

Title	インプラント材料とその表面 : その1 . インプラント材としてのチタン
Author(s)	吉成, 正雄
Journal	歯科学報, 103(5): 313-319
URL	http://hdl.handle.net/10130/680
Right	

教育ノート

インプラント材料とその表面

その1. インプラント材としてのチタン

吉 成 正 雄

東京歯科大学歯科理工学講座

1. はじめに

歯科インプラントは、咬合圧という大きな応力を恒常的に受けているだけでなく、骨組織、上皮下結合組織、上皮組織と接し、その一部が口腔内に露出している。したがって、歯科インプラントは力学的特性だけでなく、接する生体組織に適した表面を持っていなければならない。本稿では、インプラント材の物性、特に表面の理解に役立てていただくために、インプラント材としてのチタン、インプラント材としてのアパタイト、インプラント表面と生体の反応、そしてインプラントの表面改質、についてシリーズで解説する。

2. インプラント材としての金属，セラミックス，レジン

歯科インプラント材料には金属材料，セラミックス，レジン(ポリマー)など種々なものがある。レジンは、機械的強度が小さいこと、残留モノマー、重合触媒などの溶出が懸念されることから、レジンによる歯科インプラントは現在ほとんど行われていない。セラミックスは生体適合性に優れるため使用頻度が増加している。当初は生体不活性な材料が主体であったが、骨伝導能を有する生体活性セラミックスが台頭してきている。しかしセラミックスは脆性材料であるとともに成形が困難である。

金属材料は機械的性質や成形性に優れるため歯科インプラント材料の主流となっている。生体を構成している固体をみると、軟組織は有機物質で、硬組織はセラミックスであり、金属でできている生体組織はない。このように生体を構成していない金属がインプラント材として主流をしているのは、金属材料が強度と展延性を併せもち、金属材料を利用してこそ、比較的小さな形状でも強固な咬合支持が可能となるからである。たとえ降伏点以上の応力が加わっても変形することはない。咬合力がかかったとき、インプラント(金属)は歪まないのに、支持骨は大きく歪むことになり、インプラントと支持骨の界面には応力集中が生ずる。インプラントの形状や設計によっては局部的に応力集中が生じ、脱落の原因になることがある。

3. インプラント材としてのチタン

チタンの一般的性質と歯科用途を表1に示す。チタンは、強固な不動態膜の形成による優れた耐食性と生体適合性を有し、密度が小さく、適当な機械的性質を有することから、インプラント材として最も使用頻度が高い材料である。しかし、高

温活性があり鑄造体の制作が難しい、難加工性であり研削、研磨が難しい、などの短所を有する。金属材料のうち貴金属系合金が耐食性に優れるにも拘わらずほとんど使用されていないのは、熱伝導率が大きいこと、密度が大きいこと、酸化物の形成による表面のセラミックス化が期待できないことなどによる。

1) 純チタンの特性

チタン(Ti)と金(Au)の物理的性質のを比較を表2に示す。チタンは金よりも軽く(密度:金の1/4)、融点は高い。また、チタンは金より熱膨張率(係数)が小さく合金に用いる焼付用陶材は使えない、熱伝導率が小さく切削が難しいなどの性質がある。さらに、チタンは弾性率が金よりやや小さいが、強さ、硬さは大きく、チタンJIS2種はタイプ3合金程度の強さである。これらの性質のうち、弾性率は合金化、熱処理、あるいは鑄造により殆ど変わらない(弾性率は物理的性質として取り扱われることが多い)が、強さ、硬さ、展延性などは大きく変化する。

2) 不純物の影響

純チタン(commercially pure Titanium, cp-Tiと呼ばれることが多い)のJISを表3に示す。純金などの貴金属と異なり、純チタンの機械的性質は酸素などの不純物の含有量(1%未満)によって大きく異なる。JISでは純チタン丸棒を不純物の種類と量により1種~4種に分類している。1

