

芝浦工業大学
博士課程学位論文
2019年度

題 目

オーステナイト系ステンレス鋼の
局部腐食発生に関する研究

芝浦工業大学 大学院

理工学研究科

地域環境システム専攻

学籍番号 NA15103

氏 名 すずき たかふみ
鈴木 貴文

指導教員 野田 和彦 教授

目次

第1章 緒論

1.1 腐食とは.....	2
1.2 淡水中の腐食.....	3
1.2.1 淡水腐食と腐食性	3
1.2.2 淡水腐食のメカニズム	4
1.3 孔食とは.....	6
1.3.1 形態	6
1.3.2 機構	6
1.4 不働態とは.....	8
1.4.1 不働態化	8
1.4.2 不働態皮膜	9
1.5 ステンレス鋼.....	10
1.5.1 分類	10
1.5.2 SUS304 および SUS316 の特性.....	10
1.5.3 ステンレス鋼の不働態化現象	10
1.6 定常分極曲線測定法.....	13
1.7 交流インピーダンス法.....	13
1.7.1 交流インピーダンス測定法	13
1.7.2 ボード線図とナイキスト線図	14
1.8 従来の研究.....	16
1.8.1 ステンレス鋼の不働態皮膜構造および特性研究	16
1.8.2 ステンレス鋼の局部腐食研究	18
1.9 本研究の目的.....	21

第2章 ステンレス鋼の耐食性と不働態皮膜の安定性

2.1 緒言.....	27
2.2 試験片作成.....	29
2.3 硫酸ナトリウム溶液中における電気化学測定	30
2.3.1 分極曲線測定 (動電位法).....	30
2.3.2 分極曲線測定 (定電位法).....	31
2.4 ほう酸-ほう酸ナトリウム溶液中における電気化学測定 1	32
2.4.1 分極曲線測定 (動電位法).....	32
2.4.2 定電流カソード還元	32
2.5 ほう酸-ほう酸ナトリウム溶液中における電気化学測定 2	33
2.5.1 電気化学インピーダンス分光法	33
2.5.2 インピーダンス測定 (定電位アノード酸化後)	34
2.5.3 インピーダンス測定 (定電流カソード還元後)	34
2.6 実験結果および考察.....	34
2.6.1 硫酸ナトリウム溶液中における不働態化挙動	34
2.6.1.1 硫酸イオン濃度の影響.....	34
2.6.1.2 pH の影響.....	40
2.6.2 ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における電気化学測定 1.....	46
2.6.2.1 ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における不働態化挙.....	46
2.6.2.2 定電流カソード還元.....	47
2.6.3 ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における電気化学測定 2.....	57
2.6.3.1 インピーダンス測定 (定電位アノード酸化後).....	57
2.6.3.2 インピーダンス測定 (定電流カソード還元後).....	61
2.7 結言.....	69

第3章 低電解質濃度環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動解析

3.1 緒言.....	72
3.2 実験方法.....	74

3.2.1	実験試料の作製	74
3.2.2	分極曲線測定	74
3.2.3	交流インピーダンス測定	75
3.3	実験結果および考察.....	76
3.3.1	各 NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の分極曲線測定結果	76
3.3.2	各 NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の孔食電位	79
3.3.3	各 NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の交流インピーダンス測定結果	80
3.3.4	交流インピーダンス挙動の塩化物イオン濃度の詳細解析	83
3.3.5	各塩化ナトリウム溶液中における純鉄およびステンレス鋼 SUS304 の反 応抵抗と電荷移動抵抗.....	84
3.3.6	塩化ナトリウム溶液中における純鉄およびステンレス鋼 SUS304 のボ ード線図による解析	88
3.4	結言	90
第 4 章 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす pH の影響		
4.1	緒言	93
4.2	実験方法.....	94
4.2.1	試験片作製	94
4.2.2	試験方法	95
4.2.2.1	分極曲線測定	95
4.3	結果および考察.....	95
4.3.1	SUS304 の局部腐食挙動	95
4.3.1.1	pH8.4 の溶液中における影響.....	95
4.3.1.2	pH4.0 の溶液中における影響.....	96
4.3.1.3	pH2.0 の溶液中における影響.....	97

4.3.1.4	pH を変化させたときの SUS304 の局部腐食挙動	97
4.3.2	SUS316 の局部腐食挙動	100
4.3.2.1	pH8.4 の溶液中における局部腐食挙動	100
4.3.2.2	pH4.0 の溶液中における局部腐食挙動	101
4.3.2.3	pH2.0 の溶液中における局部腐食挙動	102
4.3.3	pH を変化させたときの SUS316 の局部腐食挙動	103
4.4	結言	106

第 5 章 医療用材料としてのステンレス鋼からの 金属イオン溶出に対する対策

5.1	研究背景	109
5.1.1	バイオマテリアル	109
5.1.1.1	医療用金属材料	109
5.1.1.2	医療用材料に求められる特性・性質	110
5.1.1.3	医療用金属材料の種類	114
5.1.1.4	アレルギー	116
5.1.1.5	金属アレルギーについて	118
5.1.1.6	パッチテスト試薬	120
5.1.2	本研究の目的	121
5.2	実験方法	122
5.2.1	試料と溶液の作製	122
5.2.2	Ni イオンの加速溶出方法	124
5.2.2.1	物理的方法	124
5.2.2.2	電気化学的方法	125
5.2.2.3	作製した Ni イオン溶液の評価	126
5.3	Ni イオン溶液作製条件の検討	126
5.3.1	物理的方法の測定結果	126
5.3.1.1	荷重と溶出時間の影響	126
5.3.1.2	ジルコニアボールの直径の影響	128
5.3.1.3	溶液の初期 pH の影響	130
5.3.1.4	温度の影響	132

5.3.1.5	擬似体液の種類の影響	134
5.3.1.6	物理的方法のまとめ	136
5.3.2	電気化学的方法の測定結果	137
5.3.2.1	印加電位の検討	137
5.3.2.2	溶液の初期 pH の影響	140
5.3.2.3	擬似体液の種類の影響	142
5.3.2.4	電気化学的方法のまとめ	144
5.3.3	物理的方法と電気化学的方法	144
5.4	人工汗中に溶出した Ni イオンの検討	145
5.4.1	研究目的	145
5.4.2	実験方法	145
5.4.3	実験結果	148
5.4.3.1	Ni イオン濃度と pH	148
5.4.3.2	Ni イオンの配位状態	149
5.4.3.3	人工汗ベースの新原液の評価	151
5.5	結言	155
5.5.1	新たなパッチテスト試薬の創製	155
5.5.2	今後の展望	155

第 6 章 結論

6.1	結論	158
-----	----	-----

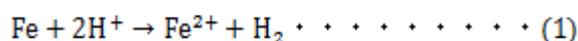
謝辞

第 1 章 緒論

第1章 緒論

1.1 腐食とは

腐食とは、金属が環境の成分と反応してイオン化したり、化合物に変化する現象であり、環境に酸素や水素イオンなどの酸化剤が存在するときに起こる。通常の地球環境においては、白金や金等の貴金属元素を除き、自然状態の金属は酸化物あるいは硫化物等の鉱石として存在している。安定な状態である鉱石から金属を取り出すことを精錬と言う。鉱石中の酸素や硫黄を取り除くため精錬エネルギーを加えなければならない。つまり金属材料は自然に放置しておけば酸素や硫黄と化合して元の安定な酸化物や硫化物状態(鉱石)に戻る宿命を負っている。腐食現象は金属材料の宿命である。電気化学的機構としては、例えば、鉄が酸性の水溶液にイオンとして溶け出す場合は、次の反応式で表される。



この反応式は、次の2つの反応による結果として理解される。



まず、鉄が(2)に従って、金属中に電子を残し、イオンとして溶出する。このような金属原子が電子を放出してイオン化する反応は酸化反応であり、電気化学では、アノード反応という。これに対して、電子を消費する(3)式は、還元反応であり、カソード反応という。アノード反応とカソード反応の組み合わせによって反応(腐食)が進行する。化学的活性な場所、すなわち電位的に卑な点がアノードとなり、不活性な場所(電位が貴な点)がカソードとなって、電池が形成され腐食が発生する。アノードとカソードは場所的に分離され、かつ表面積は異なっても良い。鉄が溶出する酸化反応だけが進むと、金属中の電子が増え、マイナスに帯電して、プラスイオンである金属イオンがクーロン力で金属中に引き付けられ、溶出できなくなる。そこで、腐食反応が継続するには、(3)式の電子を消費する反応が必要になる¹⁾。これらの反応の模式図を図1-1に示す¹⁾。

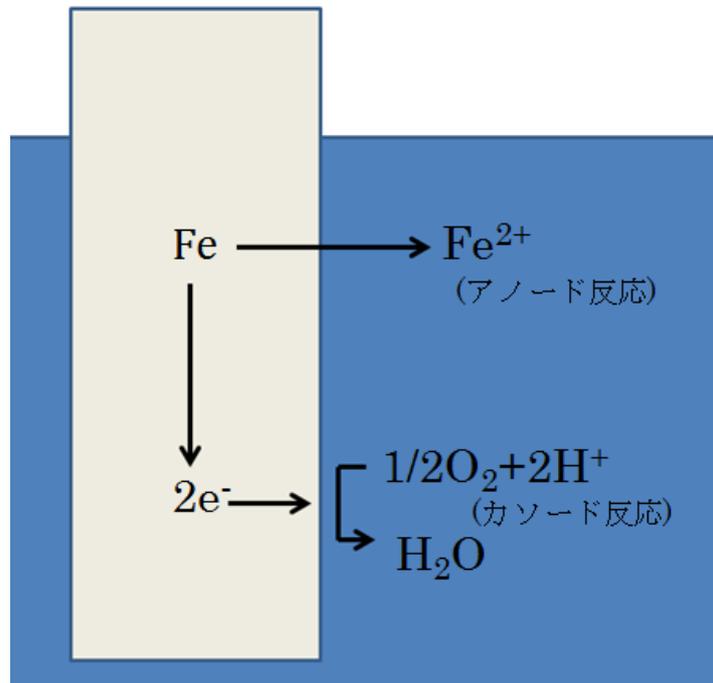


図 1-1 金属腐食の電気化学反応模式図

1.2 淡水中の腐食

1.2.1 淡水腐食と腐食性

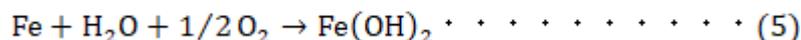
淡水の源は陸水であり、湖沼、河川、地下水などに分類され、海水の淡水化、イオン交換水、超純水などの需要は増大する。淡水は人間の生活に不可欠であり、水質汚染から守り、適正な水質を必要とするほか、国や地域によっては量的確保も求められ、循環使用や再生水の利用も必要になっている。

ビル建物に設備されている給水、給湯、雑用水、空調など水配管の総延長は年々増加しており、全国の水道配管網、工場における冷却水配管を含めれば水配管の総延長は某大な距離に達する。さらに、水を取り扱う各種の水槽、機器は多様である。淡水は腐食性が強いと考えにくいだが、淡水を扱う配管には様々な腐食障害を生じている。飲料水を扱う配管では、漏水に至らなくても、鉛の溶出、鉄の溶出による赤水、銅管に起因する青水など、水質障害は腐食に起因する。日本の水は地勢的条件から軟水として特徴づけられ、欧米、中国はじめ大陸地帯に多い硬水中の経験や実績は必ずしも当てはまらない²⁾。

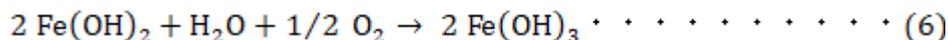
1.2.2 淡水腐食のメカニズム

淡水中には大気中の酸素、窒素、二酸化炭素の分圧に比例して水中に溶存する。中でも水中の酸素は最も普遍的な酸化剤であり、最も重要な腐食要因である。一方、二酸化炭素は水中に溶解すると、炭酸塩平衡に基づいて水の pH を規制する。pH は腐食生成物の溶解度に関係し、腐食生成物が金属表面に析出し安定に存在すれば保護皮膜となって腐食を抑制する²⁾。

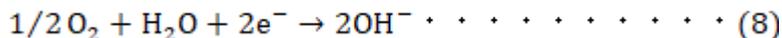
例として、淡水中の鉄の腐食総反応式は次のように表せる。



水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は溶存酸素によって酸化されて水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり、さらに水分が分離するとオキシ水酸化鉄 (FeOOH 、または $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) となり、赤さびとなる。



この式を酸化、還元の二つの部分反応に分けて考えると、次式となる。



(7)式は鉄原子がイオンになって水中に移行する腐食の素過程を表すアノード反応である。(8)式は水中の酸素が鉄の表面で電子を受け取り、還元されて水酸イオン(OH)になる部分反応を表すカソード反応である。

(7)式は速やかに起こり得るので、水中の鉄の腐食速度は溶存酸素の拡散速度によって律速される。

また、同一の金属であっても、現実の腐食現象が多様な形態をとるのは、pH や水に溶解しているアニオン種など水質条件によって腐食生成物の安定性が異なるためである。鉄の腐食反応は海水中も、河川水も基本的に(7)、(8)式で表される³⁾。淡水環境中の腐食機構の模式図を図 1-2 に示す。

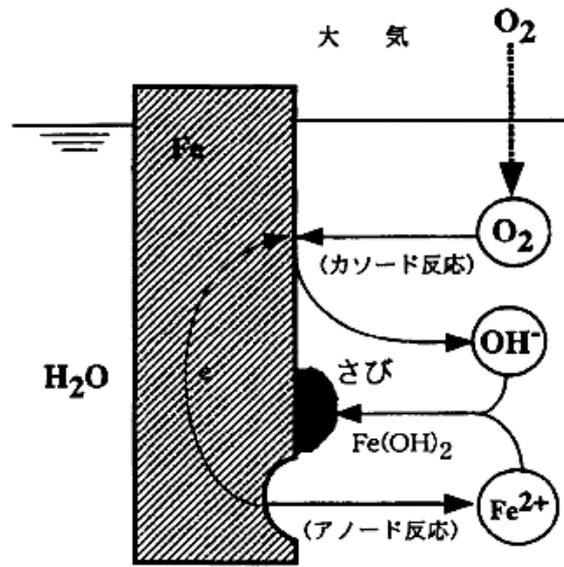


図 1-2 淡水環境中の腐食機構の模式図³⁾

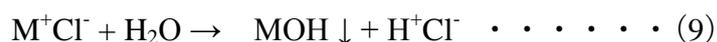
1.3 孔食とは

1.3.1 形態

構造的にすき間のない金属自由表面で深さ方向に孔状に深く侵食する局部腐食のことをいい、ピットとも言う。孔食は、すきま部を構成していない自由表面に生じ、主に垂直方向に成長する。孔食が目に見える大きさにまで成長する期間は、不動態金属の種類、環境にも左右されるが数カ月あるいは数年以上である。孔食を発生する材料としてはステンレス鋼、Ni 合金、アルミニウム、チタン、銅及び不動態化した炭素鋼である。孔食を発生する環境は、塩化物、酸化剤が共存する溶液系である。特にハロゲンイオンの影響が大きい、その中でも Cl⁻による孔食が多い。したがって、海水環境で使用される材料に問題が多いが、Cl⁻わずかに含む淡水系でも孔食発生による損傷が原因で事故になる場合が見られる。

1.3.2 機構

不動態状態にある金属に環境として塩化物、酸化剤が存在することが条件である。酸化剤の存在下で Cl⁻イオンが不動態皮膜の弱点、ミクロ的にすきま構造をとるような欠陥部分を攻撃する。この部分より、まず皮膜の破壊が起こり、素地金属のアノード溶解が進み、孔食ピットをつくる。ピット内部は活性溶解を生じ、溶解したカチオンが過剰となり電氣的に中性を保つために沖合よりピット内に Cl⁻イオンの泳動を生じる。溶解した金属イオン M⁺と Cl⁻イオンが結合し、金属間化合物の MCl を生成する。ピット内は MCl の濃度が上昇し、(9)式のような加水分解が起こり、H⁺イオンが発生し、ピット内の pH は低下する。



そして、また新たな溶解が起こり、この反応が繰り返される。ピット付近の自由表面では酸素還元反応が起こり、腐食は抑制され、ピット内の腐食は成長を続ける⁴⁾。中性環境における孔食発生・成長機構の模式図を図 1-3 に示す。

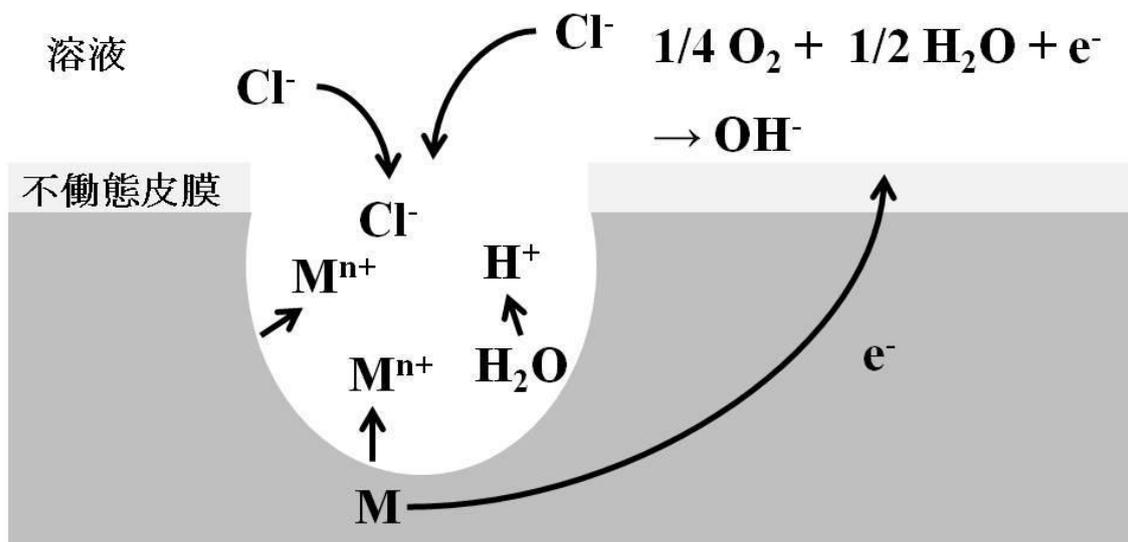


図 1-3 中性環境における孔食発生・成長機構の模式図

1.4 不働態とは

1.4.1 不働態化

金属が電気化学列では卑な位置にあるにもかかわらず、非常におそい速度で腐食する金属の状態をいい、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼などの多くの構造材料用金属の有用な耐食性の根底となっている性質である。いくつかの金属や合金は、不働態化環境中で不働態化する。不働態となる金属とは、わずかなアノード電流によって大きく分極する金属であると定義しているわけである。しかし、その後の研究者たちはこの定義から離れ、与えられた環境中で反応する傾向が大きいものにも関わらず、わずかしか腐食しない金属をも不働態であると呼ぶようになった。このような言葉の使い方は不働態について 2 つの定義をもたらし、それらは今日でも生きている。

