

物・材機構 ○黒田大介 塙 隆夫 山本玲子

北大病院 横山敦郎 新潟産大 島田哲雄

デンツプライ三金(株) 織田直樹

1 緒 言

発癌性・アレルギー性が指摘されている Ni のかわりに、無毒性の N で力学的強度と耐食性を改善した Ni フリーステンレス鋼が、新しい生体用ステンレス鋼として注目されている。しかし、高濃度の N を含む Ni フリーステンレス鋼は素材自体が非常に硬く、成形加工の条件によっては非常に脆くなるため、切削、成形などの加工によって小型・複雑形状の Ni フリーステンレス鋼製品を製造することは困難とされてきた。そこで、我々は窒素吸収処理を利用した Ni フリーステンレス鋼の新しい製造技術を開発した。この技術により、Ni を添加することなく高い力学的強度や耐食性を有する小型・複雑形状の Ni フリーステンレス鋼製品を簡単に製造することができる。

本研究では、新技術で製造した Ni フリーステンレス鋼の力学的特性、細胞親和性、ラットモデルによる生体親和性、Magnetic Resonance Imaging (MRI) 適応性などを評価し、既存の生体用金属材料である純チタンや SUS316L 鋼と比較した。

2 実験方法

2.1 供試材 高周波真空溶解炉にて溶製した Fe-24Cr-2Mo 合金(mass%) のインゴット(重量 20 kg) から、熱間・冷間鍛造により直径 12 mm の丸棒材と直径 1 mm の線材を作製した。細胞親和性を評価するために、丸棒材から機械加工にて直径 12 mm、厚さ 1.5 mm の板材を作製した。また、引張試験、ねじり試験、生体親和性、MRI 適応性を評価するために、直径 1 mm の線材から機械加工にて直径 1 mm、長さ 50 mm の線材を作製した。# 600 の SiC 研磨紙を用いた湿式研磨にて板材および線材の表面状態を均一にした後に、アセトンによる超音波洗浄により脱脂・洗浄した。それら試料を 101.3 kPa の圧力で N₂ ガスを満たした 1473 K の炉中に種々の時間保持することにより N を吸収させた。なお、Ar ガス中で窒素吸収処理と同じ条件で熱処理した試料についても引張特性およびねじり特性を評価した。比較材として、市販の純チタンおよび SUS316L 鋼の丸棒材や胸骨針ワイヤーを使用した。

2.2 ミクロ組織観察 光学顕微鏡と X 線回折装置を用いて、窒素吸収処理前後の Fe-24Cr-2Mo 合金の板材および線材のミクロ組織の観察および同定を行った。

2.3 引張試験およびねじり試験 引張特性は、インストロン型引張試験機を用いた引張試験により得られた引張強さ、0.2%耐力、破断伸びおよび断面減少率により評価した。ねじり特性は、上部回転型ねじり試験機を用いて 6 rpm で線材を破断するまでねじり、得られたねじり応力と破断までの回転角度により評価した。

2.4 細胞毒性試験 ヒト正常線維芽細胞 (HEL299) を用い

て、窒素吸収処理前後の Fe-24Cr-2Mo 合金の板材の細胞親和性を評価した。比較材として SUS316L 鋼を使用した。試料表面を# 600 の SiC 研磨紙にて湿式研磨し、アセトン洗浄後、UV あるいはオートクレーブ滅菌した。24 穴マイクロプレートに試料を静置し、ウシ胎児血清(FBS)を 10%添加した培地 (E-MEM+NEAA+1mM Na-Pyr+0.1%LAN) 1ml 中に HEL299 を 4000 個播種した。5%CO₂ インキュベータ内で 1、4、7 日間培養後、グルタルアルデヒド固定、Giemsa 染色し、実体顕微鏡にて試料表面の細胞を観察した。また、動的条件での細胞親和性も評価した。テフロン容器に試料、ジルコニア球、FBS を添加していない培地 20 ml を入れ、オートクレーブ滅菌後に 310 K、300 rpm の条件で試料とジルコニア球を 14 日間回転させて摩耗粉を含む溶液を抽出した。それら抽出液を希釈して HEL299 の細胞生存率を評価した。