種は不純物が少なく、軟らかく弱く、タイプ1~2合金に相当する。一方、4種は不純物が多く、硬くて強く、タイプ3~4合金に相当する。2, 3種はこれらの中間の値を示す。歯科用の純チタンインプラント材は殆どが2種である。顎骨再建用のミニプレートは強度が要求され4種の純チタンを使用していることが多いが、破折の報告がときどきある¹⁾。不純物の僅かな混入によって機械的性質が大きく変化するということは、鑄造などの加工によって機械的性質が変化し易く、非常に扱いにくい金属であることを意味する。

3) チタン合金

純チタン4種でも強度が不足する場合は高強度チタン合金が使用される。JISで規格化されたチタン合金の性質を表4に示す。その代表はTi-6Al-4V合金であり、引張強さが大きく整形外科領域でも盛んに利用されている。しかし、この合金はバナジウム(V)の有害作用が報告されたことから、現在、バナジウムを含まずNb, Ta, Zr, Moを含んだ高強度 + 型合金が開発され、実用化されつつある。また、ニッケルチタン(Ni-Ti)合金がその形状記憶特性を生かして歯科インプラント用材料として使用されているが、Niの溶出が懸念されている。

4) チタンの腐食

チタンインプラントやチタン床の腐食や変色の報告が少しずつ増えている^{2,3)}。腐食(corrosion)

表1 チタンおよびチタン合金の性質、用途

1. 長所: 軽量(比強度大), 耐食性, 生体適合性 機能性(超弾性, 形状記憶)
2. 短所: 高温活性, 難加工性(鑄造, 研削, 研磨)
3. 用途: 歯科インプラント(生体適合性, 形状記憶) 矯正用ワイヤー(超弾性) チタン床(鑄造, 超塑性)

表2 チタンと金の比較

	チタン Ti	金 Au
原子番号	22	79
原子量	47.88	196.97
密度(g/cm ³)	4.5	19.3
融点(°C)	1675	1064
熱膨張係数(x10 ⁻⁶ /°C)	8.8	14.2
結晶構造	最密六方885	体心立方 面心立方
熱伝導率(W/m·K)	20	311
弾性率(GPa)	89	108
引張強さ(MPa)	340 - 510(JIS 2種)	131
硬さ(Hv)	110 - 150(JIS 2種)	25

表3 純チタン丸棒の JIS H4670 - 1988)

種類	組成(mass%)					引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (Hv)
	H	O	N	Fe	Ti			
1種	<0.015	<0.15	<0.05	<0.20	残	270 - 410	>27	>100
2種	<0.015	<0.20	<0.05	<0.25	残	340 - 510	>23	>110
3種	<0.015	<0.30	<0.07	<0.30	残	480 - 620	>18	>150
4種	<0.015	<0.40	<0.07	<0.50	残	550 - 750	>15	>180

表4 外科インプラント用チタン材料の機械的性質

	耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	伸び(%)	JIS
純チタン(JIS 2種)	>275	>345	>20	T 7401 - 1 2002
Ti - 6 Al - 4 V	>780	>860	>10	T 7401 - 2 2002
Ti - 6 Al - 2 Nb - 1 Ta	>780	>860	>12	T 7401 - 3 2002
Ti - 15Zr - 4 Nb - 4 Ta	>780	>860	>12	T 7401 - 4 2002
Ti - 6 Al - 7 Nb	>800	>900	>10	T 7401 - 5 2002
Ti - 15Mo - 5 Zr - 3 Al	>900	>940	>12	T 7401 - 6 2002

