

芝浦工業大学  
博士学位論文

コバルトクロム合金の耐食性に関する  
電気化学的評価

平成 26 年 3 月

地域環境システム専攻

指導教員：野田 和彦 教授

学籍番号：NA11107

氏 名：鈴木 良治

## 論文要旨

芝浦工業大学大学院博士課程  
地域環境システム専攻 3年  
鈴木良治

### 論文題名

## コバルトクロム合金の耐食性に関する電気化学的評価

### 内容の要旨

コバルトクロム合金 (Co-Cr 合金) は 100 年以上前に開発されてから、様々な改良が重ねられ、生体材料および耐熱材料として利用されている。しかしながら、Co-Cr 合金の塑性加工性を向上させるために添加されてきた Ni が金属アレルギーを発症する原因として問題視されており、現在 Ni フリー化を目指した新 Co-Cr 合金の研究開発が活発に行われている。これは、代表的な耐食金属材料であるステンレス鋼やチタンとは異なり Co-Cr 合金が優れた機械的特性、耐摩耗性および耐食性を兼ね備えていることから、今後も利用されていくためだけでなく、その利用範囲拡大が切望されているためと考えられる。

Co-Cr 合金の腐食挙動および不働態皮膜に関する研究報告は存在するが、ステンレス鋼やチタンの研究報告と比較すると少なく、現在も様々な学会で議論がなされている。また、微量解析および分析の発展によって、生体内模擬環境下における Co-Cr 合金の様々な知見 (溶出イオン量, 酸化皮膜組成) が得られ、人体への安全性について検討がなされているが、その環境中における反応、皮膜については十分な理解に至っていない。特に、生体内を模擬する際に用いられる擬似体液には、複数のアニオンを含有している。一般に腐食反応は、電極界面に特異吸着するアニオンが直接的に作用するため、単独アニオンが Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす影響について理解することが必要である。本研究では、電気化学測定法により Co-Cr 合金の腐食および不働態化挙動を詳細に調査し、Co-Cr 合金の耐食性機構を解明することを目的とした。

アノード分極曲線測定より、Co-Cr 合金の不働態保持電流密度は、チタンとほぼ同様であったことから、Co-Cr 合金の不働態皮膜は、チタンの不働態皮膜に近い安定性を有していることが示唆された。塩化物イオン存在下における SUS316 の分極曲線上において局部腐食の発生に伴うと考えられる急激な電流値の増大を観測したが、Co-Cr 合金では不働態を保っていることが確認された。また、Co-Cr 合金は、極めて高い塩化物イオン濃度存在下 (5.0 mol/L) においても、Co-Cr 合金の不働態保持電流密度に大きな変化はみられなかった。Co-Cr 合金は、SUS316 よりも優れた耐局部腐食性を有していると考えられた。

NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の耐食性に及ぼす合金元素の役割について検討するため、純 Co および純 Cr と比較したところ、Co-Cr 合金の浸漬電位の経時変化は、Co よりも添加元素である Cr に近い挙動を示すことがわかった。NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の反応性は、Cr の酸化皮膜に覆われている Cr の挙動に支配されていることが示唆された。また、Co-Cr 合金の分極挙動は、浸漬電位付近において純 Co の溶解電流抑制と同様の挙動を示した。不働態皮膜の生成前において Co-Cr 合金は、貴な電位を有する Co によって耐食性を維持すると考えられる。しかし、純 Co をさらに貴な電位に分極するとアノード電流値が急激に増大した。一方、浸漬電位より貴な電位域における Co-Cr 合金および純 Cr の分極挙動が類似していることから、不働態皮膜の形成後における Co-Cr 合金は、Cr の酸化物によって良好な耐食性を示すと考えられる。

本研究は、電気化学測定法を用いて Co-Cr 合金の反応性および実環境安定性を評価することによって、Co-Cr 合金の優れた耐食性を裏付ける結果となった。また、Co-Cr 合金を安心・安全に利用するための信頼性を向上させることに貢献した。

なお、博士論文は以下の 5 章より構成されている。

### **第 1 章 序論**

研究の背景、着眼点、従来の研究から、本論文の目的までをまとめた。

### **第 2 章 Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響**

生体内利用を想定し、各溶液中における電気化学挙動を検討した。

### **第 3 章 Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響**

溶液中のアニオン種に着目し、各種アニオン存在下の耐食性を検討した。

### **第 4 章 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動解析**

材料劣化の要因である塩化物イオンの影響について検討した。

### **第 5 章 総括**

各章の成果をまとめ、総括した。

## 目次

1. 序論.....	1
1.1 本論文の背景.....	1
1.1.1 金属材料の腐食現象.....	1
1.1.2 腐食研究の重要性.....	5
1.1.3 Co-Cr 合金の特性と用途.....	6
1.1.4 生体内環境と金属アレルギー.....	8
1.2 本論文の目的.....	11
参考文献.....	13
2. Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響.....	14
2.1 緒言.....	14
2.2 実験方法.....	15
2.3 実験結果および考察.....	16
2.3.1 Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響.....	16
2.3.2 SUS316 の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響.....	18
2.3.3 チタンの電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響.....	20
2.3.4 中性溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極挙動.....	22
2.3.5 酸性溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極挙動.....	25
2.4 結言.....	29
参考文献.....	30

<b>3. Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響</b> .....	<b>31</b>
3.1 緒言 .....	31
3.2 実験方法 .....	32
3.3 実験結果および考察 .....	33
3.3.1 酸性および中性環境下における Co-Cr 合金の耐食性 .....	33
3.3.2 Co-Cr 合金の不動態化挙動に及ぼすアニオンの影響 .....	34
3.3.3 Co-Cr 合金の不動態皮膜 .....	37
3.4 結言 .....	40
参考文献 .....	41
<b>4. 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動解析</b> .....	<b>42</b>
4.1 緒言 .....	42
4.2 実験方法 .....	43
4.3 実験結果および考察 .....	44
4.3.1 Co-Cr 合金および SUS316 の不動態化挙動 .....	44
4.3.2 Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響 .....	49
4.3.3 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の溶解挙動 .....	50
4.3.4 Co-Cr 合金の耐食性機構 .....	53
4.4 結言 .....	54
参考文献 .....	55
<b>5. 総括</b> .....	<b>56</b>
5.1 総括 .....	56
5.2 電気化学が果たす社会への貢献 .....	57

謝辭..... 63

研究業績..... 65

## 第1章

## 序論

## 1.1 本論文の背景

## 1.1.1 金属材料の腐食現象

現在、我々は非常に多くの工業製品を利用することで日常生活を便利かつ豊かに営むことができる。工業製品は、様々な材料によって構成されており、要求される性質にあわせた材料の選定が行われる。工業用材料は使用用途より構造材料と機能材料に大別される。構造材料は、構造物や機械の主要な部分を構成する材料のことである。金属材料は、無機材料や有機材料と比較し、優れた機械的性質（展性、延性および強度）や物理的性質（熱伝導性や電気伝導性）を示すことから、構造材料として最も適した材料といえる<sup>1)</sup>。

無機材料や有機材料が持ち合わせていない金属材料の優れた特性は、結晶状態および金属結合であることに起因する。原子が格子状に規則性をもって配列している結晶状態では、応力によって原子核の位置がずれても、その相対的な関係は再び元の状態と同等となる。そのため、金属材料は、展性、延性および強度が高く、様々な加工に耐えることができる。また、金属結合は、原子核の束縛から解放された最外殻の電子（自由電子）を、原子全体で共有している結合状態であり、金属内を自由に電子が移動することができる。そのため、金属材料は、高い電気伝導性および熱伝導性を示すことになる<sup>2,3)</sup>。これらの理由から、金属材料は、構造材料として広範囲にわたり利用されており、これからも人類は金属材料の恩恵に与ることは明白である。

一方、金属材料を利用するにあたり、大きな問題の一つとして腐食現象があげられる。金属材料の精錬過程と腐食過程を図1-1、また各地で行った腐食調査の結果を図1-2に示す。自然界より採掘された化合物（酸化物系鉱物や硫化物系鉱物）は、ばく大なエネルギーを消費し、高いエネルギー状態の金属として取り出される<sup>4)</sup>。そのため、地球上で用いられる金属材料は、エネルギーの低い安定な状態である化合物に戻る容易である。このように、金属材料の実用においては、材料が周囲の環境成分との腐食反応によって変化し、消耗する可能性について常に考えなくてはならない。

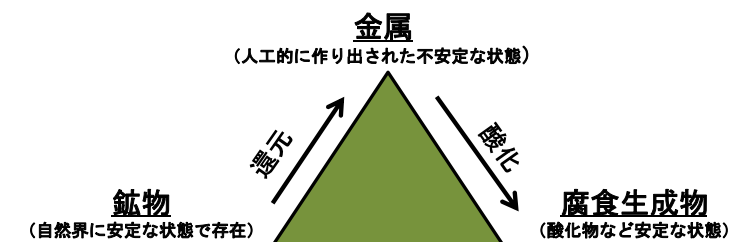


図 1-1 金属材料の精錬過程と腐食過程

配管の継手部



東京 有楽町(2013.11)

ガードレール



千葉 我孫子(2013.11)

灰皿



東京 豊洲(2013.12)

側溝の蓋



熊本 阿蘇(2010.5)

電柱の下部



韓国 プサン(2013.11)

電柱の上部



韓国 プサン(2013.11)

チェーンポール



ハワイ オアフ島(2012.10)

杭



ハワイ ハワイ島(2013.8)

図 1-2 各地で行った腐食調査の結果



U. R. Evans は、腐食が局部電池機構で進行するという腐食の局部電池モデルを提唱した。局部電池機構は、水溶液と接する金属の表面において局部的なアノードとカソードが、金属内部で短絡することによって非常に小さな電池を無数に構成し、局部電流が流れることで金属イオンが溶解するという考え方である。酸性溶液中および中性溶液中における局部電池モデルを図 1-3 および図 1-4 に示す。酸性溶液中における鉄は、鉄の溶解反応であるアノード反応と水素発生反応であるカソード反応が、同時に鉄の同一表面上で起こり、水素ガスを発生しながら溶解し、均一的に腐食する。酸性溶液中で起こる腐食は、水素イオンの酸化力によって進行するため、水素発生型腐食と呼ばれる。水素発生型腐食は、水溶液中での水素イオンの拡散速度が十分に大きいため、金属表面で起こる水素発生反応の反応速度に律速される。一方、中性溶液中においては、酸性溶液中よりも水素イオン濃度が低いため、大気から溶け込んだ酸素（溶存酸素）のカソード反応によって腐食が進行することから、酸素消費型腐食と呼ばれる。酸素消費型腐食では、水溶液中での酸素分子の拡散速度は遅いため、酸素分子の拡散が反応を律速する<sup>5)</sup>。腐食反応は、環境条件によって異なることがわかる。

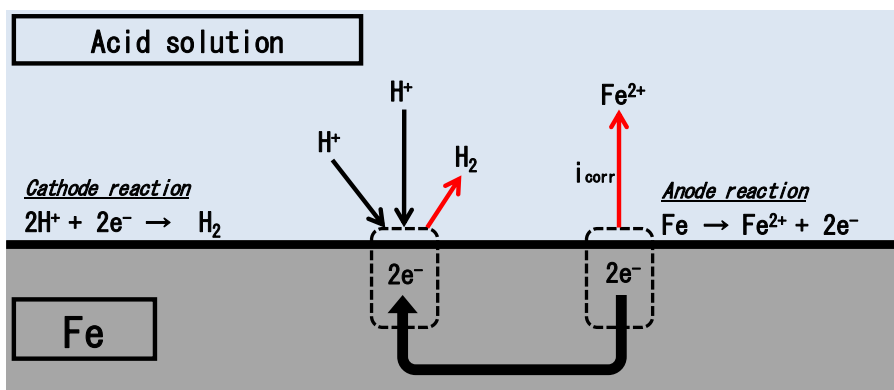


図 1-3 酸性溶液中における鉄の局部電池モデル

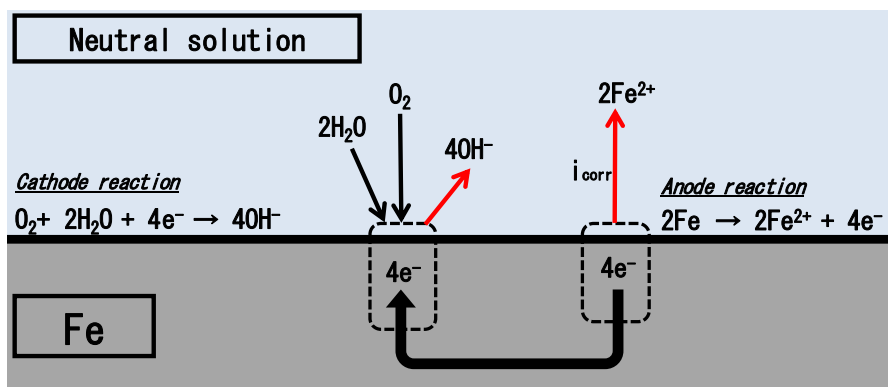


図 1-4 中性溶液中における鉄の局部電池モデル

また、水溶液中で起こる金属の腐食は様々な形態が存在することが知られている。図 1-5 に、腐食形態の模式図を示す。腐食の形態は、材料自体に作用している応力の有無によって大きく分けられており、さらには、腐食箇所が材料の全体的あるいは局部的であるかによっても分類される<sup>6)</sup>。腐食形態が多岐にわたるのは、腐食の発生および進行が、材料と環境の相互作用によって決定するためである。特に、局部的な腐食形態においては腐食速度の予測が難しく、重大な事故を招く材料の破壊につながる可能性があるため、今後も決して腐食研究をおろそかにすることはできない。

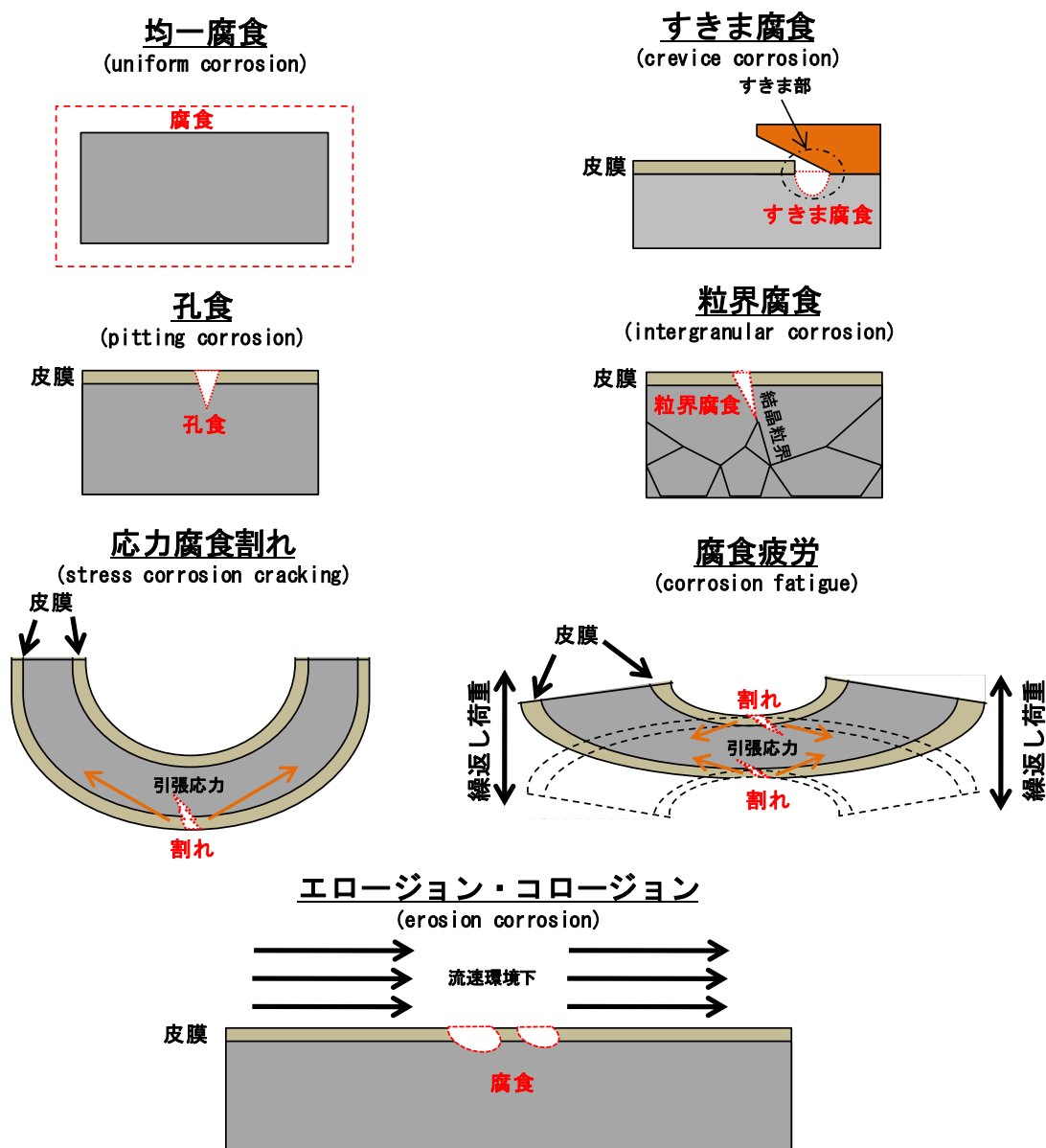


図 1-5 腐食形態の模式図<sup>6)</sup>

### 1.1.2 腐食研究の重要性

腐食研究は、自然現象である材料の腐食過程を理解し、探究していく。そのため、防食技術の発展に寄与し、我々の日常生活に安心、安全をもたらし、人類の発展に貢献することができる。さらに、腐食研究の成果は、材料の安全性、信頼性を担保するだけでなく、腐食による経済的損失の軽減および金属の省資源化といった観点からも非常に重要な社会的貢献を果たす<sup>7)</sup>。図1-4に示すように、腐食損失額と防食対策費を適切に設定することで腐食コストを最小限にとどめることが可能となる。

腐食コストは、1) 防食対策費を加算する Uhlig 方式、2) 産業分野ごとに腐食損失額と防食対策費を調査し、加算する Hoar 方式、3) 産業連関表を基に腐食コストを算出する In/ Out 方式の3種類の調査方法が存在する。1997年度の日本国内における腐食コストは、Uhlig方式によって算出すると約4兆円であり、金属材料の防食対策による経済的負担は非常に大きいことがわかる<sup>8)</sup>。また、地球上に存在する金属資源は有限であることを考慮すると、金属材料が腐食によって異常をきたすことがなければ、その金属資源を他の有用な目的に活用することができる<sup>9)</sup>。実用環境における金属材料の腐食現象を十分に理解することによって、適切な材料選定や防食方法の確立、さらには腐食による経済的損失を最小限にすることで、社会に安心・安全をもたらすことが腐食研究の重要な責務であると考えられる。

