耐熱材料と金属系生体材料について

大 森 健 一*

1. は じ め に

現在の材料科学や機械工学技術の基礎は、金属材料の研究・開発および改良によって形成されてきたともいえる。工業製品は、日々の生活で役立つものであるのみならず、生物や自然との共存が求められ、金属材料そのものの安全性に対する要請は厳しさを増しつつある。代表的なものとして、交通と物流における輸送機の動力源ならびに電力エネルギーの供給源としての、各種エンジンに適用されている耐熱鋼や耐熱合金が挙げられる。また、医療機器で使用されている体内インプラント用金属系材料として、機械的ならびに生物学的な厳しい安全基準を満たすために、耐熱鋼や耐熱合金の一部が使用されている。安全材料というキーワードを共通なものとして、内燃機関と医療機器という全く異なる分野から、その歴史と背景について述べてみたい。

2. 内 燃 機 関

内燃機関は、その内部で石油の化学的エネルギーを空気との燃焼により熱エネルギーへ変換し、更にこれを機械的な有効仕事に変換することの特徴とする熱機関である。19世紀後半から20世紀初頭にかけて、その基本的な様式が考案確立され、既に1世紀を越える歴史を有する。19世紀後半は、世界各地に続々と新しい油田が開発され、多量に得られる石油燃料を内燃機関に用いることが必然的に求められた背景もある。その発展過程において、理論に基づいて為されたのは、熱サイクルと回転機構における機械力学が主体であり、潤滑や気密性および冷却等は多分に実験的・経験的に導かれ、後に理論化されたものといえる。

(1) ピストン往復動式エンジン

内燃機関の歴史は専門書の幾つかにその詳細が記載されているが⁽¹⁾⁽²⁾、1883年にドイツのGottlieb Daimlerは、ガソリンを燃料とする今日のガソリンエンジンとほぼ同じものを

製作し、これを原動機として自動車を走行させ今日の自動車産業の隆盛の基を築いた。同じくドイツのRudolf Dieselは、1893年に圧縮着火式エンジン(ディーゼルエンジン)の特許を取得、1897年に単気筒直立の25馬力エンジンとして商品化に成功する(図1)。この時代のディーゼルエンジンは、燃料をシリンダ内に噴射するために高圧圧縮空気の助けを必要とする、古典的なディーゼルエンジンであった。近代的なディーゼルエンジンとしての完成は、Rudolf Diesel死後の1922年、Robert Boschによる燃料噴射ポンプの発明による、無気噴射式の実用化を待たねばならなかった。その後、ディーゼルエンジンは目覚ましい発展を遂げ、現在では数馬力の小型汎用から数万馬力を越える大型船用まで、あらゆる分野の要求を満たしている。特に我が国においては、低価格の重油を燃料とすることの経済性と相まって、戦後復興と産業振興へ多大な貢献をしてきた。

(2) タービン回転式エンジン

ピストン往復動式の航空用ガソリンエンジンの出力が、最大3,500馬力に達するとともに、その機構の複雑化と重量増大により限界を見せはじめた。これに対応するかのごとく新

図1 Rudolf Diesel とディーゼルエンジン⁽³⁾。

* 銲物質・材料研究機構 特別専門職(〒142-0063 東京都品川区荏原 7-1-10)

Heat Resisting Materials and Metallic Implant Materials; Kenichi Omori (National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: diesel engine, turbofan engine, super alloy, implant materials, artificial hip joint

2008年10月22日受理

図2 ターボファンエンジン(4)。

しい原動機として、ターボジェットエンジンが1935-1945年にわたって開発された。圧縮機(Compressor)、燃焼器(Combustor)とガスタービン(Gas Turbine)の3者を組み合わせて、回転運動のみで空気とジェット燃料を用いて高音高圧ガスをつくり、推力を得る形式である。その後、ターボジェットエンジンにファンを追加したターボファンエンジン(Turbofan Engine)が、1960年代に実用化された(図2)。ファンの採用により、ガスタービン部を迂回したエアフローが推力の増大と熱効率の向上を達成し、大型航空機用として現代のジェットエンジンの主流となっている。

