生体用金属材料の腐食

浜中人士*, 米山隆之*

* 東京医科歯科大学医用器材研究所金属材料部門

Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review

Hitoshi Hamanaka* and Takayuki Yoneyama*

**Metallurgical Division, Institute for Medical and Dental Engineering
Tokyo Medical and Dental University*

Metallic biomaterials which are used for dental field and orthopedic implant are reviewed. Corrosion of dental alloys in saliva and surgical implant alloys in body fluids is one of the most important problem in metallic biomaterials, and is discussed in clinical practice. Tissue reactions to corrosion products involving their uses are also reviewed.

Key words: dental alloys, metallic implant materials, corrosion, biocompatibility

1. はじめに

生体と金属というあまり関係なさそうに思われるかもしれないが、生体内に使用される金属材料は多方面にわたっている。もっとも身近なのは歯科におけるいわゆる入れ歯用の材料である。また事故による骨折を固定するために各種の金具が用いられている。高齢化が進むにつれて、リウマチや関節症にかかり人工関節のお世話になる人が増加している。金属材料は生体内において、荷重を支える骨や歯などいわゆる硬組織と呼ばれる部分において主に用いられている。体液は Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Cl^- , HPO_4^{--} などの様々なイオンを含んだ一種の電解質液であり、pH は通常は 7.35 とややアルカリ側にあるが、体のどこかに障害があると酸性になり、5.3~5.6 となることもある。生体内は金属材料にとって厳しい腐食性の環境にあり、生体で使用される金属材料の腐食は非常に重要な問題である。ところが生体内における金属材料の腐食は、まだ十分解明されていないというのが現状である。ここではまず金属材料が生体内においてどのような部分で使用されているかについて述べ、腐食の問題点について述べることにする。

2. 歯科に用いられる金属材料

歯科に使用される金属材料というと、すぐ入れ歯を思い出すほど歯科治療にはなじみの深いものである。入れ歯と一口にいっても目的によって様々な材料が使用されている。虫歯の治療後に充填して使用されるインレーは、強度よりも展延性が重視される。すっぽりと歯にかぶせるクラウンは、ある程度の強度を必要とする。義歯を固定するための維持装置としてのクラスプにはすぐれたスプリングバック特性が必要であり、また抜けた歯の両側から橋渡しをするブリッジは強度の高い材料が選ばれる。金属光沢のものよりも天然歯に近い色合いのものが好まれる場合には、金属表面に陶材を焼き付けたメタルボンドが多く用いられている。また総義歯や部分床義歯などがある。このほかにも歯列を矯正するためのワイヤーや各種の金具が用いられている。

使用される合金には金合金をはじめ銀合金、Co-Cr 合金、Ni-Cr 合金などが用いられている。合金の組成は多種多様であるが、表 1 は現在歯科用に使われている合金の主なものを取り上げたものである。Au と Cu を含む合金系においては、AuCu 規則格子の生成による時効硬化性があり、熱処理により強度を上げることができる。最近では、耐食性のすぐれたチタンおよびチタン合金の歯科利用が注目されている¹⁾⁻⁸⁾。チタン合金の歯科への応用はまだあまり一般的ではないが、近い将来にお

* 〒101 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10 (Kanda-Surugadai, 2-3-10, Chiyoda-ku, Tokyo, 101 Japan)

表 1 代表的な歯科用合金の組成

合金の種類	合 金 組 成 (mass%)				
	Au	Ag	Cu	Pd	Pt
金合金					
917° I 軟質	80-95	3-12	1-8	0-3	0-3
917° II 中硬質	70-83	7-17	4-11	0-4	0-6
917° III 硬質	70-80	5-16	5-13	0-7	0-10
917° IV 超硬質	42-65	7-18	8-19	0-10	0-8
低カセット合金	46-62	5-40	8-39	0-11	0-5
焼付合金	49-88	1-14	-	0-4	0-12
銀合金					
Ag-Pd-Au合金	6-20	40-59	5-18	20	
Ag-Pd-Cu合金	-	55-64	8-16	24-30	
Ag-Pd-In合金	-	48-65	-	10-25	
Ag-In-Zn合金	-	68-79	-	0-7	
	Co	Cr	Ni	Mn	Mo
非貴金属合金					
Co-Cr-Mo系	59-65	25-35	0-2	0-1	4-9
Co-Cr-Ni系	57-69	13-31	2-12	0-7	0-7
Ni-Cr系	0-3	6-25	60-93	0-4	