とは、固体がイオンとなって溶けだす電気化学的現象である。チタンはイオン化傾向が大きいにも拘わらず、耐食性に優れるのは強固な酸化物 TiO₂ の不動態を形成するからである。この被膜は非常に薄く、可視光線では見ることができないので金属の光沢は全く失われない。チタンの各種溶液中での耐食性を表5に示す。通常環境(例えば生理食塩水中)や有機溶媒中では腐食の危険性はない。また、強酸といわれる塩酸、硫酸、硝酸にも強く、有機酸である乳酸にもおかされない。しかし、酸性下でフッ素イオンが存在すると耐食性は極端に低下する⁴⁾。フッ素イオンはイオン半径が小さく不動態膜を破壊する。フッ素塗布などに利用されるフッ化ナトリウムも酸性状態にする(pHが低い)とチタンを腐食する。また、pHの高い水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液中で耐食性が低下する。さらには、濃度の高い過酸化水素水中でチタンは腐食する。近年、チタンのアレルギーが報告されるなど、チタンは生体内では意外と活性なのではと考えられている。このことは同じ酸化物を形成するアルミナよりチタンのほうが osseointegration に優れる現象と無関係ではない(後述する)。特に、炎症環境でマクロファージが

表5 各種溶液中でのチタンの耐食性

酸, 塩基, 無機塩, 有機溶媒	低濃度	高濃度
塩化ナトリウム NaCl	-	-
有機溶媒	-	-
塩酸 HCl, 硫酸 H ₂ SO ₄ , 硝酸 HNO ₃	-	±
乳酸 CH ₃ CH(OH)COOH	-	-
シュウ酸 (COOH) ₂	±	±
フッ酸 HF	++	+++
フッ化ナトリウム NaF pH > 5.5	-	±
フッ化ナトリウム NaF pH < 5	+	++
水酸化ナトリウム NaOH	±	++
炭酸(リン酸, 硼酸)ナトリウム	±	+
過酸化水素 H ₂ O ₂	±	++

活性化すると、過酸化水素と同様に活性酸素やヒドロキシラジカルを発生し、チタンの耐食性が損なわれることが予想される。

腐食には必ず電池を伴うが、イオン化傾向の異なる金属が接触するとガルバニ-作用が生じ、イオン化傾向の大きい卑な金属は単独の時より激しく腐食する。例えば、チタン製フィクスチャーの上部構造に金合金が装着された場合、チタンフィクスチャーとの間にガルバニ-作用を生じ、チタンインプラント近傍の骨内にチタンが溶出したと

