080 | 405,541 | 331,266 | 736,807 | 34,145 | 83,307 | 223,912 | 50,926 | 402,421 | 41,825 | 836,536 | 1,592,423 |
| 3月 | 19,619 | 445,259 | 354,448 | 799,707 | 37,347 | 94,415 | 241,645 | 50,997 | 489,256 | 50,469 | 964,129 | 1,783,455 |
| 4月 | 21,290 | 413,374 | 346,443 | 759,817 | 34,096 | 85,831 | 211,052 | 52,162 | 410,739 | 44,250 | 838,130 | 1,619,237 |
| 5月 | 20,098 | 406,199 | 330,484 | 736,683 | 35,942 | 84,342 | 235,021 | 47,734 | 445,952 | 39,429 | 888,420 | 1,645,201 |
| 6月 | 18,219 | 395,419 | 326,729 | 722,148 | 36,357 | 87,783 | 216,153 | 51,722 | 468,751 | 45,260 | 906,026 | 1,646,393 |
| 前月比 | 90.7 | 97.3 | 98.9 | 98.0 | 101.2 | 104.1 | 92.0 | 108.4 | 105.1 | 114.8 | 102.0 | 100.1 |
| 前年同月比 | 76.0 | 89.4 | 99.1 | 93.6 | 93.5 | 104.7 | 86.7 | 89.5 | 97.7 | 93.4 | 94.6 | 93.9 |

出所：経済産業省『鉄鋼生産内訳月報』から作成。

形状別

(単位：t)

| 年月 | 形鋼 | 棒鋼 | 管材 | 線材 | 鋼板 | 鋼帯 | 合計 |
|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| '17 暦年 | 345,018 | 6,272,447 | 1,112,835 | 4,249,655 | 1,716,315 | 6,648,155 | 20,344,425 |
| '18 暦年 | 374,683 | 6,452,802 | 1,188,873 | 4,261,952 | 1,647,479 | 6,868,340 | 20,794,129 |
| '17 年度 | 347,415 | 6,340,621 | 1,168,193 | 4,199,478 | 1,780,457 | 6,761,726 | 20,597,890 |
| '18 年度 | 383,020 | 6,439,522 | 1,203,698 | 4,292,348 | 1,495,812 | 6,788,499 | 20,602,899 |
| '18. 7-9月 | 89,994 | 1,558,119 | 287,903 | 1,054,854 | 351,482 | 1,672,547 | 5,014,899 |
| 10-12月 | 93,323 | 1,644,444 | 299,017 | 1,093,111 | 375,559 | 1,718,060 | 5,223,514 |
| '19. 1-3月 | 96,599 | 1,588,574 | 317,290 | 1,070,966 | 323,004 | 1,669,733 | 5,066,166 |
| 4-6月 | 75,598 | 1,563,314 | 295,776 | 1,000,644 | 311,269 | 1,665,778 | 4,912,379 |
| '18年 5月 | 23,311 | 562,037 | 101,462 | 361,223 | 154,804 | 601,090 | 1,803,927 |
| 6月 | 38,682 | 560,400 | 84,830 | 352,519 | 136,517 | 581,350 | 1,754,298 |
| 7月 | 29,835 | 548,334 | 93,366 | 365,812 | 105,218 | 526,157 | 1,668,722 |
| 8月 | 26,322 | 483,072 | 105,550 | 352,595 | 127,862 | 590,339 | 1,685,740 |
| 9月 | 33,837 | 526,713 | 88,987 | 336,447 | 118,402 | 556,051 | 1,660,437 |
| 10月 | 30,886 | 551,807 | 103,018 | 368,159 | 145,165 | 592,787 | 1,791,822 |
| 11月 | 31,573 | 554,793 | 93,687 | 357,968 | 114,486 | 563,321 | 1,715,828 |
| 12月 | 30,864 | 537,844 | 102,312 | 366,984 | 115,908 | 561,952 | 1,715,864 |
| '19年 1月 | 25,837 | 512,321 | 103,122 | 364,796 | 105,736 | 577,550 | 1,689,362 |
| 2月 | 39,550 | 514,051 | 99,936 | 340,701 | 98,157 | 500,768 | 1,593,163 |
| 3月 | 31,212 | 562,202 | 114,232 | 365,469 | 119,111 | 591,415 | 1,783,641 |
| 4月 | 20,116 | 529,582 | 107,602 | 333,637 | 104,685 | 524,182 | 1,619,804 |
| 5月 | 21,523 | 505,525 | 100,690 | 337,026 | 101,841 | 578,912 | 1,645,517 |
| 6月 | 33,959 | 528,207 | 87,484 | 329,981 | 104,743 | 562,684 | 1,647,058 |
| 前月比 | 157.8 | 104.5 | 86.9 | 97.9 | 102.8 | 97.2 | 100.1 |
| 前年同月比 | 87.8 | 94.3 | 103.1 | 93.6 | 76.7 | 96.8 | 93.9 |

出所：『経済産業省生産動態統計』から作成。

特殊鋼鋼材の鋼種別販売（商社＋問屋）の推移（同業者＋消費者向け）

（単位：t）

| 年月 | 工具鋼 | 構造用鋼 | | | 特殊用途鋼 | | | | | | | 合計 | 合計 |
|----------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|---------|---------|--------|-----------|------------|----|
| | | 機械構造用炭素鋼 | 構造用合金鋼 | 計 | ばね鋼 | 軸受鋼 | ステンレス鋼 | 快削鋼 | 高抗張力鋼 | その他 | | | |
| '17 暦年 | 328,624 | 3,662,276 | 3,174,867 | 6,837,143 | 209,980 | 558,894 | 2,401,141 | 182,809 | 98,145 | 56,347 | 3,507,316 | 10,673,083 | |
| '18 暦年 | 330,317 | 3,525,290 | 2,049,316 | 5,574,606 | 122,660 | 581,255 | 1,703,148 | 181,436 | 95,234 | 49,039 | 2,732,772 | 8,637,695 | |
| '17 年度 | 328,965 | 3,482,828 | 2,582,257 | 6,065,085 | 169,371 | 561,237 | 2,045,095 | 180,396 | 100,874 | 56,424 | 3,113,397 | 9,507,447 | |
| '18 年度 | 322,765 | 3,543,660 | 2,028,274 | 5,571,934 | 119,549 | 546,004 | 1,681,386 | 179,074 | 95,026 | 47,294 | 2,668,333 | 8,563,032 | |
| '18年 10月 | 29,600 | 316,767 | 185,519 | 502,286 | 11,558 | 52,812 | 157,772 | 15,755 | 9,186 | 4,474 | 251,557 | 783,443 | |
| 11月 | 27,902 | 317,700 | 179,189 | 496,889 | 11,020 | 47,505 | 147,140 | 15,125 | 8,386 | 3,840 | 233,016 | 757,807 | |
| 12月 | 25,884 | 277,922 | 160,372 | 438,294 | 9,741 | 36,448 | 139,276 | 12,978 | 7,634 | 3,727 | 209,804 | 673,982 | |
| '19年 1月 | 24,877 | 284,735 | 157,391 | 442,126 | 14,858 | 35,139 | 136,927 | 12,046 | 7,415 | 3,304 | 209,689 | 676,692 | |
| 2月 | 25,815 | 277,669 | 161,764 | 439,433 | 5,436 | 36,083 | 139,797 | 13,667 | 7,824 | 3,714 | 206,521 | 671,769 | |
| 3月 | 23,332 | 278,236 | 148,944 | 427,180 | 4,526 | 33,997 | 128,306 | 15,513 | 8,456 | 3,492 | 194,290 | 644,802 | |
| 4月 | 22,382 | 272,499 | 133,232 | 405,731 | 4,371 | 32,005 | 123,147 | 11,898 | 8,116 | 3,817 | 183,354 | 611,467 | |
| 5月 | 22,911 | 242,425 | 136,529 | 378,954 | 4,301 | 30,567 | 122,915 | 11,671 | 7,418 | 2,646 | 179,518 | 581,383 | |
| 6月 | 23,555 | 228,385 | 131,682 | 360,067 | 4,842 | 30,709 | 123,571 | 11,834 | 7,596 | 9,554 | 188,106 | 571,728 | |
| 前月比 | 102.8 | 94.2 | 96.4 | 95.0 | 112.6 | 100.5 | 100.5 | 101.4 | 102.4 | 361.1 | 104.8 | 98.3 | |
| 前年同月比 | 84.4 | 74.7 | 69.7 | 72.8 | 44.1 | 56.2 | 86.2 | 70.4 | 112.5 | 213.3 | 79.4 | 75.2 | |