いて歯科用金属材料の中心的役割を果たすようになると思われる。歯科矯正用の金属ワイヤーは従来はステンレス鋼や Co-Cr 合金が用いられてきたが、弾性率が高くしかも弾性限度範囲が狭いため、ワイヤーを曲げ込んだりいろいろなテクニックが必要であった。最近超弾性 NiTi ワイヤーが注目されている。超弾性特性を利用することにより、歯が移動しても一定の力が加えられるという特徴があり治療効果を上げることができる^{4)~6)}。

そのほかにもアマルガムがある。アマルガムは、Ag₃Sn を中心とした組成の合金粉末と水銀を混ぜ合わせると、合金の一部が反応し γ_1 相 (Ag₂Hg₃) と γ_2 相 (Sn₈Hg) を生じ、元の合金粒子の間を反応相が埋めることにより固まるといものである。 γ_2 相は耐食性、機械的性質ともに劣るため、元の合金粒子に Cu を加え、Sn の反応相を η (Cu₉Sn₅) とすることにより改良することができる。Cu を多く加えたものは高銅アマルガムと呼ばれている。アマルガムは歯医者がその場で充填できるという簡便さがあり、多く使用されている。しかし水銀を使用するという難点があり、しだいにレジンと石英の粉末を混ぜ合わせるコンポジットレジンに置き換えられていく傾向にある。

その他にも個別に作られた製品を接合したりするためのろう付け合金がある。金ろうや銀ろうがよく知られているが製品の合金に適した各種のろうが準備されている。

2. 歯科における腐食

口の中は各種の食物の残り滓、唾液や細菌で腐食し易い環境にある。歯医者を変えるたびに様々な金属材料が使用され、異種金属によるガルバニック腐食が起きる場合もある。それまでなら障害のなかった入れ歯が、新しい入れ歯を入れたため急に変色したり、金合金の対合歯にアマルガムを詰めたため、電位差を生じ咬むたびごとに神経が刺激され取り替えなければならなくなった例もある。このような現象は比較的短時間に現れるため処置すればよいが、合金元素が徐々に溶出するような場合にはなかなか見つからない場合がある。たまたま他の疾患に現れ、原因を追求していくと歯科補綴物からの合金元素の溶出が関係していたということもある⁷⁾。

歯科における金属材料の腐食についてはまだまだ詳しくは検討されていない。以前は金合金や銀合金がおもに使用されていたため、Na₂S 溶液中での変色だけを調べればよいという時代もあった。その後ニッケル・クロム合金が歯科用に用いられるようになり、Ni イオンの溶出が問題になってきた^{8),9)}。Ni イオンはアレルギー性があり、ひどい場合には歯肉が真っ赤に張れ上がるということも起こった。そこで合金元素のイオンの溶出試験が行われるようになった。しかし実際に口の中に入れられた金属材料がどのようになるかについてはあまり詳しくは調査されていない。唾液の成分は個人差があり、ある人はまったく問題になっていなくても他の人はアレルギー反応が起こるという場合もある。

歯科用合金の腐食や溶出についてはこれまでは合金全体について考えられてきたが、部分的に細かく検討する試みが行われるようになった¹⁰⁾。これは入れ歯の各部分、例えば食物を咬むいわゆる咬合面と歯肉に入り込んだ部分、舌側と頬側とで腐食の条件がどのように異なるかなどである¹¹⁾。これらの研究はまだ端緒についたばかりであるが、今後興味のある結果が得られるものと思われる。

3. 整形外科用材料

歯科で用いられる材料は、生体内といっても口腔内で使用され、イオンが溶出したとしても消化器系を通る間に一部は吸収はされるが、完全に体内に取り込まれるというわけではない。しかし体内に埋め込まれる材料の場合、溶出したイオンはそのまま体内を循環することになる。また体内に装着する場合は手術が必要で、簡単に何度でも取り替えるというわけにはいかない。体内に装着する金属材料には、顎の骨に歯根を植え込むデンタルインプラントや顎骨の固定用などがあるが、そのほかにも整形外科を中心に、体内の各所において強度を必要とする部分で使用されている。骨折などの固定用として補助的