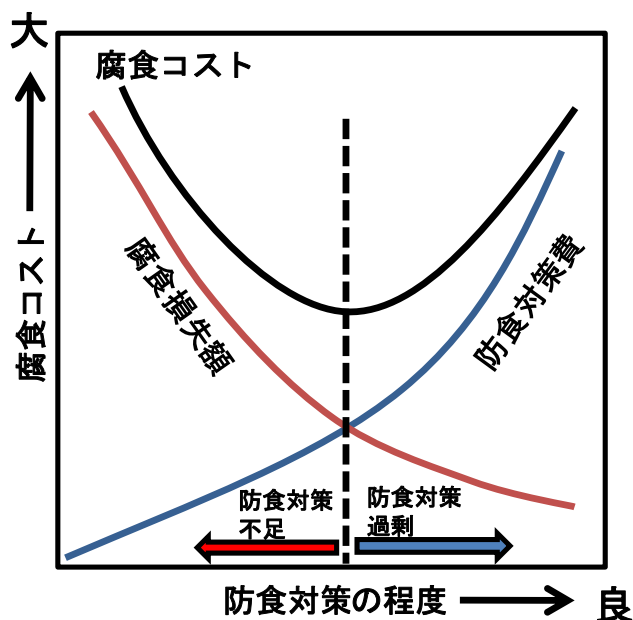


図1-6 防食対策の程度と腐食コストの関係<sup>10)</sup>

### 1.1.3 Co-Cr 合金の特性と用途

1899年にニッケルクロム合金 (Ni-Cr 合金) を作製した E. Haynes は、ニッケルと同族元素であるコバルトに着目してコバルトクロム合金(Co-Cr 合金)の研究に着手した。図 1-7 に Co-Cr 合金の発明と発展の歴史について示す。そして、1907年に Co-Cr 合金が優れた機械的性質と耐食性を有すことを発見し、さらに、1913年には Co-Cr 合金に W の添加を試み、Co-Cr-W 合金が工具用材料として優れた特性を有すことを発見し、特許を取得した<sup>11)</sup>。その後、1930年代に、Co-Cr-Mo 合金が Vitallium 合金の名称で歯科材料として適用され、1937年には外科医 S. Paterson によって Vitallium 合金製の人工関節が開発された<sup>12)</sup>。また、Vitallium 合金に改良を施した HS21 合金は、航空機用エンジンのターボチャージャーとして高温環境下における実用がなされた。以後、様々な Co 基合金が開発され、現在でも生体内利用としての Co-Cr 合金の力学特性の改良に関する研究、炭化物析出に関する基礎的研究が数多く展開されている。特に、Co-Cr 合金の有する高弾性率と高密度という特徴から、ステント材料としても注目されている<sup>13)</sup>。

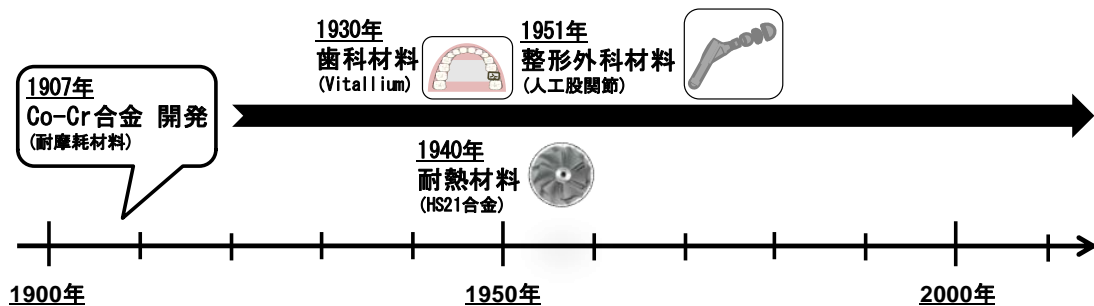


図 1-7 Co-Cr 合金の発明と発展の歴史

優れた機械的性質と耐食性を示す Co-Cr 合金は、生体内や高温環境で利用できる金属材料である。特に、Co-Cr 合金の生体内利用は、整形外科分野、循環器外科・内科および歯科分野において必要不可欠な金属材料として知られている。表 1-1 に生体用 Co-Cr 合金の機械的性質を示す。

整形外科分野において Co-Cr-Mo 合金の ASTM F75 が、人工関節に適用されている。炭素を多く含有する本合金は、Cr および Mo リッチの炭化物が粒界やデンドライト界面に析出し、強化と耐摩耗性を実現する。さらに、ASTM F75 に熱間加工を加え、結晶粒を微細化することで強度特性を改善したものが ASTM F799 である。ASTM F799 は、降伏応力および引張強さが ASTM F75 と比較して 2 倍程度に向上する。Co-Cr-Mo 合金の加工性を向上させるために W および Ni の添加し、炭素含有量を減少させた Co-Cr-W-Ni 合金である ASTM F90

は、整形外科用ワイヤーに利用される。ASTM F90 は、冷間加工が 44% 程度まで可能であり、加工材は ASTM F75 の 2 倍以上の強度を示す。

循環器外科および内科において Co-Cr-Ni-Mo 合金である ASTM F562 がステントに使用される。ASTM F562 は、強度、延性、耐食性に優れており、Co-Cr 合金の中でも高い弾性率を示すため、ステントとして要求される性質を持ちあわせている。Co-Cr-Ni-Mo-Fe 合金の ASTM F1058 は、人工心臓用スプリングおよび脳動脈瘤クリップに用いられており、また、線材や箔への加工が可能である。本合金は、時効処理を行うことで強度特性を改善することができる。

歯科分野では、Co-Cr-Mo 合金の ASTM F75 が可撤性部分床やクラウンブリッジに、また、Co-Cr-Ni-Mo-Fe 合金の ASTM F1058 が歯科矯正用ワイヤーに利用される<sup>14)</sup>。

従来の Co-Cr 合金における塑性加工性の向上には、Ni の多量添加が必要とされてきた。しかし、現在では Ni は金属アレルギーの原因となりうるものが数多く報告されており、欧州では、EU 指令により Ni の使用が厳しく制限された。Ni を含有する Co-Cr 合金の生体内利用は、人体に対する安全性の観点から問題が生じている。そのため、新しい生体用 Co-Cr 合金の研究開発は、Ni フリー化が重要な課題である<sup>15)</sup>。

表 1-1 生体用 Co-Cr 合金の機械的性質

合金系	ASTM規格	ヤング率 $E/\text{Gpa}$	降伏応力 $\sigma_y/\text{Mpa}$	引張強さ $\sigma_{UTS}/\text{Mpa}$
Co-Cr-Mo	F75	210	448-517	655-889
	F799	210	896-1200	1399-1586
Co-Cr-W-Ni	F90	210	1606	1896
Co-Cr-Ni-Mo	F562	232	1500	1795
Co-Cr-Ni-Mo-Fe	F1058 grade1	190	1240-1450	1860-2275

### 1.1.4 生体内環境と金属アレルギー

図1-8に生体内環境と体液1L中の電解質濃度を示す<sup>16,17)</sup>。生体内は、浸透圧、pH、酸素分圧、温度のような物理化学値および生体組織の組成を常にほぼ一定に保たれている。生体は、その内部環境(体細胞が浸っている組織液)を常に安定させることで、個体を維持させる性質を有しており、これを恒常性(homeostasis)という。そのため、外部環境の変化に関らず、体内の諸過程を正常に営むことができる。病気等による多少の異常事態は、この恒常性維持機構により回復することができる。ただし、ストレス、病気、老化によって生体の恒常性維持機構の低下がみられることがある<sup>18)</sup>。

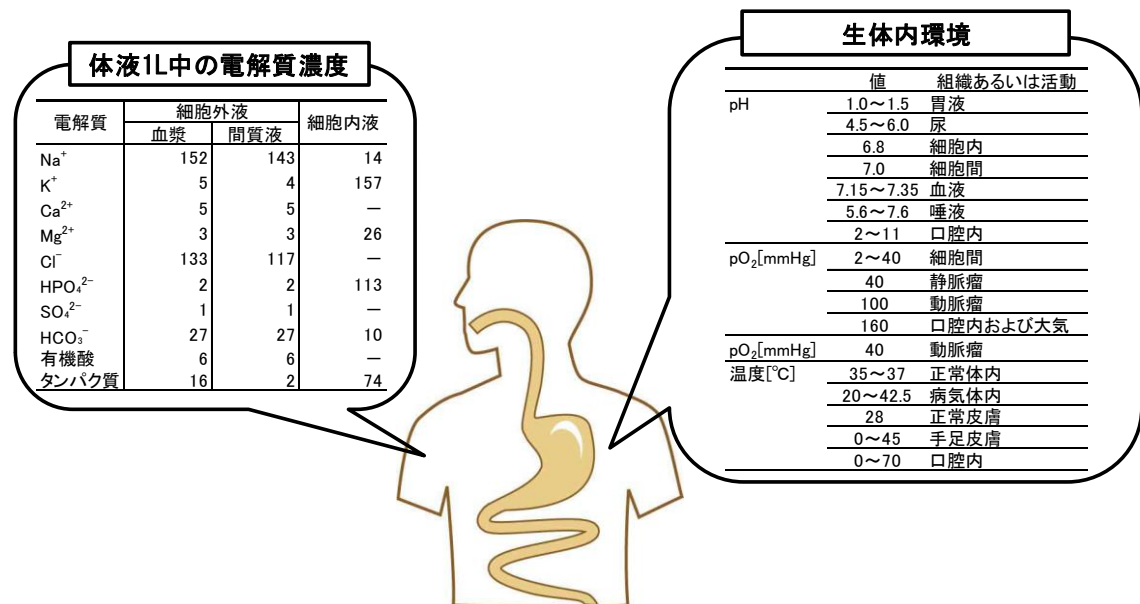


図1-8 生体内環境と体液1L中の電解質濃度

生体内に埋入された金属材料から溶出した金属イオンが、タンパク質と結合することでアレルゲンとなり、生体は炎症反応をおこす。これを、金属アレルギーという。金属アレルギーは、金属に触れて数時間から数日後に、触れた局所のみならず、場合によっては全身に発赤、膨張、湿疹などを生じる。アレルギーを起こす頻度が高い金属元素は Ni、Co、Cr、Hg、Cu であるが、まれに Su、Pt、Ti でも起こることが報告されている。現在では、Ni によるアレルギーの報告が最も多く、EU では Ni アレルギー対策として、人工汗による溶出試験で  $0.5(\mu\text{g cm}^{-2}\text{ week}^{-1})$  以上の Ni を溶出する金属材料が、皮膚に接触する装飾品の材料として使用できなくなった。日本では、特に歯科修復物によるアレルギー報告が多い。それは、口腔内環境は酸性になる場合が多いため pH の低下により腐食量が多くなることや、口腔粘膜から急速に金属イオンが吸収されることが原因として考えられている<sup>19)</sup>。

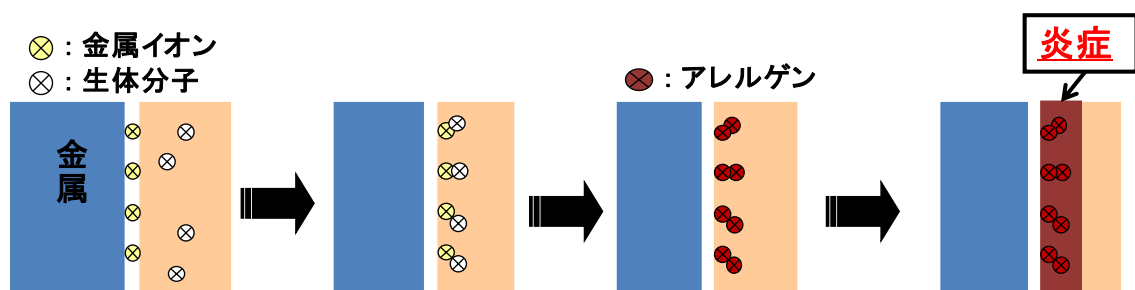


図 1-9 金属アレルギー発症の過程

一方、金属アレルギーを引き起こす元素でありながら、Co や Cr は生体にとって重要な元素である。生体が正常な機能を営むために必要となる必須元素は、過剰に摂取することで、生体内の濃度が高くなり毒性があらわれる。毒性があらわれる領域は元素の量や存在形態によって異なるため、必須性と毒性は表裏一体の関係といえる。表 1-4 に必須元素の種類と欠乏、過剰による障害を示す<sup>20)</sup>。常量必須元素である K、Na、Mg、Cl は、イオン化傾向が大きく、体液のイオン強度、水素イオン濃度、細胞の浸透圧の維持と調節、細胞質のコロイド状態の調節、細胞の膜電位の調節、さらに神経細胞への命令伝達などを正常に保つ役割を果たしているため、電解質元素と呼ばれる。微量必須元素は主として遷移金属元素であって、生体内で起こる酸化還元反応に関与し、また触媒作用も営んでいる。微量必須元素は、生命の基本的機能に直接関与する基本元素と、基本的機能を補助する役割を持つ準基本元素に分けられる<sup>21)</sup>。

生体内に埋入された金属は、腐食によってイオンとなって溶出すると、生体組織に毒性やアレルギー性、発がん性などの生体為害性の問題を引き起こすことがある。しかし実際に使用されている金属系生体材料は、安全性試験を十分に行って承認・認証を受けているため、金属アレルギー以外の報告はほとんどない<sup>22)</sup>。

表 1-4 必須元素の種類と欠乏、過剰による障害

元素	種類	欠乏症状	過剰摂取
Na	常量・電解質	アジソン病	高血圧症、脳出血、心臓疾患
K	常量・電解質		アジソン病
Mg	常量・電解質	血管拡張、興奮、不整脈、感情不安定、けいれん	無感覚症
Ca	常量・電解質	骨格変形、破傷風、虫歯	胆石、白内障、アテローム性動脈硬化
Cr	微量・基本	糖尿病、高血糖症、動脈硬化症、成長の遅れ 角膜障害	肺・上気道がん、接触性皮膚炎
Mo	微量・基本	痛風、貧血、性欲不振、虫歯、食道がん、成長減退	
Mn	微量・基本	骨格変形、発育障害、糖尿病、生殖腺機能障害 筋無力症、脂肪代謝異常、動脈硬化、中枢神経障害	肝硬変、神経障害、筋肉運動不整 甲状腺肥大、パーキンソン病
Fe	微量・基本	貧血症、脱毛症、根気減退	出血、嘔吐、循環器障害、血色素症
Co	微量・基本	貧血症、食欲不振、体重減少	心筋疾患、赤血球増加症、甲状腺肥大
Ni	微量・準基本	赤血球減少、成長阻害	ガン
Cu	微量・基本	貧血症、毛髪色素欠乏症、ちぢれ毛症、栄養疾患 食欲不振、成長減退、脳障害	肝硬変、腹痛、嘔吐、下痢、知覚神経障害 運動障害、接触性皮膚炎、ウィルソン氏病



## 1.2 本論文の目的

コバルト-クロム合金 (Co-Cr 合金) は、100 年以上前に開発されてから、様々な改良を経て、現在の代表的な金属系生体材料としての地位を確立した。しかしながら、人体が金属アレルギーを発症する原因として Ni が問題視されていることから、現在においても Co-Cr 合金に関する活発な研究開発が行われている。図 1-10 に、Co-Cr 合金の研究動向を示す。黒須らは、Co-Cr-Mo 合金に第 5 元素 (Ti, Nb, Al, Zr) を添加し、Ni 化合物として合金中に Ni を固定化することで、Co-Cr 合金から溶出する Ni イオン量を抑制したことを報告した<sup>23)</sup>。また、佐藤らは、Ni フリー Co-Cr-Mo 合金粉末を出発原料とし、ホットプレス法による Ni フリー Co-Cr 合金の作製を行っている<sup>24)</sup>。優れた特性を兼ね備える Co-Cr 合金は、今後も改良を重ねることで、将来にわたり利用されていくことが明らかである。

一方、Co-Cr 合金の腐食挙動および不働態皮膜に関する研究<sup>25,26,27)</sup>は、数多くの研究者たちによって行われているが、ステンレス鋼やチタンの腐食に関する報告と比べると少なく、現在も様々な学会等で議論がなされている。また、微量解析および分析の発展によって、生体内模擬環境下における Co-Cr 合金の様々な知見<sup>28,29,30)</sup> (溶出イオン量, 酸化皮膜組成) が得られ、人体への安全性について検討がなされているが、その環境中における反応、皮膜については十分な理解に至っていない。特に、生体内を模擬する際に用いられる擬似体液には、複数のアニオンを含有している。一般に腐食反応は、電極界面に特異吸着するアニオンが直接的に作用する。そのため、単独アニオンが Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす影響について理解することが必要であるが、未だ十分に調べられていない。

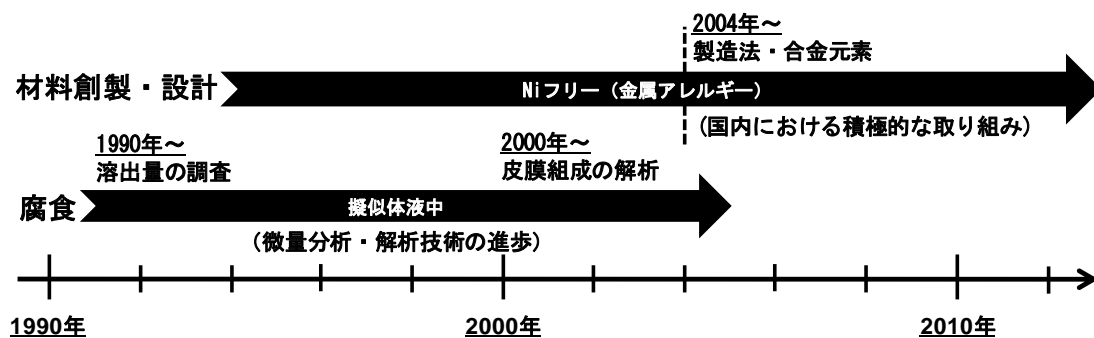
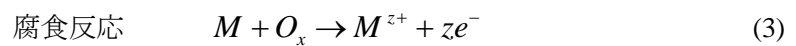
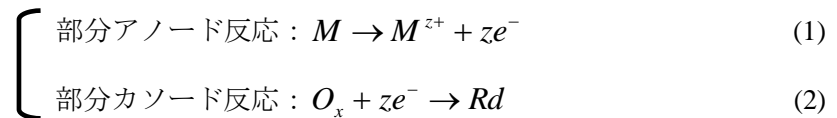


図 1-10 Co-Cr 合金の研究動向

金属の腐食反応は、部分アノード反応と部分カソード反応が電気的中性条件の下で同時進行する電気化学現象である。そのため、電気化学測定法は、腐食機構、腐食速度および環境側の腐食性の理解、また防食法や耐食性合金を開発するために極めて有効な手法である。



ここで、M は金属、Ox は酸化体、Rd は還元体を示す。(1)式の部分アノード反応と(2)式の部分カソード反応は互いに干渉しあうので完全に独立ではないが、主として部分アノード反応の特性は金属材料の耐食性を、また部分カソード反応の特性は環境の腐食性を表している<sup>31)</sup>。電気化学測定法による詳細に調査を行うことで、Co-Cr 合金の腐食挙動を理解し、新たな合金の開発に貢献することができる。