出所：一般社団法人特殊鋼倶楽部『特殊鋼鋼材需給月報調査』から作成。

（注）2018年3月より経済産業省『鉄鋼需給動態統計調査』から特殊鋼倶楽部業界自主統計化へ変更した。

特殊鋼熱間圧延鋼材の鋼種別メーカー在庫の推移

（単位：t）

| 年月 | 工具鋼 | 構造用鋼 | | | 特殊用途鋼 | | | | | | | 合計 | 合計 |
|----------|--------|----------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|----|
| | | 機械構造用炭素鋼 | 構造用合金鋼 | 計 | ばね鋼 | 軸受鋼 | ステンレス鋼 | 快削鋼 | 高抗張力鋼 | その他 | | | |
| '17 暦年 | 7,366 | 231,844 | 127,052 | 358,896 | 33,141 | 32,395 | 122,991 | 26,401 | 188,923 | 21,699 | 425,550 | 791,812 | |
| '18 暦年 | 9,022 | 265,513 | 163,666 | 429,179 | 30,989 | 37,438 | 132,754 | 28,173 | 163,433 | 19,784 | 412,571 | 850,772 | |
| '17 年度 | 6,776 | 223,466 | 121,672 | 345,138 | 32,300 | 31,384 | 119,951 | 28,451 | 175,114 | 21,424 | 408,624 | 760,538 | |
| '18 年度 | 8,276 | 237,787 | 154,530 | 392,317 | 29,638 | 33,728 | 122,372 | 25,391 | 162,107 | 28,897 | 402,133 | 802,726 | |
| '18年 10月 | 8,063 | 253,996 | 156,714 | 410,710 | 29,757 | 31,375 | 135,129 | 31,878 | 211,544 | 22,764 | 462,447 | 881,220 | |
| 11月 | 9,540 | 241,817 | 151,622 | 393,439 | 29,236 | 31,470 | 130,083 | 29,512 | 176,395 | 20,515 | 417,211 | 820,190 | |
| 12月 | 9,022 | 265,513 | 163,666 | 429,179 | 30,989 | 37,438 | 132,754 | 28,173 | 163,433 | 19,784 | 412,571 | 850,772 | |
| '19年 1月 | 11,565 | 269,577 | 157,469 | 427,046 | 32,757 | 33,824 | 142,362 | 32,024 | 159,994 | 28,013 | 428,974 | 867,585 | |
| 2月 | 9,451 | 251,098 | 155,154 | 406,252 | 32,019 | 31,187 | 138,320 | 27,521 | 156,811 | 24,435 | 410,293 | 825,996 | |
| 3月 | 8,276 | 237,787 | 154,530 | 392,317 | 29,638 | 33,728 | 122,372 | 25,391 | 162,107 | 28,897 | 402,133 | 802,726 | |
| 4月 | 9,881 | 245,655 | 162,208 | 407,863 | 27,712 | 33,244 | 132,935 | 29,771 | 179,631 | 26,382 | 429,675 | 847,419 | |
| 5月 | 10,510 | 252,669 | 161,370 | 414,039 | 27,503 | 32,750 | 134,786 | 30,974 | 166,655 | 25,446 | 418,114 | 842,663 | |
| 6月 | 9,608 | 254,437 | 164,494 | 418,931 | 27,656 | 37,018 | 139,751 | 27,966 | 198,581 | 25,747 | 456,719 | 885,258 | |
| 前月比 | 91.4 | 100.7 | 101.9 | 101.2 | 100.6 | 113.0 | 103.7 | 90.3 | 119.2 | 101.2 | 109.2 | 105.1 | |
| 前年同月比 | 144.1 | 100.1 | 102.0 | 100.8 | 96.2 | 113.5 | 105.3 | 97.0 | 96.9 | 119.2 | 101.6 | 101.6 | |

出所：経済産業省『鉄鋼生産内訳月報』から作成。

特殊鋼鋼材の流通在庫の推移（商社＋問屋）

（単位：t）

| 年月 | 工具鋼 | 構造用鋼 | | | 特殊用途鋼 | | | | | | | 合計 | 合計 |
|----------|--------|----------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|----|
| | | 機械構造用炭素鋼 | 構造用合金鋼 | 計 | ばね鋼 | 軸受鋼 | ステンレス鋼 | 快削鋼 | 高抗張力鋼 | その他 | | | |
| '17 暦年 | 55,932 | 183,466 | 146,595 | 330,061 | 12,917 | 53,973 | 144,088 | 9,965 | 10,293 | 2,213 | 233,449 | 619,442 | |
| '18 暦年 | 65,783 | 207,930 | 157,295 | 365,225 | 13,020 | 47,754 | 170,896 | 9,657 | 10,264 | 2,925 | 254,516 | 685,524 | |
| '17 年度 | 65,001 | 195,049 | 149,069 | 344,118 | 12,899 | 52,740 | 161,067 | 10,837 | 10,373 | 2,192 | 250,108 | 659,227 | |
| '18 年度 | 71,065 | 243,896 | 179,491 | 423,387 | 12,518 | 51,977 | 183,062 | 13,627 | 10,935 | 3,646 | 275,765 | 770,217 | |
| '18年 10月 | 66,380 | 200,872 | 150,347 | 351,219 | 13,275 | 46,570 | 165,188 | 8,421 | 9,694 | 2,806 | 245,954 | 663,553 | |
| 11月 | 66,013 | 201,985 | 153,821 | 355,806 | 13,296 | 46,987 | 166,273 | 9,567 | 9,585 | 3,006 | 248,714 | 670,533 | |
| 12月 | 65,783 | 207,930 | 157,295 | 365,225 | 13,020 | 47,754 | 170,896 | 9,657 | 10,264 | 2,925 | 254,516 | 685,524 | |
| '19年 1月 | 68,767 | 218,512 | 166,049 | 384,561 | 12,149 | 49,897 | 174,241 | 12,416 | 10,359 | 3,043 | 262,105 | 715,433 | |
| 2月 | 68,501 | 219,821 | 166,896 | 386,717 | 12,264 | 49,190 | 177,649 | 12,793 | 10,160 | 3,056 | 265,112 | 720,330 | |
| 3月 | 71,065 | 243,896 | 179,491 | 423,387 | 12,518 | 51,977 | 183,062 | 13,627 | 10,935 | 3,646 | 275,765 | 770,217 | |
| 4月 | 72,303 | 239,997 | 185,043 | 425,040 | 12,821 | 52,084 | 179,206 | 15,172 | 11,188 | 3,487 | 273,958 | 771,301 | |
| 5月 | 73,475 | 243,212 | 188,394 | 431,606 | 12,762 | 55,049 | 181,625 | 12,557 | 11,091 | 11,549 | 284,633 | 789,714 | |
| 6月 | 74,133 | 248,968 | 194,691 | 443,659 | 12,931 | 58,312 | 183,696 | 13,291 | 10,684 | 11,316 | 290,230 | 808,022 | |
| 前月比 | 100.9 | 102.4 | 103.3 | 102.8 | 101.3 | 105.9 | 101.1 | 105.8 | 96.3 | 98.0 | 102.0 | 102.3 | |
| 前年同月比 | 102.8 | 123.7 | 128.2 | 125.6 | 92.9 | 105.4 | 112.8 | 126.7 | 100.2 | 419.6 | 113.4 | 118.6 | |