に用いられるものと、人工関節のように人体の機能の一部として半永久的に使用されるものがある。骨折の固定にはギプスによる外固定が用いられてきたが、金属材料により患部を直接固定する内固定法が用いられるようになってきた¹²⁾。直接固定する方法は複雑な骨折の治療ができるばかりでなく、短い期間で社会復帰することができ、治療中の筋力の衰えによる長期間のリハビリテーションが不用になる。骨折の固定には髓内釘と呼ばれる金属棒を骨髓内に挿入する方法と、図 1 に示すようなボーン・プレートと呼ばれる金属板を用いて骨ねじと呼ばれるねじで固定する方法がある。骨折部分を境目に一方の孔は円形であるが、もう片方は長円形となっており骨折部分を圧迫固定できるようになっている。また、ワイヤーや各種の固定用ボルトとナットを用いたり、ステーブルと呼ばれるコの字型の金具を用いることもある。

人工関節は蝶番としての役目をするもので 2 個以上の部品に分けられる。図 2 には現在使用されているものでもっとも一般的な人工股関節の説明図を示した。機械部品の場合は、軸受として合金の種類を別々にすることができるが、生体中では異種合金を使用すると体液中で電池を生じるため使用できない。人工関節が開発された初期の頃は、同じ金属材料の組合せで作られていたが、“ともがね”となりしだいに摩擦抵抗が大きくなり最後には

図 1 骨折固定用ボーン・プレート

図 2 人工股関節の説明図

図 3 各種の人工膝関節

動かなくなることもあったといわれる¹³⁾。1960 年代に Chanley により、金属材料と高密度ポリエチレン (HDP, High Density Polyethylen の略) の組み合わせが開発された¹⁴⁾。最近では骨頭の摺動部分に耐摩耗性の高いセラミックが用いられるようになった¹⁵⁾。また、骨頭の部分に HDP の球をはめ込み金属ソケットを使用するなどいろいろな組合せがある。人工関節にはその他にも膝、肩、肘、指、足首などの関節もある。図 3 は膝関節の代表的なものを示した。膝関節は初期の段階では蝶番方式が用いられていたが、横方向への自由度がないと歩き難いということで現在ではいろいろな工夫がなされている。股関節の場合は、基本的にはボールとソケットの組合せであり機構的にはあまり難しくはないが、膝関節の場合は、前に倒れるのを支えたり、ある程度の横方向への自由度をもたせなくてはならないなど機構的に複雑である。そのためまだ完全に機能を果たすまでには至っていない。

現在生体用に使用されている金属材料を大別すると、ステンレス鋼、コバルト-クロム合金、チタンおよびチタン合金の 3 種類である¹⁶⁾。その他にも少量ではあるがタンタルや白金なども用いられることもある。もっとも多く使用されているのはステンレス鋼であり、それについてコバルトクロム合金、チタン合金の順になっている。表 2 には、ASTM 規格の Medical Devices の中からステンレス鋼およびコバルトクロム合金の組成を示したものである。実際には F 55-82 には Grade 1 および Grade 2 があるが両者の差は、Grade 2 の C が 0.03 max となっているだけであるためここでは省略した。Grade 1 および Grade 2 というのは、JIS 規格ではそれぞれ 316 および 316 L 型にほぼ相当する。また表 3 はチタンおよびチタン合金について示したものである。最近では耐食性にすぐれたチタン合金の使用が増加する傾

表 2 生体用ステンレス鋼およびコバルト・クロム合金の組成
(ASTM Standards, Volume 13.01 Medical Devices による,
(* はステンレス鋼便覧, p. 1332 (日刊工業新聞社) による)

合金 元素	ステンレス鋼		コバルト・クロム合金			
	(F55-82)	COP-1*	铸造用合金	加工用合金		
	Grade1			Co-Cr-Mo (F75-82)	Co-Cr-W-Ni (F90-82)	Co-Ni-Cr-Mo (F562-84) Co-Ni-Cr-Mo (F563-83)
C	0.08 max	0.03max	0.35max	0.05-0.15	0.025max	0.05max
Mn	2.00 max	2.00max	1.00max	1.00-2.00	0.15 max	1.00max
Si	0.75 max	0.30max	1.00max	0.40max	0.15 max	0.50max
P	0.030max	0.2-0.25	-	0.04max	0.015max	-
S	0.030max	0.30max	-	0.03max	0.01 max	0.01max
Cr	17.00-19.00	19.0-21.0	27.0-30.0	19.0-21.0	19.0-21.0	18.0-22.0
Ni	12.00-14.00	19.0-21.0	1.00max	9.0-11.0	33.0-37.0	15.0-25.0
Mo	2.00-3.00	3.5-4.5	5.0-7.0	-	9.0-10.5	3.0- 4.0
W	-	-	-	14.0-16.0	-	3.0- 4.0
Fe	bal.	bal.	0.75max	3.00max	1.00 max	4.0- 6.0
Ti	-	-	-	-	1.00 max	0.5- 3.5
Co	-	19.0-21.0	bal.	bal.	bal.	bal.