そこで本論文では、新 Co-Cr 合金創製に向けた実用基礎実験として、Co-Cr 合金の腐食挙動を電気化学的に解析し、評価を行った。

**参考文献**

- 1) 小原嗣朗, 金属材料概論, 朝倉書店 (1991) p1.
- 2) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一, 若い技術者のための機械・金属材料 (1979) p1
- 3) 小原嗣朗, 金属材料概論, 朝倉書店 (1991) p28.
- 4) 小原嗣朗, 金属材料概論, 朝倉書店 (1991) p7.
- 5) 杉本克久, まてりあ, **50**, 673 (2007)
- 6) 杉本克久, 金属腐食工学, 内田老鶴圃 (2009) p8-10
- 7) H.H. Uhlig, R.W. Revie, 腐食反応とその制御, 産業図書 (1989) p2
- 8) 腐食コスト調査委員会, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 490 (2001)
- 9) 伊藤伍郎, 腐食科学と防食技術, コロナ社 (1979) p3
- 10) 杉本克久, 金属腐食工学, 内田老鶴圃 (2009) p3
- 11) 鈴木隆志, ステンレス鋼発明史, アグネ技術センター (2000) p94
- 12) 大森健一, まてりあ, **48**, 51 (2009)
- 13) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p87
- 14) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p85-86
- 15) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p91-92
- 16) 田中順三, バイオマテリアル, 内田老鶴圃 (2008) p38
- 17) 埴隆夫, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 463 (2000)
- 18) 田中順三, バイオマテリアル, 内田老鶴圃 (2008) p9
- 19) 田中順三, バイオマテリアル, 内田老鶴圃 (2008) p65
- 20) 今井弘, 生体関連元素の化学, 培風館 (1997) p19
- 21) 今井弘, 生体関連元素の化学, 培風館 (1997) p17
- 22) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p38
- 23) 黒須信吾, 野村尚之, 山口勉功, 藤沼重雄, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **69**, 886 (2005)
- 24) 佐藤嘉, 野村尚之, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **72**, 875 (2008)
- 25) A.W.E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O.A. Olsson, S. Mischler, *Electrochimica Acta*, **49**, 2167 (2004)
- 26) Lucien Reclaru, Heinz Luthy, Pierre-Yves Eschler, Andreas Blatter, Christian Susz, *Biomaterials*, **26**, 4358 (2005)
- 27) M.A. Ameer, E. Khamis, M. Al-Motlaq, *Corrosion Science*, **46**, 2825 (2004)
- 28) T. Hanawa, S. Hiromoto and K. Asami, *Appl. Surf. Sci.*, **183**, 68 (2001)
- 29) T. Hanawa, S. Hiromoto, A. Yamamoto, D. Kuroda and K. Asami, *Mater. Trans.*, **25**, 3088 (2002)
- 30) Y. Okazaki, E. Gotoh, *Biomaterials*, **26**, 11 (2005)
- 31) 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 丸善 (2005) p231

## 第2章

### Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

#### 2.1 緒言

現在、実用されている金属材料は数多く存在するが、生体材料として利用できる金属はごく僅かに限られている。生体内で利用される金属材料の主な用途は、人工股関節のような生体内に埋め込まれる部材であり 80%以上が金属製である<sup>1)</sup>。力学特性が求められる大きな荷重のかかる部位では、セラミックス材料や高分子材料で代替することは難しく、金属系生体材料は、今後も医療現場で用いられることが想定される<sup>2,3,4,5,6,7)</sup>。

金属系生体材料は、貴金属合金と非貴金属合金に大別される<sup>8)</sup>。コバルトクロム合金 (Co-Cr 合金)は、代表的な非貴金属合金の金属系生体材料として、チタンおよびステンレス鋼と共に知られる。Co-Cr 合金は、強度や耐摩耗性、耐食性に優れた材料であり、1930 年代に Co-Cr-Mo 合金が Vitallium 合金の名称で歯科材料および人工関節として生体材料分野において適用された。その後、現在までに人工関節材料としての力学特性の改良に関する研究、炭化物析出に関する基礎的研究が展開されている。最近では、Co-Cr 合金の有する高弾性率と高密度という特徴から、ステント材料としても注目されている<sup>9)</sup>。

非貴金属合金である Co-Cr 合金が優れた耐食性を示すのは、チタンおよびステンレス鋼と同様に、表面に酸化皮膜を形成することで下地金属を保護するためである。Co-Cr 合金の耐食性に関する電気化学的研究は、ステンレス鋼やチタンと比較し少ないため、十分に解明されていない部分が多い。また、生体材料の腐食挙動を調査するときは、使用環境である生体内と同じ条件下において試験することが理想とされる。そのため、生体内存在イオン種の影響を調べる必要があるが、Co-Cr 合金の腐食挙動に関するそれぞれのイオンの影響についてほとんど明らかになっていない。また、生体内には pH が低下する環境が存在し、酸性溶液中における腐食挙動の検討が必要である。

そこで本研究では、Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響を調査し、検討を行った。また、ステンレス鋼 SUS316 およびチタンと比較した。

## 2.2 実験方法

### 供試材

供試材として Co-Cr 合金を用い、比較としてステンレス鋼 SUS316、チタン(99.8%)を用いた。Co-Cr 合金および SUS316 の化学組成を表 2-1 に示す。供試材と銅線を銀ペーストで接続して、エポキシ系樹脂で試験面以外を被覆したものを試験片とした。いずれの試験片もエメリー紙で #1200 まで研磨後、エタノールで超音波洗浄し、試験片表面を脱脂した。

表 2-1 Co-Cr 合金および SUS316 の化学組成(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe	Co
Co-Cr alloy	0.1	<0.01	0.5	<0.003	0.001	<0.01	0.15	27.9	6.14	0.11	Bal.
SUS316	0.04	0.7	0.97	0.03	0.006		10.1	16.9	2.18	Bal.	

### 水溶液

水溶液には、0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> となるよう調整した計 4 種類を用いた。また、すべての溶液に N<sub>2</sub> ガスによる脱気を測定開始前に 1800s 行い、溶存酸素を除去した。

### 分極曲線測定条件

分極曲線測定には脱気系 3 電極式電気化学セル (図 2-1) を用いた。温度は 298±1K とし、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を、対極には Pt 板を用いた。浸漬開始から 600s 保持後の電位を浸漬電位とした。浸漬電位から -1.0V 卑な電位からアノード方向へ Co-Cr 合金と SUS316 は 2.0V まで、チタンは 2.5V まで電位掃引速度 1mV/s で分極し、その際流れた電流を記録した。

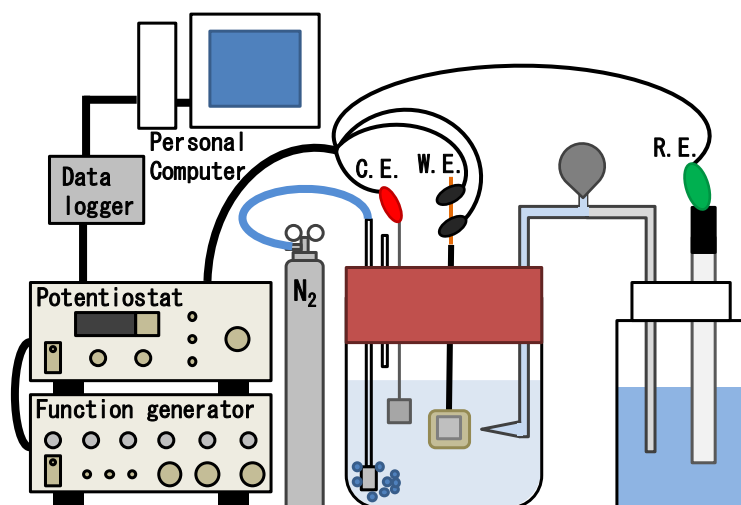


図 2-1 脱気系 3 電極式電気化学セル

### 2.3 実験結果および考察

分極曲線測定により得られた電流  $i$  の絶対値を電位  $E$  に対して片対数プロットを行った。

#### 2.3.1 Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

図 2-2 に 0.1M NaCl および HCl 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線を示す。Co-Cr 合金は、0.1M NaCl 溶液と 0.1M HCl 溶液では異なる分極挙動を示した。分極開始直後の卑な電位領域で観測されるカソード電流は、水素発生に相当する。0.1M HCl 溶液において観測されるカソード電流値は、0.1M NaCl 溶液と比べ、非常に大きい。また、0.1M HCl 溶液中における腐食電位は、0.1M NaCl 溶液と比較し、貴な方向に移行することがわかった。両溶液ともに腐食電位より貴な電位に分極すると、広い電位領域において不働態化による電流値の停滞を観測し、さらに貴な電位に分極すると電流値が増大することが確認された。

図 2-3 に 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線を示す。図 2-2 と同様に、pH の低い 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中においては、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液よりも非常に大きなカソード電流値を観測し、腐食電位も貴な方向に移行した。両溶液中ともに腐食電位より貴な電位に分極すると、不働態領域が現れ、その後電流値の増大が確認された。

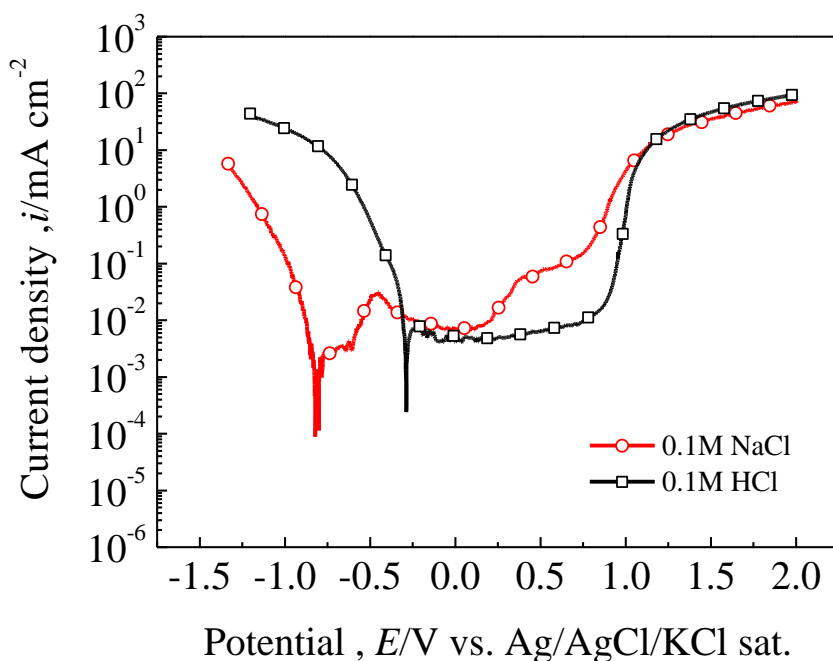
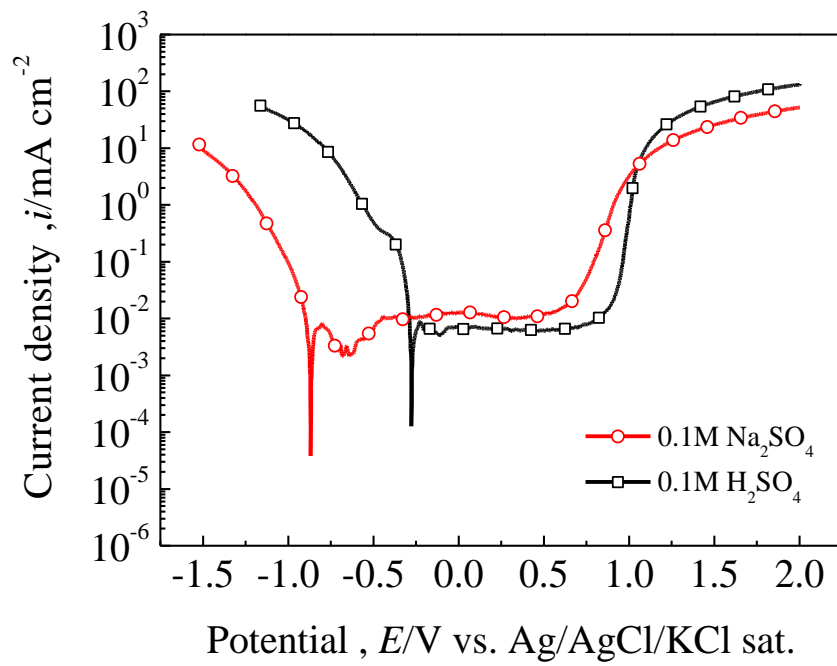


図 2-2 0.1M NaCl および HCl 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線

図 2-3 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線

### 2.3.2 SUS316 の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

図 2-4 に 0.1M NaCl および HCl 溶液中における SUS316 の分極曲線を示す。SUS316 は、0.1M NaCl 溶液と 0.1M HCl 溶液では異なる分極挙動を示した。分極開始直後の電位領域で観測されるカソード電流は、水素発生に相当する。0.1M HCl 溶液において観測されるカソード電流値は、0.1M NaCl 溶液と比べ、非常に大きい。また、0.1M HCl 溶液中における腐食電位は、0.1M NaCl 溶液と比較し、貴な方向に移行することがわかった。腐食電位より貴な電位に分極すると、0.1M HCl 溶液においては、明瞭な活性溶解のピークが観測された。その後、両溶液中ともに不働態化による電流値の停滞を観測した。しかし、0.3V 付近から電流値が急激に増大した。

図 2-5 に 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における SUS316 の分極曲線を示す。図 2-4 と同様に、pH の低い 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中においては、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液よりも非常に大きなカソード電流値を観測し、腐食電位も貴な方向に移行した。また、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液においては、腐食電位より貴な電位に分極すると、明瞭な活性溶解のピークが観測された。その後、両溶液中ともに広い電位範囲で不働態領域が現れた。図 2-5 においては図 2-4 でみられた 0.3V 付近からの急激な電流値の増大は確認されなかった。さらに貴な電位に分極すると電流値の増大が確認された。

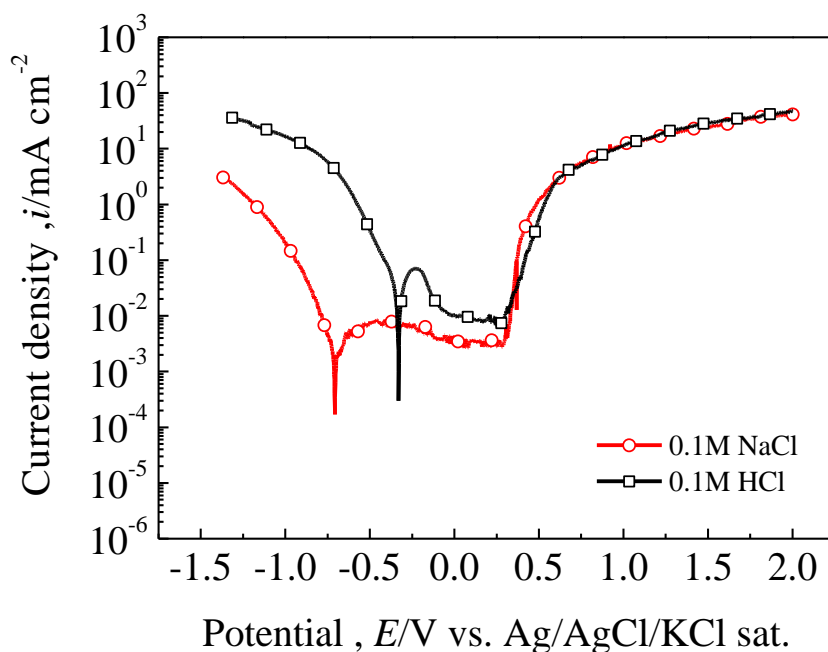
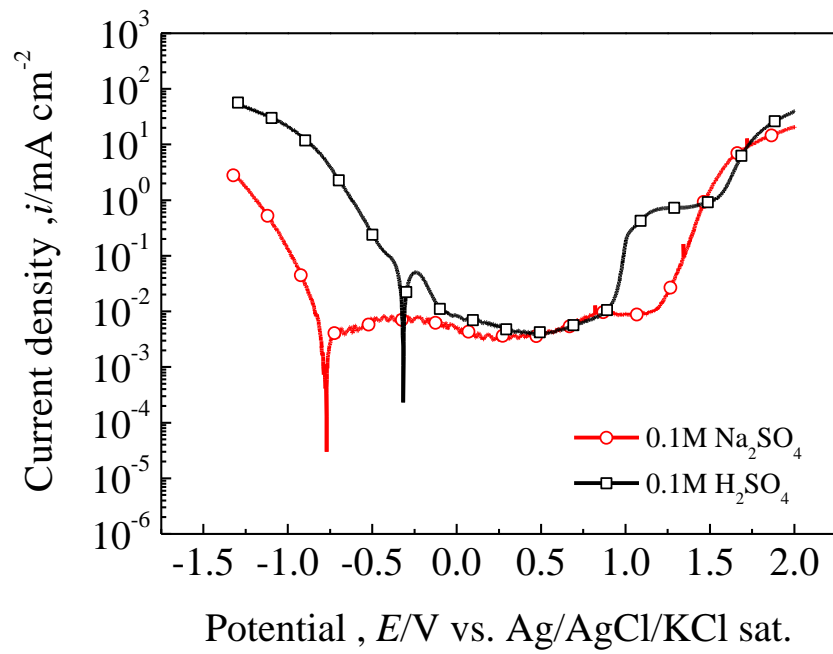


図 2-4 0.1M NaCl および HCl 溶液中における SUS316 の分極曲線



図 2-5 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中における SUS316 の分極曲線

### 2.3.3 チタンの電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

図 2-6 に 0.1M NaCl および HCl 溶液中におけるチタンの分極曲線を示す。また、図 2-7 に 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中におけるチタンの分極曲線を示す。チタンは、0.1M NaCl、0.1M HCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液においてほぼ同様の分極挙動を示した。Co-Cr 合金や SUS316 で観測された pH の低い溶液中におけるカソード電流値の増大がみられず、腐食電位も変化が確認されなかった。また、腐食電位より貴な電位に分極すると、広い電位領域において不働態化による電流値の停滞を観測した。

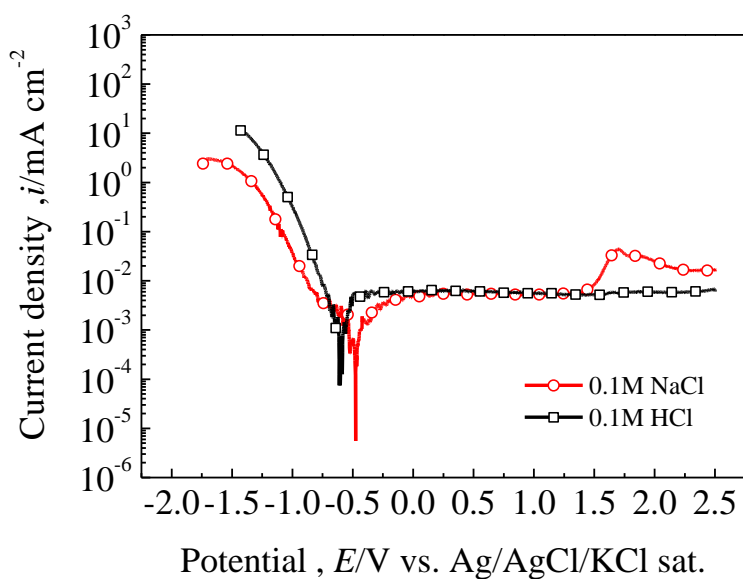
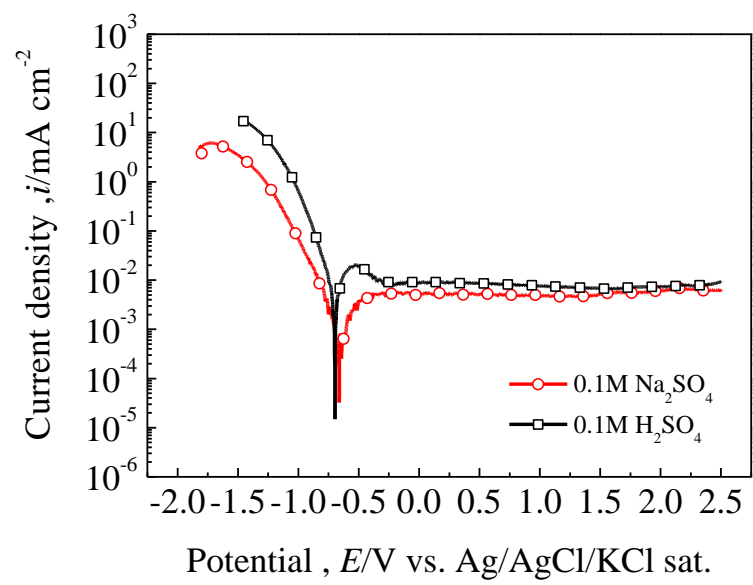