出所：一般社団法人特殊鋼倶楽部『特殊鋼鋼材需給月報調査』から作成。

（注）2018年3月より経済産業省『鉄鋼需給動態統計調査』から特殊鋼倶楽部業界自主統計化へ変更した。

特殊鋼鋼材の輸出入推移

輸出

(単位: t)

| 年月 | 工具鋼 | 構造用鋼 | | | 特殊用途鋼 | | | | | その他の鋼 | | | 特殊鋼 鋼材合計 |
|---------|--------|--------------|------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-------------|
| | | 機械構造 用炭素鋼 | 構造用 合金鋼 | 計 | ばね鋼 | ステンレス鋼 | 快削鋼 | ピアノ 線材 | 計 | 高炭素鋼 | 合金鋼 | 計 | |
| '17 暦年 | 42,292 | 453,298 | 604,953 | 1,058,252 | 187,297 | 991,116 | 111,512 | 120,960 | 1,410,884 | 5,337 | 5,760,691 | 5,766,028 | 8,277,455 |
| '18 暦年 | 42,373 | 471,715 | 598,677 | 1,070,392 | 189,872 | 975,751 | 118,025 | 92,901 | 1,376,549 | 3,582 | 5,507,686 | 5,511,269 | 8,000,583 |
| '17 年度 | 42,058 | 459,167 | 611,145 | 1,070,312 | 187,017 | 986,779 | 109,512 | 110,363 | 1,399,671 | 5,038 | 5,624,583 | 5,629,621 | 8,135,663 |
| '18 年度 | 40,883 | 456,948 | 586,216 | 1,043,164 | 189,839 | 943,015 | 119,463 | 92,202 | 1,344,519 | 3,295 | 5,260,314 | 5,263,608 | 7,692,175 |
| '18年 9月 | 3,140 | 34,796 | 46,405 | 81,201 | 11,860 | 79,756 | 6,339 | 9,377 | 107,333 | 186 | 424,856 | 425,042 | 616,716 |
| 10月 | 3,644 | 44,946 | 53,726 | 98,672 | 14,499 | 87,744 | 7,966 | 9,115 | 119,323 | 294 | 482,237 | 482,531 | 704,510 |
| 11月 | 3,302 | 37,270 | 44,858 | 82,129 | 15,227 | 85,209 | 11,696 | 8,684 | 120,817 | 250 | 439,336 | 439,587 | 645,834 |
| 12月 | 3,068 | 40,332 | 52,223 | 92,555 | 15,831 | 75,118 | 15,298 | 6,514 | 112,761 | 424 | 406,495 | 406,919 | 615,304 |
| '19年 1月 | 2,483 | 29,789 | 45,805 | 75,594 | 14,550 | 66,761 | 4,878 | 7,549 | 93,738 | 157 | 372,738 | 372,895 | 544,709 |
| 2月 | 3,476 | 37,331 | 46,108 | 83,440 | 16,459 | 63,436 | 10,068 | 7,973 | 97,935 | 416 | 387,540 | 387,955 | 572,806 |
| 3月 | 3,253 | 35,643 | 50,381 | 86,024 | 16,712 | 84,507 | 9,623 | 6,321 | 117,163 | 296 | 392,417 | 392,713 | 599,153 |
| 4月 | 3,455 | 34,018 | 52,968 | 86,986 | 18,434 | 71,940 | 6,520 | 6,279 | 103,173 | 535 | 397,656 | 398,192 | 591,806 |
| 5月 | 2,989 | 26,968 | 43,487 | 70,456 | 14,905 | 68,979 | 7,807 | 6,472 | 98,163 | 313 | 373,302 | 373,614 | 545,222 |
| 6月 | 3,086 | 32,525 | 51,470 | 83,995 | 14,467 | 71,592 | 10,398 | 7,961 | 104,417 | 346 | 391,215 | 391,560 | 583,059 |
| 前月比 | 103.2 | 120.6 | 118.4 | 119.2 | 97.1 | 103.8 | 133.2 | 123.0 | 106.4 | 110.5 | 104.8 | 104.8 | 106.9 |
| 前年同月比 | 77.3 | 77.2 | 97.5 | 88.5 | 85.5 | 85.7 | 75.7 | 99.7 | 85.4 | 121.0 | 84.7 | 84.8 | 85.4 |

出所: 財務省関税局『貿易統計』から作成。

輸入

(単位: t)

| 年月 | 工具鋼 | ばね鋼 | ステンレス鋼 | | | | | 快削鋼 | その他の鋼 | | | 特殊鋼 鋼材合計 | |
|---------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|-------|--------|---------|-------------|---------|
| | | | 形鋼 | 棒鋼 | 線材 | 鋼板類 | 鋼管 | | 計 | 高炭素鋼 | 合金鋼 | | 計 |
| '17 暦年 | 3,597 | 3,665 | 779 | 12,136 | 12,315 | 206,740 | 16,077 | 248,047 | 127 | 10,199 | 599,044 | 609,243 | 864,679 |
| '18 暦年 | 3,821 | 4,446 | 1,079 | 11,731 | 9,183 | 222,159 | 16,704 | 260,857 | 297 | 5,724 | 444,746 | 450,470 | 719,892 |
| '17 年度 | 3,720 | 3,649 | 896 | 11,567 | 11,437 | 216,687 | 16,435 | 257,022 | 125 | 8,434 | 544,543 | 552,977 | 817,491 |
| '18 年度 | 3,789 | 4,813 | 901 | 12,809 | 9,392 | 214,008 | 17,217 | 254,327 | 379 | 6,282 | 524,362 | 530,643 | 793,952 |
| '18年 9月 | 185 | 463 | 31 | 845 | 1,104 | 12,599 | 1,267 | 15,846 | 6 | 621 | 54,323 | 54,944 | 71,444 |
| 10月 | 298 | 468 | 75 | 1,106 | 457 | 15,995 | 1,586 | 19,219 | 18 | 223 | 52,320 | 52,543 | 72,547 |
| 11月 | 356 | 456 | 20 | 1,298 | 861 | 15,762 | 1,557 | 19,498 | ・ | 187 | 49,391 | 49,578 | 69,888 |
| 12月 | 335 | 390 | 35 | 1,071 | 695 | 18,490 | 1,349 | 21,640 | 31 | 1,123 | 43,160 | 44,283 | 66,679 |
| '19年 1月 | 470 | 424 | 36 | 1,443 | 1,152 | 17,891 | 1,544 | 22,065 | 21 | 472 | 53,928 | 54,401 | 77,380 |
| 2月 | 134 | 276 | 34 | 736 | 391 | 15,747 | 1,338 | 18,245 | 35 | 48 | 51,493 | 51,541 | 70,231 |
| 3月 | 273 | 615 | 36 | 1,530 | 819 | 14,999 | 1,651 | 19,035 | 36 | 1,234 | 59,360 | 60,594 | 80,553 |
| 4月 | 353 | 763 | 37 | 1,388 | 946 | 17,070 | 1,218 | 20,658 | 45 | 394 | 46,292 | 46,686 | 68,505 |
| 5月 | 435 | 793 | 48 | 1,401 | 1,042 | 14,379 | 1,429 | 18,299 | 5 | 287 | 27,910 | 28,197 | 47,729 |
| p 6月 | 277 | 623 | 69 | 1,428 | 650 | 14,799 | 1,011 | 17,957 | 14 | 716 | 23,534 | 24,251 | 43,122 |
| 前月比 | 63.6 | 78.6 | 145.1 | 101.9 | 62.3 | 102.9 | 70.7 | 98.1 | 301.5 | 249.7 | 84.3 | 86.0 | 90.3 |
| 前年同月比 | 92.3 | 172.6 | 22.5 | 154.8 | 72.8 | 70.3 | 79.7 | 73.5 | 79.6 | 725.7 | 86.5 | 88.8 | 82.2 |