また、ガスタービンの出力をプロペラの回転による推力に変える、ターボプロップエンジン(Turboprop Engine)は、国産のYS-11にその例を見るように中型旅客機や輸送機用として普及した。このターボプロップエンジンと同じ原理で、低質燃料(軽油、重油、微粉炭、ガス等)を用いる地上用のガスタービンを製作する計画が、第二次世界大戦後世界各地で進められた。今日では、モーターボートやヘリコプター用から、数万馬力を越える大型の発電用ガスタービンまで実用化され、人間社会の重要な基盤を支えている。

(3) 耐熱鋼と耐熱合金

鉄を主成分とし、高温に耐えられるものは耐熱鋼(Heat Resisting Steel)といわれる。鉄の高温特性と耐熱性を改良するために合金元素を添加するが、代表的なものとしては、ステンレス鋼がある。ステンレス鋼は塩酸やアルカリに対する耐食性が十分でないため、これを改善するために添加合金元素を50%程度以上含むステンレス合金や、コバルトあるいはニッケルを主成分とするものは、耐熱合金あるいは超合金(Super-alloys)と呼ばれている。

エンジンの燃焼形式が、ピストン往復動式エンジンの間欠燃焼から、ジェットエンジンやガスタービンの燃焼器による連続燃焼となり、高音高圧ガスにさらされる部品には更に高い耐熱性が求められた。耐熱鋼や耐熱合金に要求される特性で最も重要なことは、化学的性質、つまり高温雰囲気での酸化、つまりは、腐食に対する安定性である。高温の空気や炭

図3 使用温度と1000hクリープ破断強度(5)。

酸ガスおよび水蒸気等による酸化に加えて、燃焼ガスに含まれる多様な物質や化合物による腐食に対して十分安定でなければならない。また、高温環境下での強度と靱性、特にクリープ強度とクリープ破断強度、疲労強度、耐熱疲労性と耐熱衝撃性等の長期の高温使用に対する耐久性が必要である。これら各種合金のクリープ破断強度と、長期間使用可能なおおよその温度範囲を図3に示す。ピストン往復動式エンジンの排気弁やガスタービンエンジンのロータやブレード用として、オーステナイト系耐熱鋼が、ジェットエンジンのタービンブレードとして耐熱合金(超合金)が使用されている。

1930年代に歯科用金属として注目されていたCo-Cr-W合金(通称 Vitallium)、後にCo-Cr-Mo合金が航空機用ピストン往復動式エンジンの、スパーチャージャーの精密鍛造部品へ適用された。最初はCo基、次いでNi基耐熱合金の開発が、1940年代中期からのジェットエンジンの進歩に多大な貢献をして来たのである。

チタン(Titanium)およびチタン合金は、第二次大戦後に工業化された新しい材料であり、鋼の約60%の密度で軽量かつ非磁性の物理的性質と、酸化性酸(硝酸系)に極めて高い耐食性を有し、塩化物のある環境では白金に匹敵する化学的性質を示す。軽量・高強度の特徴を活かし、航空分野でのターボファンエンジンのファンとコンプレッサーのブレード、およびエンジン構造部材や機体材料の一部、ならびにロケットや人工衛星等の宇宙分野で多用されている。優れた耐食性は、石油化学プラントの装置や土木・建築および海洋・エネルギー関連の機器の材料としての用途が増加中である(6)。

3. 耐熱材料と金属系生体材料

数多くの部品の集合体として組立てられた試作エンジンが、スターター音で運転が開始され、潤滑系や冷却系を含む

エンジン全体の温度が徐々に上昇し、やがて回転数の上昇とともに咆哮する様は正に生き物である。心血を注ぐ思いで設計した開発エンジンほどその思い込みは強くなる。すなわち、エンジンと生体の両者の機能に類似性をみるという擬人観を、一笑に付すことが出来ないのである。例えば以下のように置き換えることも不自然ではないと思えてくる。