図 2-6 0.1M NaCl および HCl 溶液中におけるチタンの分極曲線

図 2-7 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中におけるチタンの分極曲線

### 2.3.4 中性水溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極挙動

図 2-8 に、0.1M NaCl 溶液中での Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線を示す。また、図 2-9 に、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中での Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線を示す。

Co-Cr 合金、SUS316 とともにアニオンの違いによって異なる分極挙動を示し、不働態領域の存在を確認することができる。しかしチタンにおいては、アニオンの違いによる分極挙動の差異は確認されず、広い範囲で不働態領域を示しており、安定な酸化皮膜を表面に形成していると考えられる。よって、チタンは脱気環境下の中性溶液中において、アニオンの影響を受けにくく、優れた耐食性を有していると考えられる。

SUS316 は、NaCl 溶液中において 0.3V 付近から急激な電流値の増大が確認された。一方 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中では、広い電位領域で不働態を維持しているが、高電位側では、酸素発生や過不働態溶解による電流値の増大が観測された。表面の酸化皮膜によって耐食性を維持する SUS316 は、硫酸イオン存在下において優れた耐食性を示すが、塩化物イオン存在下では、孔食と呼ばれる欠陥が酸化皮膜に発生することで、下地金属と酸化皮膜の間に電位差をもつ「passive-active cell」が形成され<sup>10)</sup>、局所的に欠陥部の溶解が促進され、腐食が加速的に進行する。これは「全面腐食」に対し「局部腐食」と呼ばれ、材料の寿命が予測できず、急速に致命的な損傷をあたえうる危険性の高い腐食形態である。よって、SUS316 は中性溶液中において、アニオンの影響により耐食性に違いが現れ、特に塩化物イオンが存在することで耐食性が著しく低下することが考えられる。

Co-Cr 合金は、NaCl 溶液中において SUS316 が急激に電流値の増大を開始した電位付近で、緩やかな電流値の増大していることが確認できる。しかし、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中では、NaCl 溶液中で観測されるような電流値の増大は観測されない。Co-Cr 合金も表面の酸化皮膜によって耐食性を維持するため、塩化物イオンの存在下において、酸化皮膜に局所的な欠陥が発生した可能性が考えられる。しかし、その後の電位領域において、電流値の停滞がみられるため、SUS316 にみられる孔食のような危険性の高い酸化皮膜の欠陥の発生、および局部腐食の成長は起こっていないと考えられる。また、Co-Cr 合金は両溶液中ともに高電位に達すると、急激な電流値の増大が確認された。これは、Cr の酸化皮膜が 6 価のイオンとなって溶出する過不働態溶解によるものと考えられる。よって脱気環境下の中性溶液中において Co-Cr 合金は、塩化物イオン、硫酸イオン存在下では、表面の酸化皮膜によって優れた耐食性を有していると考えられる。

また、両溶液中において不働態保持電流密度は、合金種によらずほぼ近い値であることがわかる。このことから、脱気環境下の中性溶液中において Co-Cr 合金の表面の酸化皮膜は、チタンの表面の酸化皮膜と同等の優れた安定性を有していると考えられる。

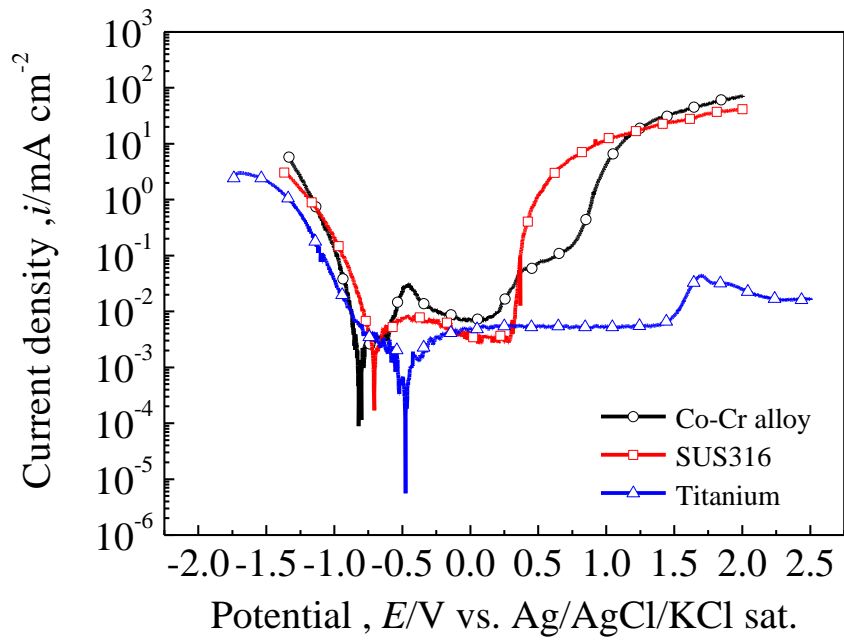


図 2-8 0.1M NaCl における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線

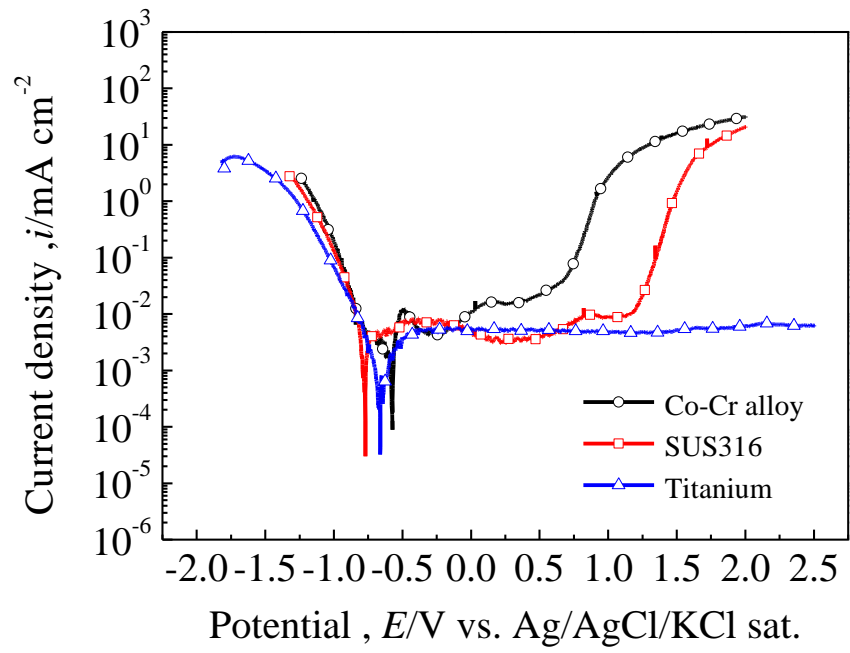


図 2-9 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線

### 2.3.5 酸性水溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極挙動

図 2-10 に 0.1M HCl 溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線を示す。また、図 2-11 に 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線を示す。

Co-Cr 合金、SUS316 とともにアニオンの違いによって異なる分極挙動を示し、不働態領域の存在を確認することができる。しかしチタンにおいては、中性溶液中と同様にアニオンの違いによる分極挙動の差異は確認されず、広い範囲で不働態領域を示しており、安定な酸化皮膜を表面に形成していると考えられる。よって、チタンは脱気環境下の酸性溶液中においても、アニオンの影響を受けにくく、優れた耐食性を有していると考えられる。

SUS316 は、HCl 溶液中において、0.3V 付近から急激な電流値の増大が確認された。これは NaCl 溶液中と同様に、孔食が発生し局部腐食の成長によるものだと考えられる。一方 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中では、HCl 溶液中よりも広い電位領域で不働態を維持しているおり、高電位側では、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中と比べ、1.0V~1.5V 付近での電流値が高いが、優れた耐食性を有していると考えられる。よって、SUS316 は脱気環境下の酸性溶液中において、中性溶液中と同様に、アニオンの影響により耐食性に違いが現れ、特に塩化物イオンが存在することで耐食性が著しく低下することが考えられる。

Co-Cr 合金は、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中において幅広い電位領域で不働態を維持していることが確認できる。また、HCl 溶液中では NaCl 溶液中においてみられた 0.3V 付近における緩やかな電流値の増大は確認されなかった。中性・酸性の塩化物イオン存在下において SUS316 には局部腐食が発生するのに対し、Co-Cr 合金では、pH が低下した苛酷な環境下かつ塩化物イオン存在下であるにもかかわらず不働態保持電流密度が低い値で推移している。このことから、NaCl 溶液でみられた緩やかな電流値の上昇は、塩化物イオンの影響をうけた酸化皮膜の局所的な欠陥によるものとは考えにくいといえる。また、中性溶液中と同様に Co-Cr 合金は、両酸性溶液中ともに高電位に達すると、過不働態溶解によるものと思われる急激な電流値の増大が確認された。よって Co-Cr 合金は脱気環境下の酸性溶液中において、塩化物イオン、硫酸イオン存在下では、表面の酸化皮膜によって優れた耐食性を有していると考えられる。

また、両溶液中において不働態保持電流密度は、合金種によらずほぼ近い値であることがわかる。このことから、脱気環境下の酸性溶液中において Co-Cr 合金の表面の酸化皮膜は、チタンの表面の酸化皮膜と同等の優れた安定性を有していると考えられる。

さらに、Co-Cr 合金と SUS316 は、両酸性溶液中において中性環境下と比べカソード電流値が増大し、また腐食電位が貴な電位にシフトしていることがわかる。しかしチタンには、カソード電流、腐食電位に変化はみられなかった。

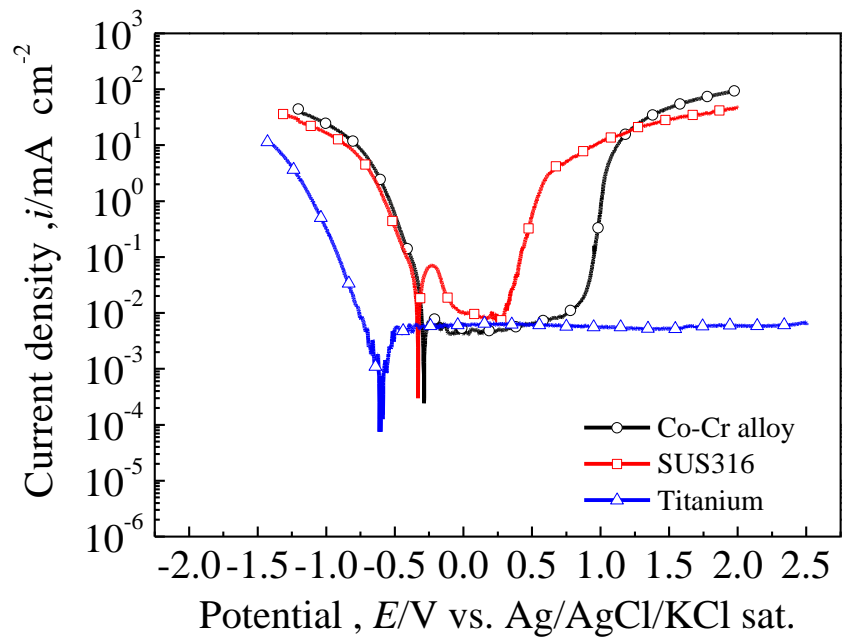
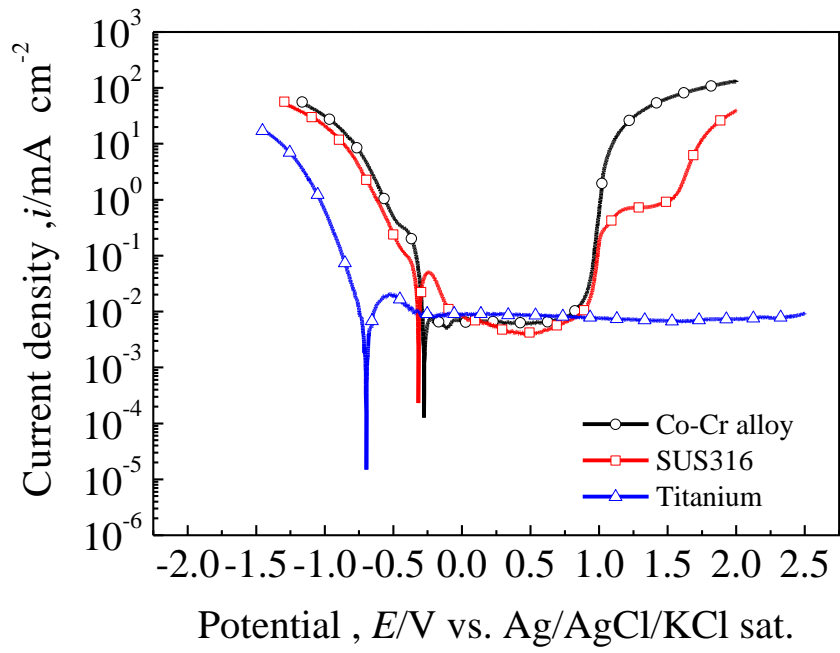


図 2-10 0.1M HCl における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線



図 2-11 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線

本章で得られた分極曲線から Co-Cr 合金、ステンレス鋼 SUS316 およびチタンの耐食性をまとめると図 2-12 のようになる。Co-Cr 合金は、チタンと同様に、塩化物イオンおよび硫酸イオンが存在する酸性および中性溶液中において、良好な耐食性を示すと考えられる。また、塩化物イオン存在環境下においては、ステンレス鋼 SUS316 よりも優れた耐食性を有していると考えられる。

	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Co-Cr 合金	耐食性良好	
SUS316	局部腐食	耐食性良好
Titanium	耐食性良好	

図 2-12 酸性および中性溶液中における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの耐食性

## 2.4 結言

Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響を調査し、以下のことがわかった。

- (1) 分極曲線上における 0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中の Co-Cr 合金および SUS316 の腐食電位は、0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中よりも貴な電位を示した。
- (2) 分極曲線上におけるチタンの腐食電位は、水溶液種によらず、ほぼ同様であった。
- (3) すべての水溶液種（0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液）における Co-Cr 合金、SUS316 およびチタンの分極曲線上において、明瞭な不働態領域を確認した。
- (4) 0.1M NaCl、0.1M HCl 水溶液中における SUS316 の分極曲線上において、0.3V 近傍から急激な電流値の増大が観測された。
- (5) Co-Cr 合金は、すべての水溶液種（0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液）において 0.7V 付近から電流値が増大した。
- (6) すべての水溶液種（0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液）において Co-Cr 合金の不働態保持電流密度は、チタンとほぼ同様であった。Co-Cr 合金の不働態皮膜は、チタンの不働態皮膜に近い安定性を有していることが示唆された。
- (7) 塩化物イオン存在環境下において Co-Cr 合金は、SUS316 よりも優れた耐食性を有していると考えられた。

**参考文献**

- 1) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p1.
- 2) 埴隆夫, まてりあ, **43**, 176 (2004)
- 3) 岡崎義光, まてりあ, **43**, 182 (2004)
- 4) 丹羽滋郎, まてりあ, **43**, 186 (2004)
- 5) 埴隆夫, バイオマテリアル, **28**, 18 (2010)
- 6) 埴隆夫, 表面技術, **58**, 495 (2007)
- 7) 岩田博夫, 加藤功一, 木村俊作, 田畑泰彦, バイオマテリアル, 丸善 (2013) p114.
- 8) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p3.
- 9) 埴隆夫, 医療用金属材料概論, 丸善 (2010) p87.
- 10) H.H. Uhlig, R.W. Revie, 腐食反応とその制御, 産業図書 (1989) p320.

## 第3章

### Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響

#### 3.1 緒言

Co-Cr 合金は、強度や靱性などの機械的性質に優れ、鋳造性や耐摩耗性が良好であるため、人工関節などの生体内利用材料として用いられている。これまで、Co-Cr 合金の塑性加工性を向上させるため Ni が添加されてきた。しかし、Ni はアレルギーを引き起こす原因となることが知られており、現在では Ni の含有量を低減し、高い塑性加工性を有する Co-Cr 合金を実現するための研究開発が行われている<sup>1,2,3)</sup>。

一方、Co-Cr 合金の耐食性に関する研究は、人体に対する安全性を考える際に非常に重要である。生体内で金属材料の腐食が進行すると、溶出した金属イオンが原因となり人体はアレルギー反応および毒性を示すことが考えられる<sup>4)</sup>。そのため、擬似体液（ハanks液、リンゲル液）とよばれる複数のイオン種やタンパク質を含有した溶液を用い、生体内を模擬した環境下における Co-Cr 合金の溶出イオン量に関する研究がこれまでに多数報告されている<sup>5,6,7,8,9)</sup>。しかし、実環境中における Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす個々のイオンの影響について十分な検討・理解がなされていない。一般的に、腐食および溶解反応においては溶液内のアニオンが直接的に影響を及ぼすとされているため、Co-Cr 合金の腐食挙動を詳細に検討するには、単一のアニオンのみ存在する溶液中で調査および整理する必要がある。

そこで本研究では、酸性および中性溶液中における Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響を分極曲線測定により検討した。また、ステンレス鋼 SUS316 および純 Cr と比較した。

## 3.2 実験方法

### 供試材

供試材として Co-Cr 合金を用いた。比較材として純 Cr(99.7%) およびステンレス鋼 SUS 316 を用いた。供試材の化学組成を表 3-1 に示す。いずれの供試材も耐水研磨紙で # 1200 まで研磨後、エタノール中で超音波洗浄した。

表 3-1 供試材の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe	Co
Co-Cr alloy	0.1	<0.01	0.5	<0.003	0.001	<0.01	0.15	27.9	6.14	0.11	Bal.
SUS316	0.04	0.7	0.97	0.03	0.006		10.1	16.9	2.18	Bal.	