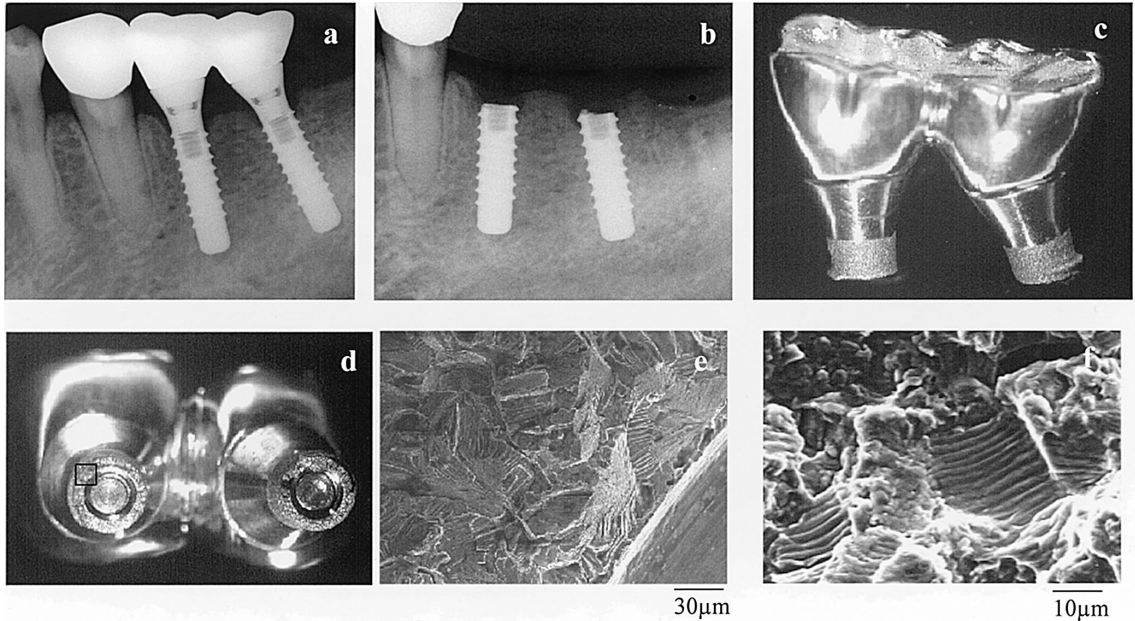


図1 チタン製インプラントフィクスチャーの破折(浅井澄人先生 ご提供)
 a: 破折前のX線写真, b: 破折後のX線写真, c: 破折したインプラント体(頬側面観)
 d: 破折したインプラント体(底部), e, f: d写真部のSEM像

の報告がある⁵⁾。インプラントがおかれた環境(酸素濃度や体液の違いなど)が異なったときも電池が生じ、これを濃淡電池という。例えば、細胞がインプラントに付着すると細胞の下では酸素濃度が低く、その他の部分は酸素濃度が高いので電池を形成し、細胞の下で耐食性が悪くなる。金属表面に孔のような欠陥があったり、フィクスチャーとアパットのネジ接合部など隙間がある場合は、より腐食されやすい(孔食とすき間腐食⁶⁾)。逆に鋭いエッジ形状を持つ場合のエッジ部が腐食されやすくなる。

4. チタンインプラントの破折(応力腐食割れ)

図1は埋入1年半でインプラント体そのもの(フィクスチャー)が破折した症例である⁷⁾。上部構造咬合面にはブラキシズムが原因のファセット(キズ)が認められ、破断面の走査電顕(SEM)像では縞状の様子が観察される。また、アパットメント部で破折した例(歯科学報, 102(9), カラーアトラス参照⁸⁾)では、破断面には縞状の様子が観察

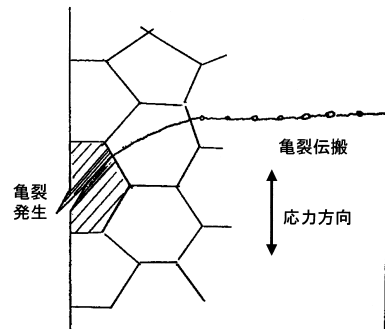


図2 金属の疲労破壊モデル

されると同時に、破断面は底面と比較して明らかな腐食生成物が認められ、腐食が破折を助長した様相が窺える。

インプラントには咬合により繰り返し荷重が加わっている。繰り返し荷重により強度が減少する現象を疲労といい、疲労を起こす前の(静的な)強度の半分以下の応力で破壊をおこすことがある。その破面にはストライエーション(striation)と呼