定義 1：金属がある環境中で大きなアノード分極のために優れた耐食性を示すとき、その金属は不働態化している。

定義 2：金属が熱化学的には大きな反応傾向を持つにも関わらず優れた耐食性を示すとき、その金属は不働態化している。

定義 1 を要約すると、金属の電位をより貴な方向に移すことによって、与えられた環境における定常状態でのアノード溶解の速度がより卑な電位におけるよりも小さくなる場合、その金属は不働態化している。また、外部電流をかけない状態でも金属に接している溶液や気相中の酸化剤の濃度を上げたときの金属の酸化速度が、酸化剤の濃度が低いときに比べて小さい場合、その金属は不働態しているともいえる。これらの 2 通りの表現は、腐食の電気化学説が成立する条件の下では同等である。定義 1 に従って不働態化した金属の腐食電位は、開回路時のカソード電位に近づき、そのため、腐食電池の電極として働くとき貴金属に近い電位を示す⁵⁾。不働態現象起こす金属のアノード分極曲線の概略図を図 1-4 に示す。

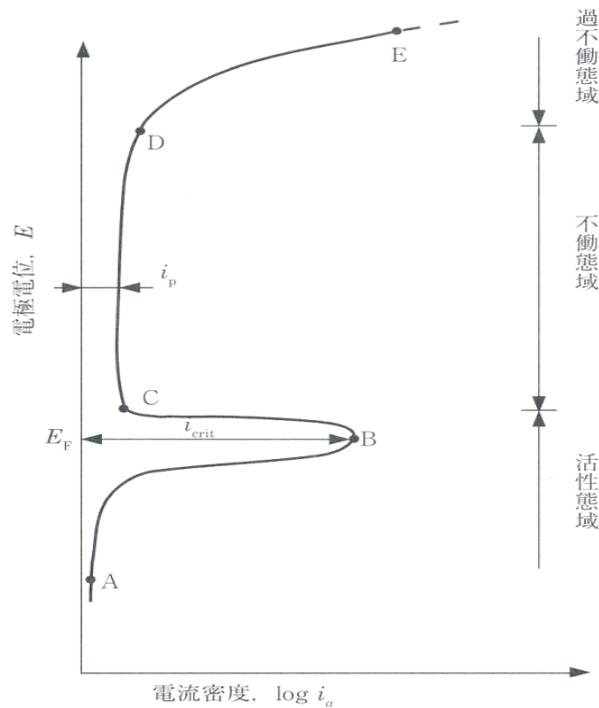


図 1-4 不動態現象を起こす金属のアノード分極曲線⁶⁾

1.4.2 不働態皮膜

不働態皮膜の性質に関しては主として2つの見解がある。第1のものは、不働態皮膜は常に金属酸化物その他反応生成物から出来ている拡散障壁であって、金属を環境から隔離し腐食速度を低下させると考えられるもので、これを酸化物皮膜説と呼ぶ。

第2の見解は、定義1による金属不働態は化学付着した層におおわれており(例：酸素)このような層は表面に吸着している水を追い出し、金属イオンの水和を含めてのアノード溶出速度を低下させると考えるものである。見方を変えれば、酸素はアノード過電圧を上げるということである。表面吸着層が単原子層あるいは単分子層以下であっても、ある程度不働態化に寄与することが見出されるので、不働態皮膜が主に拡散障壁として働くものではありえないと主張されている。この第2の見解を吸着説と呼ぶ。

定義2による不働態が拡散障壁の作用によるということ、いずれの見解においても疑問の余地はない。しかし、著しいアノード分極を特徴とする定義1による金属の不働態皮膜は肉眼では見えず、例えば、ステンレス鋼やクロムの場合、高エネルギー電子線回析では検出不可能なほど薄い⁷⁾。

1.5 ステンレス鋼

1.5.1 分類

表 1-1 にステンレス鋼の分類を鋼種の典型的な例、記号とともに示す。

表 1-1 ステンレス鋼の分類⁸⁾

成分	金属組織	鋼種の例
Cr 系	マルテンサイト系	SUS410(13Cr)
	フェライト系	SUS430(18Cr)
Cr-Ni 系	オーステナイト系	SUS304(18Cr-8Ni)
		SUS316(18Cr-12Ni-2Mo)
	Cr-Ni-Mn 系	SUS201(17Cr-4Ni-6Mn)
	オーステナイト・フェライト系	SUS329J1(25Cr-4Ni-2Mo)

1.5.2. SUS304 および SUS316 の特性

SUS304 は Fe に Cr18%、Ni8%を添加した SUS304 系の代表的なステンレス鋼であり、あらゆる環境下において優れた耐食性を示す。また、準安定オーステナイト系と呼ばれ、固溶加熱処理後は非磁性であるが、常温加工で容易にマルテンサイト変態するので加工後は磁性を持つようになる⁹⁾。主要な用途は食品設備、一般化学設備、原子力用など、幅広い分野で使用されている。

SUS316 は Fe に Cr18%、Ni12%、Mo2.5%を添加したオーステナイト系ステンレス鋼であり、海水をはじめ各種媒質に SUS304 より優れた耐食性がある耐孔食材料である¹⁰⁾。

1.5.3. ステンレス鋼の不働態化現象

一般的に金属は環境の酸化性が高くなれば腐食が起りやすくなるが、ある種の金属は酸化性がある程度強くなるとかえって腐食が起らなくなる。Fe は硝酸の濃度を増すにつれて腐食が進むが、65%あたりで溶けなくなる。これは Fe の表面に不活性皮膜を形成するため、これを不働態皮膜という。

ステンレス鋼は Fe に Cr あるいは Cr と Ni の合金とすることにより、不働態皮膜がさらに安定で強固なものになるため、優れた耐食性を有する。ステンレス鋼の耐食性を維持する上で重要なものは不働態皮膜であるが、表面に形成される不働態皮膜の厚さは 1~3nm といわれている。皮膜は Cr に O と水酸基 OH が結合し、さらに H₂O が加わってできる水和オキシ水酸化クロムなる化合物を主体としたものであることがわかってきている。図 1-5 にステンレス表面の不働態皮膜のモデルを示す¹¹⁾。

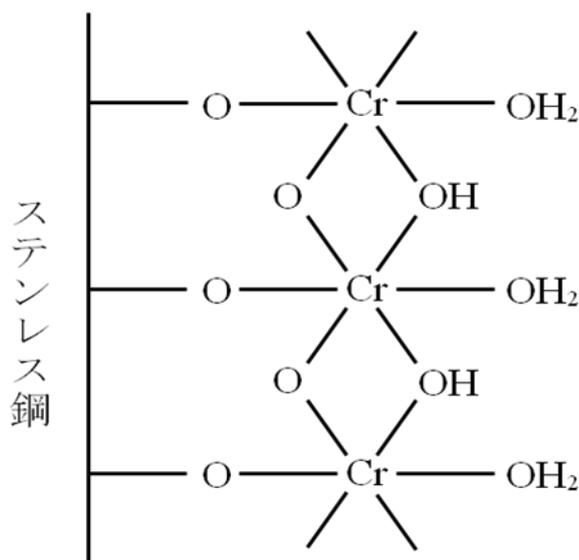


図 1-5 ステンレス表面の不働態皮膜のモデルの一例

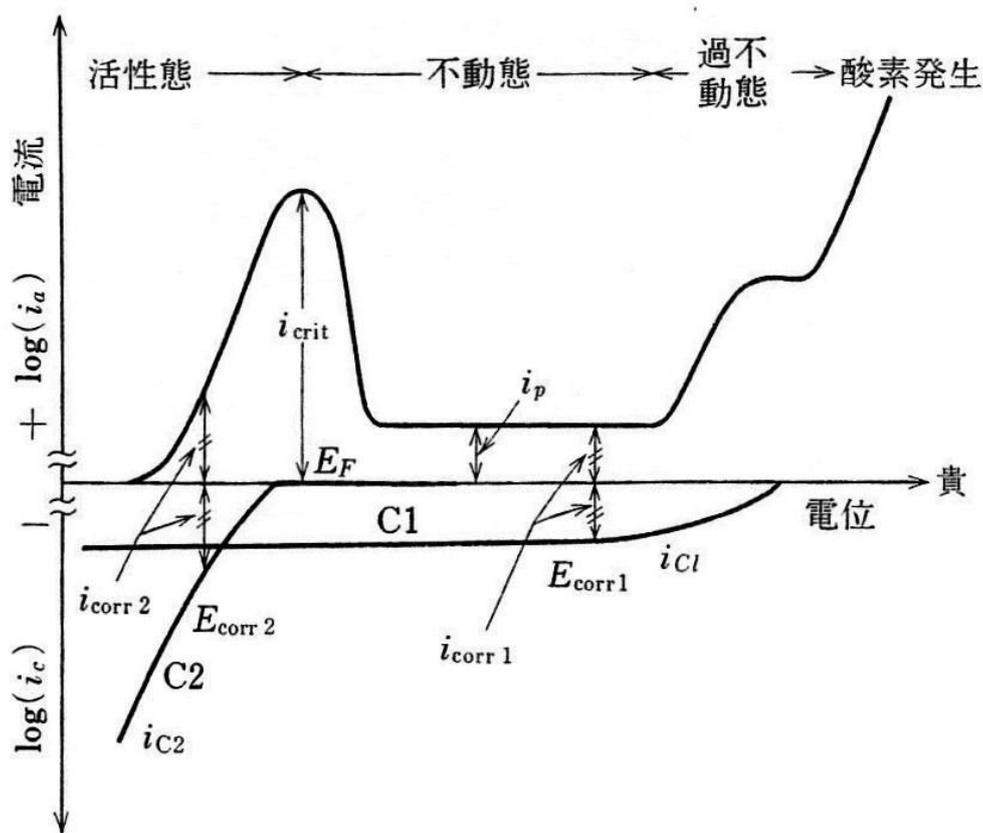


図 1-6 不働態化現象を示す合金の分極曲線¹²⁾

ステンレス鋼のアノード分極曲線には、電位の増加とともに電流の増大する

活性態電位域と、電位にあまり依存しない小さな電流を示す不働態電位域、および再び電位とともに増大する電流を示す過不働態電位域とがある。図 1-6 に不働態化現象を示す合金の分極曲線を示す。

活性態域においてのアノード反応に対する電流は、電位の貴方向への増大とともに増大するが、特定の電位を超えると不働態皮膜の形成によってアノード電流の急激な低下が生じ、不働態電位域に入る。活性態から不働態への遷移における最大電流密度を臨界不働態化電流密度 i_{crit} と呼び、不働態電位域の開始する電位を Flade 電位 E_F と呼ぶ。 E_F の正確な値は、不働態域にて不働態皮膜を形成させた電極が自己活性化するときの自然電位の停滞電位から求められるが、この値は i_{crit} を示す電位の近傍にある。不働態域における電位依存性の小さな電流を不働態維持電流密度 i_p と呼び、これは i_{crit} 、 E_F とともに不働態の特性値として重要である。金属・合金の自由腐食中の自然電位、すなわち腐食電位 E_{corr} は金属を溶液中に浸漬した場合に起きるアノード反応とカソード反応の電流が平衡状態にある時の電位である。酸化剤の還元反応として、酸性溶液中において



が生じる場合を C2 で、溶液中に溶けている酸素の還元反応



がカソード反応となる場合を C1 で表わし、そのときの腐食電位をそれぞれ、 E_{corr1} 、 E_{corr2} として示してある。すなわち酸化剤の種類と濃度によって、 i_c が異なり、また、アノード分極曲線は金属あるいは合金組成によって異なるため、腐食電位は合金種と環境に依存して変化する。一例として式 (12) にアノード反応である金属の溶解反応式を示す。



ここで、 M ：金属原子である。ステンレス鋼の不働態皮膜生成などの酸化物あるいは水酸化物生成についてはさらに酸化が進むことになる。

ステンレス鋼の耐食性は、不働態になり、かつ不働態になったときの溶解速度が小さいときに得られる。 E_F が卑であればあるほど、また i_{crit} が小さければ小さいほど不働態になりやすく、また i_p が小さいと不働態での腐食速度は小さい。そこで分極曲線の測定によって、 E_F 、 i_{crit} 、 i_p を決定し、これらによって耐食性が判定される¹²⁾。

1.6. 定常分極曲線測定法

定常とは時間的に変化しないということを用いる。分極曲線(電流-電位曲線)について定常を厳密に定義するのは難しいが、十分に遅い電位走査速度で測定される分極曲線、または定電位で電流が一定になるまで分極したときに得られる分極曲線だと考えて良い。サイクリックボルタンメトリーなどのように比較的速い電位走査を使ってはかる非定常分極曲線と区別するため、ここでは定常分極曲線とした¹³⁾。

1.7 交流インピーダンス法

1.7.1 交流インピーダンス測定法

電極反応の非定常解析では、電極に電位(または電流)信号を入れた時の応答電流(または電位)を調べる。正弦波入力と応答を比べ、電極反応の伝達関数(インピーダンス、アドミッタンス)を決める手法を交流インピーダンス法という。測定機器の進歩で、インピーダンスのスペクトル解析が容易になったこともあって、この方法は電気化学的インピーダンス分光法とも呼ぶ¹⁴⁾。

$$\text{入力交流電圧 } V(t) = V_0 \sin \omega t \quad \dots \dots \dots (13)$$

$$\text{出力交流電流 } I(t) = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad \dots \dots \dots (14)$$

ここに、 f : 周波数、 $\omega = 2\pi f$: 角周波数、 θ : 位相のずれ(進み)との関係を表すインピーダンスは複素表示した諸量によって次式で表せる。

$$Z = V / I \quad \dots \dots \dots (15)$$

ここで、

$$Z = Z(j\omega) = X + jY \quad , \quad j = (-1)^{0.5} \quad , \quad |Z(j\omega)| = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad , \quad \theta = \tan^{-1}(Y/X) \quad \dots \dots \dots (16)$$

電気化学の分野においてインピーダンス解析を行うために電極反応を回路図により模擬する場合、抵抗 R (Resistance)、キャパシタンス C (Capacitance)、インダクタンス L (Inductance)の基本3種のパラメータの使用で十分である。電極を模擬した回路図を一般的に等価回路とよぶ。

等価回路が既知の場合、抵抗 R 、静電容量 C 、インダクタンス L のインピーダ

ンスを、それぞれ R 、 $(j\omega C)^{-1}$ 、 $j\omega L$ とし直流回路の場合と同じ解析を適用することで、定常解を求める事ができる。

例えば電極反応が B-V の式が適用できる電気化学反応のみからなり変動範囲が平衡電位近傍に限られる場合の電極/電解-界面は、Randles の等価回路で模擬でき、インピーダンスは次式で表せる。

$$X = R_s + R_t / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_t^2) \quad , \quad Y = -(\omega C_{dl} R_t^2) / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_t^2) \quad \dots (17)$$

ここに、 C_{dl} は電気二重層容量(F)、 R_t は電荷移動抵抗(Ω)で、B-V 式の平衡電位近傍においては $R_t = r_p/S$ 、ここで r_p : 分極抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)、 S : 表面積(cm^2) また R_s は電解質(溶液)の抵抗(Ω) である。

等価回路が未知の場合、電極反応の機構速度式にもとづいて正弦波交流(13)、(14)式の形での入・出力の関係を求め、これを模擬しうる等価回路を求める¹⁵⁾。Randles の等価回路を図 1-7 に示す。

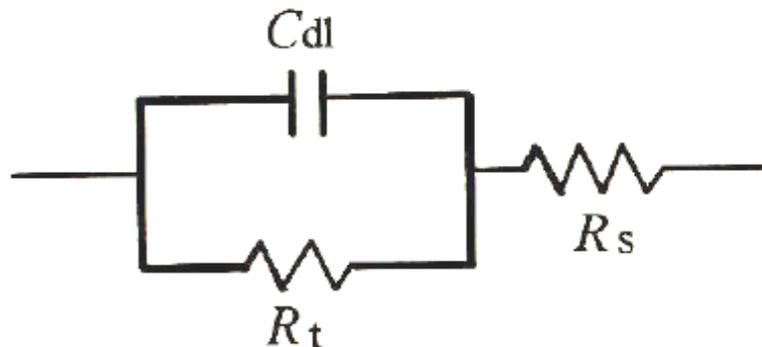


図 1-7 Randles の等価回路¹⁵⁾

1.7.2 ボード線図とナイキスト線図

ナイキスト線図の模式図を図 1-8 に、ボード線図の模式図を図 1-9 に示す。ナイキスト線図(Nyquist plot)とは複素表面上に描かれるインピーダンススペクトルを意味し、その軌跡は半円となる。この半円は時定数 $R_{ct}C_{dl}$ の容量性半円とよばれる。なお R と C の積は時定数とよばれ、時間[s]の単位をもつ。コンデンサーは直流電流を通さないで、直流信号に対する全抵抗は R_{ct} と溶液抵抗 R_{sol} の合計となる。一方、コンデンサーは交流電流を通し、交流におけるコンデンサーのインピーダンスは周波数 f の関数となる。このインピーダンスは容量リアクタンス Z_c とよばれる。

$$Z_c = 1 / (j\omega C_{dl}) \dots \dots \dots (18)$$

ただし、 j は虚数単位、 ω は角周波数($\omega=2\pi f$)である。式(10)において、高周波数の極限($\omega \rightarrow \infty s^{-1}$)では $Z_c \rightarrow 0\Omega$ となり、低周波数の極限($\omega \rightarrow 0s^{-1}$)では $Z_c \rightarrow \infty\Omega$ となる。したがって、図 4 に示した等価回路に交流電位信号を印加した場合、高周波数域では $Z=R_{sol}$ となり、低周波数域では $Z= R_{sol}+R_{ct}$ となる。

ボード線図(Bode plot)とは横軸を周波数の対数 $\log f$ 、縦軸をインピーダンス絶対値の対数 $\log|Z|$ および位相差 θ [度(°)] とする二つの図でインピーダンススペクトルを示すプロットである。ナイキスト線図に対する説明と同様に、高周波数域では $\log|Z|=\log R_{sol}$ となり、低周波数域では $\log|Z|=\log(R_{sol}+R_{ct})$ となる。それらの中間周波数域では、 $\log|Z|$ は $\log f$ の増加により減少し、 θ の値が負となっている¹⁶⁾。