### 溶液

溶液は、0.1mol/L HCl、0.1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1mol/L NaCl、0.1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用いた。また、アニオン濃度の影響を調べるため、0.005mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L、0.5mol/L に調整した NaCl および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用いた。いずれの溶液においても溶存酸素の影響を除去するために測定開始前に N<sub>2</sub> ガスによる脱気を 1800s 行った。

### 分極曲線測定条件

分極曲線測定には脱気系 3 電極式電気化学セル (図 3-1) を用いた。温度は 298±1K とし、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を、対極には Pt 板を用いた。浸漬開始から 600s 保持後の電位を浸漬電位とした。浸漬電位から -1.0V 卑な電位からアノード方向へ 2.0V まで、電位掃引速度 1mV/s で分極した。

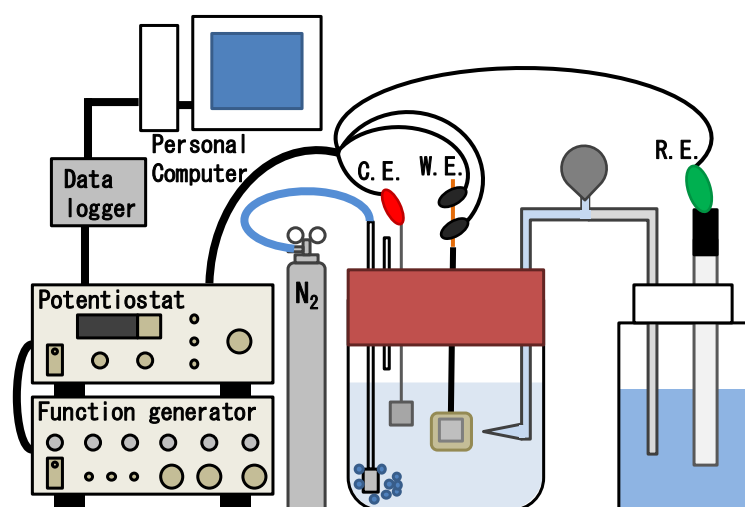


図 3-1 脱気系 3 電極式電気化学セル

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 酸性および中性環境下における Co-Cr 合金の耐食性

図 3-2 に 0.1M 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線を示す。Co-Cr 合金は、塩化物イオンおよび硫酸イオンが存在する酸性溶液中において、ほぼ同様の分極挙動を示し、明瞭な不働態領域がみられた。その際流れる不働態保持電流密度は、いずれの溶液環境においても同様の値を示したことから、低 pH 環境においても、塩化物イオンおよび硫酸イオンの存在は Co-Cr 合金の不働態挙動に大きな影響を及ぼさず、安定した酸化皮膜を形成していることが考えられる。その後、高い電位に達すると急激な電流値の増大が観測された。これは、Cr の酸化皮膜が  $\text{Cr}^{6+}$  となって溶出する過不働態溶解によるものと考えられる。また、中性溶液中と比較し、水素還元反応の増加にともないカソード電流値が増加し、腐食電位が貴な方向に移行した。さらに、腐食電位付近に明瞭な活性溶解のピークは確認されなかった。Co-Cr 合金は、酸性溶液中においてアノード電流が観測された直後から安定した不働態皮膜を形成していると考えられる。

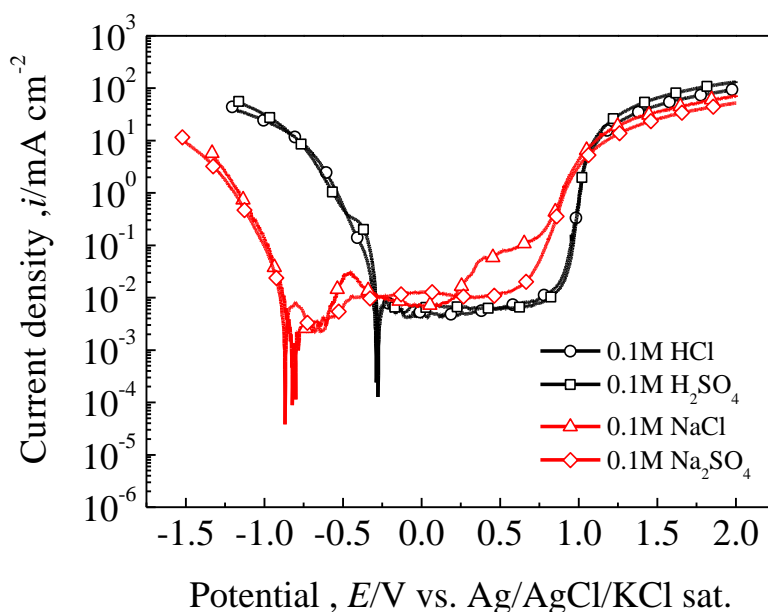


図 3-2 酸性および中性環境下における Co-Cr 合金の分極曲線

### 3.3.2 Co-Cr 合金の不働態化挙動に及ぼすアニオンの影響

図 3-3 に濃度の異なる NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線を示す。いずれの NaCl 濃度の溶液においても、Co-Cr 合金の分極曲線には、活性溶解、不働態領域、過不働態溶解に相当する挙動が観測された。図 3-4 に濃度の異なる Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線を示す。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中においても溶解、不働態挙動が明確に確認された。しかし、NaCl 溶液中では Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中と比べ、不働態保持電流密度が高い値であることがわかった。なお、両溶液においてアニオン濃度を同一とすると、カチオンである Na<sup>+</sup> 量については Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液では NaCl 溶液の 2 倍となっているが、Na<sup>+</sup> は良好な電気伝導度を保つことのみで、直接的には分極挙動に影響を及ぼさないと考えられる。

図 3-5 に Co-Cr 合金の不働態保持電流密度と塩化物イオンおよび硫酸イオン濃度の関係を示す。図 3-5 より、いずれのアニオン濃度においても塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の不働態保持電流密度は、硫酸イオン存在下と比べ高い値であった。また、Co-Cr 合金の不働態保持電流密度には、塩化物イオンおよび硫酸イオン濃度依存性はみられなかった。これらのことから、Co-Cr 合金は、塩化物イオン存在下では硫酸イオン存在下よりも不働態皮膜の安定性が低下すると考えられる。また、本研究の範囲においては、塩化物イオンおよび硫酸イオン濃度は不働態皮膜の安定性に影響を及ぼさないことが示された。



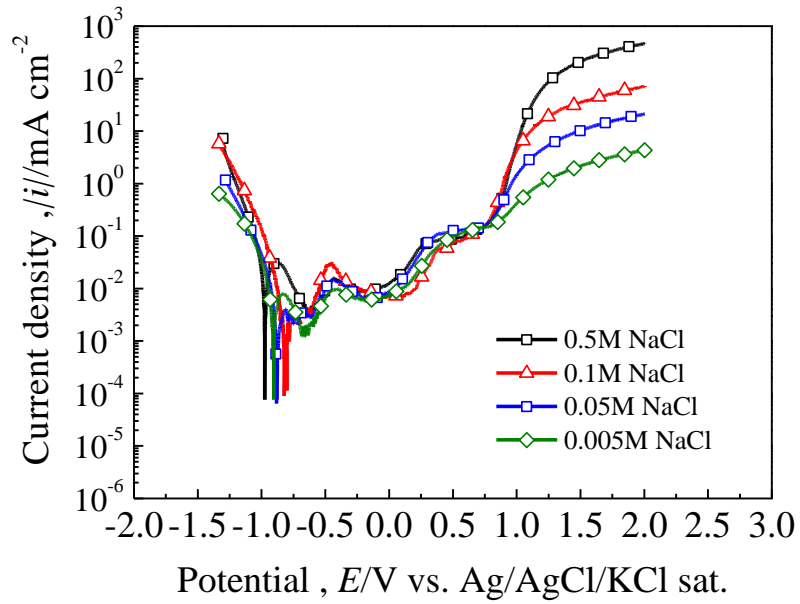


図 3-3 濃度の異なる NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線

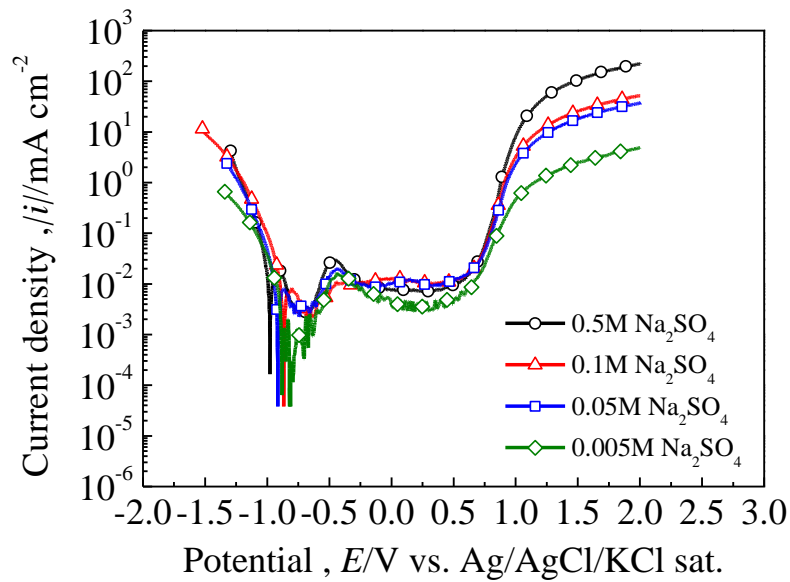


図 3-4 濃度の異なる Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線

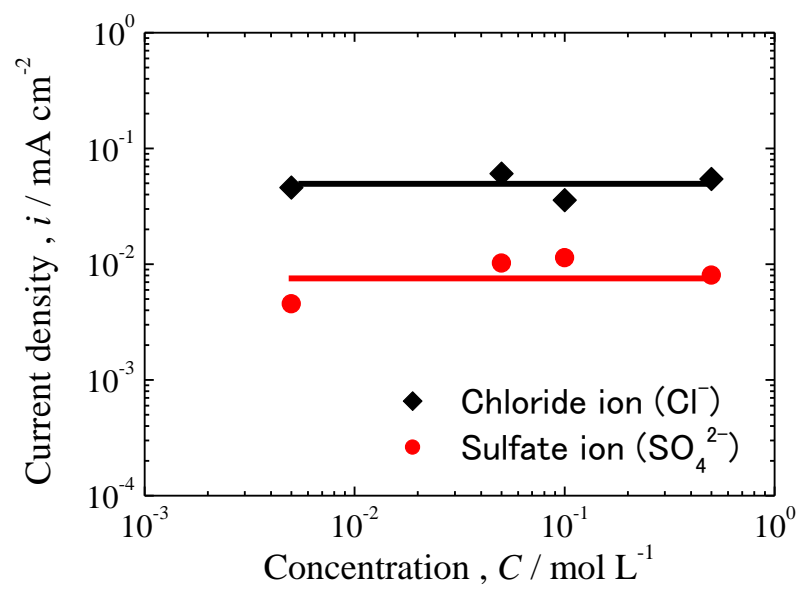


図 3-5 Co-Cr 合金の不働態保持電密度と塩化物イオンおよび硫酸イオン濃度の関係

### 3.3.3 Co-Cr 合金の不働態皮膜

図 3-6 に NaCl および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金および Cr の分極曲線を示す。Cr は、両溶液中において Co-Cr 合金とほぼ同じ電位領域で不働態化を示した。Cr は、表面に安定した Cr 酸化物を形成し不働態皮膜を維持していると考えられる。また、Co-Cr 合金および Cr は、いずれの溶液中においても 0.7V 付近から急激な電流値の増大が確認された。これは酸化皮膜内から Cr が 6 価イオンとして溶出する過不働態溶解によるものと考えられる。過不働態溶解の開始電位は pH が高くなると、卑な電位に移行する<sup>10)</sup>。したがって、アルカリ性環境になると過不働態溶解が低い電位で生じるため、人体に有毒である Cr<sup>6+</sup>となり容易に溶出することが懸念される。

図 3-7 に塩化物イオン溶液中における Co-Cr 合金および SUS 316 の分極曲線を示す。HCl 溶液中における、Co-Cr 合金および SUS316 の腐食電位は、NaCl 溶液中よりも貴な方向に移行した。これは、溶液中の水素イオン濃度が増加したことによりカソード電流値が増大したためと考えられる。また、HCl 溶液中では Co-Cr 合金および SUS316 とともに、活性溶解に伴うアノード電流値のピークが観測されたが、Co-Cr 合金のピーク ( $7\mu\text{A cm}^{-2}$ ) は SUS316 ( $70\mu\text{A cm}^{-2}$ ) と比べ著しく小さいことがわかった。SUS316 は、低 pH 環境においてアノード反応が促進され、Co-Cr 合金よりも多量の金属イオンが生体内に溶出することが懸念される。さらに、Co-Cr 合金は、HCl 溶液中で 0.7V 付近まで不働態を維持しているが、SUS316 においては 0.3V 付近から急激にアノード電流値が増大した。SUS316 は、NaCl 溶液中でも HCl 溶液中と同様の結果が得られたことから、塩化物イオンの影響により局部腐食が発生したのと考えられる。Co-Cr 合金においても、NaCl 溶液中では 0.3V 付近からアノード電流値が増大するが、その後電流値の増加が緩やかになった。これらのことより Co-Cr 合金は、低 pH による厳しい腐食環境であっても耐食性は良好であり、また塩化物イオンに対しても優れた耐局部腐食性を示すことが示唆された。

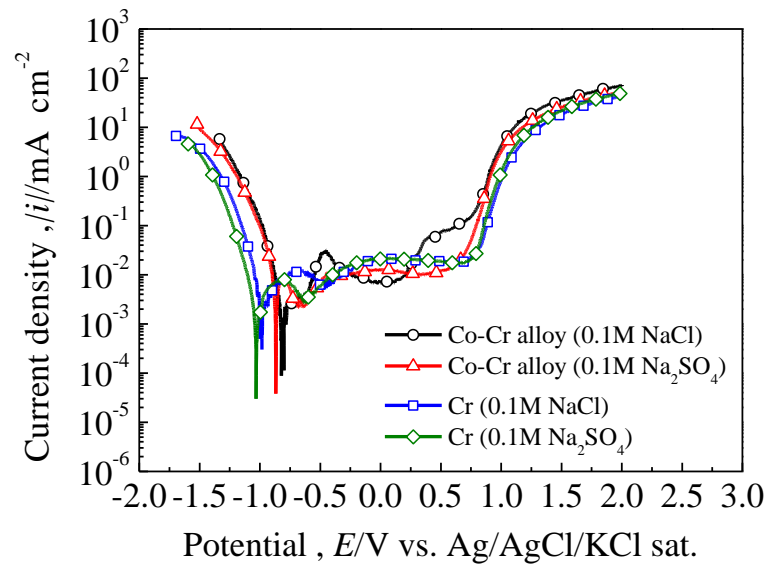


図 3-6 0.1M NaCl および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における Co-Cr 合金および Cr の分極曲線

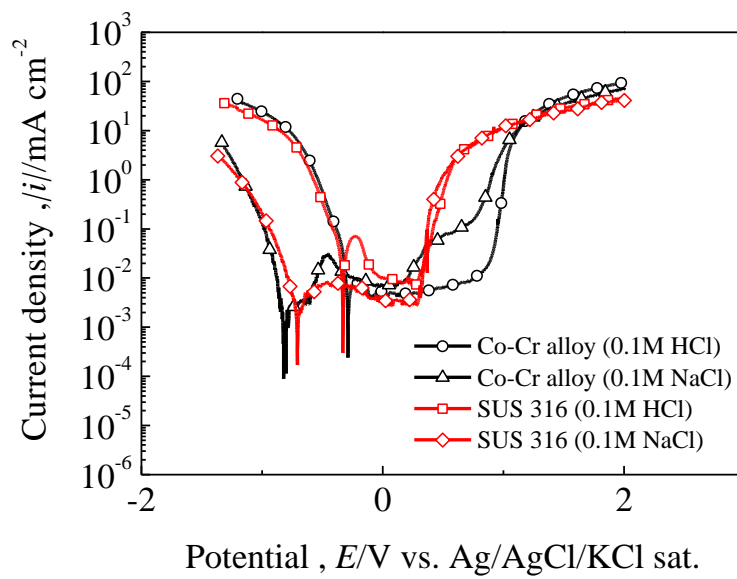


図 3-7 0.1M NaCl および HCl 溶液中における Co-Cr 合金および SUS316 の分極曲線

次に、Co-Cr合金とSUS316の耐局部腐食性について説明する。図3-8は、Co-Cr合金、SUS316およびCrの不動態皮膜の構造についての模式図である。Hanawaらは、Co-Cr合金の表面酸化皮膜が微量のMo酸化物を含有し、CoとCrの割合がほぼ当量である組成の複合酸化物であることを報告している<sup>11)</sup>。一方、ステンレス鋼(SUS 316L)の表面酸化皮膜については同様に微量のMo酸化物を含有するが、FeがCrの割合より多い組成の複合酸化物であることを報告している<sup>12)</sup>。Co-Cr合金およびSUS316のいずれの不動態皮膜内にもCr酸化物を有しているが、Cr酸化物の含有量に違いがあるため耐食性に差異が生じたものと考えられる。今回用いたCo-Cr合金の合金組成は、Crの組成がSUS316よりも高く、不動態皮膜内のCr酸化物が多量に存在するため、塩化物イオンに対し極めて優れた耐局部腐食性を示す結果になったと考えられる。このことから、Co-Cr合金が高い耐食性を示す理由は、合金内に多くCrを含むことにより、不動態皮膜内のCr酸化物の割合が増大するためと考えられる。

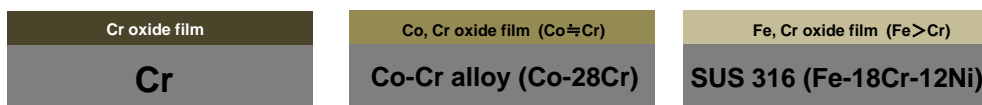


図3-8 Co-Cr合金、SUS316およびCrの不動態皮膜の構造

### 3.4 結言

Co-Cr 合金の分極曲線より耐食性に及ぼすアニオンの影響を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 塩化物イオンおよび硫酸イオン存在下における中性、酸性溶液中での Co-Cr 合金の耐食性は良好であった。
- (2) 塩化物イオンが存在する溶液においては、硫酸イオン存在下に比べ不働態保持電流密度が増加した。
- (3) Co-Cr 合金の不働態皮膜は、SUS316 の不働態皮膜よりも塩化物イオンの影響を受けにくいと考えられた。そのため、Co-Cr 合金は、優れた耐局部腐食性を有することが示唆された。
- (4) Co-Cr 合金は、Cr 酸化物による不働態皮膜の形成により良好な耐食性を示すと考えられた。
- (5) Co-Cr 合金は、体液に存在する代表的なアニオン種に対して優れた耐食性を示した。

## 参考文献

- 1) 黒須信吾, 野村尚之, 山口勉功, 藤沼重雄, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **69**, 886 (2005)
- 2) 李尚学, 高橋英児, 野村尚之, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **70**, 260 (2006)
- 3) 佐藤嘉, 野村尚之, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **72**, 875 (2008)
- 4) 久保田由美子, *アレルギー*, **56**, 485 (2007)
- 5) Shima Karimi, Tirdad Nickchi, Akram M. Alfantazi, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6087 (2012)
- 6) Yoshimitsu Okazaki, Emiko Gotoh, Takeshi Manabe, Kihei Kobayashi, *Biomaterials*, **25**, 5913 (2004)
- 7) Yoshimitsu Okazaki, Emiko Gotoh, *Biomaterials*, **26**, 11 (2005)
- 8) Yoshimitsu Okazaki, Emiko Gotoh, *Corrosion Science*, **50**, 3429 (2008)
- 9) 高田雄京, *材料と環境*, **49**, 454 (2000)
- 10) 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 丸善, (2005) p 213.
- 11) T. Hanawa, S. Hiromoto and K. Asami, *Appl. Surf. Sci.*, **183**, 68 (2001)
- 12) T. Hanawa, S. Hiromoto, A. Yamamoto, D. Kuroda and K. Asami, *Mater. Trans.*, **25**, 3088 (2002)

## 第4章

### 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動解析

#### 4.1 緒言

コバルトクロム合金 (Co-Cr 合金) は、機械的性質、耐摩耗性および耐食性に優れるため、生体材料として人工関節の骨頭、ステムに適用されており、今後も幅広い実用が期待される材料である<sup>1)</sup>。最近では、金属アレルギーの原因となる Ni を含有しない Co-Cr 合金、また、骨との荷重伝達を改善するため弾性率を低下させることを目的とした多孔質 Co-Cr 合金の開発が行われている<sup>2,3)</sup>。しかし、同一部材であっても利用される場所や位置により曝される環境もしくは力学的条件が異なることを考慮すると、接合界面が存在しない新 Co-Cr 合金開発への期待が大きい。Co-Cr 合金においては、Co / Cr の組成を変化させることで強度や塑性変形能、硬度などが制御できると考えられる<sup>4,5)</sup>。しかし、Co / Cr の組成が異なることで実用環境における Co および Cr の合金元素としての役割が変化し、合金としての耐食性に影響を及ぼすことが懸念されるばかりか、従来の Co-Cr 合金は高合金であるため主要元素である Co や Cr の影響を直接反映することが考えられる。また、体液中にも多量に存在する塩化物イオンは、ステンレス鋼のように Cr を含有する不働態皮膜の安定性を低下させることが知られている<sup>6,7)</sup>。Co-Cr 合金の耐食性は、ステンレス鋼と同様に、表面に不働態皮膜を形成することで維持されることから、実用環境における塩化物イオンの存在が腐食挙動に影響を及ぼす可能性がある。そのため、塩化物イオンによって Co-Cr 合金の不働態皮膜が破壊され生体内で腐食が進行すると、材料に致命的な損傷を与えること、溶出した金属イオンによって人体がアレルギー反応を起こすことが想定される。したがって、Co-Cr 合金、Co および Cr それぞれの環境安定性に及ぼす塩化物イオンの影響を調査することが重要である。

そこで本研究では、傾斜組成や傾斜機能を有する新 Co-Cr 合金の開発に向けた実用基礎実験として、電気化学測定を用いて NaCl 溶液中における Co-Cr 合金、合金元素である Co および Cr の腐食挙動について検討した。また、Co-Cr 合金の不働態皮膜の安定性についてステンレス鋼と比較し、検討を行った。



## 4.2 実験方法

### 供試材

供試材として Co-Cr 合金を用いた。比較材として純 Co(99.9%) および純 Cr(99.7%)、ステンレス鋼 SUS 316 を用いた。供試材の化学組成を表 4-1 に示す。いずれの供試材も耐水研磨紙で #1200 まで研磨後、エタノール中で超音波洗浄した。

表 4-1 供試材の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe	Co
Co-Cr alloy	0.1	<0.01	0.5	<0.003	0.001	<0.01	0.15	27.9	6.14	0.11	Bal.
SUS316	0.04	0.7	0.97	0.03	0.006		10.1	16.9	2.18	Bal.	