2.5 ラットモデルによる生体親和性評価試験 窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金の線材、純チタンおよび SUS316L 鋼の胸骨針ワイヤーをそれぞれ長さ 5 mm に切断後、切断部のみを#2000 までの SiC 研磨紙により湿式研磨した。さらにアセトンおよびアルコールで洗浄、オートクレーブ滅菌し、生後 12 週齢雄のウィスター系ラットの左側大腿骨に 2 本、腹部皮下組織に 1 本埋入した。1 週および 4 週間埋入した後に、試料を周辺組織とともに摘出した。周辺組織から試料を除去して標本作製し、HE 染色後に観察した。

2.6 MRI 適応性試験 窒素吸収処理前後の Fe-24Cr-2Mo 合金の線材をシリコン樹脂に埋入し、1.5T の MRI 装置を用いてスピネコ法およびフィールドエコー法により試料画像を撮影し、MRI 適応性を評価した。

3 実験結果

3.1 ミクロ組織 窒素吸収処理前後の Fe-24Cr-2Mo 合金の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。窒素吸収処理前はフェライト相(α)の回折ピークしか認められないが、7.2ks の窒素吸収処理を行った試料ではオーステナイト相(γ)の回折ピークのみが認められ、中心部まで完全にオーステナイト組織化していた。長時間の窒素吸収処理を行った場合でも、力学的特性や耐食性の低下要因となる窒化物の析出は認められなかった。

3.2 引張およびねじり特性 21.6 ks の窒素吸収処理を行った Fe-24Cr-2Mo 合金において、1028 MPa の引張強さと 65% の破断伸びが得られた。また、窒素吸収処理することで、引張強さと 0.2%耐力との差が大きくなる傾向が認められた。これは、窒素吸収処理により Fe-24Cr-2Mo 合金の加工硬化能が増加していることを示している。一方、Ar ガス中で熱処理した Fe-24Cr-2Mo 合金では、引張強さの減少と破断伸びの増加が認められた。これは、Ar ガス中の熱処理ではオーステナイト

組織化ではなく固溶再結晶化が生じているためである。窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金の強度と延性のバランスは、純チタンおよび SUS316L 鋼の胸骨針ワイヤーと同等か、それより高い値を示した。窒素吸収処理および窒素吸収処理と同じ条件で Ar ガス中で熱処理した Fe-24Cr-2Mo 合金のねじり特性を Fig. 2 に示す。窒素吸収処理した試料や Ar ガス中で熱処理した試料のねじり角度は SUS316L 鋼の胸骨針ワイヤーと同程度であるが、窒素吸収処理した試料では、SUS316L 鋼のおよそ 1.5 倍のねじり応力が得られた。

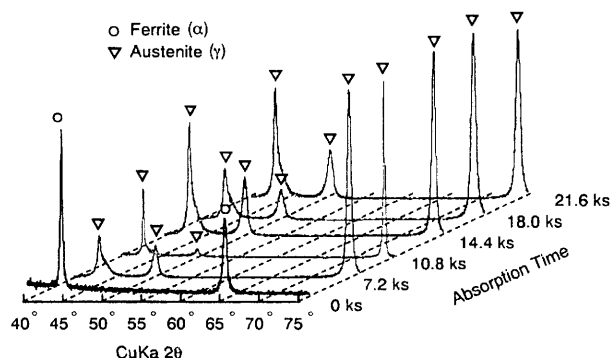


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe-24Cr-2Mo with and without nitrogen absorption treatment.