- 運動・潤滑系 → 筋・骨格系,
- 燃料系 → 循環器・血管系,
- 吸排気系 → 呼吸器系,
- 電気回路系 → 神経系,
- コンピューター制御系 → 脳,
- 冷却系 → 代謝系,

エンジンの設計技術者が、異分野の医療機器に係わりを持つに至った動機について質問を受けることがあるが、私は未だに上手く説明出来ない。機械の究極の理想的な概念は、生体にあるのではないかという素朴な誤解に起因するのかもしれない。しかしながら、医療機器を通じて知り得た生体の持つ精緻で巧妙な機能は、人智の遠く及ぶところではないということも思い知らされた。

インプラントとして体内に異物として留置される人工関節は、数十年に亘り、理想的には半永久的にその初期機能特性を維持することが求められる。特に材料の化学的安定性すなわち耐食性が重要であり、多くの金属系材料中でも耐熱鋼や耐熱合金が有する腐食に対する安定性に優るものはない。耐熱材料の特性が金属系生体材料としてもその有用性が活かされているのである。

4. 体内インプラント用金属系材料

骨折治療における内固定材として、金のワイヤーが紀元前から使用されてきた。19世紀に入ると、Lister による消毒法に関する報告と導入により外科手術が大きく進展し、骨折固定用のプレートとスクリュー用として、各種の金属材料(青銅、鉄、銅、鋼等)の臨床使用が試みられた⁽⁷⁾。

人工股関節の歴史に関する文献によると⁽⁸⁾⁽⁹⁾、歯科医の J. W. Cooke によって開発され、後に Erdle と Plange により改良された Co-Cr-Mo 合金が整形外科医より注目された。1938年に米国の外科医 Smith-Petersen は、股関節の臼蓋形成術へ適用、1943年 Moore は Co-Cr-Mo 合金製の人工骨頭置換術の症例を報告。同時期に整形外科医の Venable と Stuck は、Co-Cr-Mo 合金が高強度で耐食性に優れていることに着目し、骨折治療用のプレートとスクリュー等の内固定材を開発した。1938年英国の Wiles によるステンレス鋼による Metal on Metal の全置換型人工股関節の開発を経て、1951年に英国の McKee と Farrar は、図 4 に示す Co-Cr-Mo 合金による Metal on Metal の全置換型人工股関節を臨床に使用した。Hard on Hard 人工股関節におけるトピックスとしては、フランスの Boutin による1970年の Alumina on Alumina 全置換型人工股関節、ならびに1988年スイスの企業の努力と臨床医の協力による、Metal on Metal の全置

図 4 GK McKee と Metal on Metal 人工股関節⁽⁸⁾。

図 5 J. Charnley と人工股関節⁽⁹⁾。

換型人工股関節の改良を双壁として挙げねばならない。

1960年、英国の J. Charnley は、Soft on Hard (ドイツ製の UHMWPE-超高分子量ポリエチレンとステンレス鋼の組み合わせ)の全置換型人工股関節を開発、骨組織との固定に PMMA (ポリメチルメタクリレート)を採用し、画期的な成功を収めた(図 5)。この材料の組合せと PMMA による固定法は、優れた臨床実績により人工関節の基本として、人工膝関節をはじめ他の関節へも広く適用されるに至った。

人工関節と骨組織との更なる長期固定性の確立を目標に、界面に PMMA を使用しないセメントレス人工関節の開発が、1970年代に始められた。多くの研究成果をベースに、より生体適合性に優れるとされたチタン系材料が注目され、米国企業の高額な開発投資により、新生骨との固定性を確保するための CP-Ti 製多孔性表面と、基材としての Ti-6Al-4V 合金の組合せが主流となる。また、人工関節の耐久性向上のために、UHMWPE (超高分子量ポリエチレン)の材料改質と金属材料あるいはセラミックス材料の組織改良と表面仕上げ精度向上が図られ現在に至る。

金属系材料が主として適用されているインプラント製品で、国内での出荷数の多いものは下記が挙げられる⁽¹⁰⁾。