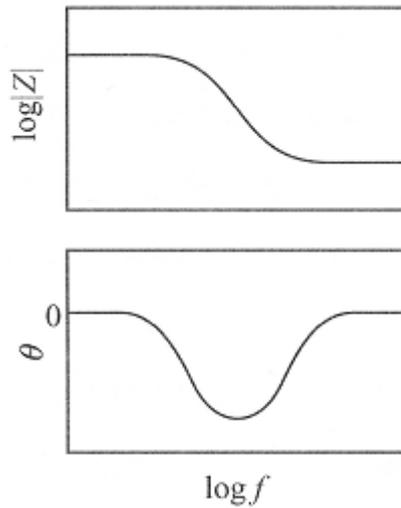


図 1-8 ボード線図¹⁴⁾

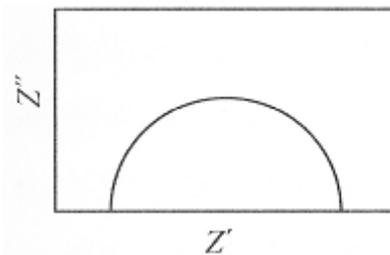


図 1-9 ナイキスト線図¹⁶⁾

1.8 従来の研究

1.8.1 ステンレス鋼の不働態皮膜構造および特性研究

ステンレス鋼の耐食性や腐食挙動を解析する上で、不働態皮膜に関する情報、解析が極めて重要である。不働態皮膜は Fe、Ti、Cr、ステンレス鋼などの金属材料表面に生成する酸化皮膜であり、この皮膜により耐食性が向上すると言われている。ステンレス鋼の不働態皮膜は厚さ数 nm 程度であり、Cr や Fe の酸化物あるいは水酸化物により構成されていると考えられている。酸化物あるいは水酸化物は Fe と Cr の複合化合物であると考えられ、その組成や構造については仮説的には言われるものの、その場 (in-situ) 測定が困難であるため、多くの手法による重ね合わせの考え方になる。その中でも、Fe の酸化物 (あるいは水酸化物) と Cr の酸化物 (あるいは水酸化物) を比較すると、熱力学的にも実験的にも Cr 化合物が優先的に生成すると考えられ、これはステンレス鋼の不働態皮膜が Cr の化合物として議論される (あるいは扱われる) 要因になっている。

Clayton、Olefjord、Macdonald は不働態皮膜が内層酸化物のバリア層と外層水酸化物の沈殿物層の二層構造であることを提案している。膜厚はそれぞれ 1 ~ 5nm ほどであり、主にバリア層が耐食性を発揮すると言われている。このバリア層の大半は Cr_2O_3 が占めるとされているため¹⁷⁾、本実験においてはステンレス鋼の不働態皮膜は Cr_2O_3 で構成されていると仮定して膜厚を算出した。また、鉄の不働態皮膜も内層と外層を有する二層構造であると考えられていたが、野田ら¹⁸⁾によると、過去の研究で議論されていた内層は測定にともなう皮膜自体の変化によって生じたものであり、含水酸化物の一層構造と考えることが妥当であるとされている。このように鉄の不働態皮膜についても統一の見解が得られていないというのが実情である。

不働態皮膜はステンレス鋼の合金組成と比べ Cr が濃縮しており、この皮膜中への Cr の濃縮は、下地合金の Cr 含有量が 10% を超えると著しくなることが知られている¹⁹⁾。また、下地合金の Cr 含有量が多くなるにつれて不働態域が広くなり、臨界不働態化電流密度、不働態保持電流密度が減少することが確認されており、これにより Cr 含有量が多いステンレス鋼ほど耐食性に優れているということがわかっている²⁰⁾。Cr の不働態皮膜への濃縮は皮膜生成過程に依存することから環境に依存する²¹⁾といわれており、腐食環境が苛酷になるほど皮膜への Cr 濃縮量が増加傾向にあるということが明らかになっている。また、皮膜中の Cr 含有量は鋼種によらず一定となる²²⁾。ステンレス鋼の Cr 含有量が増えるにつれ、皮膜中の Cr のカチオン分率が増加し、膜厚は薄くなると言われている。

不働態皮膜の性質を解析するためには、表面キャラクタリゼーションを行う必要がある。これを行うことにより、表面の性質を解明し、性能を向上させる

ための改善が容易になる。ステンレス鋼の表面キャラクタリゼーションは不働態皮膜の状態を保持した環境で測定することが可能な *in-situ* 測定が望ましいが、測定環境が水溶液中であることからその方法が限られており、*ex-site* 測定も数多く利用されている²³⁾。エリプソメトリーで膜厚、光学定数など²⁴⁾、電気化学インピーダンス法で反応抵抗、半導体特性など²⁵⁻²⁷⁾が調べられており、*ex-situ* 測定法である X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)²⁸⁾、オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy ; AES) で化学構造²⁹⁾などが調べられている。しかし、*in-situ* 測定からの議論が多いため、ステンレス鋼の不働態皮膜の構造・特性については、半導体的性質も含め未だ不明な点、未解明な点が多いのが現状である。

このように、オーステナイト系ステンレス鋼の不働態皮膜の構造、特性、生成に関しても、従来の研究から以下のように考えられているが、疑問点、議論の余地は残されていることになる。

- Fe よりも Cr 化合物が中心であり、複合酸化物 (水酸化物) においては合金組成以上に Cr 濃度が高い。
 - 平衡論的 (熱理解学的) 要素ではあるが実際は速度論か?
- Fe の溶解により Cr の表面濃度増加が多く作用する。
 - 環境要素により異なるうえに、生成過程の問題か?
- Cr 化合物には Cr(III) : 沈殿物、Cr(VI) : バリア効果が存在する。
 - 物理分析などでは、実皮膜の解析は困難?
- 皮膜の安定性においては、Cr 酸化物を想定している。
 - Fe の皮膜や層状の構造に関する議論が欠如?
- マルテンサイト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ耐食性に劣る。
 - 同組成における熱処理、加工誘起マルテンサイト相存在の影響は? 下地組織の影響は? 結晶粒径と不働態皮膜の構造・安定性の関係は?
- 局部腐食発生のサイトは、MnS の存在位置である。
 - 鋭敏化などの Cr 炭化物 (欠乏層) の存在との有意差は?

これらの議論、問題点から、本論文においては電気化学的解析の有効性、その結果から考察できる内容が示されている。

1.8.2 ステンレス鋼の局部腐食研究

ステンレス鋼は極めて高い耐食性を有することから、多くの研究がなされている。特に、耐食性は良好であっても、局所的な腐食が甚大な損傷や被害に至ることが懸念されるため、局部腐食に関する研究報告は多数なされているのが現状である。その中で、本研究の位置づけは、詳細かつ基礎的な腐食挙動解析、解析手法の検討である。

これまでの研究としては、腐食形態に応じ焦点が絞られることが多く、腐食の現象を追求しているものである。たとえば、最近・最新の研究においても 1 不動態皮膜の解析を含めた基礎研究および応用研究³⁰⁻³⁸⁾、2 孔食³⁹⁻⁴⁴⁾、3 すきま腐食⁴⁵⁻⁵⁴⁾、4 応力腐食割れ⁵⁵⁻⁶⁴⁾、5 粒界腐食^{65,66)}に分けられ、また、6 挙動解析⁶⁷⁻⁸⁴⁾したのもも見受けられる。多くの研究は、電気化学的手法を用いたものである。本論文では、さらに高精度な解析から寿命予測、実用への指針になるための基礎研究への挑戦でもある。

1. 基礎研究および応用研究

遅沢³⁴⁾によるとステンレス鋼の歴史はフェロクロムが発端であるが、現在のステンレス鋼としての整理は 1912 年にさかのぼり、開発後 100 年が経過している。C1.2%以下、Cr10.5%以上の高合金鋼であるが、現在のオーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、に分類される工業的な実用合金としてのステンレス鋼は 1912 年～1915 年に開発、製造、実用がなされている。現在でも、鈴木¹⁾が言うように、耐熱性と加工性が相反するなど、あるいは SUS430 と SUS304 では成形性が異なることなど、ステンレス鋼種の中でも、実用に際しては適材適所の選定が求められており、すべての目的に叶うステンレス鋼はない。そのような中でも、宮坂^{31,32)}は海水ポンプにステンレス鋼を用い、特殊環境ではあるが異種金属接触腐食と防食方法を述べている。その他、高合金としてのステンレス鋼の特性³³⁾や加工、溶接性³⁵⁾はもとより、耐食性³⁶⁾や腐食試験³⁷⁾についても硫酸腐食試験やモニタリング、局部腐食発生電位、発生温度を調べる試験も規格として示されている。

2. 孔食

孔食については、起点としての MnS に注視し⁴²⁾、S 量をパラメータに調べた結果や³⁹⁾、測定法として超音波を利用した研究⁴⁰⁾、表面の電位測定を用いた解析が注目されている。また、三浦らは⁴⁴⁾オーステナイト安定化として、Ni に依存することなく窒素含有によりオーステナイト系ステンレス鋼を実現した例もある。

3. すきま腐食

SUS304 を中心に、オーステナイト系ステンレス鋼のすきま腐食は検討されており、自然海水対応の研究が行われている。海洋環境のすきま腐食⁵²⁾、塩害環境などにおけるすきま腐食から割れが生じることへの加工の効果を論じた報告もある^{45, 46, 51)}。すきま腐食が確率的に生じることから、その評価法は万全ではなく、測定法として往復分極法⁴⁷⁾、すきま内外の環境分析⁵⁰⁾、定電位法⁴⁹⁾、多分割電極法の適用⁵⁴⁾なども検討されており、現象論から評価法まで未だ明解な答えが得られていない。SUS304 よりもさらに耐すきま腐食性の高い SUS316L についても高温水環境においてすきま腐食が発生することも報告されている⁵³⁾。

4. 応力腐食割れ

機械的な作用、破壊力学的解析⁶⁰⁾も含め、応力腐食割れのき裂進展については、従来多くの報告がなされている。直接の応力腐食割れに限らず、局部腐食発生におよぼす応力の影響⁶¹⁾を調べたものも多く報告されている。井上は応力腐食割れに及ぼす微量金属イオンの影響を整理し、環境要因の一部を明確にしている。また、大気環境における割れ^{55, 56)}、高温環境下⁵⁹⁾、温水環境下⁶⁴⁾における割れに言及している例もあり、実用に近い環境を整理している。

5. 粒界腐食

粒界腐食についても最近において報告がなされているが^{65, 66)}、これらは、基本的に粒界腐食の発生要因として、鋭敏化材の Cr 欠乏層や MnS、粒界エネルギーによる解釈など、材料側の検討が多く、本論文のような環境要因の整理には至っていない。

6. 挙動解析

挙動解析こそ、多くの報告がなされており、従来研究として統一したまとめを示すことは困難である。ここでは、そのいくつかを簡単に紹介する。環境要因としては、原らの高温腐食⁶⁸⁾、高温腐食へのアニオンの影響⁷⁸⁾、多田らの応力負荷（4. 応力腐食割れにも関わる）⁷²⁾、八木らの希薄溶液環境下⁷⁴⁾、藤本らの微量塩類の影響⁷⁵⁾など、多くの環境設定、解析が行われている。また、水素脆性⁷⁰⁾、疲労に及ぼす溶存酸素の影響を示している報告もある。評価法についても、塩水噴霧のデータベースからの実用挙動との対応⁶⁹⁾、廣畑らの大気環境における電位測定⁷⁶⁾、迅速塩水噴霧試験の適用⁷¹⁾など、多くの工夫が報告されている。また、オーステナイト系ステンレス鋼のマルテンサイト相の影響を物理分析により求めた報告もある⁶⁷⁾。実用対応としては、濱田らが海洋環境におけるステンレス鋼鉄筋について検討しており、今後の実用に期待される結果を

得ている^{73, 84)}。

- 従来の研究においては、多くの局部腐食現象を調べているが、本論文においては、孔食発生、成長過程を検討する。

すきま腐食性・・・孔食と類似傾向であるため、議論を展開できる。

応力腐食割れ・・・応力腐食割れのき裂の起点に孔食がなり得る場合が多い。

粒界腐食・・・粒界への偏析や添加元素（含 不純物元素）の影響が大きい。

挙動解析・・・本論文からの派生として、大気環境や高温環境などへ展開できる。

- 従来の研究において、電気化学測定とともに表面分析などの結果が用いられているが、交流インピーダンス測定、電位測定、分極曲線測定を中心に高精度、高分解能な測定を適用した。

電位測定・・・電位の意味として、アノード反応とカソード反応の影響、貴電位と不働態皮膜の検討を行った。

分極曲線測定・・・孔食発生能と孔食成長に関わる電流振動の解析を行った。

交流インピーダンス測定・・・非定常法であるインピーダンス測定を行い、反応抵抗はもとより容量解析を行い、等価回路による解析により不働態皮膜の安定性、局部腐食発生への知見を得た。

- 従来の環境設定では、圧倒的に海洋環境や海浜環境、海水環境への対応が多く、本論文では、海水や海塩付着環境はもとより、淡水環境、生体環境、大気環境への適用を検討した。

淡水環境・・・電気化学測定が困難である低電解質濃度環境においての評価を実現した。

生体環境・・・環境模擬のみならず、金属イオン溶出調査へと展開した。

大気環境・・・広範囲な電解質濃度を用いることで、乾湿環境への対応指針を示すことができた。

以上、従来の研究への対応、本論文の特徴を述べたが、以下に本研究の具体的な目的を示す。

1.9 本研究の目的

オーステナイト系ステンレス鋼は、ステンレス鋼の中でも耐食性が良好であり、これは不働態皮膜で覆われていることに起因する。しかし、Cl⁻などが多く存在する環境において不働態皮膜が破壊されてしまうと、金属の表面が環境に露出し金属イオンが溶出することで、局部的に腐食が進行する。局部腐食を発生する因子には、温度、湿度、塩濃度などが知られている。また、局部腐食発生、成長過程には環境中の pH に加え、pH 低下が関与することから、初期 pH 環境および pH 変化が局部腐食発生に影響を及ぼすと考えられる。したがって、オーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食性を調べるためには、不働態皮膜の構造、安定性を評価すること、大気環境のように、塩化物イオンなどの電解質濃度が増加する環境や、実用途が幅広いことによる電解質濃度差を考慮すること、pH の影響を検討することが重要かつ、不可欠である。

そこで本研究では、オーステナイト系 SUS304 および SUS316 を用いて電気化学測定を行い、オーステナイト系ステンレス鋼の不働態皮膜の環境安定性を検討し、また、局部腐食過程に及ぼす NaCl 濃度の影響および pH の影響を検討した。さらに、実用環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼からのアレルギー物質 (Ni など) の溶出を調べるパッチテストへの新提案を加えることで、実用範囲拡大、長寿命化、省資源化を通し、持続可能な社会・生活の実現への一助としたい。

第1章 参考文献

- 1) 平野英樹：防錆・防食技術総覧，株式会社 新協，p59 (2000)
- 2) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，p159 (2012)
- 3) 藤井哲雄：水質と金属の腐食，表面技術，p134 (1999)
- 4) 今井八郎：環境材料、芝浦工業大学 環境材料研究室，pp16-17 (2001)
- 5) H. H. Uhlig, R. W. Revie：腐食反応とその制御，産業図書株式会社，pp62-64(1989)
- 6) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，p160 (2006)
- 7) H. H. Uhlig, R. W. Revie：腐食反応とその制御，産業図書株式会社，p72 (1989)
- 8) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，pp152-157 (2011)
- 9) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，p168 (2011)
- 10) 田中良平：ステンレス鋼の選び方・使い方，日本規格協会，p243 (2010)
- 11) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，pp184-186 (2011)
- 12) 藤吉敏生：ステンレス鋼便覧-第3版，日刊工業新聞社，p252 (1995)
- 13) 電気化学学会：電気化学測定マニュアル基礎編，丸善出版株式会社，p63 (2002)
- 14) 電気化学学会：電気化学測定マニュアル基礎編，丸善出版株式会社，p95 (2002)
- 15) 村田誠四郎：金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編，丸善出版株式会社，p89 (2002)
- 16) 板垣昌幸：電気化学インピーダンス法，丸善株式会社，pp3-5 (2008)
- 17) A. Atrens, B. Baroux and M. Mantel： *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, No. 11 3697 (1997).
- 18) 野田哲二，工藤清勝，佐藤教男：防蝕技術，Vol. 20, No. 12, 813 (1971)
- 19) 藤本慎司，柴田俊夫：表面科学，Vol. 19, No. 11, 525 (1970)
- 20) 梶村治彦：材料，Vol. 60, No. 9, 863 (2011)
- 21) 大塚俊明：まてりあ，第34巻，第9号，1041 (1995).
- 22) 瀬尾眞浩：金属，6月号，9 (1984)
- 23) 杉本克久：材料と環境，Vol. 57, No. 9, 375 (2008)
- 24) N. SATO, K. KUDO, T. NODA： *Electrochimica Acta*, 16, 1910 (1971)
- 25) 野田和彦：ふえらむ，Vol. 6, No. 1, 20 (2001)

- 26) F. Mohammadia, T. Nickchi, M. M. Attar, A. Alfantazi : *Electrochimica Acta*, 56, 8727 (2011)
- 27) M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis : *Corrosion Science*, 50, 523 (2008)
- 28) Rock-Hoon Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, *Corrosion Science*, 58 62 (2012)
- 29) G. Lorang, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira : *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 141, 3347 (1994)
- 30) 鈴木聡 : *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 60, No. 10 pp957-963 (2011)
- 31) 宮坂松甫 : エバラ時報, No. 222 pp33-43 (2009)
- 32) 宮坂松甫 : エバラ時報, No. 224 pp28-37 (2009)
- 33) 梶村治彦 : 材料と環境, 63 pp151-155 (2014)
- 34) 遅沢浩一郎 : *Journal of the Society of Materials Science, Japan* Vol.60 No.7 pp680-686 (2011)
- 35) 古君修, 江藤敏泰, 伊藤雅俊 : *Journal of the Society of Materials Science, Japan* Vol.60 No.8 pp771-776 (2011)
- 36) 梶村治彦 : *Journal of the Society of Materials Science, Japan* Vol.60 No.9 pp862-867 (2011)
- 37) 幸英昭 : *Journal of the Society of Materials Science, Japan* Vol.60 No.10 pp950-956 (2011)
- 38) 鈴木聡 : *Journal of the Society of Materials Science, Japan* Vol.60 No.10 pp957-963 (2011)
- 39) 齊田智明, 中井創平, 佐藤勝昭, 黒田健介, 興戸正純 : 材料と環境, 62 pp259-266 (2013)
- 40) 王栄光 : 材料と環境, 60 pp66-68 (2011)
- 41) 廣畑洋平, 太田博貴, 春日匠, 野田和彦 : 日本金属学会誌 (2019)
- 42) 千葉亜耶, 武藤泉, 菅原優, 原信義 : 表面化学, Vol.36 No.1 pp18-23 (2015)
- 43) R.T.Loto : *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 pp448-459 (2013)
- 44) 三浦一真, 林成実, 中川昌幸, 岡田英樹, 中津川國雄 : 日本金属学会誌, 79 卷 7 号 pp376-383 (2015)
- 45) 梶川俊二, 磯部保明, 興戸正純 : 日本金属学会誌, 73 卷, 5 号 pp362-367 (2009)
- 46) 梶川俊二, 磯部保明, 黒宮章夫, 興戸正純 : 日本金属学会誌, 73 卷, 5 号 pp368-372 (2009)
- 47) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和己, 梶村治彦 : 材料と環境, 65 (2016) pp498-504