### 浸漬電位測定

溶液は、0.1mol/L NaCl 溶液を用いた。大気開放条件下において浸漬電位を 24h 測定した。温度は 298±1K とし、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用いた。

### 分極曲線測定

溶液は、0.1mol/L NaCl 溶液を用いた。また、5.0、1.0、0.5、0.05、0.01、0.005mol/L NaCl 溶液を塩化物イオン濃度の影響を調べるために用いた。測定開始前に 1800s N<sub>2</sub> ガスによる脱気を施し、測定中も電気化学セルの気相部分に N<sub>2</sub> ガスを流入し続けた。浸漬開始から 600s 保持後の電位を浸漬電位とした。浸漬電位から -1.0V 卑な電位からアノード方向へ 2.0V まで、電位掃引速度 1mV/s で分極した。温度は 298±1K とした。参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を、対極には Pt 板を用いた。

### 定電位アノード分極測定

溶液は、0.1mol/L NaCl 溶液を用いた。測定開始前に 1800s N<sub>2</sub> ガスによる脱気を施し、測定中も電気化学セルの気相部分に N<sub>2</sub> ガスを流入し続けた。溶液の脱気後、供試材の前処理として定電位カソード分極を -1.5V で 600s 行い、空気酸化皮膜を除去した。定電位アノード測定は、電位を +0.5V に設定し、電流値の経時変化を 3600s 観測した。温度は 298±1K とした。参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を、対極には Pt 板を用いた。

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 Co-Cr 合金および SUS316 の不働態化挙動

図 4-1 に、0.1mol/L NaCl 溶液中における Co-Cr 合金および SUS316 の浸漬電位の経時変化を示す。SUS316 および Co-Cr 合金は、時間の経過に伴い、浸漬電位が貴化した。しかし、浸漬開始直後の SUS316 の浸漬電位は、Co-Cr 合金と異なり、卑な方向に移行する期間が存在した。これは、NaCl 溶液中に浸漬状態の SUS316 が、局部腐食を発生する可能性を示唆している。その後、再不働態化に伴い SUS316 の浸漬電位は、貴な方向に遷移すると考えられる。

図 4-2 に、0.1mol/L NaCl 溶液中における Co-Cr 合金および SUS316 の分極曲線を示す。SUS316 は、浸漬電位付近から 0.3V までアノード電流値の停滞を観測したが、0.3V よりも貴な電位に分極すると急激にアノード電流値が増大した。これは、局部腐食によるものだと考えられる。一方、Co-Cr 合金を浸漬電位より貴な電位に分極すると、0.7V 付近までアノード電流値が停滞する不働態領域が観測された。Co-Cr 合金は、SUS316 よりも優れた耐局部腐食性を有していると考えられる。しかし、0.3V 付近から 0.7V 付近における Co-Cr 合金の電流値が、僅かに上昇することが確認された。そこで、電位を 0.5V に設定し、定電位アノード分極測定を 3600s 行い、Co-Cr 合金および SUS316 の不働態皮膜の安定性に及ぼす塩化物イオンの影響を検討した。

図 4-2 に示すように、0.1mol/L NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の分極曲線において 0.5V 付近から僅かな電流の増加が観測された。そこで、電位を 0.5V に設定し、定電位アノード分極を行い、Co-Cr 合金および SUS316 の電流の経時変化を測定した(図 4-3)。

SUS316 の電流値は、測定開始から 200s 付近までは急激に減少するが、200s 経過後においては増加傾向がみられた。また、電流値が増加/減少を繰り返す振動挙動が確認された。これは、塩化物イオンの影響により SUS316 の不働態皮膜が、破壊と再生を繰り返しているためと考えられる。一方、Co-Cr 合金の電流値は、アノード分極開始時に高電流となり、その後減少し定常値を示した。Co-Cr 合金は、合金表面に安定した不働態皮膜を形成していると考えられる。図 4-2 においては、電位を卑電位から掃引し、-0.5V からすでに不働態皮膜が生成したため、Cr の低価数皮膜が表面に生成し、0.5V 付近で酸化することにより過不働態溶解を生じたが、浸漬状態からの 0.5V 定電位においては、安定な不働態皮膜が生成しているものと考えられる。

図 4-3 の電流-時間曲線の時間軸を対数表示すると図 4-4 のようになる。このように Co-Cr 合金の電流値  $\log(i)$  は、時間とともに直線的に減少していることがわかる。これは、電流変化が不働態皮膜の生成則に従っており、典型的な安定皮膜の生成を表しているといえる。これらの結果から、Co-Cr 合金においては塩化物イオン存在下においても、安定な不働態皮膜が生成し、その結果、塩化物イオンによる局部腐食を抑制・防止できることがわかった。

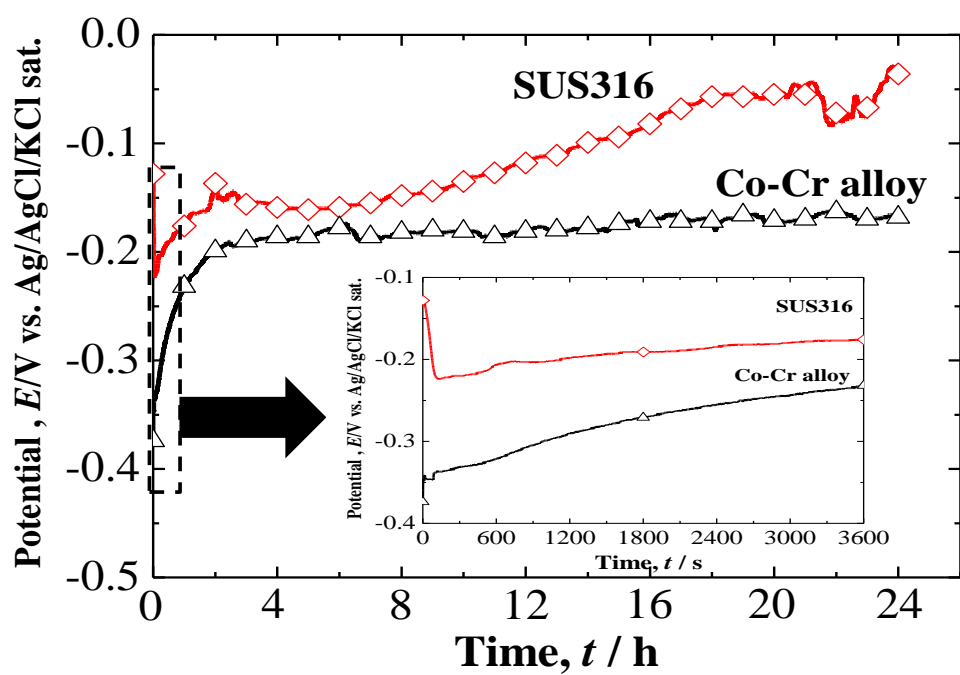


図 4-1 0.1M NaCl 溶液中における Co-Cr 合金および SUS316 の浸漬電位の経時変化

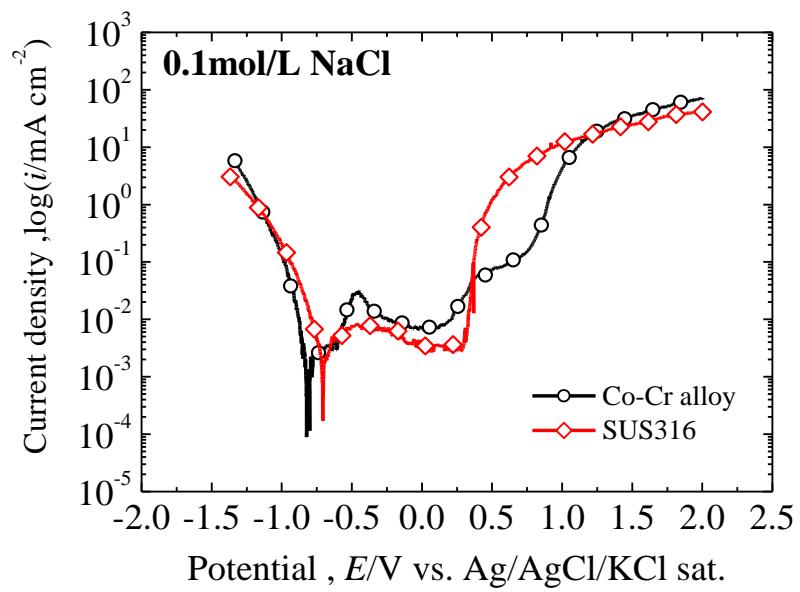


図 4-2 0.1M NaCl 溶液中における Co-Cr 合金および SUS316 の分極曲線

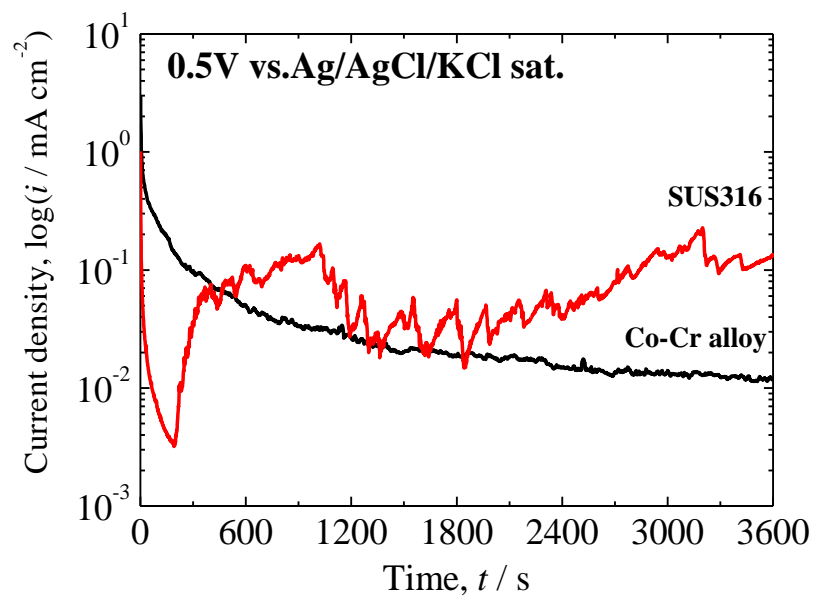


図 4-3 0.1M NaCl 溶液中における Co-Cr 合金および SUS316 の 0.5V 定電位アノード分極測定結果

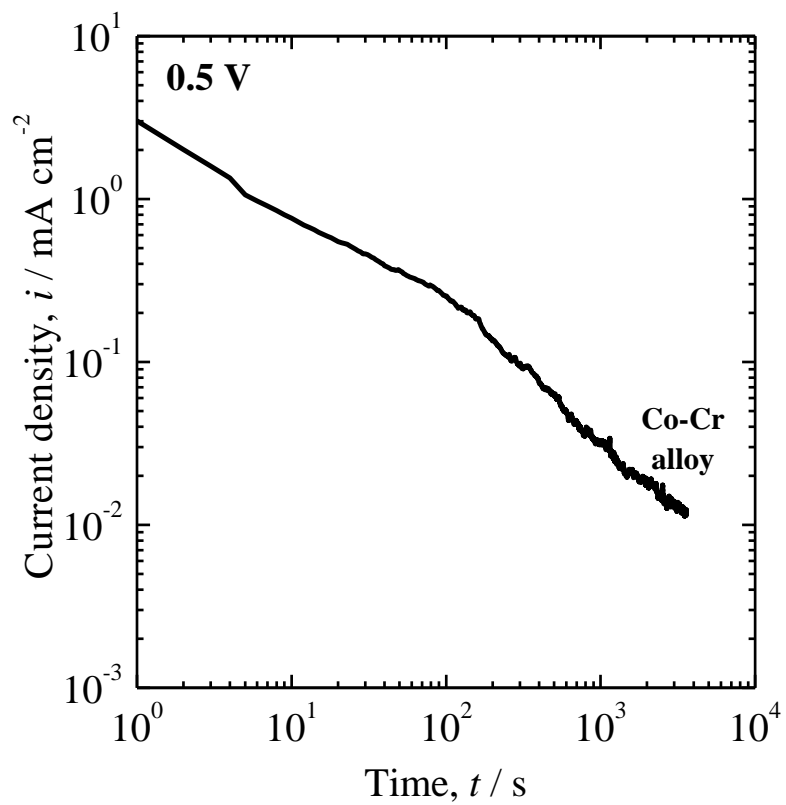


図 4-4 0.1M NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の 0.5V 定電位アノード分極測定結果の  $\log(i)$ - $\log(t)$ プロット

### 4.3.2 Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

図4-5に、NaCl溶液中におけるCo-Cr合金の分極曲線を示す。Co-Cr合金の分極曲線は、浸漬電位より貴な電位に分極すると、不動態領域を0.7V付近まで示した。また、不動態領域より貴な電位に分極すると、過不動態溶解および酸素発生による電流値の増大がみられた。NaCl溶液中においてCo-Cr合金の分極曲線の結果から得られた不動態保持電流密度と塩化物イオン濃度の関係を図4-6に示す。Co-Cr合金では、塩化物イオン濃度が増加しても、不動態保持電流密度に大きな変化がみられないことがわかった。極めて高濃度な塩化物イオンが存在する環境下においてもCo-Cr合金は、安定な不動態皮膜を形成することによって、溶解反応を抑制することができると考えられる。このことから、塩化物イオン濃度に依存せずにCo-Cr合金の不動態皮膜が、優れた安定性を有することが示唆された。

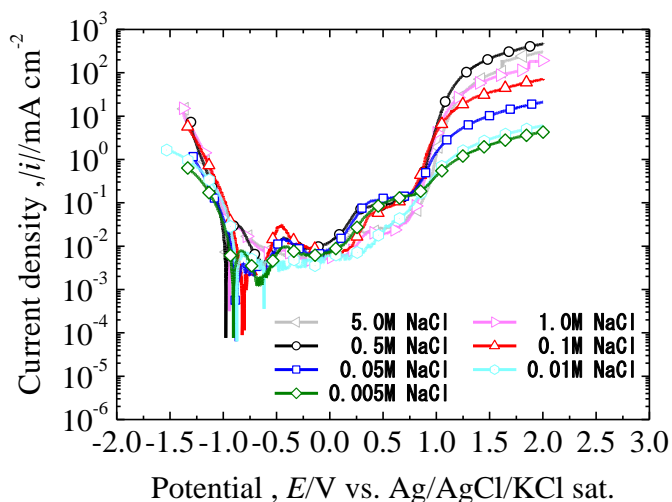


図4-5 NaCl溶液中におけるCo-Cr合金の分極曲線

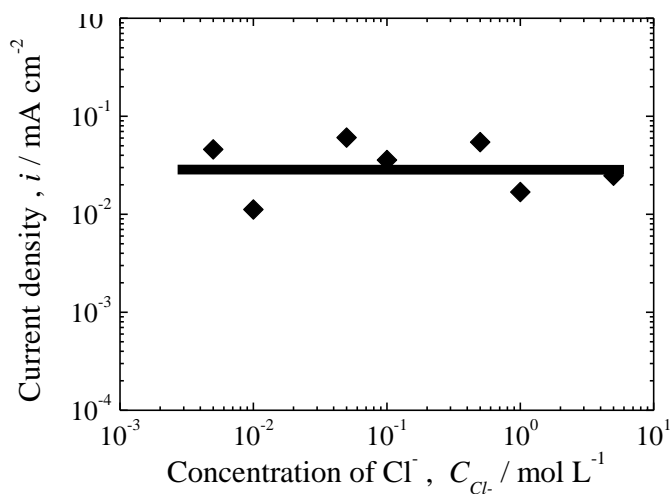


図4-6 Co-Cr合金の不動態保持電密度と塩化物イオン濃度の関係

### 4.3.3 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の溶解挙動

図 4-7 に、0.1mol/L NaCl 溶液中における Co-Cr 合金、Co および Cr の浸漬電位の経時変化を示す。Co-Cr 合金および Cr は、浸漬開始時における電位がほぼ同じ-0.4V 付近であり、時間が経過していくとともに電位が貴化した。24h 経過後両試料の電位は、-0.15V 付近で一定となった。一方、Co においては浸漬開始時の電位が Co-Cr 合金およびクロムよりも高く約-0.13V であったが徐々に卑化し、-0.33V 付近に達した。Co-Cr 合金の浸漬電位の経時変化は、Co よりも添加元素である Cr に近い挙動を示すことがわかった。NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の反応性は、Cr の酸化皮膜に覆われている Cr の挙動に支配されていることが示唆された。