表 3 生体用チタンおよびチタン合金の組成 (mass
%)
(ASTM Standards, Volume 13.01 Medical
Devices による)

元 素	純チタン (F67-83)				Ti-6Al-4V ELI (F136-84)
	1種	2種	3種	4種	
N max	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05
C max	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08
H max	0.015	0.015	0.015	0.015	0.0125
Fe max	0.20	0.30	0.30	0.50	0.25
O max	0.18	0.25	0.35	0.40	0.13
Al	-	-	-	-	5.5-6.50
V	-	-	-	-	3.5-4.5
Ti	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.

向にある。

ステンレス鋼は骨折固定用プレートから人工関節、ちょっとした固定用にいたるまで幅広く用いられている¹⁷⁾。ステンレス鋼は初期においてはいわゆる 18-8 鋼が使用されたが、塩素イオンに対する耐食性が不十分なため表 2 に示したようなものが使用されている。

コバルト・クロム合金はバイタリウムという呼称でよく知られているが、人工関節をはじめとして生体用金属材料の中で重要な位置を占めてきた。铸造用合金と加工用合金がある。铸造用合金は Co-Cr-Mo 合金 (27~30% Cr, 5~7% Mo) であり、主に精密铸造により人工関節などに用いられている。骨折固定用プレートなどのように強度を必要とするところでは Co-Cr-W-Ni, Co-Ni-Cr-Mo, などの加工用合金が用いられている。しかし加工用はいずれも Ni の濃度が高いところに問題がある¹⁸⁾。

チタンはやや遅れて生体用に導入されたが純チタンは耐摩耗性に欠けるという欠点があった。また機械的性質が十分でないことから現在では機械的性質のすぐれた Ti-6Al-4V ELI が生体用に多く用いられている。チタン合金は耐食性や生体との親和性もすぐれており、またア

レルギー性のある Ni イオンを含まないことから現在生体用として最も注目されている¹⁹⁾。チタン合金は医療用としてしだいに応用分野もひろがりつつあり、使用される割合も増加する傾向にある。生体用に開発された Ti-5 Al-2.5 Fe などとも用いられている²⁰⁾。

最近注目をあびているのが NiTi 合金である^{21),22)}。形状記憶効果や超弾性特性を応用した様々な試みがなされている。しかし Ni を多量に含むところから生体安全性を懸念する向きもあるが動物実験の段階では従来から用いられている材料とほとんど同等であるといわれる²³⁾。

タンタルは耐食性もよく生体とも非常になじみのよい材料である。しかし比重が大きことや、強さが不足することなどからあまり一般的ではない。細線やガーゼとして用いられたこともある。

4. 金属材料の生体内腐食

金属材料が骨折の固定用に使用されたのは 19 世紀末からであるが、炭素鋼やバナジウム鋼などが使用されたこともあった²⁴⁾。1920 年代からステンレス鋼が使用され始めたが、その初期においてはいわゆる 18-8 鋼が使用された。当然のことながら生体内において腐食したが、骨折部分の固定という意味では画期的な材料であった。その後改良が加えられ、現在の表 2 に示すようなものが用いられるようになったがこれでも腐食が起こっている。とくに多いのが、骨プレートと骨ねじの頭の間のすきま腐食あるいは擦過腐食である²⁵⁾⁻²⁷⁾。ステンレス鋼製の製品を生体中で長期間埋入した後に取り出した場合、単独で使用した場合には約 10% に腐食が認められたのに対して、ボーン・プレートとねじのように組み合わせて使用された部分では約 90% になんらかの腐食が観察されたという報告がある²⁸⁾。その場合腐食はすべて金属が互いに重なり合わさる部分で生じており、すきま腐