出所: 財務省関税局『貿易統計』から作成。

(注) p: 速報値

関連産業指標推移

(単位: 台)

(単位: 億円)

| 年月 | 四輪自動車生産 | | 四輪完成車輸出 | | 新車登録・ 軽自動車販売 | | 建設機械生産 | | 産業車輛生産 | | 機械 受注額 | 産業機械 受注額 | 工作機械 受注額 |
|---------|-----------|------------|-----------|------------|-----------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|-----------|-------------|-------------|
| | | うち トラック | | うち トラック | | うち トラック | ブル ドーザー | パワー ショベル | フォーク リフト | ショベル トラック | | | |
| '17 暦年 | 9,690,674 | 1,219,741 | 4,705,848 | 368,407 | 5,234,165 | 832,195 | - | 179,930 | 113,932 | 11,460 | 101,431 | 50,328 | 16,456 |
| '18 暦年 | 9,729,594 | 1,257,111 | 4,817,470 | 350,091 | 5,272,067 | 867,205 | - | 192,131 | 121,971 | 12,099 | 105,091 | 50,701 | 18,158 |
| '17 年度 | 9,683,262 | 1,224,728 | 4,786,909 | 362,966 | 5,197,109 | 832,361 | - | 182,533 | 116,204 | 11,544 | 101,480 | 49,284 | 17,803 |
| '18 年度 | 9,750,021 | 1,265,838 | 4,837,553 | 347,731 | 5,259,589 | 882,342 | - | 197,549 | 122,108 | 12,318 | 104,364 | 52,276 | 16,891 |
| '18年 9月 | 809,884 | 108,120 | 392,020 | 30,136 | 485,377 | 80,042 | - | 14,714 | 9,760 | 1,087 | 8,100 | 4,261 | 1,535 |
| 10月 | 883,751 | 115,765 | 427,073 | 32,136 | 418,993 | 71,176 | - | 18,877 | 11,578 | 1,456 | 8,720 | 3,142 | 1,396 |
| 11月 | 886,966 | 113,202 | 430,553 | 28,053 | 441,943 | 83,612 | - | 18,751 | 11,163 | 1,222 | 8,714 | 5,655 | 1,316 |
| 12月 | 792,271 | 101,332 | 434,349 | 27,743 | 387,525 | 66,636 | - | 16,759 | 9,756 | 1,078 | 8,692 | 3,977 | 1,355 |
| '19年 1月 | 790,114 | 104,623 | 362,443 | 24,577 | 407,975 | 64,645 | - | 15,831 | 9,605 | 947 | 8,223 | 3,553 | 1,254 |
| 2月 | 864,463 | 109,305 | 417,128 | 29,894 | 479,427 | 76,888 | - | 16,980 | 9,942 | 876 | 8,367 | 3,329 | 1,097 |
| 3月 | 900,593 | 111,152 | 432,900 | 30,660 | 640,813 | 105,840 | - | 18,714 | 10,364 | 956 | 8,688 | 8,488 | 1,307 |
| 4月 | 814,351 | 104,925 | 422,646 | 26,241 | 378,687 | 62,751 | - | 17,991 | 9,773 | 899 | 9,137 | 2,535 | 1,087 |
| 5月 | 792,919 | 106,308 | 354,984 | 24,230 | 396,120 | 67,865 | - | 16,957 | 10,071 | 868 | 8,429 | 2,814 | 1,085 |
| 6月 | - | - | 415,389 | 28,290 | 450,397 | 82,364 | - | 17,878 | 10,453 | 928 | 9,603 | 3,888 | 989 |
| 前月比 | - | - | 117.0 | 116.8 | 113.7 | 121.4 | - | 105.4 | 103.8 | 106.9 | 113.9 | 138.2 | 91.1 |
| 前年同月比 | - | - | 100.8 | 81.9 | 99.3 | 106.2 | - | 111.0 | 97.3 | 87.2 | 115.0 | 78.6 | 62.1 |

出所: 四輪自動車生産、四輪完成車輸出は(一社)日本自動車工業会『自動車統計月報』、
 新車登録は(一社)日本自動車販売協会連合会『新車・月別販売台数(登録車)』、
 軽自動車販売は(一社)全国軽自動車協会連合会『軽四輪車新車販売確報』、
 建設機械生産、産業車輛生産は『経済産業省生産動態統計』、
 機械受注額は内閣府『機械受注統計調査』、産業機械受注額は(一社)日本産業機械工業会『産業機械受注状況』、
 工作機械受注額は(一社)日本工作機械工業会『受注実績調査』