- 48) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和己, 梶村治彦, 伊藤公夫 : 材料と環境, 65 pp143-148 (2016)
- 49) 松橋亮, 野瀬清美, 松岡和己, 梶村治彦 : 材料と環境, 64 pp51-59 (2015)
- 50) 梶川俊二, 磯部保明, 興戸正純 : 日本金属学会誌, 74 巻 8 号 pp493-500 (2010)
- 51) 梶川俊二, 磯部保明, 興戸正純 : 日本金属学会誌, 74 巻 2 号 pp119-126 (2010)
- 52) 矢部室垣, 小出信也 : 鉄と鋼, Vol.99 No.6 pp415-424 (2013)
- 53) 相馬康孝, 上野文義 : 材料と環境, 67 pp222-228 (2018)
- 54) 長沼淳, 安住和久 : *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 65 pp70-75 (2011)
- 55) 林原仁志, 黛正己, 水谷義弘, 谷純一 : 材料と環境, 59 pp430-435 (2010)
- 56) Ngyen Thi Thanh Nga, Tadashi Shinohara and Le Thi Hong Lien : 材料と環境, 66 pp209-213 (2017)
- 57) 井上博之, 中村彰夫 : *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 65 pp76-80 (2011)
- 58) 佐野勇人, 高橋宏治, 安藤柱 : 日本機械学会論文集(A編), 77 巻 773 号 pp218-222 (2011)
- 59) 深谷祐一, 龍岡照久, 明石正垣 : 材料と環境, 66 pp173-179 (2017)
- 60) Gen NAKAYAMA, Yohei SAKAKIBARA, Tomoyuki FUJII : *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 59 No.12 pp890-899 (2010)
- 61) 多田英司, 仙葉聡 : 材料と環境, 61 pp14-21 (2012)
- 62) 青木政徳, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司 : *INSS JOURNAL*, 21 pp144-153 (2014)
- 63) 井上博之, 中村彰夫 : *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 65 pp76-80 (2011)
- 64) 斎田知明, 佐藤克明, 黒田健介, 興戸正純 : 材料と環境, 62 pp224-230 (2013)
- 65) Ravindra Vasantao TAIWADE, Avinash Vijay INGLE and Rajesh Kishi KHATIRKAR : *ISIJ Intrnational*, Vol. 54 No. 8 pp1898-1905 (2014)
- 66) Shu-XinLi, Yan-Ni He, Shu-Rong Yu, Peng-Yi Zhang : *Corrosion Science*, 66 pp211-216 (2013)
- 67) 清水皇, 浅井英雄, 龍祥平, 伊東真一, 武藤正誉 : 表面化学 Vol.38, No.11 pp559-564 (2017)
- 68) 本間郎, 佐藤芳幸, 原基 : 材料と環境, 61 pp443-449 (2012)
- 69) 小松秀和, 田島創 : 群馬県立産業技術センター研究報告 (2011)
- 70) 南雲道彦 : 圧力技術、48 巻 3 号 pp154-165 (2010)

- 71) 上村彰宏, 井上智実, 嶋田一裕, 安井治之, 鷹合滋樹, 道嶋俊英 : *Material Science and Technology of Japan*, Vol. 55 No. 2 pp49-53 (2018)
- 72) 多田英司, 仙葉聡 : 材料と環境, 59 pp338-340 (2010)
- 73) 山路徹, 濱田秀則, 水間誠治, 山本俊彦 : 土木学会論文集 E、Vol. 66 No. 2 pp207-220 (2010)
- 74) 八木雄太, 沢登甲陽, 鈴木良治, 野田和彦 : *Journal of Functionally Graded Materials*, 31 pp6-13 (2017)
- 75) 鄭樂薰, 土谷博昭, 藤本慎司 : 材料と環境, 62 pp148-152 (2013)
- 76) 廣畑洋平, 野田和彦, 片山英樹, 升田博之 : 日本金属学会誌, 75 卷, 5 号 pp310-314 (2011)
- 77) Magdy A.M.IbrahimS.S.Abd El RehimM.M.Hamza : *Materials Chemistry and Physics*, Vol.115 pp80-85 (2009)
- 78) Jesper Pettersson, Nicklas Folkesson, Lars-Gunnar Johansson, Jan-Erik Svensson ; *Oxidation of Metals*, 76 pp93-109 (2011)
- 79) Y.X.Qiao, Y.G.Zheng, W.Ke, P.C.Okafor : *Corrosion Science*, 51 pp979-986 (2009)
- 80) L.Li, C.F.Dong, K.Xiao, J.Z.Yao, X.G.Li : *Construction and Building Materials*, 68 pp709-715 (2014)
- 81) C.A. DellaRovere, J.H.Alano, J.Otubo, S.E.Kuri : *Journal of Alloys and Compounds*, 509 pp5376-5380 (2011)
- 82) 大塚雄市, 長岡聡史, 武藤睦治 : 日本機械学会論文集(A 編), 76 卷 771 号 pp1493-1500 (2010)
- 83) 幸英昭 : *Bulletin of the Society of Sea Water Science*, Japan, 71 pp3-10 (2017)
- 84) 山路徹, 濱田秀則, 水間誠治, 山本俊彦 : 土木学会論文集 E, Vol.66 No.2 pp207-210 (2010)

第 2 章

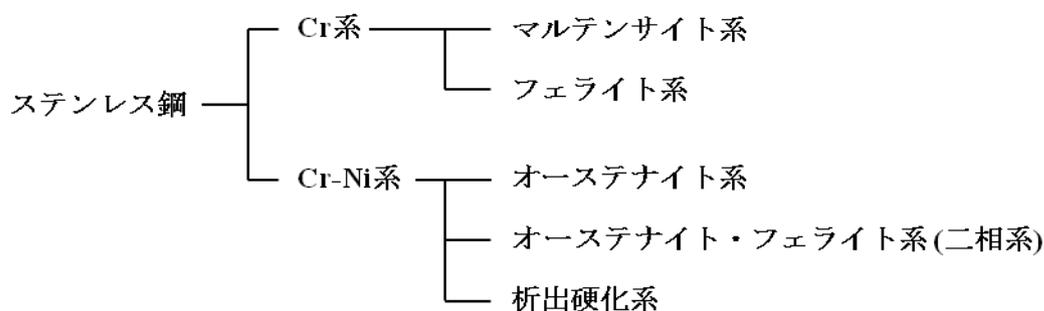
ステンレス鋼の耐食性と 不働態皮膜の安定性

第2章 ステンレス鋼の耐食性と不働態皮膜の安定性

2.1 緒言

第1章において、ステンレス鋼の組織と分類記号の対応を表で示したが、ここではステンレス鋼の不働態皮膜解析に重要なステンレス鋼の歴史的な背景と一般的な分類を再度示す。ステンレス鋼はCrを約12%以上含むFe基の合金である。通常、Feは大気中において容易に腐食するため、耐食性を付与する目的でCrを添加しており、さらなる耐食性の向上を目的として、Crの他にNiやMoなどを添加した鋼も存在する。1912年に発明され、英国のH.Breareleyにより“Stainless steel (錆びにくい鋼)”と名付けられたとされており、現在では80鋼種以上のステンレス鋼が日本工業規格(JIS)において規定されている¹⁾。ステンレス鋼は耐食性以外にも機械的性質や意匠性などが優れていることからプラント機器や自動車、家庭用電化製品など幅広い分野で利用されている。金属組織と化学成分により、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系などと分類されており、それぞれのステンレス鋼が有する特徴を踏まえ、環境に適した鋼を用いることが重要である。

次にステンレス鋼の金属組織による分類を示す。



Cr系ステンレス鋼にはマルテンサイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼が存在し、Cr-Ni系ステンレス鋼にはオーステナイト系ステンレス鋼などが存在する。マルテンサイト系であるSUS400系は、11.5~18%Crを含有しており、耐食性や加工性に乏しいが非常に硬度が高い。また、耐摩耗性に優れていることから刃物、ノズル、タービンプレートなどに利用されている。代表的な鋼種はSUS410やSUS420などである。

フェライト系を構成する元素はマルテンサイト系とほぼ同様であるが、C含有量が0.1%程度とされており、マルテンサイト系と比べC含有量が少ない。軟質で延性に富み、優れた加工性と耐食性を有する。建築内装材、自動車、家電製品などに利用されており、代表的な鋼種はSUS430やSUS444などである。

オーステナイト系は、不働態化に必要なCrを18%含有しているため優れた耐

食性を有する。加工性も極めて優れており、さらに加工硬度性も大きいため、耐久性を要求される用途に最適である。また、機械的性質や溶接性にも優れていることから食品設備、プラント機器、航空機部品などに利用され、代表的な鋼種は SUS304、SUS316 などである。SUS304 は良好な耐食性を有するものの、塩化物イオン等の存在により局部腐食が発生するため、必要に応じて改良された（合金設計）類似鋼種が開発されている。Mo、Ni を添加し、耐局部腐食性を向上させた SUS316、さらに低炭素化し耐粒界腐食性を向上させた SUS316L が過酷な環境下において多く利用されており、このような SUS304 の合金元素添加による改良については多くの試みがなされている²⁾。

不働態皮膜は Fe、Cr、ステンレス鋼などの金属材料表面に生成する酸化皮膜、あるいは、Ti、Al などバルブメタルの酸化物層であり、この皮膜により耐食性が向上すると言われている。ステンレス鋼においては、Cr 添加による耐食性の向上が成立しているために、不働態皮膜の構造にも、Cr 系の化合物が関与していると考えるのが妥当である。しかし、バルブメタルのように厚い皮膜が生成するわけではないため、生成機構や構造については一致した見解に至っていない。第 1 章でも示したように、ステンレス鋼の不働態皮膜は厚さ数 nm 程度であり、バリア層の存在が耐食性に有効であると言われている³⁾。また、ステンレス鋼の不働態皮膜にも含有されていると考えられる Fe の不働態皮膜についても、ステンレス鋼表面ではなく純鉄上の不働態皮膜についても、議論の余地が残されている⁴⁾。統一見解に至らない点、議論の余地が残されている点は、ステンレス鋼あるいは Fe 表面の不働態皮膜を、その場測定 (*in-situ* 測定) できないことが原因であり、本研究のように電気化学測定の精度を向上し、表面の不働態皮膜を生成ままに解析、解釈、分析することが重要となる。ステンレス鋼の物性評価も含め物理分析に代表される観察等では *ex-situ* 分析であるため解明が困難である。さらに、含水化合物、酸化物である可能性がある皮膜の解析において、高精度、高分解能分析法には真空系を用いること、解析までに条件外（たとえば大気中など）での酸化（あるいは還元）が生じることも課題を残す原因になっている。これらの分析法、解析法、評価法は、多数報告されており⁵⁾存在元素などの重要かつ適切な情報源にはなり得るが、解析が不十分であると考えられる。

このようにステンレス鋼の不働態皮膜については多くの研究報告がなされており、電気化学的手法と分析手法などにより種々の皮膜構造、皮膜特性が明らかにされている。しかし、その場 (*in-situ*) 測定以外では皮膜状態が保てないことから、未解明課題が残存することも事実である。したがって良好な耐食性を支える不働態皮膜の基礎的情報として、不働態化挙動におよぼす各種因子の影響を明確にする必要がある。

そこで本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を用いて電気化学測定を行い、硫酸イオン濃度や溶存酸素、pH の影響、不働態化挙動と電位の関係を検討した。

2.2 試験片作成

供試材にオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (20mm×10mm) を用いた。SUS304 と導線を銀ペーストにより接続し、エポキシ樹脂で試験面以外をコーティングしたものを試験片とした。試験片はエメリー研磨紙 (~#1000) で湿式研磨した後、エタノールで洗浄した。表 2-1 に実験に用いた SUS304 の化学組成を、図 2-1 に試験片の形状を示す。

表 2-1 SUS304 の化学組成 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.05	0.61	0.99	0.03	0.007	8.09	18.21	Bal.

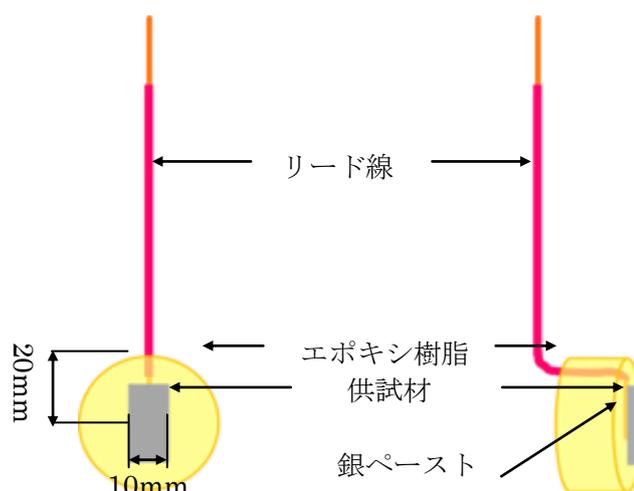


図 2-1 試験片模式図

2.3 硫酸ナトリウム溶液中における電気化学測定

2.3.1 分極曲線測定 (動電位法)

本実験における分極曲線測定は、電位を一定の変化速度で掃引し、電流を測定する動電位法にて行った。ステンレス鋼の不働態化挙動に及ぼす硫酸イオン濃度や溶存酸素、pH の影響を検討することを目的とした実験である。

試験溶液には 0.005M, 0.05M, 0.5M に調整した硫酸ナトリウム溶液、pH を 5 種 (pH2~10) に調整した 0.5M の硫酸ナトリウム溶液を用いた。pH の調整には 0.5M に調整した濃硫酸と水酸化ナトリウムを用いた。各種溶液の脱気は純窒素ガスを用いて 1800s 行った。対極に白金、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用い、電位掃引速度は 1mV/s、-1.5V~1.5V の電位掃引範囲で分極曲線測定を行った。図 2-2 に三電極式電気化学セルの模式図を示す。

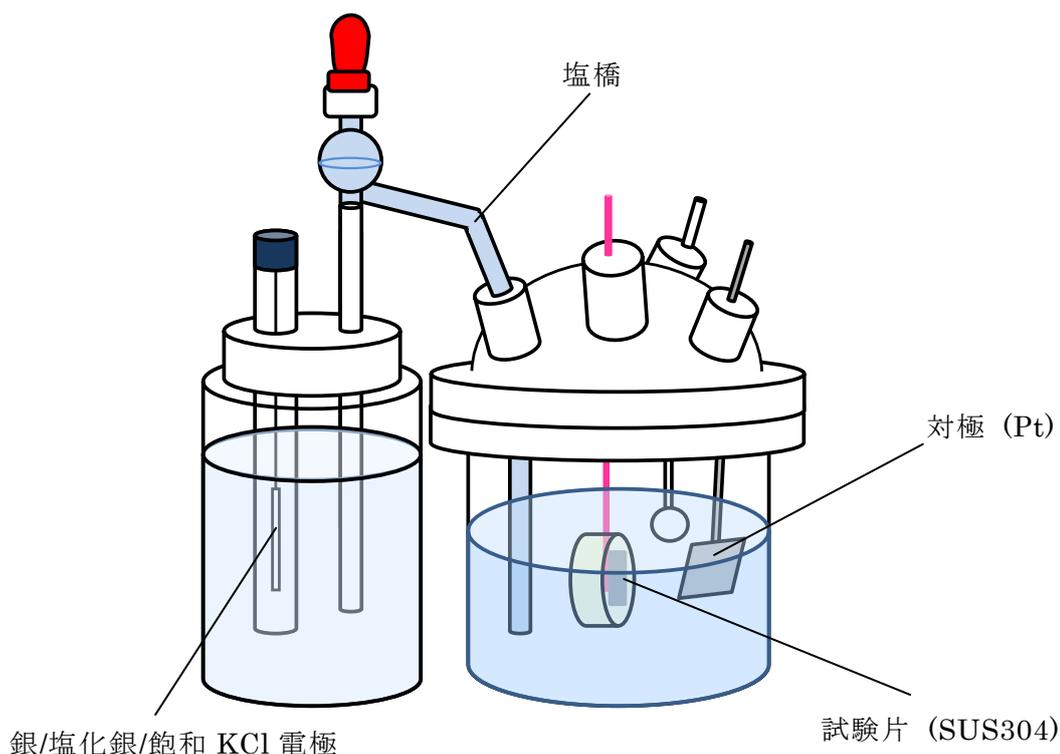


図 2-2 三電極式電気化学セルの模式図

対極は作用電極をある電位に設定する際、作用電極において電流をスムーズに流すという役割をもった電極であり、作用電極と直列につながれている。対極は作用電極の反応を妨害しないということが求められるため、本研究では化学的に安定な白金を用いた。参照電極は基準となる電極であ

ることから、基準電極または照合電極ともいわれており、電気化学測定を行う際に重要な役割を果たす電極である。本研究ではすべての実験に銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用いた。標準水素電極 (SHE) に次ぐ精度であり、非常に扱いやすいため広く利用されている。電極反応は式(1)のようになり、電位はネルンストの式より式(2)のようになる。さらに純固体の AgCl, Ag の活量が 1 であることから式(2)の電位は式(3)のように表すことができる⁶⁾。



$$E(\text{Ag}|\text{AgCl}) = E^0(\text{Ag}|\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \dots\dots\dots(2)$$

$$E(\text{Ag}|\text{AgCl}) = E^0(\text{Ag}|\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 $E^0(\text{Ag}|\text{AgCl})$ は標準電極電位、 $a_{\text{AgCl}}, a_{\text{Ag}}, a_{\text{Cl}^-}$ はそれぞれ AgCl, Ag, Cl⁻ の活量を示す。銀/塩化銀/飽和 KCl 電極の電極電位は+0.199V (vs. SHE, 25°C) である。

測定を行う際、測定溶液と参照電極を接触させると界面で液間電位差が生じる。これを避けるために挿入する第 3 の電解液相を塩橋といい、参照電極と同様の高濃度の KCl が用いられている。測定溶液に挿入する塩橋の先端は IR ドロップを減少させるため、ルギン細管とし、作用電極表面に近付けることが必要だが、近すぎると電流や電位の分布が乱れる。そのため、ルギン細管と作用電極表面の距離は、ルギン細管の直径を d とした時、 $2d$ までとされている。

2.3.2 分極曲線測定 (定電位法)

本実験における分極曲線測定は作用電極の電位を規制し、一定に保持して電流を測定する定電位法にて行った。各溶液における不働態皮膜の生成あるいは成長過程を調べることを目的とした実験である。

試験溶液には 0.005M, 0.05M, 0.5M に調整した硫酸ナトリウム溶液を用いた。各種溶液の脱気は純窒素ガスを用いて 1800s 行った。対極に白金、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用い、電位を 0V に設定し 1800s 定電位測定を行った。

2.4 ほう酸 - ほう酸ナトリウム溶液中における電気化学測定 1

2.4.1 分極曲線測定 (動電位法)

緩衝溶液中におけるステンレス鋼の不働態化挙動に及ぼす溶存酸素の影響を調べることを目的とした実験である。

試験溶液には pH8.39 に調整したほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。溶液の脱気は純窒素ガスを用いて 1800s 行った。対極に白金、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用い、電位掃引速度は 1mV/s、-1.5V~1.5V の電位掃引範囲で分極曲線測定を行った。