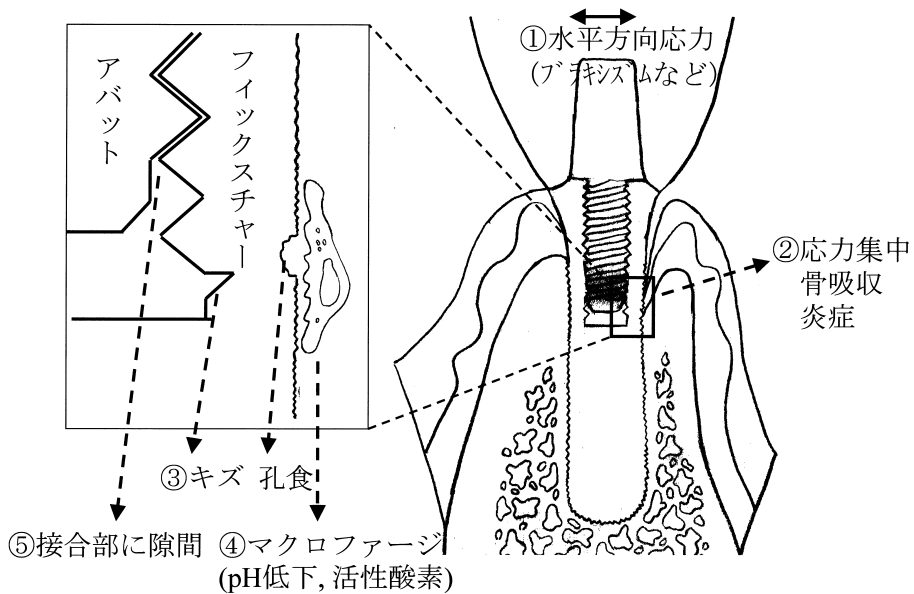


図3 チタンインプラントの破折に影響する危険因子

ばれる疲労破壊の典型的な縞状の模様が観察される。疲労破壊は図2に示すように、先ず応力軸に対して45°傾いたすべり面を持つ結晶粒に塑性変形が生じて亀裂が発生し、その亀裂が伝搬することによって起こる。この特定の結晶粒だけに塑性変形を起こさせる応力は、通常の試験における降伏強度よりはるかに小さい。また前述したような腐食もまたインプラントの破折を助長する。

このように疲労と腐食が重なると「応力腐食割れ」と云われる現象が惹起され、インプラントも予期せぬ破壊が生ずる。図3にインプラントにとって最悪の環境を示す。すなわち、①水平方向応力(ブラキシズムなど)が激しく、②インプラント周囲炎によりロート状の骨吸収が起こって咬合によりネック部に応力が集中し、③表面にキズなどの欠陥があり、④炎症性のマクロファージが附着してpHが低下するとともに活性酸素を放出するような状態にあったとき、さらには⑤アバットメントとの接合部に隙間があるような状態では、耐食性が良いチタンといえども応力腐食割れにより破壊が生ずる危険性がある。

したがって、材料そのものの強度はもちろん、

組成の検討、応力集中を起こさないような形状、亀裂の起始点となるキズを設けないなど、応力腐食割れをおこさない材料設計が求められる。また、インプラント周囲炎を抑えるべく、プラークが付着しないようなチタンの表面改質法が検討されなければならない。

その他の要因として、インプラントの歯冠-歯根比(骨外-骨内比)、咬合面形態などの補綴設計に起因する破折や、上部構造体のアバットメントに対する適合性に起因する破折などがあり、これらの点も考慮されなければならない。

5. チタンの osseointegration

チタンが現在のインプラント材の主流をなしているのは、他の金属材料と比較し osseointegration し易いことにある。(osseointegration とは強いて言えば骨結合と訳されるが適切な和訳がない。ブローネマルクは光学顕微鏡レベルでインプラントと骨間に結合組織が介在しないことと定義している)。この理由として、当初はチタン表面に生ずる強固な酸化膜が関係しているとされたが、同様に強固な酸化膜を形成するステンレス鋼やアル