図4 接骨板と骨ネジによる骨折部分の固定の説明図

図5 10年近く体内に装着されていたステンレス鋼製人工骨頭の表面の腐食の例

食あるいは擦過腐食によるものであったといわれる²⁹⁾。骨折の固定には図4に示すように接骨板とねじにより固定されるが、ねじ止めの効果のあるのは表面の緻密骨だけであり、内部の海綿骨は固定にはほとんど役立っていない。しかも骨といえども生き物でありあまり大きな応力が加わると壊死してその部分に緩みを生じることがある。また患者は絶えず動き回るため複雑な荷重がかかる。そのようなことから接骨板とねじのあたりの部分には擦過腐食が起こりやすい³⁰⁾。すきま腐食や擦過腐食は接骨板とねじの間ばかりでなく人工関節の骨頭と十分接合していない骨セメントの間においても起こることがある。図5は10年近く使用した後に取り出したステンレス鋼製の骨頭に生じた腐食の例である。荷重の最もかかる部分において骨セメントとの間の界面の剝離が起こりそこへ体液がしみこみ、すきま腐食あるいは擦過腐食を生じたものと思われる。

単なる腐食だけではなく腐食疲労の問題もある。人工股関節には人が行動をするたびに体重の何倍かの荷重がかかる。人の運動の強弱により関節にかかる瞬間的な荷重は異なるが、体重の10倍近い荷重が掛かることがあると考えられており、腐食疲労により破断することがある^{31)~33)}。図6は、およそ10年間使用されていたステンレス鋼製の人工股関節が腐食疲労により破断した断面の例である。生体中で使用する金属材料については、実際

図6 10年近く使用されていたステンレス鋼製の人工骨頭の腐食疲労による破断面（左半分は取り出しの際にできた傷）

の環境のもとで腐食疲労試験を行っておく必要がある³⁴⁾。

以上は材料自体の腐食について見たわけであるが、金属材料を生体中に埋植した場合、生体にどのような影響を受けるかということが重要になってくる。生体中に材料を埋植すると隣接組織は刺激を受けるが、材料との機械的性質の差による力学的な刺激とともに金属イオンの溶出に伴う化学的な刺激をうけることになる^{35)~37)}。金属はいずれも生体内において溶出するといわれ、溶出したイオンによりアレルギー反応が起こったり、周囲の組織が壊死したり変性することがある。表4は各元素が生体に対してどのような影響を及ぼすかについて示したものである⁸⁾。このように見てくると大部分の金属はなんらかの疑惑がもたれているが、とくにNiはアレルギー性があることが指摘されている。アレルギーの原因になる元素はそのほかにもいくつか知られている。しかし金属イオンは少しでも有害であるというわけではない³⁸⁾。生体内には各種の金属イオンが存在し、いわゆるミネラルとして生命を維持していく上で必要なものである。有害性が指摘されているNiイオンにしても、欠乏するとNi欠乏症になるし、ビタミンの中には様々な金属イオンが含まれている。どの程度の金属イオンがあると有害であるかについては個人差もあり、今のところ分っていない。溶出した金属イオンは血液やリンパ液により運ばれ、多くはふんや尿あるいは毛髪などにより体外に排出されるが一部は各器官に蓄積される³⁹⁾。生体への安全性の問題は現在は溶出物試験、細胞培養試験、動物実験により検討されている。動物実験で安全だからといって人体に安全であるとは限らず、また1つの試験法で安全であるという結果が得られても、他の試験法の結果と必ずしも対応しない場合があり材料の評価方法は難しい。とくに発癌性試験については時間と経費がかかる。生体中で使用する材料の規格はASTMやBSなど各国で設け

表 4⁸⁾ 金属の催奇形性, アレルギー性, 発癌性 (許諾をえて掲載)

● 催奇形性 ○ 催奇形性の疑い * アレルギー性	
○ 非特異的催腫瘍性 □ 発癌性確認 □ 発癌性の疑い □ 特殊化合物での発癌 — 放射性	
Period	IA IIA IIIB IVB VB VIB VIIIB VIII IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA O
1	H He
2	Li* [Be]* B C N O F Ne
3	Na [Mg] [Al] [Si] P S Cl Ar
4	K Ca [Sc] [Ti] V* [Cr]* [Mn]* [Fe] [Co]* [Ni]* [Cu] [Zn]* [Ga] Ge [As]* [Se]* Br Kr
5	Rb Sr [Y] [Zr] [Nb] Mo [Te] Ru [Rh] [Pd] [Ag] [Cd]* In* [Sn]* Sb [Te]* I* Xe
6	Cs Ba La Hf [Ta] W Re Os Ir Pt* [Au] [Hg]* [Tl]* [Pb]* Bi [Po] [At] Rn
7	[Fr] [Ra] [Ac] Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
	[Th]* [Pa] [U] [Np] [Pu] [Am] [Cm] [Bk] [Cf] [Es] [Fm] [Md] [No] [Lr]