2.4.2 定電流カソード還元

試験溶液には、pH8.39 に調整したほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。0.5M のほう酸溶液と 0.5M の四ほう酸ナトリウム溶液を混合し、pH を調整した。初めに -0.8V 定電位カソード還元を 300s 間行い、ステンレス鋼表面の空気酸化皮膜を除去した後、3600s 間定電位アノード酸化 (-0.4~0.8V) し、不働態皮膜の生成を行った。この設定電位は分極曲線測定結果より得られた不働態域である。その後、 $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行い、その際の電位変化より皮膜還元挙動を観測した。電位が降下し、一定となった時点で皮膜がすべて還元されたと考えた。定電位アノード酸化による皮膜生成が終了してから、定電流カソード還元開始までに要する時間は 30s 以内である。この工程を 3 分以内で完了した試料においては、その後の還元挙動に影響しないと考えられている⁷⁾。このように金属表面に生成した皮膜をカソード電流により還元し、その電気量から膜厚を測定する方法は Miley と Evans が開発したと言われており、古くから用いられてきた⁸⁾。さらに、化学分析との併用によって鉄の不働態皮膜の組成および構造の研究を行ったのは、永山らの研究が最初である⁹⁾と言われている、皮膜還元の終点を決定するにあたり、電極電位が表面状態にきわめて敏感であることに加え、定電位による還元と比較してよい精度の電気量測定が可能であるとされているため、本実験では定電流により皮膜の還元を行った⁸⁾。

図 2-3 に本実験における電流 (i) および電位 (E) 変化の模式図を示す。各種溶液の脱気は純窒素ガスを用いて 1800s 間行った。対極に白金、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用いた。

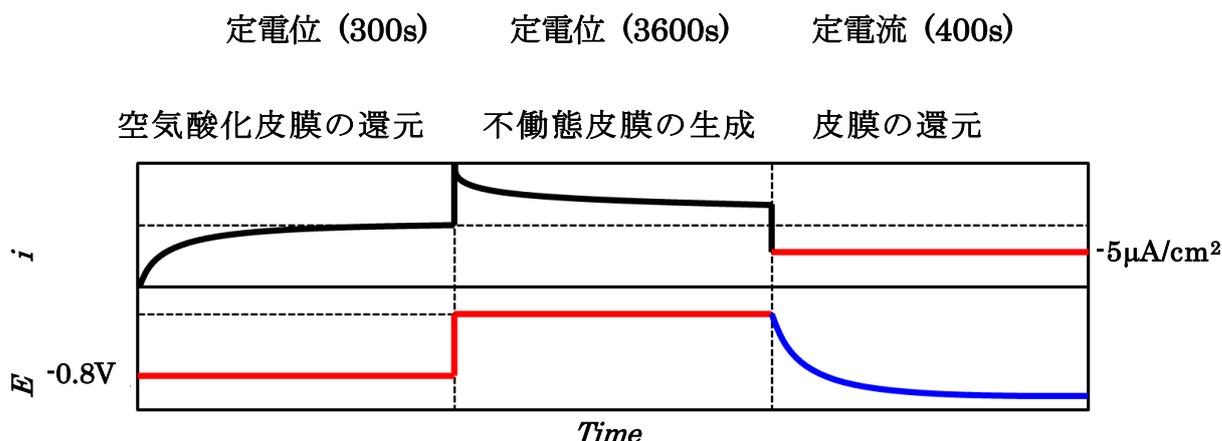


図 2-3 本実験における電流(i)および電位変化の模式図

2.5 ほう酸 - ほう酸ナトリウム溶液中における電気化学測定 2

2.5.1 電気化学インピーダンス分光法

電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) は電極反応の解析手段として、多くの研究に適用されている。電気化学系のみならず、電気系、機械系、化学系など様々な系を対象にできること、各成分ごとのパラメータを抜粋できること、物理現象に対応した成分を検討できることなどが幅広く用いられている理由である¹⁰⁾。EIS は電極/電解液の界面の挙動を特徴づけるものであり、これにより反応抵抗や皮膜抵抗、半導体特性などを知ることが可能である。水溶液系におけるインピーダンスでは、電極/電解液における電気二重層容量 C_{dl} 、溶液抵抗 R_s を含んでいる。場合によっては酸化還元反応時の電荷移動、物質移動によるファラデーインピーダンス Z_f 、電極界面濃度変化に対応するワールブルグインピーダンス Z_w を考慮する必要がある。電気的等価回路で表現し、直感的に解釈されることが多いが、実際には直感的な解釈だけでは見落とす部分も多く存在するため、慎重な解析が必要である¹¹⁾。インピーダンスの測定法には、ブリッジ法、リサーチ法、高速フーリエ変換法、周波数応答解析法 (FRA) による方法などが存在し、本実験では FRA を用いて測定を行った¹²⁾。

2.5.2 インピーダンス測定（定電位アノード酸化後）

本研究におけるインピーダンス測定は、ステンレス鋼の電気二重層容量や電荷移動抵抗、皮膜抵抗などの情報を得る目的で行った。

試験溶液には、pH8.39 に調整したほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。0.5M のほう酸溶液と 0.5M の四ほう酸ナトリウム溶液を混合し、pH を調整した。今までと同様の条件で、-0.8V 定電位カソード還元を 300s 間行い、ステンレス鋼表面の空気酸化皮膜を除去した後、3600s 間定電位アノード酸化 (-0.4~0.8V) し、不働態皮膜の生成を行った。この設定電位は分極曲線測定結果より得られた不働態域である。皮膜生成後、皮膜生成電位を印加し続けた状態でインピーダンス測定を開始した。周波数範囲を 100kHz~10mHz、振幅数を±10mV とし、周波数応答解析法 (FRA) を用いて測定を行った。

2.5.3 インピーダンス測定（定電流カソード還元後）

試験溶液には、pH8.39 に調整したほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。0.5M のほう酸溶液と 0.5M の四ほう酸ナトリウム溶液を混合し、pH を調整した。今までと同様の条件で、-0.8V 定電位カソード還元を 300s 間行い、ステンレス鋼表面の空気酸化皮膜を除去した後、3600s 間定電位アノード酸化 (-0.4~0.8V) し、不働態皮膜の生成を行った。その後、 $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行い、それぞれ一定の電位 (-0.8~0V) になった時点で還元を終了し、還元終了電位を印加した状態でインピーダンス測定を行った。周波数範囲を 100kHz~10mHz、振幅数を±10mV とし、周波数応答解析法 (FRA) を用いて測定を行った。

2.6 実験結果および考察

2.6.1 硫酸ナトリウム溶液中における不働態化挙動

2.6.1.1 硫酸イオン濃度の影響

図 2-4 に 0.005M、0.05M、0.5M に調整した硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線測定結果、図 3-2 に 0.005M、0.05M、0.5M に調整し、脱気した硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線測定結果を示す。

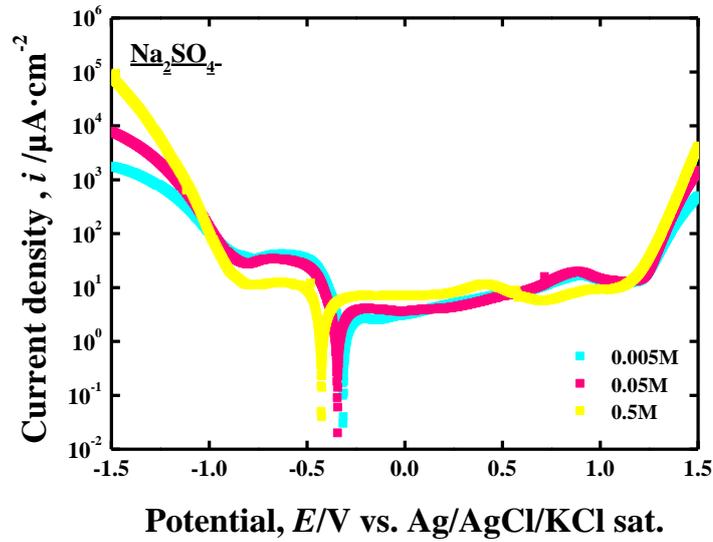


図 2-4 硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線 (大気開放)

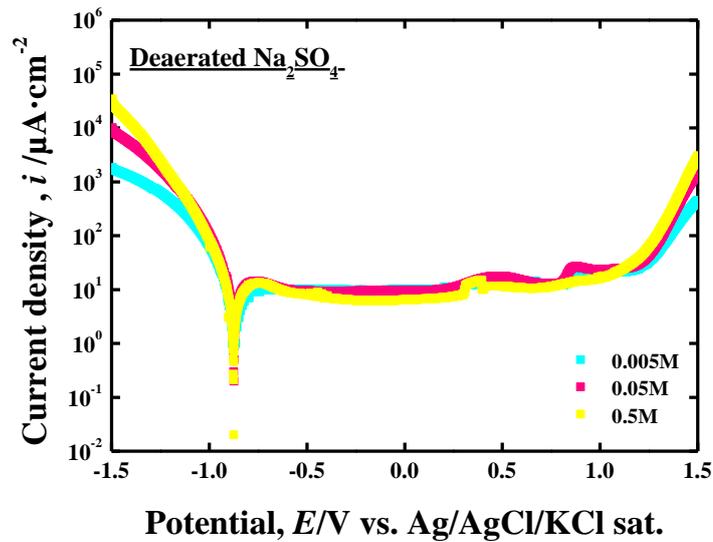


図 2-5 硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線 (脱気溶液)

大気開放条件下では、-1.1V 付近における電流密度の急激な上昇が確認できる。これは水素発生反応によるものと考えられる。図 2-6 にステンレス鋼の主な成分である、Fe の電位 - pH 図 (Pourbaix Diagram) を示す。電位 - pH 図は標準水素電極を基準とした電位で作成されている。

る。この電流密度の上昇も、大気開放と同様に水素発生反応が生じたことによる現象であると考えられ、-0.1V 付近で空気酸化皮膜が還元されていると考えられる。

大気開放、脱気溶液ともに-1.5~-1.1V において、硫酸イオン濃度が高い溶液ほど電流密度の値が大きくなっていることがわかる。これは、硫酸イオン濃度の増加にともない電気伝導性が高くなるためである。

図 2-7 に硫酸イオン濃度と浸漬電位の関係を示す。大気開放における浸漬電位は硫酸イオン濃度の増加にともない卑化することがわかった。これは濃度が高くなるにつれて溶存酸素量が減少するためであると考えられる。溶存酸素量が極めて少ない脱気溶液においては、浸漬電位に差は見られなかった。浸漬電位に及ぼす溶存酸素の影響を図 2-8 の分極曲線模式図を用いて説明する。

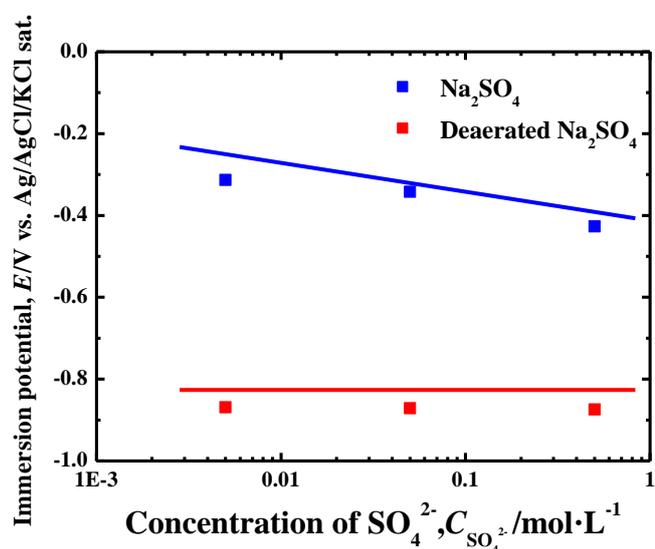


図 2-7 硫酸イオン濃度と浸漬電位の関係

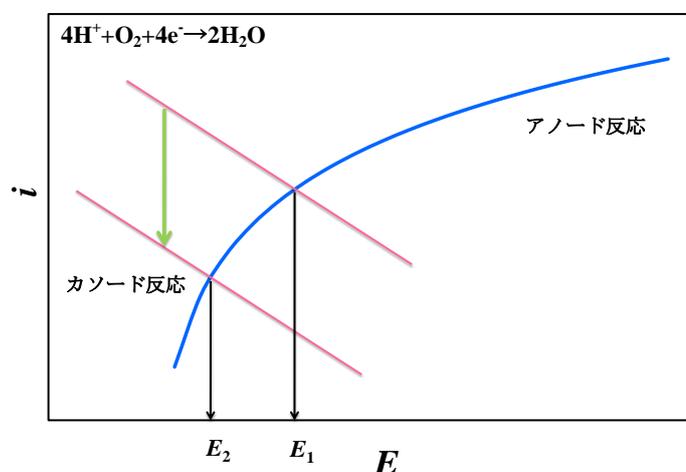
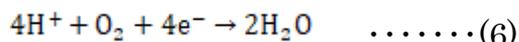


図 2-8 分極曲線模式図

脱気溶液では溶存酸素量が少ないため、大気開放条件下における測定結果と比べカソード反応が下降する。溶存酸素還元反応は式(6)のように示すことが出来る。



これにより、アノード反応とカソード反応がつり合う浸漬電位が卑化し、大気開放と脱気溶液における浸漬電位に差異がみられたと考えられる。

図 3-5 に硫酸イオン濃度と不働態保持電流密度の関係を示す。不働態保持電流密度は、図 3-1,3-2 の分極曲線測定結果の 0V 時点における電流密度の値である。高硫酸イオン濃度においては、不働態保持電流密度は脱気の有無に影響されないが、0.05M 以下の低濃度では溶存酸素が安定な不働態化を引き起こし、不働態保持電流密度を減少させることがわかった。溶存酸素量が多い大気開放下ではステンレス鋼中の Cr や Fe との反応性が高いため、安定な不働態皮膜が生成していると考えられる。低硫酸イオン濃度においては、不働態皮膜の生成および安定性に硫酸イオンは影響を及ぼさず、溶存酸素の影響が大きいことが示唆された。

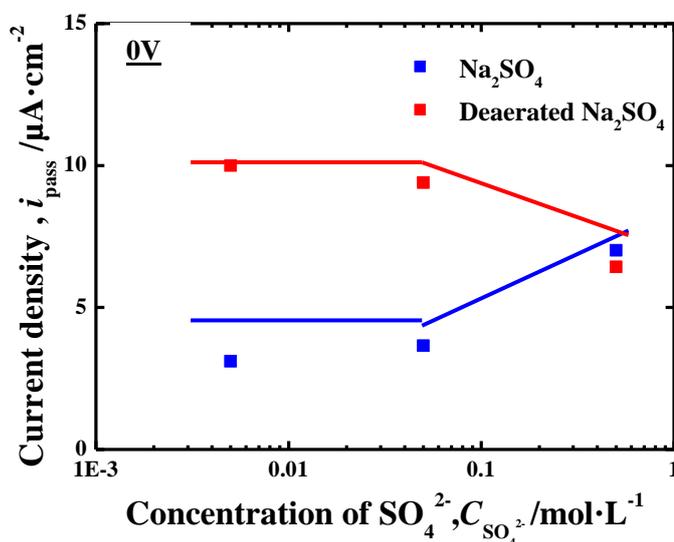


図 2-9 硫酸イオン濃度と不働態保持電流密度の関係

各溶液における不働態皮膜の生成あるいは成長過程を調べるために、0V 定電位に分極した際の電流密度の経時変化を求めた。図 2-10 に大気開放下

における電流密度 - 時間曲線を示す。分極と同時に電流密度は増加し、その後減少し一定となる傾向が見られた。硫酸イオン濃度が増加するにつれ電流密度が増加していることがわかる。これは、硫酸イオン濃度の増加とともに電気伝導性が高くなるためであり、図 2-9 に示した硫酸イオン濃度の影響と合致する。

図 2-11 に脱気溶液中における結果を示すが、硫酸イオン濃度により若干電流値は異なるものの、電流変化の傾向、電流値に大きな差異はないといえる。

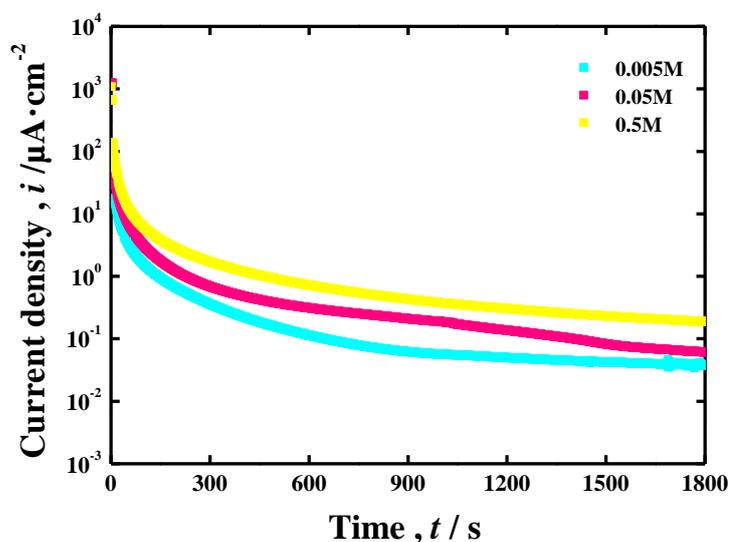


図 2-10 電流密度の経時変化 (大気開放)

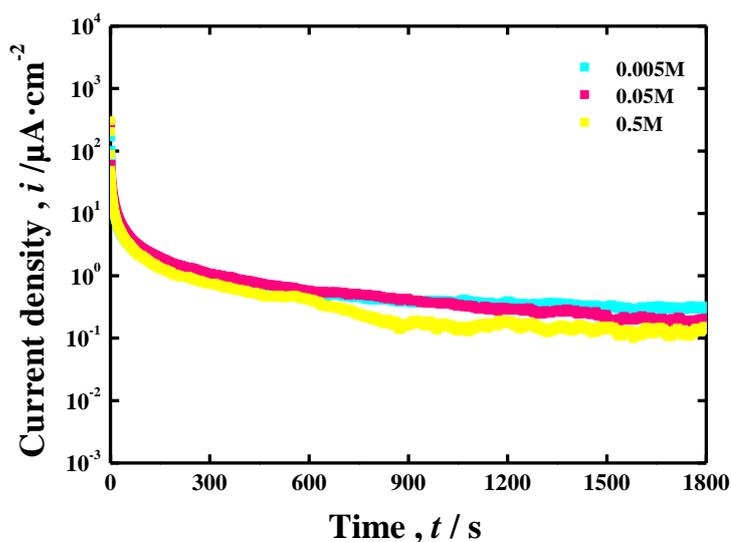


図 2-11 電流密度の経時変化 (脱気溶液)