図 4-8 に、0.1 mol/L NaCl 溶液中における Co-Cr 合金、Co および Cr の分極曲線を示す。浸漬電位付近における Co-Cr 合金の分極曲線には、Co と同様の溶解電流を抑制する挙動が現れた。Co-Cr 合金は、不働態皮膜の生成前や欠陥部においては、貴な電位を有する Co によって耐食性を維持すると考えられる。しかし、さらに貴な電位に分極すると、純 Co の電流値は増大することが確認された。一方、Co-Cr 合金は、Cr の分極曲線と同様にアノード電流値が停滞する不働態領域を 0.7V 付近まで示した。また、不働態保持電流密度も Co-Cr 合金と Cr は、ほぼ近い値であった。さらに、Co-Cr 合金および純 Cr を 0.7V より貴な電位に分極すると、両試料とも電流値の増大がみられた。分極曲線上における Co-Cr 合金と Cr の不働態化挙動は類似していた。このことから、不働態皮膜を形成した Co-Cr 合金の耐食性は、Cr の酸化物によって維持されると考えられる。



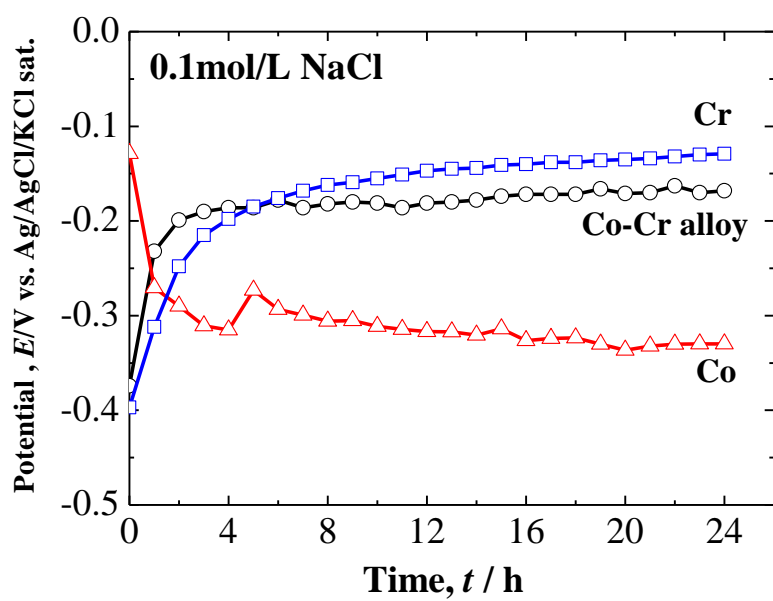


図 4-7 0.1M NaCl 溶液中における Co-Cr 合金、Co および Cr の浸漬電位の経時変化

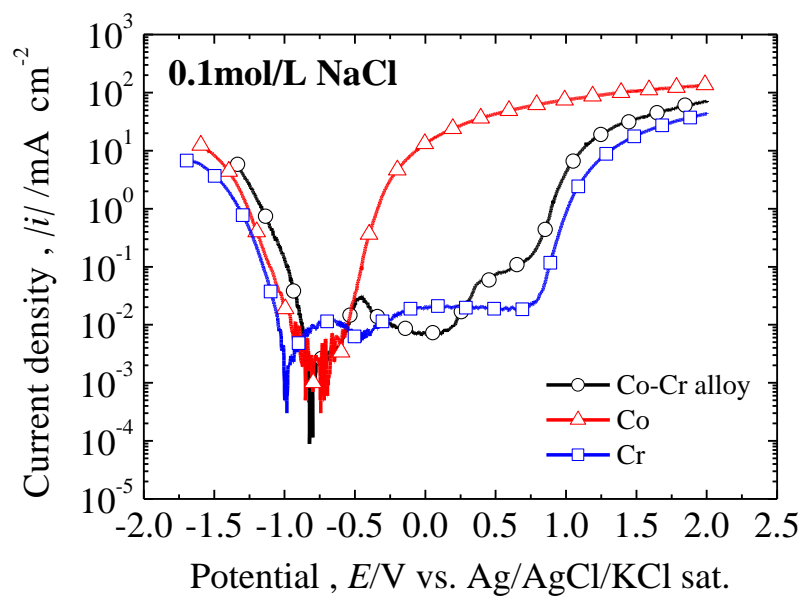


図 4-8 0.1M NaCl 溶液中における Co-Cr 合金、Co および Cr の分極曲線

### 4.3.3 Co-Cr合金の耐食性機構

図4-9に、Co-Cr合金の耐食性機構の模式図を示す。

浸漬電位付近の分極挙動より、不働態皮膜の生成前や欠陥部においては、貴な電位を有するCoによってCo-Cr合金は耐食性を維持すると考えられる。そして、浸漬電位より貴な電位領域においては不働態化することにより、Co-Cr合金の表面上にCr酸化物が形成することで高い耐食性を示すと考えられる。そのため、Co-Cr合金は極めて溶解性が低いと考えられる。

また、Co-Cr合金の不働態皮膜は、5.0mol/L NaCl溶液中における分極曲線上においても、孔食電位に相当する電流値の上昇は観測されなかったことから、極めて高い耐局部腐食性を有していると考えられる。

一方、極めて高い電位領域においてはCr酸化物がCr<sup>6+</sup>となって溶出する過不働態溶解を生じる可能性があるものの、生体内利用においては、このような電位に到達することは低いと想定される。

これらのことから、Co-Cr合金は優れた耐環境安定性を有することが示唆された。

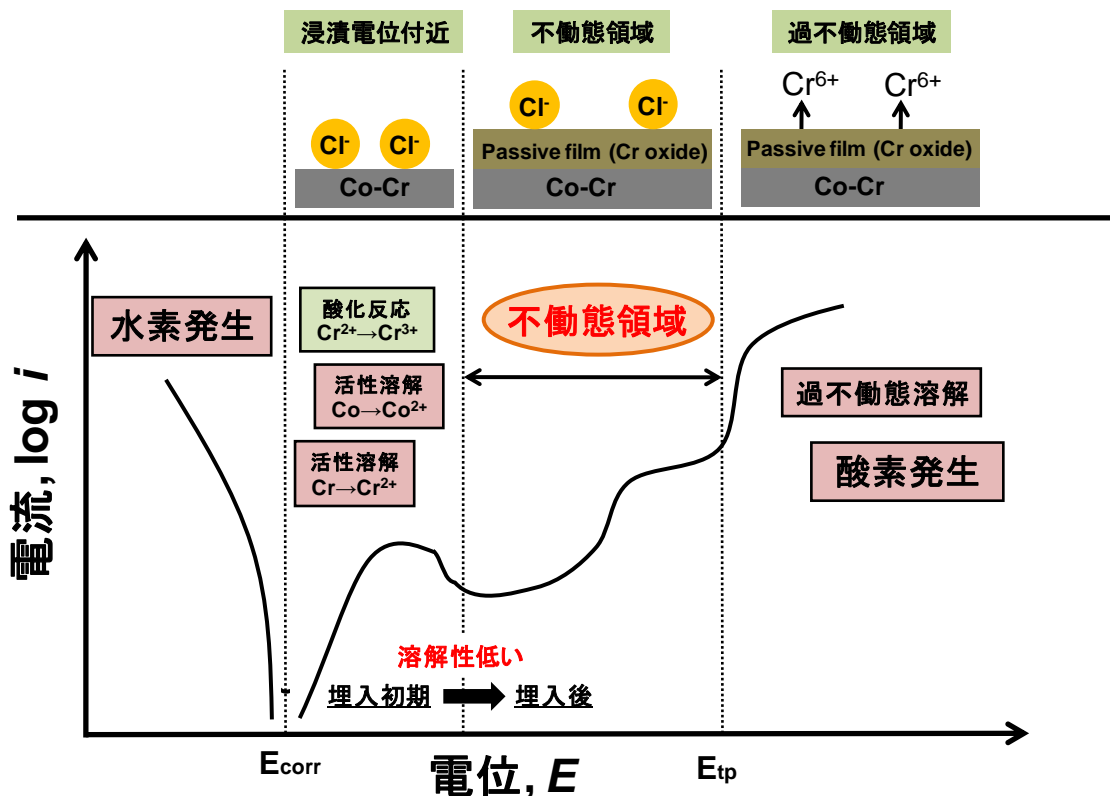


図4-9 Co-Cr合金の耐食性機構の模式図

#### 4.4 結言

NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の腐食挙動を調査し、以下の知見を得た。

- (1) 塩化物イオン存在下において Co-Cr 合金は、SUS316 よりも安定な不働態皮膜を形成し、優れた耐局部腐食性を示すことがわかった。
- (2) NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の浸漬電位の経時変化は、Co よりも添加元素である Cr に近い挙動を示すことがわかった。
- (3) Co-Cr 合金は、不働態皮膜の生成前や不働態皮膜に欠陥が生じた場合においては、Co がもつ貴な電位によって耐食性を維持し、また、不働態皮膜の形成後においては、Cr の酸化物によって良好な耐食性を示すと考えられる。

**参考文献**

- 1) 埴隆夫, *まてりあ*, **43**, 176 (2004)
- 2) 李尚学, 橋英児, 野村尚之, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **70**, 260 (2006)
- 3) 黒須信吾, 野村尚之, 山口勉功, 藤沼重雄, 千葉晶彦, *日本金属学会誌*, **69**, 886 (2005)
- 4) 日本機械学会 編, *生体材料学*, オーム社, 82 (1994)
- 5) 石崎雅一郎, *歯科材料・器械*, **5**, 791 (1986)
- 6) H.H. Uhlig, R.W. Revie, *腐食反応とその制御* (第3版), 産業図書, (1994) p76..
- 7) 埴隆夫, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 463 (2000)

## 第5章

### 総括

#### 5.1 総括

本論文は、Co-Cr合金の耐食性について電気化学的な評価を行い、まとめたものである。

第1章では、研究の背景および目的を述べた。本論文の背景には、金属材料の腐食現象、腐食研究の重要性、Co-Cr合金の特性および用途、生体内環境と金属アレルギーについて記述した。本論文の目的において、優れた特性を兼ね備えるCo-Cr合金が、将来にわたり利用されていくことが明らかであることを述べ、未だ十分に理解されていないCo-Cr合金の腐食挙動を詳細に調査することで、生体内利用における安全性を高めていく必要があることを述べた。また、電気化学測定法が、腐食機構、腐食速度および環境側の腐食性の理解、また新Co-Cr合金創製のために極めて有効な手法であることを述べた。

第2章では、Co-Cr合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響について検討した。Co-Cr合金の電気化学挙動を代表的な金属系生体材料として知られるチタン、ステンレス鋼SUS316と比較し、検討した。分極曲線上における0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中のCo-Cr合金およびSUS316の腐食電位は、0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中よりも貴な電位を示すことがわかった。しかし、チタンの腐食電位は、水溶液種によらず、ほぼ同様であった。Co-Cr合金、SUS316およびチタンの分極曲線上において、明瞭な不動態領域を確認した。Co-Cr合金の不動態保持電流密度は、チタンとほぼ同様であった。Co-Cr合金の不動態皮膜は、チタンの不動態皮膜に近い安定性を有していることが示唆された。Co-Cr合金は、すべての水溶液種(0.1M NaCl、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1M HCl、0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液)において0.7V付近から電流値が増大した。一方、0.1M NaCl、0.1M HCl水溶液中におけるSUS316の分極曲線上において、0.3V近傍から急激な電流値の増大が観測された。塩化物イオン存在環境下においてCo-Cr合金は、SUS316よりも優れた耐食性を有していると考えられた。

第3章では、Co-Cr合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響について検討した。塩化物イオンおよび硫酸イオンのみをアニオンとして含有する溶液中においてCo-Cr合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響を詳細に調査し、評価を行った。Co-Cr合金は、体液に存在する代表的なアニオン種である塩化物イオンおよび硫酸イオンに対して良好な耐食性を示した。しかし、塩化物イオン存在下におけるCo-Cr合金の不動態保持電流密度は、硫酸イオン存在下よりも高いことがわかった。Co-Cr合金の不動態皮膜は、SUS316の不動態皮膜よりも塩化物イオンの影響を受けにくいと考えられた。そのため、Co-Cr合金は、優れた耐局部腐食性を有することが示唆された。また、Co-Cr合金は、Cr酸化物による不動態皮膜の形成により良好な耐食性を示すと考えられた。

第4章では、第3章において、Co-Cr合金は塩化物イオン存在下において硫酸イオン存在

下よりも不働態保持電流密度が高いことが明らかになったため、塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動をより詳細に調査し、解析を行った。Co-Cr 合金は、不働態皮膜の生成前や不働態皮膜に欠陥が生じた場合においては、Co がもつ貴な電位によって耐食性を維持し、また、不働態皮膜の形成後においては、Cr の酸化物によって良好な耐食性を示すと考えられる。また、塩化物イオン存在下において Co-Cr 合金は、SUS316 よりも安定な不働態皮膜を形成し、優れた耐局部腐食性を示すことがわかった。そして、体液にも多量に存在する塩化物イオンに対して Co-Cr 合金が優れた耐食性を示す

本論文の結果は、Co-Cr 合金の優れた耐食性を裏付けるものであった。また、Co-Cr 合金を安心・安全に利用するための信頼性を向上させることに貢献した。

## 5.2 電気化学が果たす社会への貢献

現在、我々は非常に多くの工業製品を利用することによって日常生活を便利かつ豊かに営むことができる。図 5-1 に材料と工業製品との関りを示す。様々な材料から工業製品は成り立っており、材料が「ものづくり」の基盤であることから、材料は工業にとって非常に重要である。構造材料として広範囲にわたり利用されている金属材料は、無機材料や有機材料が持ち合わせていない優れた特性を兼ね備えており、これからも人類は金属材料の恩恵に与ることは明白である。しかし、金属材料の利用には、腐食現象が大きな問題となる。金属材料の実用においては、材料が周囲の環境成分との腐食反応によって変化し、消耗する可能性について常に考えなくてはならず、腐食研究が非常に高い社会的意義を持った研究分野であることがわかる。腐食反応を電気化学的に評価することによって、様々な解析が行われ数多くの研究成果が得られてきた。

学問としての電気化学は、物理化学の一分野であるが、非常に広い分野にわたって係わりを持っている。また、非常に古い歴史を持ち、有史前から電池の存在が確認されているが、近代化学の中でその出発点と位置付けられているものは、1800 年の Volta による電池の発見であるとされる。そして、1833 年に Faraday が電気分解の法則を発見する。この研究は、通過した電気量を正確に測定する電量計を開発して初めて可能となった。このときの電量計は、水の電気分解で発生した水素や酸素を捕集、定量できるようにした装置である。この装置と直列につながれた電解槽で起こる化学変化は、いつでも水素 1 グラムを得るのに必要な電気量を単位として比較された。その結果、同じ電気量で分離析出するいろいろな物質のグラム当量はいつでも等しいことが発見された。しかし、Faraday の最大の功績は電磁誘導現象の発見であり、学問的に電磁場理論への道を切りひらくとともに、工業的には機械的なエネルギーを電気的なエネルギーへと変換する方法を初めて提供した。当時 Watt によって蒸気機関が発明されており、この機械的なエネルギーで発電機を動かし電気をつくり、産業革命の成果を家庭へと浸透させることを可能にしたのである。このような歴史的事実をみても、電気化学の研究が人類の発展に果たした貢献がいかに大きなものであったか容易に理解することができる<sup>1)</sup>。



図 5-1 材料と工業製品との関り



現代において、電気は人類の生活に溶け込み、空気や水と並び必要不可欠な存在である。二次エネルギーである電気は、様々な一次エネルギーを変換することで獲得できる。近年、一次エネルギーを生み出す燃料である資源が枯渇する可能性が出てきており、人類は大きな課題に直面している。1973年に石油ショックが起これ、エネルギーの安定供給を化石燃料に頼ることに再認識が求められるようになった。資源量は有限である一方、これに対する需要は生活水準の上昇や人口増加によって加速度的に増大し、それに応じて枯渇時期が急速に迫りつつある。図5-2は、予想される将来のエネルギー源の推移を示したものである。いずれの曲線も推測によるものであるが、石油・天然ガスは約20年後に枯渇し、これを石炭に代替しても化石燃料の寿命は50年程度延びるにすぎないとされている<sup>2)</sup>。

さらに、化石燃料の消費がもたらす環境汚染の問題がある。我々は化石燃料を燃焼し燃焼熱を利用しているが、その際多くの汚染物質が放出される。例えばCO、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、不飽和炭化水素、ちり等である。これらは我々の生活環境を乱し、計り知れない健康障害をもたらすこととなる。加えて深刻な問題と思われるのはCO<sub>2</sub>の蓄積である。我々が排出するCO<sub>2</sub>は植物体や海洋が吸収する値を大幅に超えて増大している。1860年における大気中のCO<sub>2</sub>濃度は290ppmであったが、1975年では333ppmとなり、2050年では500ppm程度にまで増大するであろうと言われている。大気中に放出されたCO<sub>2</sub>は“温室効果”により大地の二次輻射熱を吸収し大気の温度を上昇させる。その結果、極地の氷が溶け海の水位の上昇を余儀なくさせられると同時に地球上の耕作条件等も大きな影響を受けることとなる。自然界の“貯金”である化石燃料は枯渇の運命をたどることは確実であるため、代替エネルギーの開発を行うことが、これからの最大の課題であるとされている。図5-3に将来のエネルギー供給に関するフローチャートを示す。これは、“水素経済”と呼ばれる、無公害な水素を媒体とするシステムである。水素は自然界にある水からつくられ、水の分解には原子力や太陽エネルギーが用いられる。得られた水素は金属水素化物などの形で貯蔵され、また気体のままパイプラインによって消費地へ経済的に輸送される。消費地において熱源として使用されるときはそのまま燃焼すればよい。このとき生成物は水であり汚染の心配はなく、また自然の輪廻を壊すこともない。しかし、この理想的なシステムが実用に至るまでには、太陽エネルギーをいかに効率よく水素に変換できるか、水素の貯蔵や輸送をいかに経済的にできるか、水素-電力の変換効率をいかに理想値に近づけるか、といった課題が残されており、これからも電気化学を用いた研究に大きな期待が寄せられており、社会へ果たす電気化学の貢献は極めて大きいといえる<sup>3)</sup>。