(注) r: 訂正值

特殊鋼需給統計総括表

2 0 1 9 年 6 月 分

| 鋼種別 | 月別 | | 実数 (t) | 前月比 (%) | 前年 同月比(%) | 2015年基準 指数(%) | |
|-------------|---------------------------------|------------|-----------|------------|--------------|------------------|-------|
| | 項目 | | | | | | |
| 工 具 鋼 | 熱間圧延鋼材生産 | | 18,219 | 90.7 | 76.0 | 88.4 | |
| | 鋼材輸入実績 | | 277 | 63.6 | 92.3 | 89.8 | |
| | 販売業者 | 受入計 | 24,213 | 100.5 | 71.9 | 89.7 | |
| | | 販売計 | 23,555 | 102.8 | 84.4 | 89.7 | |
| | | うち消費者向 | 19,605 | 103.0 | 91.5 | 103.6 | |
| | | 在庫計 | 74,133 | 100.9 | 102.8 | 125.5 | |
| | 鋼材輸出船積実績 | | 3,086 | 103.2 | 77.3 | 64.8 | |
| | 生産者工場在庫 | | 9,608 | 91.4 | 144.1 | 115.9 | |
| | 総在庫 | | 83,741 | 99.7 | 106.3 | 124.3 | |
| | 構 造 用 鋼 | 熱間圧延鋼材生産 | | 722,148 | 98.0 | 93.6 | 105.5 |
| 販売業者 | | 受入計 | 372,120 | 96.5 | 74.5 | 56.9 | |
| | | 販売計 | 360,067 | 95.0 | 72.8 | 55.1 | |
| | | うち消費者向 | 286,716 | 90.4 | 80.0 | 65.3 | |
| | | 在庫計 | 443,659 | 102.8 | 125.6 | 126.1 | |
| 鋼材輸出船積実績 | | 83,995 | 119.2 | 88.5 | 102.2 | | |
| 生産者工場在庫 | | 418,931 | 101.2 | 100.8 | 119.7 | | |
| 総在庫 | | 862,590 | 102.0 | 112.2 | 122.9 | | |
| ば ね 鋼 | | 熱間圧延鋼材生産 | | 36,357 | 101.2 | 93.5 | 101.1 |
| | | 鋼材輸入実績 | | 623 | 78.6 | 172.6 | 152.9 |
| | 販売業者 | 受入計 | 5,011 | 118.1 | 43.5 | 23.6 | |
| | | 販売計 | 4,842 | 112.6 | 44.1 | 23.1 | |
| | | うち消費者向 | 3,320 | 123.5 | 78.7 | 71.4 | |
| | | 在庫計 | 12,931 | 101.3 | 92.9 | 105.9 | |
| | 鋼材輸出船積実績 | | 14,467 | 97.1 | 85.5 | 92.0 | |
| | 生産者工場在庫 | | 27,656 | 100.6 | 96.2 | 107.1 | |
| | 総在庫 | | 40,587 | 100.8 | 95.2 | 106.7 | |
| | ス テ ン レ ス 鋼 | 熱間圧延鋼材生産 | | 216,153 | 92.0 | 86.7 | 94.1 |
| 鋼材輸入実績 | | 17,957 | 98.1 | 73.5 | 124.1 | | |
| 販売業者 | | 受入計 | 125,642 | 100.2 | 87.9 | 50.1 | |
| | | 販売計 | 123,571 | 100.5 | 86.2 | 49.2 | |
| | | うち消費者向 | 68,385 | 110.9 | 95.6 | 122.3 | |
| | | 在庫計 | 183,696 | 101.1 | 112.8 | 134.4 | |
| 鋼材輸出船積実績 | | 71,592 | 103.8 | 85.7 | 81.6 | | |
| 生産者工場在庫 | | 139,751 | 103.7 | 105.3 | 121.3 | | |
| 総在庫 | | 323,447 | 102.2 | 109.5 | 128.4 | | |
| 快 削 鋼 | | 熱間圧延鋼材生産 | | 51,722 | 108.4 | 89.5 | 100.8 |
| | 販売業者 | 受入計 | 12,568 | 138.8 | 71.3 | 88.9 | |
| | | 販売計 | 11,834 | 101.4 | 70.4 | 82.3 | |
| | | うち消費者向 | 11,372 | 100.7 | 69.9 | 81.7 | |
| | | 在庫計 | 13,291 | 105.8 | 126.7 | 98.2 | |
| | 鋼材輸出船積実績 | | 10,398 | 133.2 | 75.7 | 108.7 | |
| | 生産者工場在庫 | | 27,966 | 90.3 | 97.0 | 100.8 | |
| | 総在庫 | | 41,257 | 94.8 | 104.9 | 99.9 | |
| | 高 抗 張 力 鋼 | 熱間圧延鋼材生産 | | 468,751 | 105.1 | 97.7 | 113.6 |
| | | 販売業者 | 受入計 | 7,189 | 98.2 | 109.2 | 69.9 |
| 販売計 | | | 7,596 | 102.4 | 112.5 | 74.7 | |
| うち消費者向 | | | 5,727 | 102.3 | 111.1 | 85.4 | |
| 在庫計 | | | 10,684 | 96.3 | 100.2 | 97.5 | |
| 生産者工場在庫 | | 198,581 | 119.2 | 96.9 | 104.7 | | |
| 総在庫 | | 209,265 | 117.7 | 97.0 | 104.3 | | |
| そ の 他 | | 熱間圧延鋼材生産 | | 133,043 | 107.5 | 100.6 | 96.1 |
| | | 販売業者 | 受入計 | 43,293 | 97.9 | 79.8 | 106.8 |
| | | | 販売計 | 40,263 | 121.2 | 68.1 | 99.3 |
| | うち消費者向 | | 36,920 | 121.5 | 90.0 | 100.5 | |
| | 在庫計 | | 69,628 | 104.5 | 120.0 | 131.0 | |
| | 生産者工場在庫 | | 62,765 | 107.9 | 115.7 | 90.7 | |
| | 総在庫 | | 132,393 | 106.1 | 117.9 | 108.2 | |
| | 特 殊 鋼 鋼 材 合 計 | 熱間圧延鋼材生産合計 | | 1,646,393 | 100.1 | 93.9 | 104.7 |
| | | 鋼材輸入実績計 | | 43,122 | 90.3 | 82.2 | 53.1 |
| | | 販売業者 | 受入計 | 590,036 | 98.4 | 77.0 | 58.0 |
| 販売計 | | | 571,728 | 98.3 | 75.2 | 56.2 | |
| うち消費者向 | | | 432,045 | 96.5 | 83.4 | 75.0 | |
| 在庫計 | | | 808,022 | 102.3 | 118.6 | 126.8 | |
| 鋼材輸出船積実績計 | | 583,059 | 106.9 | 85.4 | 90.7 | | |
| 生産者工場在庫 | | 885,258 | 105.1 | 101.6 | 112.7 | | |
| 総在庫 | | 1,693,280 | 103.7 | 109.0 | 119.0 | | |

出所: 鋼材輸入実績及び鋼材輸出船積実績は財務省関税局『貿易統計』、

それ以外は経済産業省『経済産業省生産動態統計』、『鉄鋼生産内訳月報』、但し総在庫は特殊鋼倶楽部で計算

- (注) 1. 鋼材輸入実績は速報値を掲載。構造用鋼の鋼材輸入実績とは高炭素鋼の棒鋼及び合金鋼の棒鋼、線材を加算したもの。
2. 総在庫とは販売業者在庫に生産者工場在庫を加算したもの。生産者工場在庫は熱間圧延鋼材のみで、冷間圧延鋼材及び鋼管を含まない。また、工場以外の置場にあるものは、生産者所有品であってもこれを含まない。

倶楽部だより

(2019年6月1日～7月31日)

海外委員会

専門部会（6月19日）

- ①「ロシアの特殊鋼需給動向」調査委託先の検討
- ②その他

説明会（7月5日）

演 題：CPTPP・日 EU EPA発効に関して
講 師：経済産業省 通商政策部 経済連携課
高橋 幸二 氏
経済産業省 通商政策局 国際経済紛
争対策室 西村 祥平 氏

参加者：33名

説明会（7月10日）

演 題：ASEAN・大洋州地域の特殊鋼需給
動向調査報告書
講 師：日鉄総研(株) 調査研究事業部 経済産業
調査部 研究主幹 大内 邦彦 氏

参加者：41名

説明会（7月24日）

演 題：安全保障貿易管理
講 師：経済産業省 貿易経済協力局 安全保障
貿易審査課 上席安全保障貿易審査官
大倉 陽子 氏
(有)ピジュンブリッジ 中小企業等
アウトリーチ事業事務局 安全保障貿
易管理自主管理促進アドバイザー
大田和 久雄 氏

参加者：109名

市場開拓調査委員会

本委員会（6月5日）

- ①2018年度活動報告
- ②2019年度活動計画の検討

第1回調査WG（7月18日）

- ①「特殊鋼最終用途別需要実態調査」中間報告
- ②その他

説明会（7月19日）

演 題：最近の自動車産業の動向

講 師：(一社)日本自動車工業会 参事 調査・
統計担当 持田 弘喜 氏

参加者：58名

編集委員会

本委員会（6月4日）

11月号特集「磁性材料」（仮題）の編集方針、
内容の確認

本委員会（7月24日）

1月号特集「夢みる鉄」（仮題）の編集方針、
内容の確認

小委員会（7月16日）

1月号特集「夢みる鉄」（仮題）の編集内容の
検討

人材確保育成委員会

工場見学会（6月20日）

見学先：日立金属(株)安来工場
和鋼博物館

参加者：30名

流通委員会

説明会（7月9日）

演 題：2019年度第2・四半期の特殊鋼需要
見通し

講 師：経済産業省 製造産業局 金属課 課長
補佐 篠原 康人 氏

参加者：37名

[大阪支部]