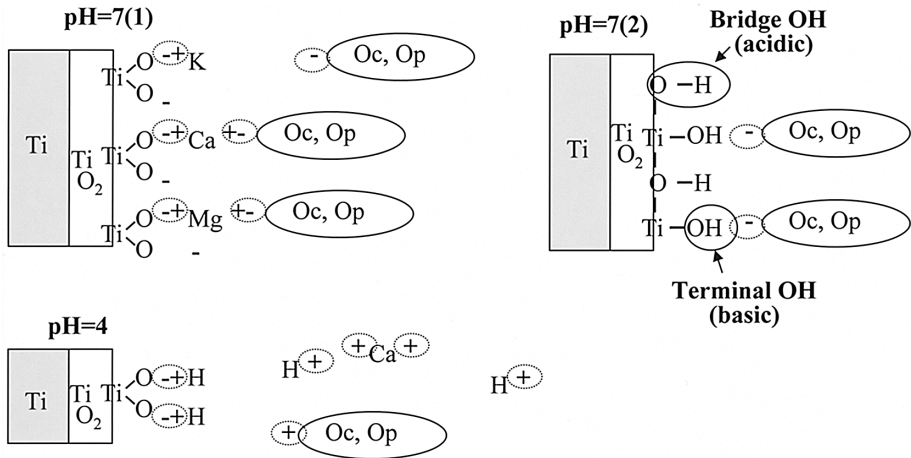


図4 チタンへの骨性タンパクの吸着メカニズム(Oc : osteocalcin , Op : osteopontin)

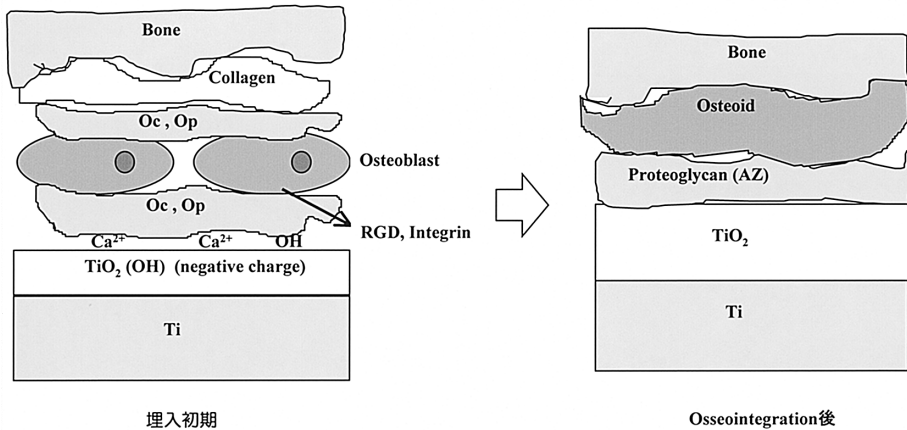


図5 チタンの osseointegration(AZ : 無定型構造物)

ミナよりチタンの方が osseointegration に優れていることから、現在ではアナターゼ型酸化チタンあるいはチタニアゲルのような反応性に富むチタン表面が形成され、リン酸カルシウムの析出や骨性タンパク(オステオカルシン : Oc, オステオポンチン : Op)の吸着が大きいと、考えられている。

チタンへの骨性タンパクの吸着メカニズムは以下のように説明される(図4 ㉔)。チタン表面の酸化チタンと骨性タンパクは通常の pH = 7 付近ではともに負に帯電し、互いに反発するはずであるが、

図左上(1)に示すように、Ca²⁺などの2価の正イオンが両者の橋渡しをすれば両者は吸着する。また右上(2)に示すように、Ti 表面に吸着したターミナル OH 基は正の電荷を持つことから負の骨性タンパクが直接吸着することも考えられる。しかし、pH が下がると、左下 pH = 4 に示すように、水素イオンが優先的に酸化チタンに吸着してしまい、骨性タンパクは吸着しなくなる。このことは炎症性環境では osseointegration が起こりにくいことを示す。