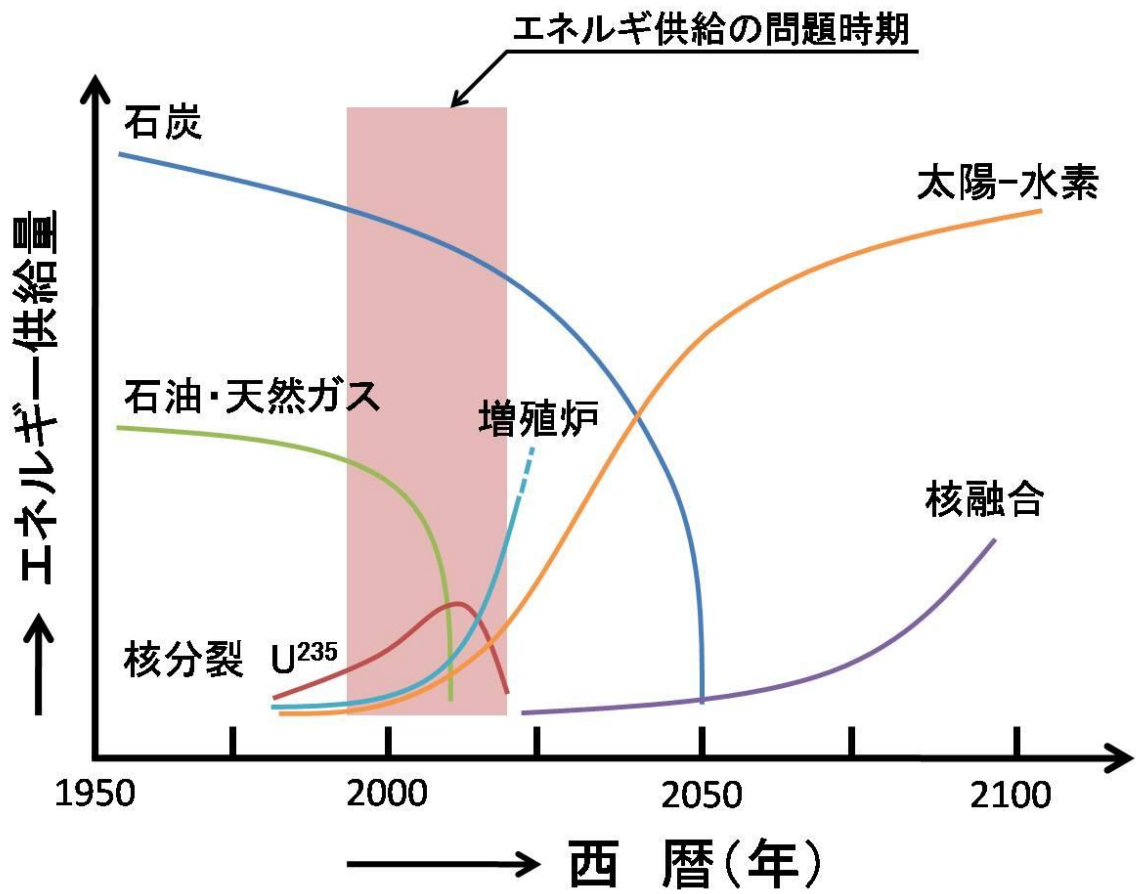


図 5-2 将来のエネルギー源の推移<sup>2)</sup>

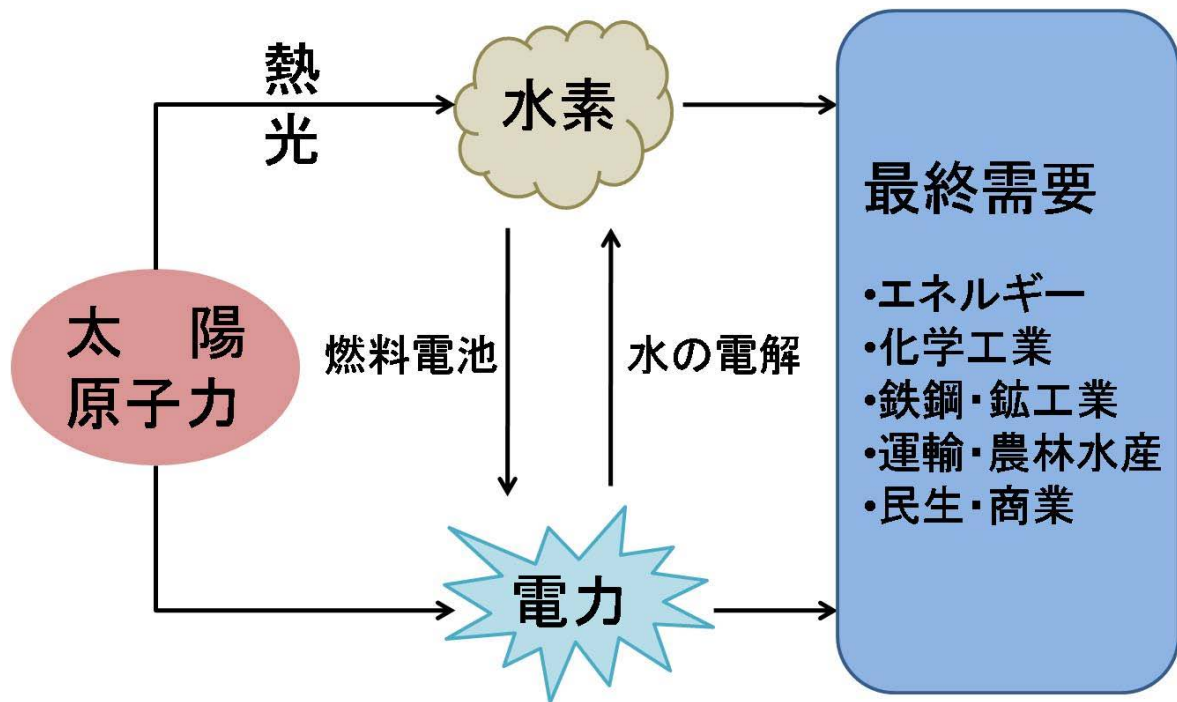


図 5-3 将来のエネルギー供給システム<sup>3)</sup>

**参考文献**

- 1) 喜多英明, 魚崎浩平, 電気化学の基礎, 技報堂出版 (1983) p1.
- 2) 喜多英明, 魚崎浩平, 電気化学の基礎, 技報堂出版 (1983) p6.
- 3) 喜多英明, 魚崎浩平, 電気化学の基礎, 技報堂出版 (1983) p9.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を賜りました芝浦工業大学工学部材料工学科の教授であります野田和彦先生に深く感謝致します。野田先生には、研究はもちろんのこと、人としての在り方、心構えに至るまで時に気さくに、時に厳しく常々教えていただきました。重ねて感謝を申し上げます。

本学位論文審査を行うにあたり審査委員となっていただきました、芝浦工業大学の学長であります村上雅人先生、芝浦工業大学工学部材料工学科の教授であります永山勝久先生、弓野健太郎先生に深く感謝致します。また、学外審査委員をお引き受けくださいました独立行政法人 物質・材料研究機構の升田博之先生に深く感謝致します。大変お忙しい先生方が、本学位論文審査をお引き受けくださいましたこと重ねて感謝を申し上げます。

本学名誉教授であります中田毅先生に厚くお礼を申し上げます。中田先生には、学部4年生時における研究、また修士課程に進学する際において大変お世話になりました。

本学名誉教授であります今井八郎先生に、博士課程に進学する意思をお伝えした際に激励の言葉をいただきました。今井先生に頂いたお言葉が、博士課程在学中における原動力となりました。この場を借りまして感謝申し上げます。

本学教育支援センターの准教授の村田清先生に厚くお礼申し上げます。村田先生には修士課程在学中より、人生における大切なこと数多く教えていただきました。ありがとうございます。これからの人生において様々な場面で活かし、怠らないように努めていきます。

本研究を進めるにあたり、貴重なご助言をいただきました、東京医科歯科大学生体材料工学研究所の塙隆夫教授、堤祐介准教授に深く感謝申し上げます。

修士課程および博士課程の5年間を共に過ごした材料化学研究室のメンバーは、日々切磋琢磨しあうことのできる良い仲間でありました。心から感謝致します。特に、香川勇樹君、菅野翔馬君には重ねてお礼を申し上げます。ありがとうございます。

大学院博士課程に進学することを許してくれた母親、今は亡き父親に深く感謝致します。また、叔従父と叔従母に深く感謝致します。様々な心配・苦労をお掛けしましたが、常に温かく見守っていただいたこと、重ねて感謝申し上げます。ありがとうございます。

このようにして振り返ると、様々な人たちが、私の研究生生活に対して温かい手を差し伸べてくれており、私はそれらに支えられてこの論文をまとめることができたのだと改めて気付きました。本当にありがとうございます。

最後に、芝浦工業大学および材料化学研究室のさらなる発展を祈りまして、結びの言葉とかえさせていただきます。

## 研究業績

### 査読付き論文

- 雑誌名：傾斜機能材料論文集, vol.24, (2010) ,100-105  
タイトル：遠心力法により創製したアルミニウム合金基傾斜機能材料の水溶液腐食挙動  
筆者：野田和彦, 若沢勝博, 古澤利典, 鈴木良治, 渡辺義見
- 雑誌名：傾斜機能材料論文集, vol.25, (2011) ,51-56  
タイトル：Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響  
筆者：鈴木良治, 椎名正和, 野田和彦
- 雑誌名：傾斜機能材料論文集, vol.26, (2012), 掲載決定  
タイトル：塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動解析  
筆者：鈴木良治, 野田和彦
- 雑誌名：傾斜機能材料論文集, vol.27, (2013), 掲載決定  
タイトル：Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす合金元素の影響  
筆者：鈴木良治, 野田和彦
- 雑誌名：傾斜機能材料論文集, vol.27, (2013), 掲載決定  
タイトル：無電解ニッケル/ アルミナ複合めっきの作製と析出挙動  
筆者：鈴木良治, 官野翔馬, 野田和彦
- 雑誌名：傾斜機能材料論文集, vol.27, (2013), 掲載決定  
タイトル：中性溶液中におけるジnkリッチペイントの電気化学特性  
筆者：アジズ ヘルミ ビン ソフィアン, 八木雄太, 鈴木良治, ○野田和彦
- 雑誌名：ECS Transactions, vol.50(50), (2013), 1-5  
タイトル：Evaluation of corrosion resistance of Co-Cr Alloy in NaCl Solution  
筆者：Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda, Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

## プロシーディングス

雑誌名：Proceedings of the 6<sup>th</sup> Japan-China Joint Seminar on Marine Corrosion,  
(2012), 216-218

タイトル：Dissolution Behavior of Co-Cr Alloy in NaCl Solution

筆者：Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda, Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

雑誌名：Proceedings of the 8<sup>th</sup> Pacific Rim International Congress on Advance  
Materials and Processing, (2013), 2451-2454

タイトル：Localized Corrosion Resistance of Co-Cr Alloy in NaCl Solution

筆者：Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda, Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

雑誌名：電子情報通信学会技術研究報告 有機エレクトロニクス, vol.112(456),  
(2013), 61-65

タイトル：表面処理および腐食過程解析における表面測定技術

筆者：井上 墨, 阿部俊介, 伊藤航平, 砂原祥, 鈴木良治, 廣畑洋平, 野田和彦

雑誌名：電子情報通信学会技術研究報告 有機エレクトロニクス, vol.113(358),  
(2013), 35-38

タイトル：燃料電池パーツ材料の評価と電気化学測定

筆者：○野田和彦, 廣畑洋平, 鈴木良治, 伊藤航平, 八木雄太

## 解説

雑誌名：鉛と亜鉛, vol. 50(2), (2013) ,22-29

タイトル：亜鉛の腐食挙動と亜鉛めっき鋼板の防食特性

筆者：野田 和彦, 鈴木 良治, 井上 墨, 伊藤 航平



**学会発表**

平成 21 年度軽金属学会関東支部若手研究者ポスター発表会

(国内学会・ポスター発表)

日 程： 2009/11/28

開催場所： 芝浦工業大学 豊洲キャンパス

タイトル： 金属系生体材料の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 山田 淳寛, 野田 和彦

The 7th Asian Conference on Electrochemistry in Kumamoto (ACEC2010)

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2010/5/18～22

開催場所： 熊本県 KKR ホテル熊本

タイトル： Polarization behavior of Co-Cr Alloy in Neutral Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Atuhiro Yamada,

Kazuhiko Noda

(Tokyo Medical and Dental University) Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

第 21 回傾斜機能材料シンポジウム (FGM2010)

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2010/7/1～2

開催場所： 北海道 札幌コンベンションセンター

タイトル： 遠心力法により創製したアルミニウム合金基傾斜機能材料の水溶液腐食挙動

発表者： (芝浦工業大学) ○野田 和彦, 若沢 勝博, 古沢 利典, 鈴木 良治

(名古屋工業大学) 渡辺 義見

平成 22 年度軽金属学会関東支部若手研究者ポスター発表会

(国内学会・ポスター発表)

日 程： 2010/8/9

開催場所： 工学院大学 新宿キャンパス

タイトル： Al-Ni 合金の耐食性に及ぼす金属間化合物の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 古沢 利典, 野田 和彦

(名古屋工業大学) 松岡 雄大, 渡辺 義見

第 122 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2010/9/6～7

開催場所： 東北大学 川内北キャンパス

タイトル： Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 山田 淳寛, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埴 隆夫

2010 年秋季 (第 147 回) 大会 日本金属学会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2010/9/25～27

開催場所： 北海道大学

タイトル： Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす水溶液種の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 山田 淳寛, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埴 隆夫

The 1st Korea-Japan Symposium on Surface Technology

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2010/11/25～27

開催場所： 大韓民国 仁川 University of Incheon

タイトル： Electrochemical behavior of Co-Cr Alloy in Neutral Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda  
(Tokyo Medical and Dental University) Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010)

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2010/12/15～20

開催場所： アメリカ合衆国 ハワイ ホノルル Hawaii Convention Center

タイトル： Passivation behavior of Co-Cr Alloy in Neutral Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Atuhiro Yamada,  
Kazuhiko Noda  
(Tokyo Medical and Dental University) Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会

(国内学会・ポスター発表)

日 程： 2011/2/1～2

開催場所： 北海道大学 学術交流会館

タイトル： Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす電解質種の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埜 隆夫

第 22 回新構造・組織制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGM2011)

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2011/9/8～9

開催場所： 福岡県 北九州国際会議場

タイトル： Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 椎名 正和, 野田 和彦

第 124 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2011/9/21～22

開催場所： 名古屋大学 東山キャンパス

タイトル： Co-Cr 合金の分極挙動に及ぼすアニオンの影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埜 隆夫

2012 The 6<sup>th</sup> Japan-China Joint Seminar on Marine Corrosion

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2012/3/2

開催場所： 東京工業大学 百年記念館

タイトル： Dissolution Behavior of Co-Cr Alloy in NaCl Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda  
(Tokyo Medical and Dental University) Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

平成 24 年度 軽金属学会関東支部若手研究者ポスター発表会

(国内学会・ポスター発表)

日 程： 2012/8/8

開催場所： 工学院大学 新宿キャンパス

タイトル： アルミニウムの電気化学挙動に及ぼす材料因子

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 若澤 勝博, 野田 和彦, 村田 清

第 126 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2012/9/27～28

開催場所： 室蘭工業大学

タイトル： NaCl 溶液中におけるコバルト-クロム合金の溶解挙動解析

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埜 隆夫

第 126 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2012/9/27～28

開催場所： 室蘭工業大学

タイトル： 生体内模擬環境下におけるチタンの腐食挙動に及ぼす塩化物イオンの影響

発表者： (芝浦工業大学) ○大庭 圭祐, 鈴木 良治, 野田 和彦

Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science (PRiME 2012)

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2012/10/7～12

開催場所： アメリカ合衆国 ハワイ ホノルル Hawaii Convention Center

タイトル： Evaluation of Corrosion Resistance of Co-Cr Alloy in NaCl Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda  
(Tokyo Medical and Dental University) Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

第 23 回新構造・組織制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGM2012)

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2012/12/13～14

開催場所： 工学院大学 新宿キャンパス

タイトル： 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動解析

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 野田 和彦

有機エレクトロニクス研究会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/3/5

開催場所： 産総研 九州センター

タイトル： 表面処理および腐食過程解析における表面測定技術

発表者： (芝浦工業大学) 井上 壘, 阿部 俊介, 伊藤 航平, 砂原 祥, 鈴木 良治,  
廣畑 洋平, ○野田 和彦

第 127 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・ポスター発表)

日 程： 2013/3/18~19

開催場所： 日本工業大学 宮代キャンパス

タイトル： 塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の不動態化挙動

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埴 隆夫

The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing

(PRICM 8)

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2013/8/4~9

開催場所： アメリカ合衆国 ハワイ ワイコロア Hilton Waikoloa Village

タイトル： Localized Corrosion Resistance of Co-Cr alloy in NaCl Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda  
(Tokyo Medical and Dental University) Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa

第 128 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/9/24~25

開催場所： 福岡工業大学

タイトル： コバルト-クロム合金の腐食挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木 良治, 野田 和彦  
(東京医科歯科大) 堤 祐介, 埴 隆夫

第 128 回講演大会 表面技術協会

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/9/24～25

開催場所： 福岡工業大学

タイトル： 塩化物イオン存在環境下におけるチタンの耐食性評価

発表者： (芝浦工業大学) ○大庭 圭祐, 鈴木 良治, 野田 和彦

第 24 回新構造・組織制御と傾斜機能材料シンポジウム

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/10/31～11/1

開催場所： 鳥取県産業技術センター機械素材研究所

タイトル： Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす合金元素の影響

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木良治, 野田和彦

第 24 回新構造・組織制御と傾斜機能材料シンポジウム

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/10/31～11/1

開催場所： 鳥取県産業技術センター機械素材研究所

タイトル： 無電解ニッケル/ アルミナ複合めっきの析出挙動

発表者： (芝浦工業大学) ○鈴木良治, 官野翔馬, 野田和彦

第 24 回新構造・組織制御と傾斜機能材料シンポジウム

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/10/31～11/1

開催場所： 鳥取県産業技術センター機械素材研究所

タイトル： 中性溶液中におけるジंकリッチペイントの電気化学特性

発表者： (芝浦工業大学) アジズ ヘルミ ビン ソフィアン, 八木雄太

鈴木良治, ○野田和彦,

第 24 回新構造・組織制御と傾斜機能材料シンポジウム

(国内学会・口頭発表)

日 程： 2013/10/31～11/1

開催場所： 鳥取県産業技術センター機械素材研究所

タイトル： チタンの腐食挙動に及ぼす酸化皮膜の効果

発表者： (芝浦工業大学) ○大庭圭祐, 鈴木良治, 野田和彦

International Conference on Surface Engineering (ICSE2013)

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2013/11/18～21

開催場所： 韓国 プサン ヘウンデ Heaundae Grand Hotel

タイトル： Corrosion Analysis of Co-Cr alloy in Neutral Solution

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Ryouji Suzuki, Azizul Helmi Bin Sofian,  
Youhei Hirohata, Kazuhiko Noda

International Conference on Surface Engineering (ICSE2013)

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2013/11/18～21

開催場所： 韓国 プサン ヘウンデ Heaundae Grand Hotel

タイトル： Surface Reaction Behavior of Metals in Atmospheric Environment

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Youhei Hirohata, Teguh Dwi Widodo,  
Ryouji Suzuki, Kazuhiko Noda

International Conference on Surface Engineering (ICSE2013)

(国際会議・口頭発表)

日 程： 2013/11/18～21

開催場所： 韓国 プサン ヘウンデ Heaundae Grand Hotel

タイトル： Characterization of mechanical surface treated 304 stainless steel by  
electrochemical impedance spectroscopy

発表者： (Shibaura Institute of Technology) ○Teguh Dwi Widodo, Azizul Helmi Bin Sofian,  
Ryouji Suzuki, Youhei Hirohata,  
Kazuhiko Noda

NACE International East Asia & Pacific Rim Area Conference & Expo 2013

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2013/11/19～21

開催場所： 京都 国立京都国際会館

タイトル： Evaluation of PEFC Separator Using Electroless Plating

発表者： (Shibaura Institute of Technology)○Yuta Yagi, Teguh Dwi Widodo,  
Ryouji Suzuki, Youhei Hirohata,  
Kazuhiko Noda

NACE International East Asia & Pacific Rim Area Conference & Expo 2013

(国際会議・ポスター発表)

日 程： 2013/11/19～21

開催場所： 京都 国立京都国際会館

タイトル： Effect of Oxide Film Thickness on Corrosion Behavior of Ti

発表者： (Shibaura Institute of Technology)○Keisuke Ooniwa, **Ryouji Suzuki**,  
Kazuhiko Noda

有機エレクトロニクス研究会

(国内学会・依頼講演)

日 程： 2013/12/17

開催場所： 東京 機械振興会館

タイトル： 燃料電池パーツ材料の評価と電気化学測定

発表者： (芝浦工大) ○野田和彦, 廣畑洋平, **鈴木良治**, 伊藤航平, 八木雄太