られているが, JIS にはまだない。安全性評価法についてはまだいろいろ議論されている段階で, 国際的な統一基準が検討されている。

現在使用されている材料については, いろいろな臨床報告がある。腐食が進行すると腐食生成物が周囲の組織に蓄積する。ステンレス鋼の場合は他の材料よりも失敗例が多く報告されている^{18), 40)}。これはステンレス鋼が生体用として多く用いられていることにもよるが, 他の材料よりも耐食性が劣ることによると思われる。腐食生成物が沈着すると線維症や巨細胞反応が見られるようになり, さらに進行すると細胞が壊死し, 持続的な疼痛のためついには再手術しなければならない⁴⁰⁾。しかしステンレス鋼製のものを使用したからといって, いつもこのようになるというわけではなく, 10年以上使用した後もまったく変化しないものもある。コバルト・クロム合金の場合は材料自体が原因で支障をきたしたという例はあまりない。しかし隣接組織や体の各部でコバルトイオンの濃度が増すことが認められている⁴¹⁾。図 7 はコバルト・クロム合金製のインプラントを装着した場合コバルトイオン濃度がどの程度変化するかについて示したものである⁴²⁾。このように金属イオンの濃度が増したからといってすぐ体に有害であるというわけではないが, アレルギー反応が起こり易くなる。

チタン合金は耐食性がすぐれており, 生体との適合性も良くアレルギー性の心配もない。しかしチタンといえどもやはり生体内に溶出し, 隣接する組織において通常の場合よりもチタンの濃度が高くなる。チタンの場合とくに毛細血管の周囲に高い濃度の部分が観察されることが多い⁴⁸⁾。しかしこのようにチタンの濃度が部分的に高くなったとはいえ, これらが周囲の組織に悪影響をおよ

図 7 コバルト合金製の人工関節を用いた場合の血清中のコバルト濃度の変化。点線内は正常値 (許諾をえて掲載)⁴²⁾

ぼしているわけでもなく, とくに有害ではないのではないかというのが現在の考え方である¹⁰⁾。

5. おわりに

以上生体用金属材料の腐食について述べたが, 生体用の金属材料の腐食については, 個々の場合について断片的に知られているだけで, 腐食の専門家による系統的な研究はまだない。生体中の腐食は様々な要因によって影響される。例えば体液中にはアルブミン, グロブリンなどの各種のタンパク質が含まれており, タンパク質が存在すると表面状態が変わってくると考えられる^{44), 45)}。タンパク質の金属材料の腐食に対する影響については, まだ十分には解明されていない。

(1989 年 4 月 15 日受理)