図 2-12 に定電位分極時の電気量と濃度の関係を示す。電気量 Q は図の電流値より、式(7)を用いて算出した。ここで i は電流、 t は時間を示す。

$$Q = i t \dots \dots \dots (7)$$

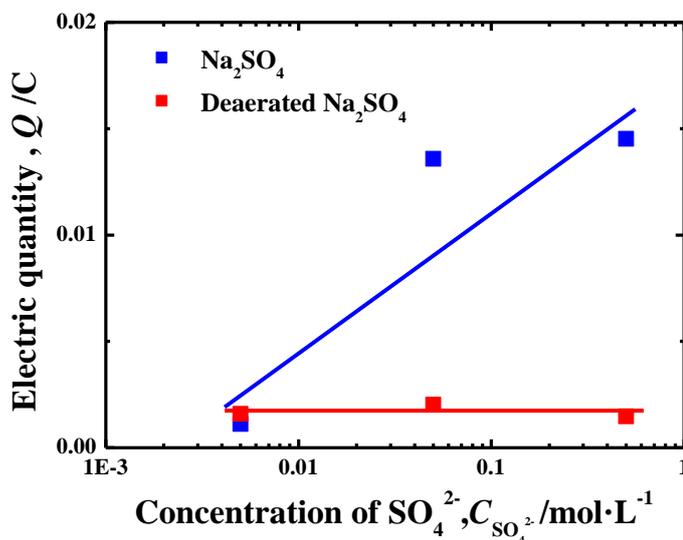


図 2-12 電気量と濃度の関係 (脱気溶液)

大気開放下における電気量は、硫酸イオン濃度の増加にともない大きくなることわかる。これは、硫酸イオン濃度の増加にともなう溶存酸素量の減少によるものであると考えられる。脱気溶液ではすべての溶液でほぼ同様の値を示した。また、算出した電気量すべてが不働態皮膜の生成に費やされているとは限らない。

2.6.1.2 pH の影響

図 2-13 に pH を 5 種 (pH2~10) に調整した 0.5M 硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線測定結果を示す。カソード領域では水素発生反応、溶存酸素の還元反応および空気酸化皮膜の還元反応が生じたと考えられる。pH2 のカソード電流が他の曲線と異なる挙動を示した。pH が低い環境では水素イオンが多く反応性が高いため、水素発生反応が活発になりカソード電流が大きくなったと考えられる。pH4~10 のカソード電流はほぼ同様の挙動を示した。pH2 の溶液では、1.0V 付近でピークが確認できる。図 2-14 に Cr の電位 - pH 図を示す、低 pH の溶液では $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ の反応が容易に生じることがわかる。過不働態溶解が生じ、皮膜中の Cr^{3+} が酸化され、水溶性の Cr^{6+} になっていると考えられる。

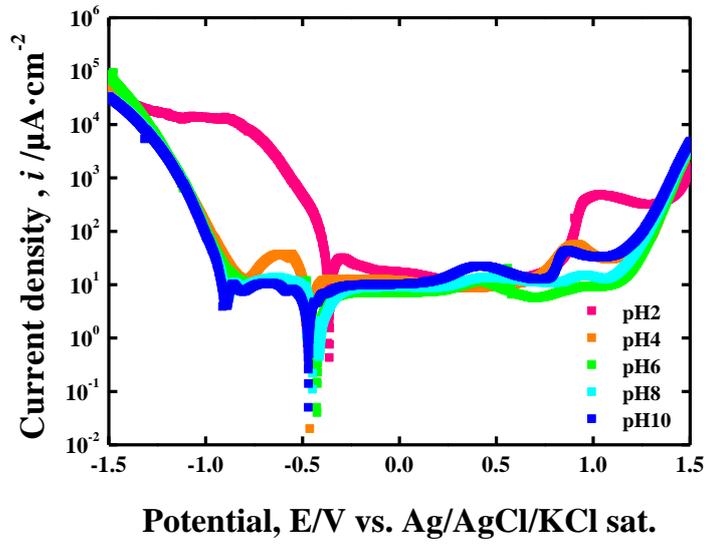


図 2-13 硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線 (大気開放)

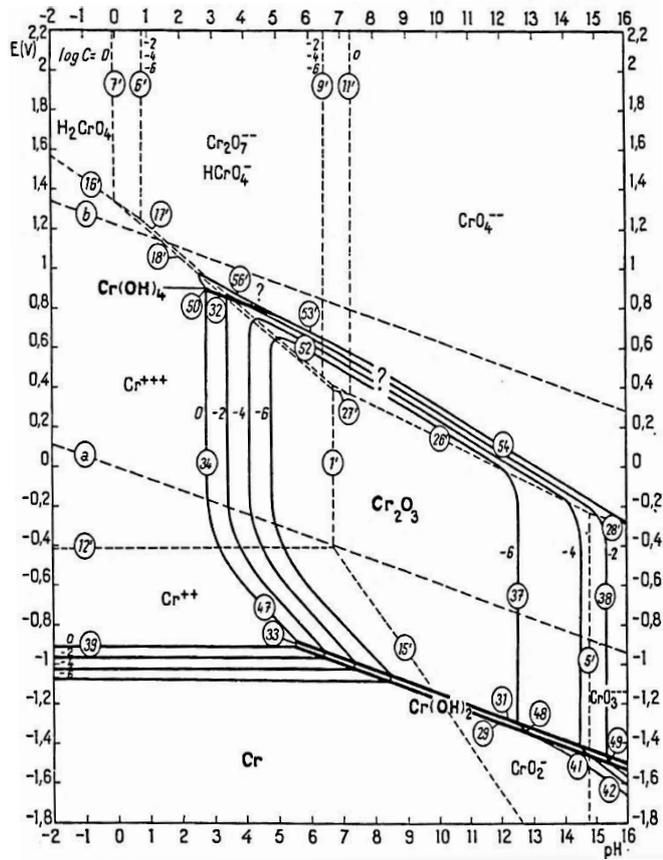


図 2-14 Cr の電位-pH 図 (Pourbaix Diagram)¹³⁾

図 2-15 に pH を 5 種 (pH2~10) に調整後、脱気した 0.5M 硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線測定結果を示す。pH2 のカソード電流の挙動が他の曲線と異なる挙動を示した。大気開放下で測定した結果と同様に、pH が低い環境では水素イオンが多く反応性が高いため、水素発生反応が活発になりカソード電流が大きくなったと考えられる。pH6~10 のカソード電流は同様の挙動を示した。また、pH2 の溶液では大気開放下で測定した結果と同様に 1.0V 付近で過不働態溶解が確認できる。

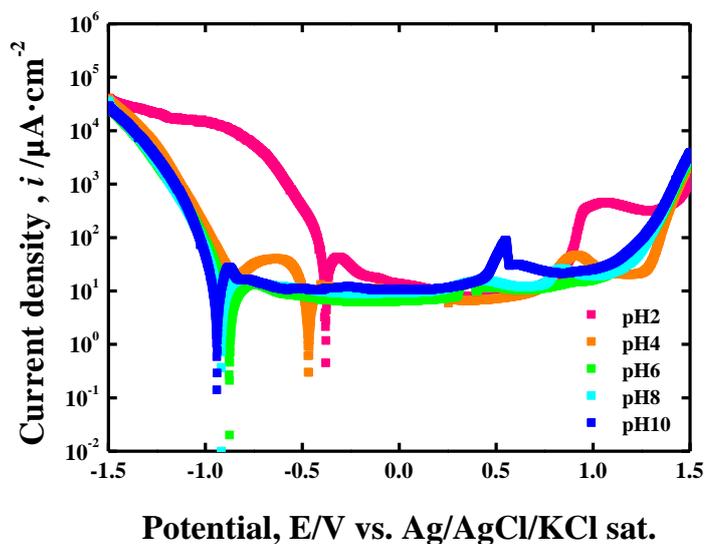


図 2-15 硫酸ナトリウム溶液中における分極曲線 (脱気溶液)

図 2-16 に pH と浸漬電位の関係を示す。大気開放において、浸漬電位の差は観測されなかった。脱気溶液では、pH6~10 の浸漬電位が卑化したが、これは溶存酸素が極めて少ないためである。pH2~4 においては水素発生が容易に生じるため、pH6~10 に比べ浸漬電位が貴化し大気開放の測定結果と同様の値を示したと考えられる。

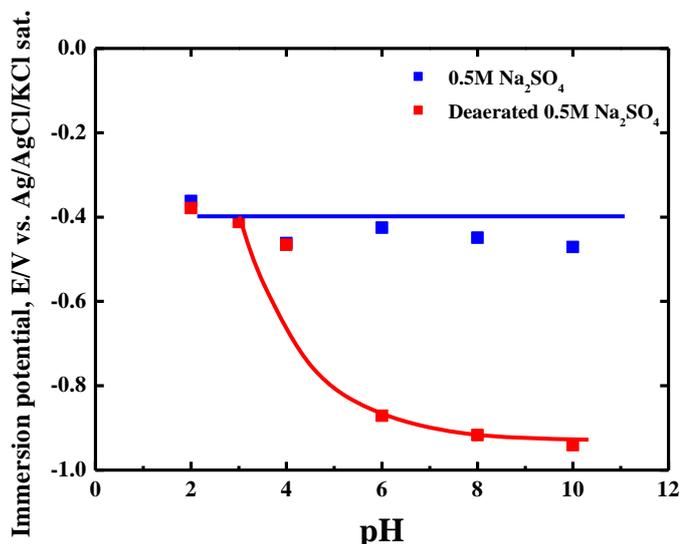


図 2-16 pH と浸漬電位の関係

図 2-17 に分極曲線模式図を示す。pH2, 4 では溶液中に水素イオンが多量に存在するため、カソード反応が上昇し、浸漬電位が貴化したと考えられる。水素発生反応は式(8)のようになる。

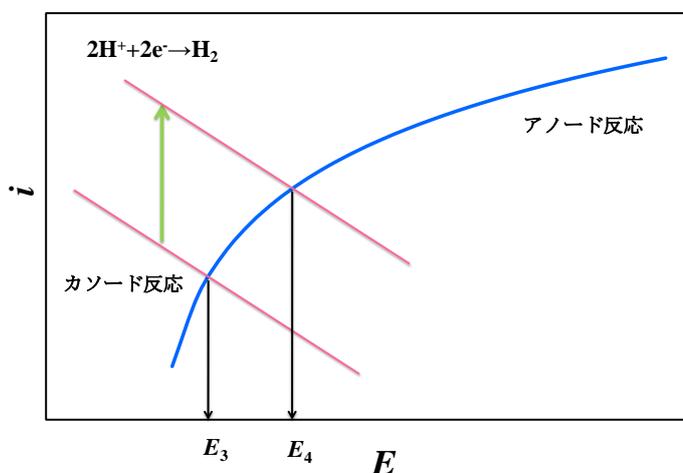
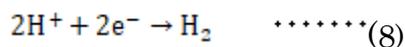


図 2-17 分極曲線模式図

図 2-18 に pH と臨界不働態化電流密度の関係を示す。臨界不働態化電流密度は図 2-19 の模式図に示すピークの値を分極曲線結果から読み取った。図 2-18 より、pH2 の臨界不働態化電流密度が最も高い値を示していることがわかる。pH2 では皮膜の生成が水素イオンにより抑制されるため、高い値を示したと考えられる。臨界不働態化電流密度の値が低くなるほど不働態化しやすいということから、pH2 で最も不働態化しにくいと考えられる。

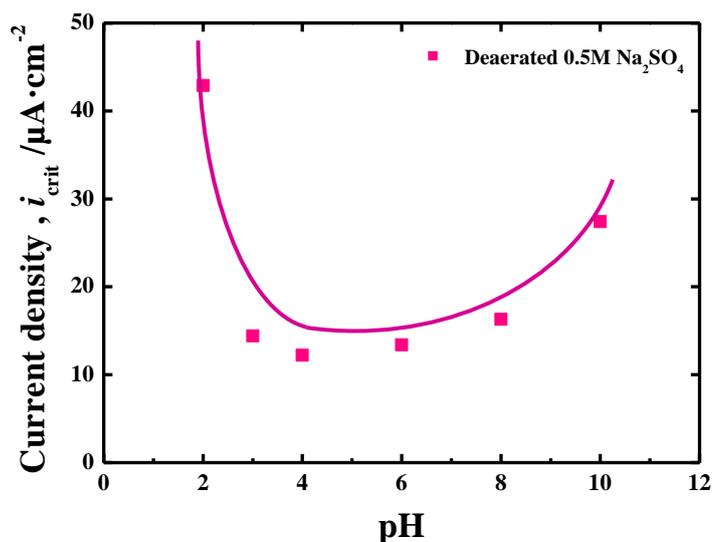


図 2-18 pH と臨界不働態化電流密度の関係 (脱気溶液)

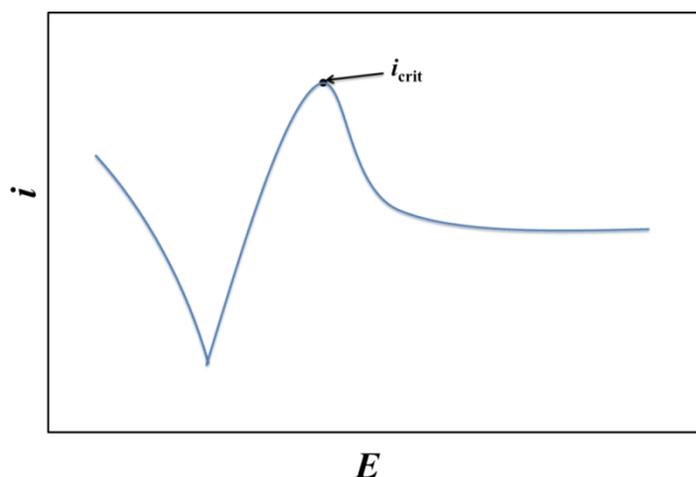


図 2-19 臨界不働態化電流密度の模式図

図 2-20 に pH と不働態保持電流密度の関係を示す。大気開放、脱気溶液ともにほぼ同様の値を示した。酸性領域においては pH の増加にともない不働態保持

電流密度が低い値を示し、pH6 で最も低い値を示した。このことより、中性環境で最も安定な皮膜が生成したと考えられる。pH が低い環境下では皮膜の生成が水素イオンにより抑制されるため、不働態保持電流密度が高くなると考えられる。

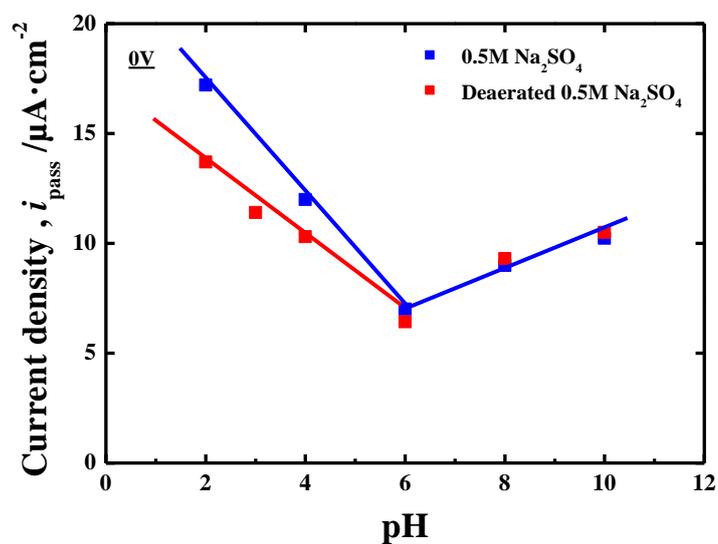


図 2-20 pH と不働態保持電流密度の関係

2.6.2 ほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における電気化学測定 1

2.6.2.1 ほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における不働態化挙動

図 2-21 にほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における分極曲線測定結果を示す。大気開放のカソード領域では、 $-0.6 \sim -0.3\text{V}$ で溶存酸素の還元反応および空気酸化皮膜の還元反応、 -0.6V より卑な電位で水素発生反応が生じたと考えられる。脱気溶液では空気酸化皮膜の還元反応、水素発生反応が生じたと考えられる。また、大気開放、脱気溶液ともに 1.0V 付近で酸素発生反応が生じていると考えられる。溶存酸素量が異なるため、浸漬電位に差が生じたが、不働態保持電流密度はほぼ同様の値を示したことから、ほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中においては、溶存酸素量は皮膜の生成に大きな影響を与えないと考えられる。

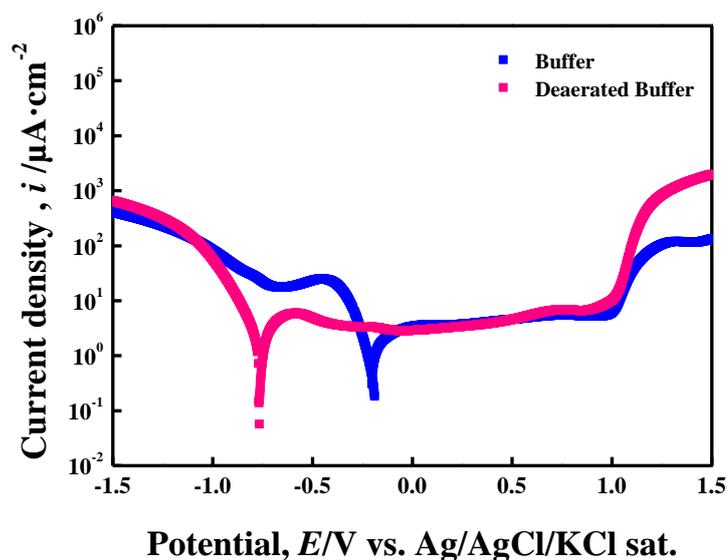


図 2-21 ほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における分極曲線

2.6.2.2 定電流カソード還元

空気酸化皮膜の影響を検討するために、空気酸化皮膜除去の条件を変化させ実験を行った。はじめに、脱気溶液において浸漬電位測定を行った。図 2-22 に浸漬電位測定結果を示す。それぞれエメリー研磨紙 (~#1000) で湿式研磨し、エタノールで洗浄した後すぐに測定した結果、エタノール洗浄後-0.8V 定電位カソード還元による空気酸化皮膜除去後に浸漬電位測定した結果である。

浸漬電位に 0.2V ほど差が生じたことから、空気酸化皮膜の除去が重要であることがわかった。また、図 2-22 より、脱気溶液において-0.4V 付近の電位を印加する際には、溶存酸素量が非常に重要になることがわかる。溶存酸素量が多くなるにつれて浸漬電位が高くなるため、脱気を徹底し溶存酸素量を極めて少ない状態に保つことが重要である。