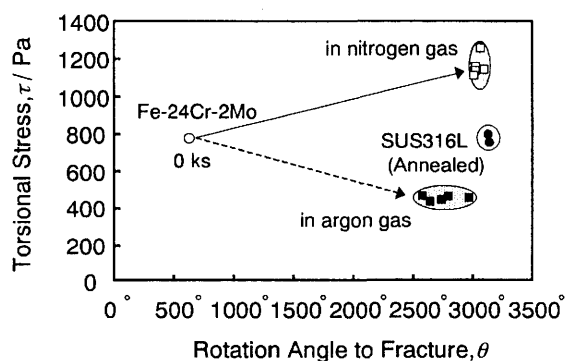


Fig. 2 Torsional stress and rotation angle to fracture of Fe-24Cr-2Mo with and without nitrogen absorption and of conventional austenitic stainless steel.

3.3 細胞親和性 動的条件での細胞親和性を評価した結果を Fig. 3 に示す。いずれの試料でも抽出液濃度の増加にともない細胞生存率は減少する傾向があるが、どの抽出液濃度においても Fe-24Cr-2Mo 合金は SUS316L 鋼よりも高い細胞生存率を示している。また、窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金の細胞生存率は、高濃度側においてもコントロールの 1 よりも高い値を示した。新しい製造技術で製造した Ni フリーステンレス鋼は、摩擦をともなう過酷な環境下でも優れた細胞親和性を示すことが明らかとなった。

3.4 ラットモデルでの生体親和性 皮下組織に埋入した SUS316L 鋼の周辺組織では腐食生成物(サビ)が認められたが、窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金および純チタンを埋入した部位の周辺組織では腐食生成物は認められなかった。また、窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金および純チタンを

骨組織に埋入した場合、線維性結合組織を介することなく新生骨が形成された。新しい製造技術で製造した Ni フリーステンレス鋼は SUS316L 鋼よりも優れた生体親和性および骨伝導性を有することが明らかとなった。

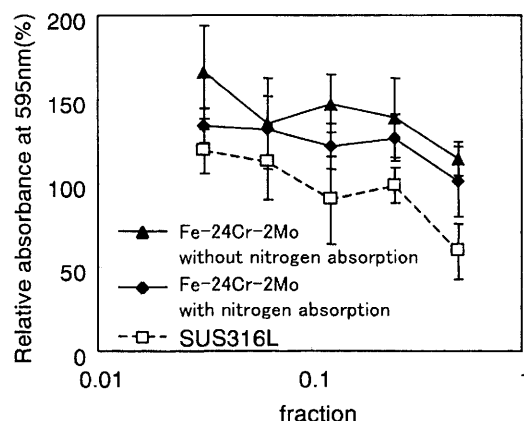


Fig. 3 HEL299 viability in each alloy solution.

3.5 MRI 適応性 窒素吸収処理していない Fe-24Cr-2Mo 合金では磁性が認められ、MRI 装置のマグネットコイルに試料が強力に引きつけられたため MRI 適応性を評価することはできなかった。一方、窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金の磁化率は SUS316L 鋼よりも低く、1.5 T の強磁場環境下においてもマグネットコイルに引きつけられることなく MRI 室内で安全に使用できることを確認した。スピンエコー法で撮影した場合、窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金の試料の一部が鮮明に画像化されており、新しい製造技術で製造した Ni フリーステンレス鋼は優れた MRI 適応性を有することが明らかとなった(Fig. 4)。



Fig. 4
MRI image of Fe-24Cr-2Mo
with nitrogen absorption
treatment.

4 結 言

- 7.2 ks の窒素吸収処理により、窒化物を析出させることなく Fe-24Cr-2Mo 合金の直径 1 mm の線材を中心部まで完全にオーステナイト組織化できる。
- 21.6 ks の窒素吸収処理を施した Fe-24Cr-2Mo 合金の引張特性およびねじり特性は、既存の生体用金属材料とほぼ同等か、あるいは優れている。
- 窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金は、摩擦をともなう過酷な環境下でも優れた細胞親和性を示す。
- 窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金は、SUS316L 鋼よりも優れた生体親和性および骨伝導性を示す。
- 窒素吸収処理した Fe-24Cr-2Mo 合金は、SUS316L 鋼よりも優れた MRI 適応性を示す。