しかし、チタンインプラントの osseointegration

は、骨とチタンが直接的に結合しているのではなく、界面での中間層の形成により行われていることが明らかとなっている。50nm程度のTi薄膜をエボン棒にコーティングして免疫電顕観察を行い、インプラント周囲に起こる現象を次のように推測した(図5)¹⁰⁻¹³⁾。すなわち、チタンインプラント埋入初期には、幼若な骨芽細胞から産生されたOcやOpが、Ca²⁺やターミナルOH基を介してチタンに吸着する。一方、これらの骨性タンパクは骨芽細胞の遊走性をたかめ、骨芽細胞のインテグリンと結合する。すなわち、Ti-TiO₂-TiOH-Ca-Oc, Op(骨性タンパク)-Osteoblast(骨芽細胞)-Oc, Op-Collagen繊維-骨(Bone)の層構造になる。この構造は、時間の経過とともに、Ti-TiO₂-(TiOH)-proteoglycan(タンパク多糖複合体)-Osteoid(類骨;石灰化前の骨組織)-Boneの構造となり、osseointegrationが獲得されると考えた。このようにTiインプラント材は、界面に無定型構造物を形成して接合が行われるため骨と直接結合しているわけでない。インプラントと骨間に結合組織が介在できないほど緊密であればosseointegrationが維持されるが、細菌感染や加重負担などの悪条件が重なり、インプラントと骨のギャップが大きくなれば、上皮の侵入を許してosseointegrationが失われる危険性がある。

参 考 文 献

- 1) Shibahara, T., Katakura, A., Noma, H. and Yoshinari, M. : Material analysis of AO plate fracture-cases. *J Oral and Maxillofacial Surgery*, 61, 2003(in press).
- 2) Wataha, J. C. : Materials for endosseous dental implants. *J Oral Rehabil*, 23 : 79~90, 1996.
- 3) 阿部智行, 松本まき子, 服部雅之, 長谷川晃嗣, 吉成正雄, 河田英司, 小田 豊: 義歯洗浄剤によるチタンの変色について, *歯材器*, 20 : 366~371, 2001.
- 4) 小田 豊, 河田英司, 吉成正雄, 長谷川晃嗣, 岡部徹: チタンおよびチタン合金の腐食に及ぼすフッ素イオン濃度の影響. *歯材器*, 15 : 317~322, 1996.
- 5) Foti, B., Tavitian, P., Tosello, A., Bonfil J. - J., Frangquint, J. - C. : Polymetallism and osseointegration in oral implantology : pilot study on primate, *J Oral Rehabil*, 26 : 495~502, 1999.
- 6) 北村 隆, 吉成正雄, 小田 豊: 接合した歯科用インプラント合金の電気化学的挙動. *歯科学報*, 102 : 665~675, 2002.
- 7) 浅井澄人, 徐 輝: 2本連結の充実型インプラント体の破折症例. *日口腔インプラント会誌*, 15 : 446~450, 2002.
- 8) 山田敏勝, 鈴木雄太, 高橋俊之, 三穂乙暎, 久永竜一, 佐藤 亨, 腰原 好, 吉成正雄: ハイドロキシアパイト被覆2回法インプラントに関する研究 長期使用したアパットメントの破折原因の検討. *日口腔インプラント会誌*, 16, 2003(in press).
- 9) Yoshinari M. Future challenges in implant materials - Surface modification. *Transactions of 3rd International Congress on Dental Materials 70~80, Congress Committee, The Academy of Dental Materials, 1997.*
- 10) Ayukawa Y, Takeshita F, Inoue T, Yoshinari M, Ohtsuka Y, Murai K, Shimono M, Suetsugu T, Tanaka T. : An ultrastructural study of the bone - titanium interface using pure titanium - coated plastic and pure titanium rod implants. *Acta Histochem Cytochem*, 29 : 243~254, 1996.
- 11) 吉成正雄, 田中輝男: 生体材料の表面改質 生体に優しい表面をめざして, *日歯医会誌*, 49 : 411~422, 1996.
- 12) 田中輝男, 鮎川保則, 竹下文隆, 吉成正雄, 井上 孝, 大塚芳郎, 末次恒夫, 下野正基: チタンは本当に骨に結合するのか? *日歯医会誌*, 17 : 94~98, 1998.
- 13) 井上 孝, 吉成正雄, 岸 好彰, 下野正基: インプラントの材質, 表面形状と生体の反応 *Quintessence Dental Implantology*, 5 : 590~600, 1998.