定時総会（6月11日）

- ①2018年事業・収支報告
- ②2019年事業計画（案）・収支予算（案）・役
員人事他承認

人材確保育成委員会（7月22日）

- ①本年度工場見学会付新人研修他事業の検討
- ②新規ビジネスパーソン研修について
- ③本部作成業界PR動画の視聴及び検討他

講演会（7月17日）

演 題：最新の自動車産業の動向

講 師：（一社）日本自動車工業会 参事・調
査・統計担当 持田 弘喜 氏

部会

工具鋼部会（7月17日）

構造用鋼部会（7月19日）

ステンレス鋼部会（7月30日）

[名古屋支部]

定時総会（6月6日）

①2018年事業・収支報告

②2019年事業計画（案）・収支予算（案）・役
員人事他承認

講演会（7月16日）

演 題：最新の自動車産業の動向

講 師：（一社）日本自動車工業会 参事・調
査・統計担当 持田 弘喜 氏



特殊鋼倶楽部の動き

「CPTPP・日 EU EPA発効に関する説明会」開催

一般社団法人特殊鋼倶楽部、ステンレス協会との2団体共催で「CPTPP・日 EU EPA発効に関する説明会」を開催しました。経済産業省 経済連携課及び国際経済紛争対策室の方による詳細かつ分かり易い説明で、盛会の内に終了いたしました。

当日、説明会に参加された方々にはアンケートを実施し、お聞かせいただいた貴重なご意見は今後の説明会に是非とも反映させたいと思います。多数のご参加をいただき、誠にありがとうございました。

日 時 2019年7月5日（金） 15時00分～17時00分 参加者33名
場 所 東京都中央区日本橋茅場町「鉄鋼会館」701号室
講 師 経済産業省 通商政策局 経済連携課 高橋 幸二 氏
国際経済紛争対策室 西村 祥平 氏

内 容 1. 『TPP11及び日 EU・EPAの活用について』

経済産業省 通商政策局 経済連携課 高橋 幸二 氏からのご説明

- ①TPP11について
- ②日 EU・EPAについて
- ③EPA/FTA利用に当たって
- ④TPP11の原産地規則・原産地証明手続
- ⑤日 EU・EPAの原産地規則・原産地証明手続

2. 『EPAと貿易救済処置』

経済産業省通商政策局 国際経済紛争対策室 西村 祥平 氏からのご説明

- ①貿易救済措置の概要
- ②EPAとAD
- ③EPAとSG
- ④EPAからの離脱と貿易救済措置
- ⑤日本政府の支援とWTO紛争解決手続の活用
- ⑥相談窓口

上記説明会の資料『EPAと貿易救済処置』は、特殊鋼倶楽部ホームページ-会員専用ページ-イベントに掲載しています。尚、『TPP11及び日 EU・EPAの活用について』の資料は説明会限定資料となっております。以下に、会場写真を掲載いたします。



【上段：説明会風景、下段左：高橋氏、下段右：西村氏】

「ASEAN・大洋州地域の特殊鋼需給動向調査報告書」の説明会開催

当倶楽部・海外委員会の平成30年度調査事業として実施した調査の報告書説明会を下記の通り開催しました。

日本からASEAN・大洋州地域への特殊鋼輸出力は2011年から2017年にかけて約1.6倍に増加し、日本の特殊鋼産業にとって市場としての重要性が高まっています。

「ASEAN・大洋州地域の特殊鋼需給動向」について、本調査を担当された大内講師の詳細かつ分かり易い説明で、盛会の内に終了いたしました。

当日、説明会に参加された方々にはアンケートを実施し、お聞かせいただいた貴重なご意見は今後の説明会に是非とも反映させたいと思います。多数のご参加をいただき、誠にありがとうございました。

なお、当日資料は、特殊鋼倶楽部ホームページ-会員専用ページ-イベントに掲載しています。

日 時 2019年7月10日（水） 15時00分～16時30分 参加者41名

場 所 東京都中央区日本橋茅場町「鉄鋼会館」701号室

講 師 日鉄総研株式会社 調査研究事業部 経済産業調査部

研究主幹 大内 邦彦 氏

- 内 容
1. 我が国特殊鋼産業にとってのASEAN・大洋州地域の位置づけ
 2. ASEAN・大洋州地域の経済と鉄鋼需給の概況
 3. ASEAN・大洋州地域の特殊鋼需給の概況

4. ASEAN・大洋州地域の特殊鋼ユーザー産業の動向

5. 日本の特殊鋼産業の課題

以下に、会場写真を掲載いたします。



【会場の様子（東京・鉄鋼会館）：左：講師の大内氏、中央：説明資料、右：会場風景】

「安全保障貿易管理」説明会開催

一般社団法人特殊鋼倶楽部、一般社団法人日本鉄鋼連盟及びステンレス協会との三団体共催で昨年引き続き「安全保障貿易管理」説明会を開催しました。経済産業省と中小企業等アウトリーチ事業事務局の方による詳細かつ分かり易い説明で、盛会の内に終了いたしました。

当日、説明会に参加された方々にはアンケートを実施し、お聞かせいただいた貴重なご意見は今後の説明会に是非とも反映させたいと思います。多数のご参加をいただき、誠にありがとうございました。

日 時 2019年7月24日（水） 13時30分～16時00分 参加者109名

場 所 東京都中央区日本橋茅場町「鉄鋼会館」802号室

講 師 経済産業省 貿易経済協力局 安全保障貿易審査課

上席安全保障貿易審査官 大倉 陽子氏

有限会社ビジョンブリッジ 中小企業等アウトリーチ事業事務局

安全保障貿易管理自主管理促進アドバイザー 大田和 久雄氏

内 容 1. 「安全保障貿易管理」について

- ①安全保障貿易管理の必要性
- ②安全保障を巡る環境変化と国際輸出レジームの概要
- ③我が国の安全保障貿易管理制度
- ④違反に対する罰則等

2. 「法令遵守のポイント」について

- ①安全保障貿易管理の審査手続き
- ②法令遵守のための内部規程の整備
- ③包括許可制度と立入検査

④関連情報の入手

3. 「中小企業に対する支援」について

その他 説明会資料の入手先及び問合せ先は下記の通りです。

経済産業省 安全保障貿易管理ホームページ

https://www.meti.go.jp/policy/anpo/seminer_document3.html

電話：03-3501-3679（安全保障貿易 案内窓口）

以下に、会場写真を掲載いたします。



【上段左右：会場風景、下段左：講師の大倉氏、下段右：講師の大倉氏、大田和氏】

定例講演会「自動車産業をめぐる最近のトピックス」の開催

去る7月19日（金）15時より東京都中央区日本橋茅場町・鉄鋼会館704号室において定例講演会「自動車産業をめぐる最近のトピックス」を開催しました。

本説明会は当倶楽部・市場開拓調査委員会の2019年度事業として実施し、講師として一般社団法人日本自動車工業会 参事・調査・統計担当 持田 弘喜 氏をお招きしお話を伺いました。

説明の内容は、「Ⅰ. 国内販売、生産、輸出、海外生産の状況」、「Ⅱ. 主要国市場の動向」、「Ⅲ. 2019年3月期各社決算」、「Ⅳ. 第46回東京モーターショー2019」でした。

持田氏の詳細かつ分かり易いご説明で約1時間30分程の説明会でしたが、参加された58名の皆さんは、最後まで熱心に講師の話に耳を傾け、盛会の内に終わることが出来ました。

また、同講演会は、名古屋7月16日・安保ホール、大阪7月17日・大阪鉄鋼会館にて開催しました。なお、当日の資料は、会員専用ページの会員専用イベントに掲載しています。