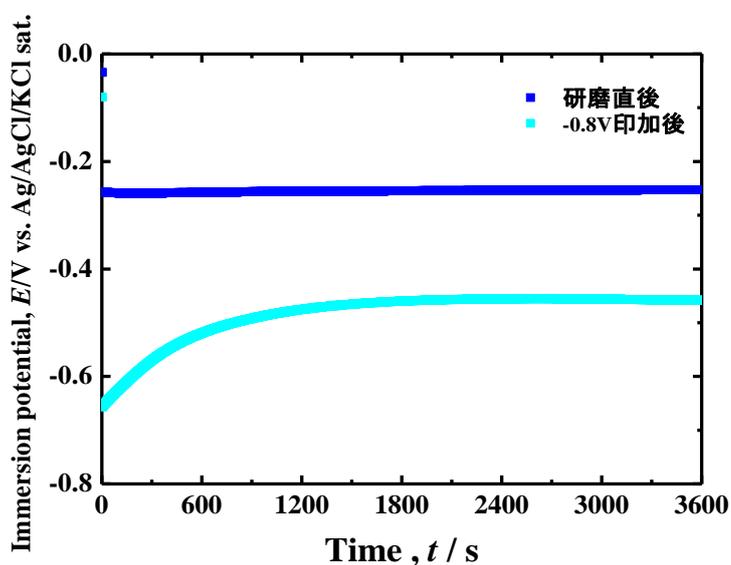


図 2-22 ほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における浸漬電位

次に、エメリー研磨紙 (~#1000) で湿式研磨し、エタノールで洗浄した後、1 日放置した試験片を用いて実験を行った。3600s 間定電位アノード酸化 (0V) し、不働態皮膜の生成を行った後、 $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行った結果を図 2-23 に示す。定電流カソード還元挙動を観測する実験では、電位が降下し一定となった時点で還元が終了したとみなす。

3, 4 回目は同様の挙動を示したが、1, 2 回目はそれぞれ異なる挙動を示した。定電位アノード酸化で生成した不働態皮膜は 1~4 回すべてにおいてほぼ同様の皮膜であると考えられるため、この挙動の差は空気酸化皮膜の厚さや組成などの違いによるものであると考えられる。このことより、空気酸化皮膜は環境や条件によって変化するため、測定開始前に除去することが非常に重要であるということがわかる。

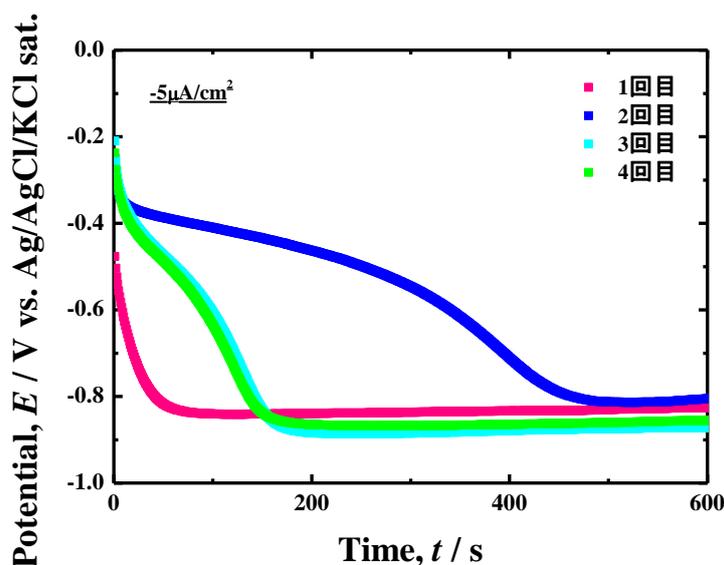


図 2-23 定電流カソード還元時の電位の経時変化 (1 日放置後)

空気酸化皮膜除去に要する時間を確認するため、空気酸化皮膜が還元する時間を変化させた。 -0.8V 定電位カソード還元による空気酸化皮膜の除去をそれぞれ 0, 60, 300s 間行った後、3600s 間定電位アノード酸化 (0V) し、不働態皮膜の生成を行った。その後、 $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行った結果を図 2-24 に示す。

空気酸化皮膜を除去せずに測定を開始した試料は還元に要する時間が長く、60s 間還元した試料、300s 間還元した試料と異なる挙動を示した。空気酸化皮膜を除去せずに定電位アノード酸化によって皮膜生成をすると、図 2-25 のようになることから皮膜の還元に要する時間が長くなったと考えられる。また、60s 以上では同様の還元挙動を示すことから、空気酸化皮膜および定電位アノード酸化 (0V) によって生成した皮膜は 60s 以上カソード還元を行うことでほぼ除去されたと考えられる。しかし、中性環境では皮膜は完全に除去されないという報告もあるため、非常に薄い皮膜が残存している可能性もあるが、その後の定電位アノード酸化による皮膜生成に影響をおよぼすことはないと考えられる。

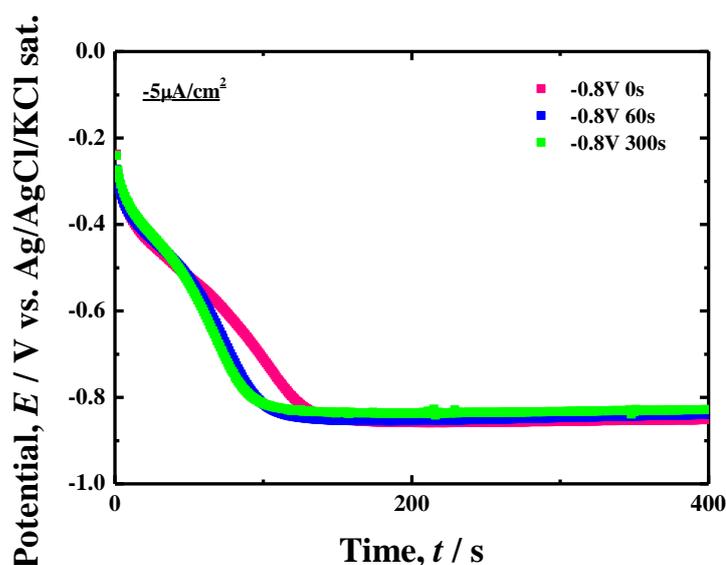


図 2-24 定電流カソード還元時の電位の経時変化(-0.8V 還元時間 0~300s)

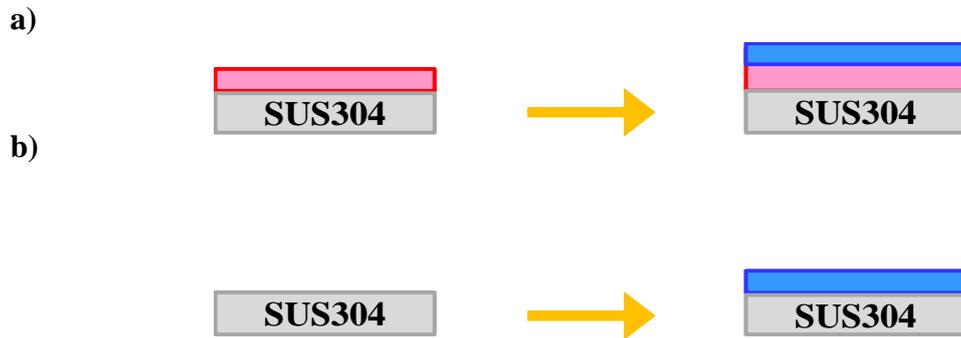


図 2-25 皮膜生成の模式図

- a) 空気酸化皮膜を除去せずに皮膜を生成した試料
 b) 空気酸化皮膜除去後に皮膜を生成した試料の模式図

さらに、空気酸化皮膜を定電位、定電流のいずれで行うべきであるか検討するため、次の実験を行った。 -0.8V 定電位カソード還元、 $-50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元をそれぞれ 300s 間行い、ステンレス鋼表面の空気酸化皮膜を除去した後、3600s 間定電位アノード酸化 ($0.4, 0\text{V}$) により不働態皮膜の生成を行った。その後、 $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行った結果を図 2-26、図 2-27 に示す。

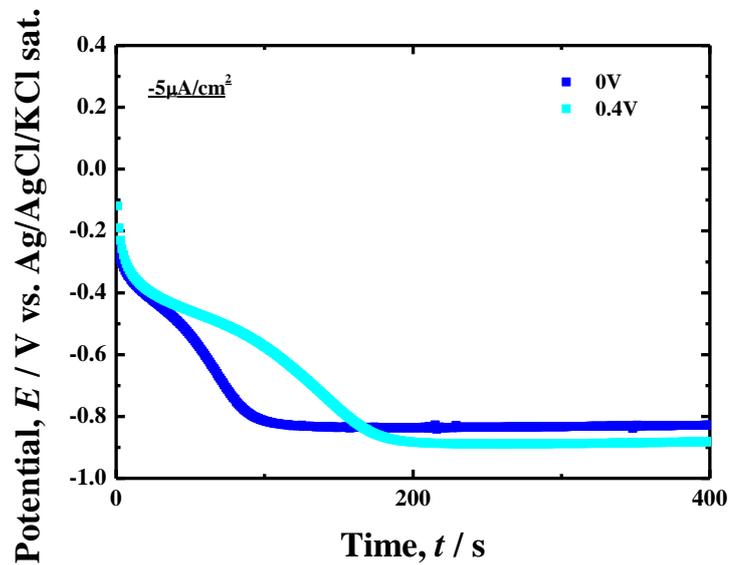


図 2-26 定電流カソード還元時の電位の経時変化 (-0.8V 還元後)

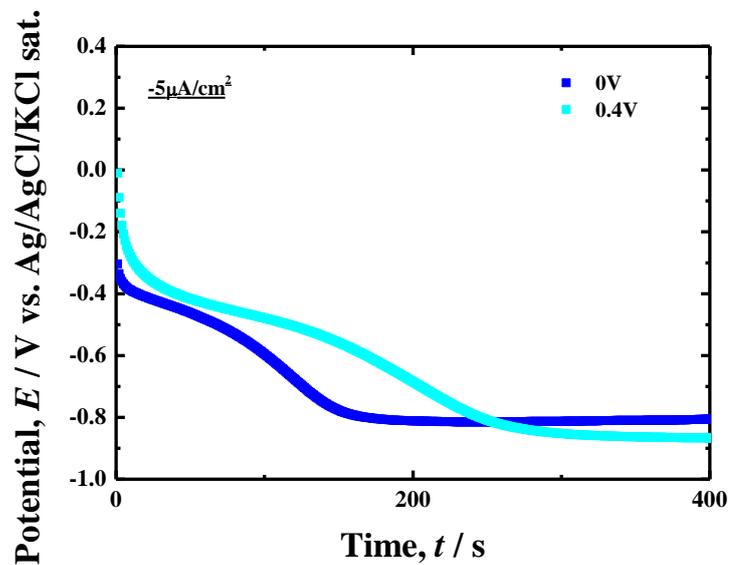


図 2-27 定電流カソード還元時の電位の経時変化 ($-50 \mu A/cm^2$ 還元後)

0V, 0.4V を印加し皮膜を生成した試料は、 $-50 \mu A/cm^2$ 還元時の電位変化において、空気酸化皮膜還元方法の違いによる大きな差は見られなかった。このことから、本実験における空気酸化皮膜の還元は-0.8V 定電位カソード還元、 $-50 \mu A/cm^2$ 定電流カソード還元 of いずれで行ってもよいと考えられる。

図 2-28 に定電位アノード酸化 (-0.4~0.8V) 時の電流密度の経時変化を示す。図 2-17 の脱気溶液における分極曲線測定結果より、-0.4~0.8V が不働態域であることが確認できたため、この電位で皮膜を生成することを決定した。分極開始直後に電流密度は増加し、その後減少し定常値に近づいていることがわかる。定常値に近づいていることから、ステンレス鋼表面に安定な不働態皮膜が生成したといえる。800s 以降では印加した電位が高くなるにつれて電流密度が低くなることから、皮膜生成電位により皮膜厚さなどの構造が変化すると考えられる。

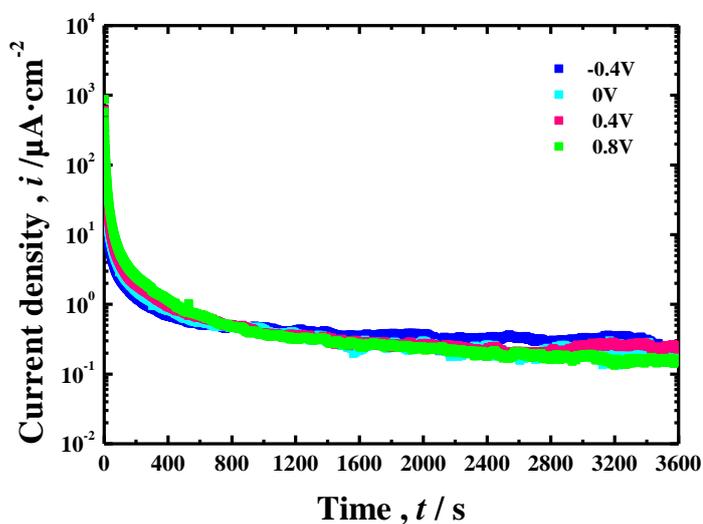


図 2-28 定電位アノード酸化時の電流密度の経時変化

図 2-29 に定電流カソード還元時の電位の経時変化を示す。電位が低下し、一定となった時点で皮膜がすべて還元されたと考えた。皮膜生成における印加電位が高くなるにつれて還元時間が長くなっていることがわかる。また、印加電位により異なる挙動を示していることが確認できた。0V 以上を印加した試験片では、電位が急激に低下した後、緩やかに低下し一定となった。還元曲線が二段階になっていることから、皮膜の構造が二層になっており、初期の電位低下は外層に生成した皮膜が、第二電位低下領域は内層の皮膜が還元されていると考えられる。-0.4V を印加した試験片は他の曲線と異なり、急激に低下した後、電位が一定になっていることから、著しく外層が薄い、あるいは一層構造であることが考えられる。図 2-30 にカソード還元時の電位変化の模式図およびその際のステンレス鋼の不働態皮膜の模式図を示す。

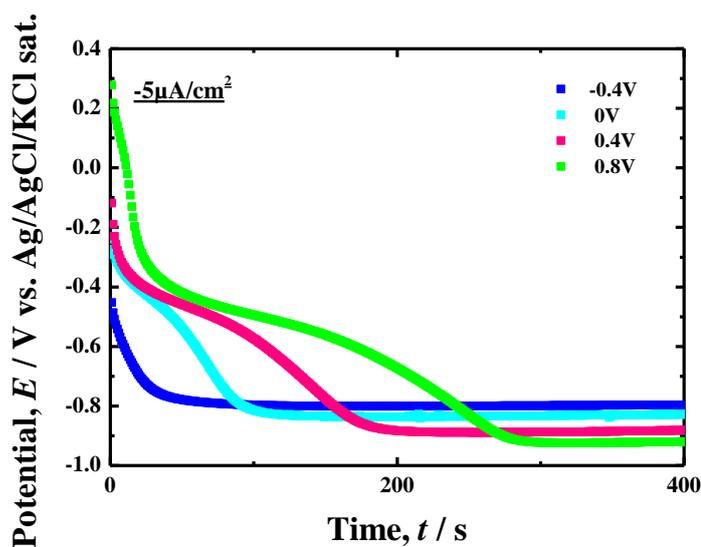
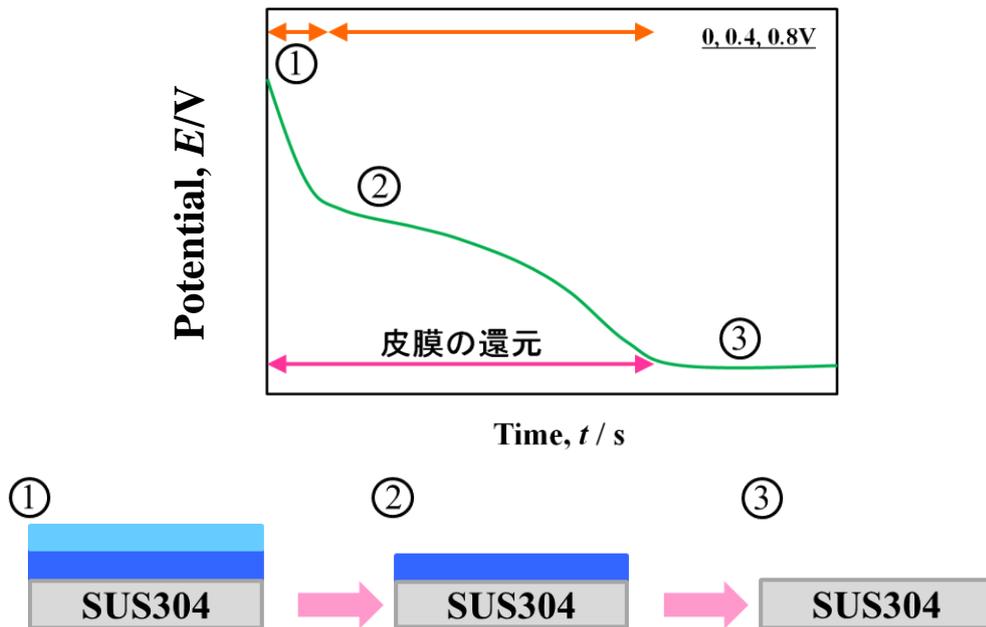


図 2-29 定電流カソード還元時の電位の経時変化

a)



b)

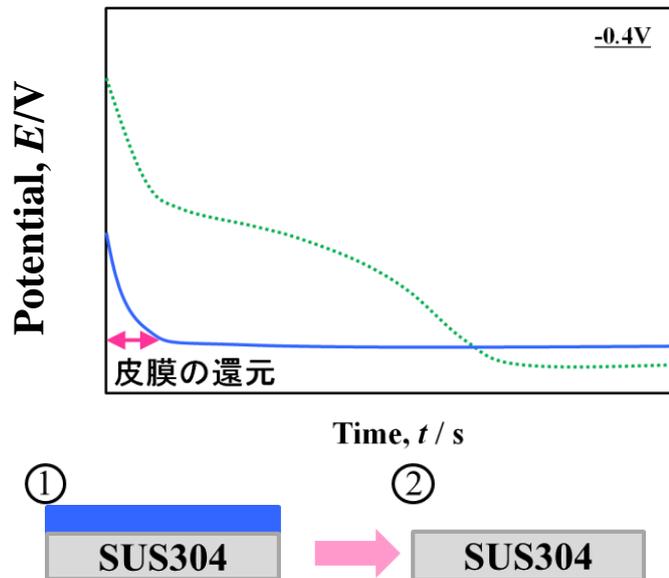


図 2-30 定電流カソード還元時の模式図

a) 0, 0.4, 0.8V 印加後、b) -0.4V 印加後のカソード還元模式図

また、皮膜の還元が終了する電位が異なっていることがわかる。皮膜を定電位アノード酸化により生成し、その後還元していることから、ステンレス鋼表面の組成が変わっている可能性があると考えられる。ステンレス鋼

の不働態皮膜はステンレス鋼に比べ Cr 濃縮率が高い。この Cr 濃縮率が高い皮膜を生成し、還元したことで測定前のステンレス鋼表面と異なる組成になり、皮膜の還元終了電位に差異が生じたと考えられる。

定電位アノード酸化により生成した皮膜がすべて Cr_2O_3 で構成されており、定電流カソード還元における電流がすべて皮膜の還元に使われていると仮定し膜厚を算出した。原らによる XPS を用いた研究結果¹⁴⁾から、不働態皮膜中では Fe や Cr, Ni, Mo はそれぞれ、 $\text{Fe}^{2+}(\text{ox})$ (酸化物), $\text{Fe}^{3+}(\text{ox})$, $\text{Cr}^{3+}(\text{hy})$ (水酸化物), $\text{Ni}^{2+}(\text{hy})$, Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} として、O は M-O, M-OH, H_2O (M: 金属)として存在していることが明らかになっている。このことからわかるように Cr_2O_3 だけで構成されているわけではないが、ステンレス鋼の不働態皮膜を議論する上で、Cr は非常に重要な元素であることから本研究では Cr_2O_3 で構成されていると仮定し膜厚を算出した。