文 献

- 1) 三浦維四:「チタンの歯科利用」, 三浦維四, 井田一夫編, クインテッセンス出版, p. 9, (1988).
- 2) 井田一夫: 生体材料, 6 [4] 219 (1988).
- 3) 浜中人士, 土居 寿, 米山隆之, 三浦維四: 歯科技工, 15 [8] 1007 (1987).
- 4) Miura F., Mogi M., Ohura Y., Hamanaka H.: *Am. J. Orthod. Dentofac*, 90 [1] 1 (1986).
- 5) 三浦不二夫:「チタンの歯科利用」, 三浦維四, 井田一夫編, クインテッセンス出版, p. 277, (1988).
- 6) 浜中人士, 渡辺勝久, 三浦維四: *DE*, No. 60, 28 (1982).
- 7) L. Niemi, A. Hensten-Pettersen: *J. Biomed. Mater. Res.*, 19, 549 (1985).
- 8) 佐藤温重: 材料科学, 19, 193 (1982).
- 9) 辻 楠雄:「医・歯科用バイオマテリアルの安全性評価法」, 佐藤温重, 桜井靖久編, (株)サイエンスフォーラム, p. 119 (1987).
- 10) 松村光明: 日本補綴学会雑誌, 30, 1198 (1986).
- 11) 浜野英也, 埴 英郎, 鈴木乃理子, 南 孝, 松村光明, 井上昌幸: 歯科材料・器械, 8 [13] 181 (1989).
- 12) 杉本 侃, 岩坪 功: 災害医学, 15, 483, (1972).
- 13) 敷田卓治: 災害医学, 15, 683 (1972).
- 14) 山本 真:「別冊整形外科, 人工股関節」, 寺山和雄, 長屋郁朗編, 南江堂, p. 1 (1983).
- 15) 大西啓靖: *ibid.* p. 264 (1983).
- 16) 浜中人士: 日本金属学会会報, 23 [4] 238 (1984).
- 17) E. J. Suttow, S. R. Pollack: "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", Vol. 1, Ed. by D. F. Williams, p. 45, CRC Press (1982).
- 18) D. F. Williams: *ibid.* 1, 99 (1982).
- 19) D. F. Williams: *ibid.* 1, 9 (1982).
- 20) U. Zwicker, J. Breme: *J. Less-Common Metals*, 100, 371 (1984).
- 21) 鈴木雄一:「実用形状記憶合金」, 工業調査会, p. 116 (1987).
- 22) 宮城政和:「形状記憶合金の応用と開発」, 本間敏夫, 清水謙一, 大塚和弘, 鈴木雄一編, (株)エス・ディ・シー, p. 197 (1986).
- 23) L. S. Castleman, S. M. Motzkin: "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", Vol. 1, Ed. by D. F. Williams, p. 129, CRC Press (1982).
- 24) D. F. Gibbons: "Biocompatibility of Orthopedic Clinical Implant Materials", Vol. 1, Ed. by D. F. Williams, p. 111, CRC Press (1982).
- 25) J. R. Cahoon, H. W. Paxton: *J. Biomed. Mater. Res.*, 2, 1 (1968).
- 26) V. J. Colangelo, N. D. Greene: *ibid.*, 3, 247 (1969).
- 27) D. L. Levine, R. W. Staehle: *ibid.*, 11, 553 (1977).
- 28) D. F. Williams: "Biocompatibility of Orthopedic Clinical Implant Materials", Vol. 1, Ed. by D. F. Williams, p. 1, CRC Press (1982).
- 29) E. J. Sutow, S. R. Pollack: *ibid.*, 1, 45 (1981).
- 30) A. Weinstein, H. Amstutz, G. Pavon, V. Franceschini: *J. Biomed. Mater. Res. Symposium*, No. 4, 297 (1973).
- 31) M. A. Iman, A. C. Fraker, C. M. Gilmore: "Corrosion and Degradation of Implant Materials", Ed. by Syrett and Acharya, p. 128, ASTM STP 684 (1979).
- 32) L. E. Slotter, H. R. Piehler: *ibid.*, p. 173 (1979).
- 33) J. R. Cahoon, R. N. Holte: *J. Biomed. Mater. Res.* 15, 137 (1981).
- 34) M. Morita, T. Sasada, H. Hayashi, Y. Tsukamoto: *ibid.*, 22 [6] 529 (1988).
- 35) S. A. Brown: "Biocompatibility of Orthopedic Clinical Implant Materials", Vol. 1, Ed. by D. F. Williams, p. 76, CRC Press (1982).
- 36) D. F. Williams: *ibid.*, 1, 231 (1982).
- 37) D. F. Williams: *ibid.*, 1, 197 (1982).
- 38) 岡本研作:「生体と重金属」, 不破啓一郎編, 講談社サイエンティフィック, p. 33 (1982).
- 39) H.-G. Willert, M. Semlitsch: *J. Biomed. Mater. Res.*, 11, 157 (1977).
- 40) G. D. Winter: *J. Biomed. Mater. Res. Symposium*, No. 5, (Part 1) 11 (1974).
- 41) A. B. Ferguson, Y. Akahori, P. G. Laing, E. S. Hodge: *J. Bone and Joint Surgery*, 44A, 317 (1962).
- 42) R. Michel: *Critical Reviews in Biocompatibility* 3 [3] 235 (1987).
- 43) G. Meachin, D. F. Williams: *J. Biomed. Mater. Res.*, 7, 555 (1973).
- 44) B. Ivarson, J. Lundstrom: *Critical Reviews in Biocompatibility* 2, [1] 1 (1986).
- 45) G. C. F. Clark, D. F. Williams: *J. Biomed. Mater. Res.*, 16, 125 (1982).