■ お知らせ ■ ■ ■ ■ ■

第239・240回西山記念技術講座

資源・環境・エネルギー問題から見た製鉄技術の進歩と今後の展開

主催 (一社)日本鉄鋼協会 協賛: (一社)特殊鋼倶楽部等

講座の視点

この10数年の製鉄技術は、資源の劣質化と二酸化炭素排出量削減という二つの大きな課題を、コスト削減という継続的な課題とともに対応することで進歩してきた。その中で様々な技術が実用化し、また新たな技術の芽が育っている。具体的には、焼結ではSuper-SINTER[®]やNO_x排出低減技術など、コークスではSCOPE21や石炭資源対応力強化など、そして高炉では高度な装入物分布制御技術や低コークス比操業技術などがある。オールジャパンでCOURSE50やフェロコークスなど様々なプロジェクトを推進し、多くの成果を上げている。また、様々な領域でのシミュレーション技術が大幅に進歩している。本講座では、製鉄分野全体に及ぶこれらの技術開発をレビューすると同時に今後の展開を検討する。

1. 日時・場所

第239回 2019年10月10日(木) 9:30~17:00 受付時間: 9:00~15:10

東京: 早稲田大学 西早稲田キャンパス 63号館2階会議室 (東京都新宿区大久保3-4-1)

第240回 2019年11月6日(水) 9:30~17:00 受付時間: 9:00~15:10

大阪: (株)ラソンテ 3階会議室 (大阪市淀川区宮原1-6-1新大阪ブリックビル3階)

2. 内容および講演者、司会者

司会者: 田中 陸 (神戸製鋼所)

9:30~9:40 あいさつと趣旨説明 東北大学 大学院環境科学研究科 准教授 村上 太一

1) 9:40~10:30 鉄鋼原料需給の現状と今後の課題

住友商事(株) 執行役員 資源第二本部長 有友 晴彦

2) 10:30~11:20 資源対応型・低炭素消費を目指した鉄鉱石焼結プロセスの進歩と今後の展開

日本製鉄(株) 技術開発本部 プロセス研究所 製鉄研究部 上席主幹研究員 松村 勝

3) 12:30~13:20 コークス製造技術の最近の動向と今後の展開

JFEスチール(株) スチール研究所 製鉄研究部 部長 深田喜代志

司会者: 村上太一 (東北大学)

4) 13:20~14:10 近年における高炉プロセス技術の進歩と今後の課題

(株)神戸製鋼所 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製鉄開発部 部長 野澤健太郎

5) 14:10~15:00 製鉄プロセスの新たな試み (国プロを中心として)

JFEスチール(株) スチール研究所 主席研究員 佐藤 道貴

6) 15:10~16:00 製鉄プロセスへのDEMの適用の試み

東北大学 多元物質科学研究所 教授 加納 純也

7) 16:00~17:00 製鉄分野の技術の進歩と取り巻く環境変化に応じた将来プロセス像

日本製鉄(株) 技術開発本部 顧問 齋藤 公児

3. 参加申込み

①事前申込は本会ホームページからのクレジットカード決済のみでの支払いとなります。

当日領収証をお渡しします。事前申し込みは10月4日(金)までです。

事前申込された方が当日不参加の場合、返金はいたしません。講座終了後、テキストをお送りします。
②当日申込は従来通り現金のみの対応となります。

4. 参加費（税込み、テキスト付）

会員8,000円、一般15,000円、学生会員1,000円、学生一般2,000円

注） 会員割引は個人の会員のみ有効です。協賛団体の個人会員、学生会員も含まれます。受付で本会あるいは協賛団体の会員証をご提示下さい。

★ テキストは、最終講座終了後残部がある場合、鉄鋼協会会員価格、一般価格で販売いたします。テキスト購入のお申込みは、本会HPをご覧ください。

5. 問合せ先：（一社）日本鉄鋼協会 育成グループ

TEL：03-3669-5933 FAX：03-3669-5934 E-mail：educact@isij.or.jp

* 講座内容、交通案内等、詳細は日本鉄鋼協会ホームページをご参照ください。

<https://www.isij.or.jp/mun6c7d2k>

第71回白石記念講座

地震と鋼材－阪神・淡路大震災から25年を過ぎて－

▼2019年11月28日（木）（東京）

主催（一社）日本鉄鋼協会 協賛（一社）特殊鋼倶楽部

講座の視点

鋼構造物に多くの損傷を与えた阪神・淡路大震災以降、巨大地震の様々な発生メカニズム解明の研究が行われている。本講座では地震に対する「予測」「予防」「対応」の3つの視点から最近の鋼材・構造の開発、構造物損傷の検知、鋼構造物の設計基準・鋼材規格比較など事例を交え、「地震と鋼材」に関わる知見・技術の進展・変化を振り返ると共に、その3つの融合と連携を実現する「レジリエンス」、その「リスク評価」の考え方および「設計と施工のバランス」をとったものづくりについて課題を提案する。建築、土木関係者だけでなく鋼材製造の技術者、材料研究者と広く議論することで、将来の「安全・安心」な社会を構築する参考にしていただけるものと期待している。

1. 日時・場所

2019年11月28日（木）9：30～17：00 受付時間 9：00～15：05

エッサム神田ホール 2号館 3階大会議室（2-301）（東京都千代田区内神田3-24-5）

2. 講演題目・講演者、司会者

司会者：菅野良一（日本製鉄株）

1）9：30～10：30 地震防災に欠かせない「予測」「予防」「対応」そしてその融合を促進するためのリスクとレジリエンス

（株）小堀鐸二研究所 代表取締役社長 中島 正愛

- 2) 10:30~11:20 財産・事業継続を保証する建築物の損傷制御設計と鋼部材の利用
東京工業大学 環境・社会理工学院 建築学系 教授 竹内 徹
- 3) 12:20~13:10 大地震に対する耐震性の向上に資する新しい耐震鋼材開発の取り組み
JFE シビル(株) 執行役員 加村 久哉
- 4) 13:10~14:00 新しい耐疲労鋼と制振ダンパーの開発および高層ビルへの適用事例
物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 設計・創造分野 振動制御材料グループ
グループリーダー 澤口 孝宏
- 司会者：加村久哉 (JFEシビル株)
- 5) 14:15~15:05 鋼構造におけるモニタリング技術の発展とBCPへの活用に向けた課題
京都大学 防災研究所 地震防災研究部門 准教授 倉田 真宏
- 6) 15:05~15:55 規準や規格の国際比較から見える日本の先進性と課題
北海道大学 大学院工学研究院 教授 岡崎 太郎
- 7) 16:00~17:00 設計と施工とのバランスを望む—法令と実務とのアナロジー—
(一財)ベターリビング 常務理事 西山 功

3. 事前申込み：不要

4. 参加費（税込、テキスト付）

会員8,000円、一般15,000円、学生会員1,000円、学生一般2,000円

注) 会員割引は個人の会員のみ有効です。協賛団体の個人会員、学生会員も含まれます。受付で本会あるいは協賛団体の会員証をご提示下さい。

★ テキストは、講座終了後残部がある場合、鉄鋼協会会員価格、一般価格で販売いたします。テキスト購入のお申込みは、本会HPをご覧ください。

5. 問合せ先：(一社)日本鉄鋼協会 育成グループ

TEL：03-3669-5933 FAX：03-3669-5934 E-mail：educact@isij.or.jp

* 講座内容、交通案内等、詳細は日本鉄鋼協会ホームページをご参照ください。

<https://www.isij.or.jp/mu8ne0d9y>

一般社団法人特殊鋼倶楽部 会員会社一覽

(社名は50音順)

| <p>[会 員 数]</p> <p>(正 会 員)</p> <p>製造業者 26社</p> <p>販売業者 103社</p> <p>合 計 129社</p> | 【販売業者会員】 | | |
|--|--|---|---|
| <p>【製造業者会員】</p> | <p>愛 鋼 (株)</p> <p>青 山 特 殊 鋼 (株)</p> <p>浅 井 産 業 (株)</p> <p>東 金 属 (株)</p> <p>新 井 ハ ガ ネ (株)</p> <p>粟 井 鋼 商 事 (株)</p> <p>伊 藤 忠 丸 紅 鉄 鋼 (株)</p> <p>伊 藤 忠 丸 紅 特 殊 鋼 (株)</p> <p>井 上 特 殊 鋼 (株)</p> <p>(株) U E X</p> <p>確 井 鋼 材 (株)</p> <p>ウ メ ト ク (株)</p> <p>扇 鋼 材 (株)</p> <p>岡 谷 鋼 機 (株)</p> <p>カ ネ ヒ ラ 鉄 鋼 (株)</p> <p>兼 松 (株)</p> <p>兼松トレーディング(株)</p> <p>(株) カ ム ス</p> <p>(株) カ ワ イ ス チ ー ル</p> <p>川 本 鋼 材 (株)</p> <p>北 島 鋼 材 (株)</p> <p>ク マ ガ イ 特 殊 鋼 (株)</p> <p>ケ ー ・ ア ン ド ・ アイ 特 殊 管 販 売 (株)</p> <p>小 山 鋼 材 (株)</p> <p>佐 久 間 特 殊 鋼 (株)</p> <p>櫻 井 鋼 鉄 (株)</p> <p>佐 藤 商 事 (株)</p> <p>サ ハ シ 特 殊 鋼 (株)</p> <p>(株) 三 悦</p> <p>三 協 鋼 鉄 (株)</p> <p>三 京 物 産 (株)</p> <p>三 興 鋼 材 (株)</p> <p>三 和 特 殊 鋼 (株)</p> <p>J F E 商 事 (株)</p> <p>芝 本 産 業 (株)</p> <p>清 水 金 属 (株)</p> <p>清 水 鋼 鉄 (株)</p> <p>神 鋼 商 事 (株)</p> <p>住 友 商 事 (株)</p> | <p>住友商事グローバルメタルズ(株)</p> <p>大 同 興 業 (株)</p> <p>大同DMソリューション(株)</p> <p>大 洋 商 事 (株)</p> <p>大 和 興 業 (株)</p> <p>大 和 特 殊 鋼 (株)</p> <p>(株)竹内ハガネ商行</p> <p>孟 鋼 鉄 (株)</p> <p>田 島 ス チ ー ル (株)</p> <p>辰 巳 屋 興 業 (株)</p> <p>千 曲 鋼 材 (株)</p> <p>(株) テ ク ノ タ ジ マ</p> <p>(株) 鐵 鋼 社</p> <p>デルタステール(株)</p> <p>(株) ト ー キ ン</p> <p>東京貿易マテリアル(株)</p> <p>(株) 東 信 鋼 鉄</p> <p>特 殊 鋼 機 (株)</p> <p>豊 田 通 商 (株)</p> <p>中 川 特 殊 鋼 (株)</p> <p>中 野 ハ ガ ネ (株)</p> <p>永 田 鋼 材 (株)</p> <p>名 古 屋 特 殊 鋼 (株)</p> <p>ナ ス 物 産 (株)</p> <p>南 海 鋼 材 (株)</p> <p>日 金 ス チ ー ル (株)</p> <p>日 鉄 物 産 (株)</p> <p>日鉄物産特殊鋼西日本(株)</p> <p>日 本 金 型 材 (株)</p> <p>ノ ボ ル 鋼 鉄 (株)</p> <p>野 村 鋼 機 (株)</p> <p>白 鷺 特 殊 鋼 (株)</p> <p>橋 本 鋼 (株)</p> <p>(株)長谷川ハガネ店</p> <p>(株)ハヤカワカンパニー</p> <p>林 田 特 殊 鋼 材 (株)</p> <p>阪 神 特 殊 鋼 (株)</p> <p>阪 和 興 業 (株)</p> <p>日 立 金 属 工 具 鋼 (株)</p> | <p>日 立 金 属 商 事 (株)</p> <p>(株)日立ハイテクノロジーズ</p> <p>(株) 平 井</p> <p>(株) フ ク オ カ</p> <p>藤 田 商 事 (株)</p> <p>古 池 鋼 業 (株)</p> <p>(株) プ ル ー タ ス</p> <p>(株) 堀 田 ハ ガ ネ</p> <p>(株)マクスコーポレーション</p> <p>松 井 鋼 材 (株)</p> <p>三 沢 興 産 (株)</p> <p>三 井 物 産 (株)</p> <p>三井物産スチール(株)</p> <p>(株) メ タ ル ワ ン</p> <p>(株)メタルワンチューブラー</p> <p>(株)メタルワン特殊鋼</p> <p>森 寅 鋼 業 (株)</p> <p>(株) 山 一 ハ ガ ネ</p> <p>山 進 産 業 (株)</p> <p>ヤ マ ト 特 殊 鋼 (株)</p> <p>山 野 鋼 材 (株)</p> <p>陽 鋼 物 産 (株)</p> <p>菱 光 特 殊 鋼 (株)</p> <p>リ ン タ ツ (株)</p> <p>渡 辺 ハ ガ ネ (株)</p> |

“特集” 編集後記

今月号は「金属系バイオマテリアルのやさしい解説」を企画いたしました。前回の類似特集は2001年2月号「先端医療と材料」であり、18年ぶりの特集となります。

第I章では、総論として、金属系バイオマテリアルの必要性・特徴・課題、歴史・今後の動向および認可のための評価科学を分かりやすく紹介いただきました。

第II章では、金属系バイオマテリアルの種類と性質として、ステンレス鋼、コバルトクロム合金、チタンとチタン合金、形状記憶合金と超弾性合金、貴金属合金、マグネシウム合金他について、種類と特徴を分かりやすく説明いただきました。

第III章では、金属系バイオマテリアルの腐食と表面改質として、生体内での耐食性、生体組織との界面で生じる生体反応と生体親和性、表面処理について、具体的な事例で分かりやすく解説いただきました。

第IV章では、金属系バイオマテリアルの適応事例として、整形外科、循環器外科・内科、歯科、検査器具・治療器具における多くの事例を分かりやすく紹介いただきました。

本特集では金属系バイオマテリアルの基礎知識と技術動向を解説することにより、金属系バイオマテリアルが医療分野にどのように応用されているか理解できるようにしました。

金属系バイオマテリアルは積層造形加工を用いた構造デザインの展開を含め、今後も発展していく分野だと思います。読者の皆様が金属系バイオマテリアルについて興味を持っていただき、少しでも業務にお役に立てれば幸いです。

最後に、ご多忙の中本特集号に寄稿いただきました執筆者の皆様、編集委員の皆様および事務局の皆様がこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

〔(株)大同分析リサーチ
(前大同特殊鋼(株) おおや こうじ
受託事業部 ソリューション部 大矢 耕二)〕

特 集 / 磁性材料の基礎知識

- I. 特別寄稿
- II. 総論
- III. 永久磁石材料
- IV. 軟磁性材料
- V. 最新の開発動向
- VI. 会員メーカーの商品紹介

1月号特集予定…夢みる鉄

特 殊 鋼

第 68 卷 第 5 号
© 2 0 1 9 年 9 月
2019年8月25日 印 刷
2019年9月1日 発 行

定 価 1,230円 送 料 200円
1年 国内7,368円 (送料共)

発 行 所
一般社団法人 特殊鋼倶楽部
Special Steel Association of Japan

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町3丁目2番10号 鉄鋼会館
電 話 03(3669)2081・2082
ホームページURL <http://www.tokushuko.or.jp>

編集発行人 小 澤 純 夫
印刷人 増 田 達 朗
印刷所 レタープレス株式会社

本誌に掲載されたすべての内容は、一般社団法人 特殊鋼倶楽部の許可なく転載・複写することはできません。