膜厚 d は式(9)から算出した。ここで Q は電気量、 F はファラデー定数、 M , ρ , A はそれぞれ皮膜 Cr_2O_3 の分子量、密度、皮膜が生成している面の表面積とする。

$$d = Q \cdot M / F \cdot \rho A \quad \dots\dots\dots(9)$$

また、定電位アノード酸化時の電気量は皮膜蓄積電気量以外の電気量が含まれている可能性が高いため、この電気量から皮膜蓄積電気量を求めるのは困難である。アノード酸化では図 3-24 のように分極直後、急激に電位が上昇する。この電位の急激な上昇にともないステンレス鋼が溶解しているため、溶解に要する電気量が含まれていると考えられる。

図 2-31 に膜厚と電位の関係を示す。印加した電位が高くなるにつれて皮膜が厚くなることがわかった。このことより、膜厚の電位依存性が極めて小さいといわれるステンレス鋼の不働態皮膜の厚さが、高電位ほど増加するということが示唆された。

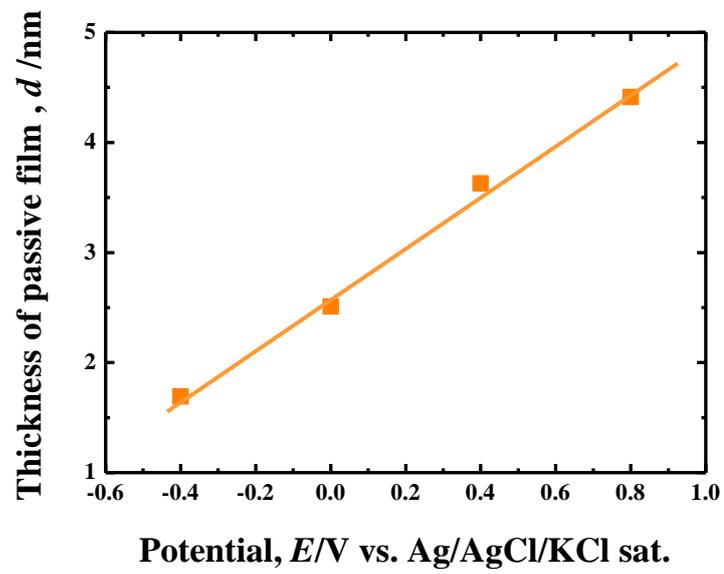


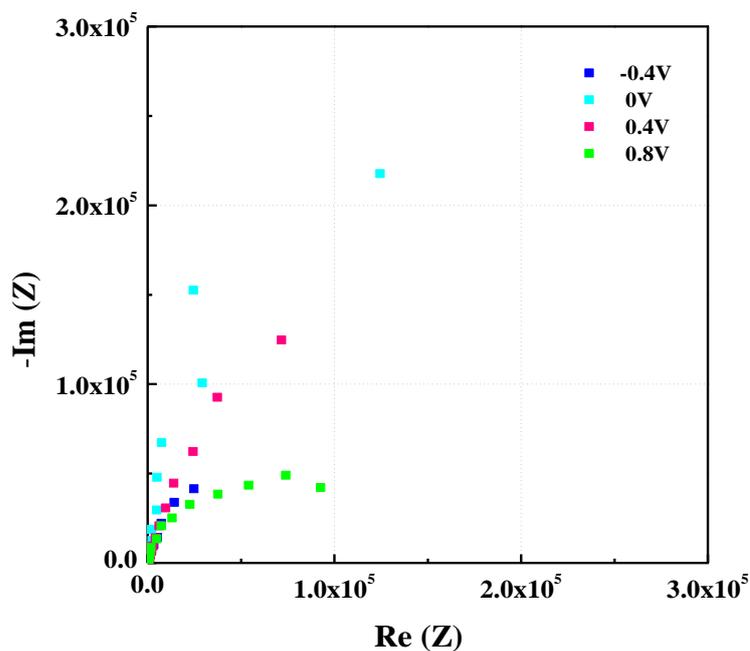
図 2-31 膜厚と電位の関係

2.6.3 ほう酸 - ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における電気化学測定 2

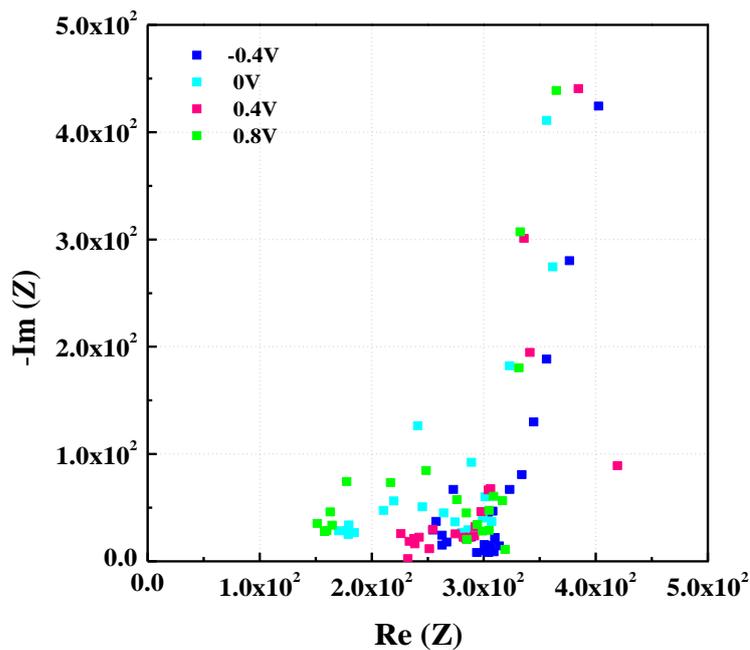
2.6.3.1 インピーダンス測定 (定電位アノード酸化後)

定電位アノード酸化 (-0.4~0.8V) 後、電位を印加し続けた状態でインピーダンス測定を行った結果を図 2-32 に示す。C_{dl} は式(10)から算出した値であり、ここで ω_0 は半円の頂点とする。

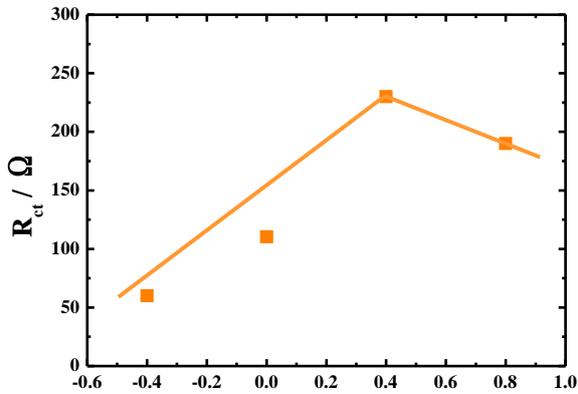
a)



b)

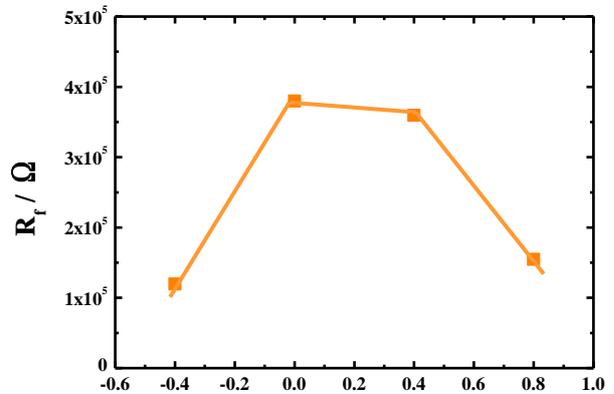


c)



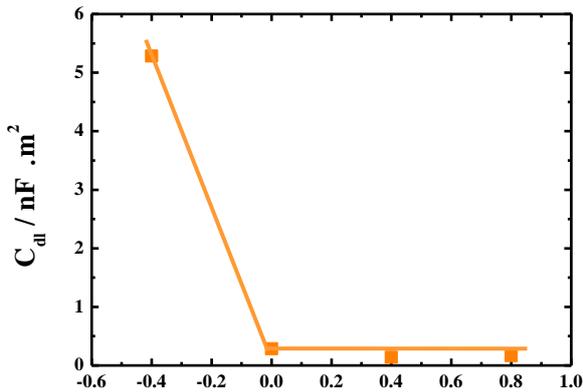
Potential, E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat.

d)



Potential, E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat.

e)



Potential, E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat.

- a) ナイキスト線図、
- b) a) の拡大図、
- c) 電荷移動抵抗 R_{ct} と電位の関係、
- d) 皮膜抵抗 R_f と電位の関係、
- e) 電気二重層容量 C_{dl} と電位の関係

$$C_{dl} = 1/R_{ct}\omega_0 \quad \dots\dots\dots(10)$$

図 2-32 定電位アノード酸化後のインピーダンス測定結果

本実験では不働態皮膜の抵抗 R_f や容量 C_f を考慮する必要があるため、図 2-33 のような等価回路を想定し、考察した。また、物理的イメージは図 2-34 のようになる。

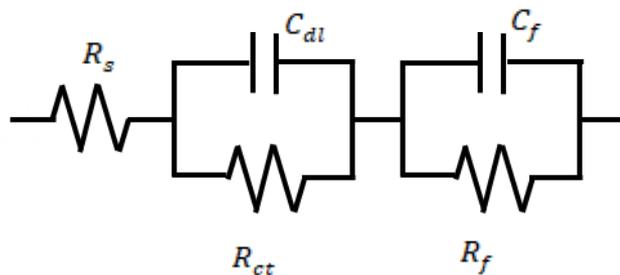


図 2-33 二つの時定数を含む等価回路

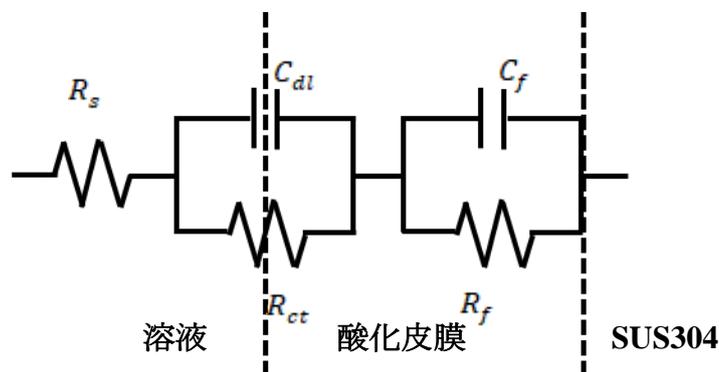


図 2-34 二つの時定数を含む等価回路と物理的イメージ

図 2-32b)より、高周波側にも半円が出現していることがわかる。高周波側の半円が電荷移動抵抗 R_{ct} 、電気二重層容量 C_{dl} 、低周波側の半円が皮膜抵抗 R_f 、皮膜容量 C_f であると考えられる。

図 2-31 では Cr_2O_3 によって構成されていると想定し、膜厚を算出し行ったが、ここからは SUS304 の母材である鉄の不動態皮膜に近い構造であるということにも着目し、内層が Fe_3O_4 、外層が Fe_2O_3 によって構成されていると想定して考察した。鉄の不動態皮膜の組成や構造に関する多くの研究報告により、二層構造になっており、鉄側に生成する内層は Fe_3O_4 、溶液側に生成する外層は Fe_2O_3 で構成されていることが明らかになっているが、統一の見解が得られていないというのが実情である。 Fe_3O_4 は Fe_2O_3 に比べ電子伝導性が高いことから、同程度の厚さの皮膜が生成した場合、 Fe_3O_4 で構成された皮膜の方が小さい抵抗を有すると考えられる。

図 2-32c)より、 $-0.4\sim 0.4V$ を印加した試験片で、印加電位が高くなるにつれて、 R_{ct} が大きくなっていることがわかる。図 2-29 より、 $0V$ 以上を印加した試験片では、皮膜の構造が二層になっており、 $-0.4V$ を印加した試験片では著しく外層が薄い、あるいは一層構造であることが示唆され、図 3-27 より不動態

皮膜の厚さは印加電位に依存し、印加電位が高くなるほど膜厚が増加するということが明らかになった。これらのことから、 -0.4V を印加した試験片の皮膜は内層が Fe_3O_4 で構成され、外層が非常に薄い Fe_2O_3 によって構成されている、もしくは Fe_3O_4 の一層構造であり、 $0\sim 0.8\text{V}$ を印加した試験片の皮膜は、内層が Fe_3O_4 で構成され、外層が Fe_2O_3 によって構成されていると考えられる。内層の厚さは印加電位に対して直線的に増加するが、外層の厚さは印加電位によらずほぼ一定であるという報告¹⁵⁾から、高電位を印加するほど Fe_3O_4 で構成される内層が厚くなっており、それにともない R_{ct} が大きくなっていると考えられる。また、 0.8V を印加した試験片では R_{ct} が小さくなっていることがわかる。 $0.8\sim 0.9\text{V}$ 付近で過不働態溶解が生じ、不働態皮膜中に酸化物として存在する Cr の溶解反応が起きていると考えられる。皮膜中の Cr^{3+} は酸化され、水溶性の Cr^{6+} になる。これにより、 R_{ct} は 0.8V より低い電位を印加すると印加電位の上昇とともに増加するが、 0.8V 以上の電位を印加すると電位の上昇にともない減少すると考えられる。また、過不働態域において鉄不働態皮膜の内層はほぼ一定の厚さになり、外層は印加電位に対して若干増加する傾向にあると報告されている¹⁶⁾。

図 2-32d) より、 -0.4V は、 $0, 0.4\text{V}$ を印加した試験片と比べ、皮膜抵抗 R_f が非常に小さいことがわかる。このことから、 -0.4V で生成した皮膜は内層および外層が著しく薄い、あるいは Fe_3O_4 の一層構造であると考えられる。 $0, 0.4\text{V}$ で生成した皮膜は R_f が近い値を示していることから抵抗が小さい Fe_3O_4 で構成された内層の厚さが異なっていると考えられる。 0.8V で生成した皮膜は過不働態溶解が生じることにより、 R_f が小さくなったと考えられる。 C_{dl} は -0.4V を印加した試験片で最も高い値を示し、 $0\sim 0.8\text{V}$ ではほぼ同様の値をとっていることがわかった。

2.6.3.2 インピーダンス測定 (定電流カソード還元後)

定電位アノード酸化 (0V) 後、 $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行い、それぞれ一定の電位 (-0.8~0V) になった時点で還元を終了した。図 2-35 に還元終了電位を模式図で示す。また、それぞれ定電位測定後にインピーダンス測定を行った結果は図 2-32 に示した結果と同様であり、図 2-35 の 0s 地点で測定した結果とみなすことが出来る。還元終了電位を印加した状態でインピーダンス測定を行った結果を図 2-36 に示す。

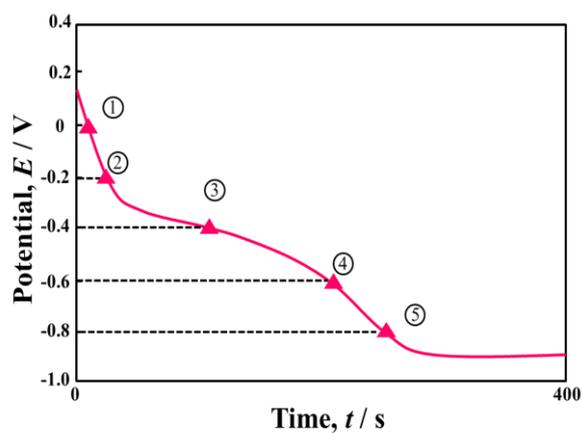
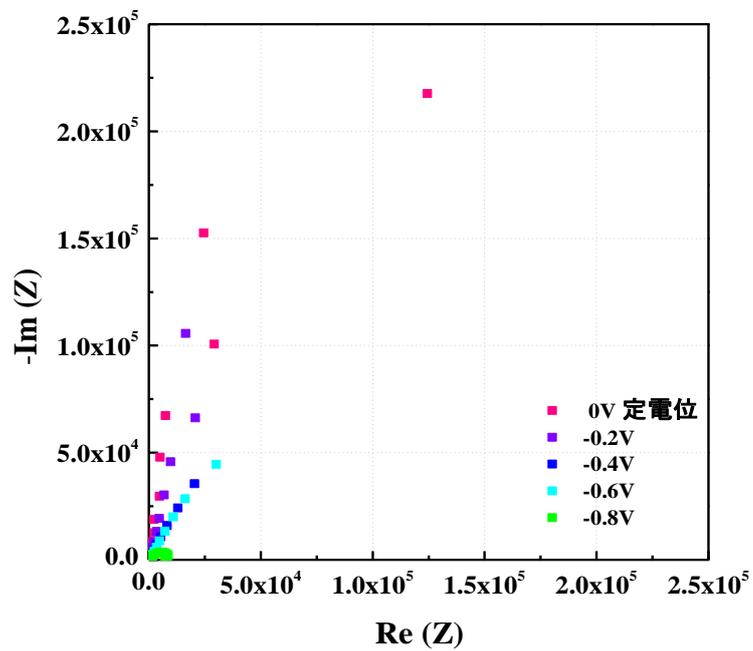
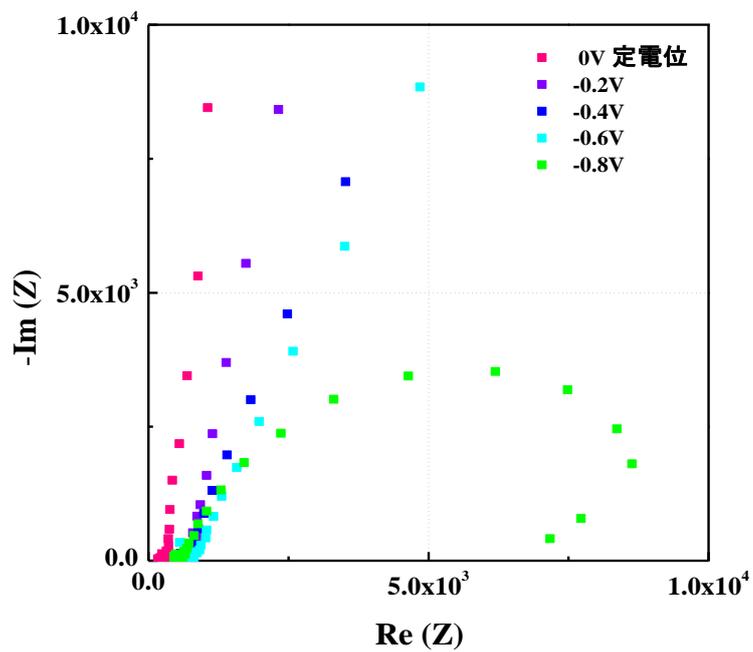


図 2-35 定電流カソード還元時の模式図 (還元終了電位)

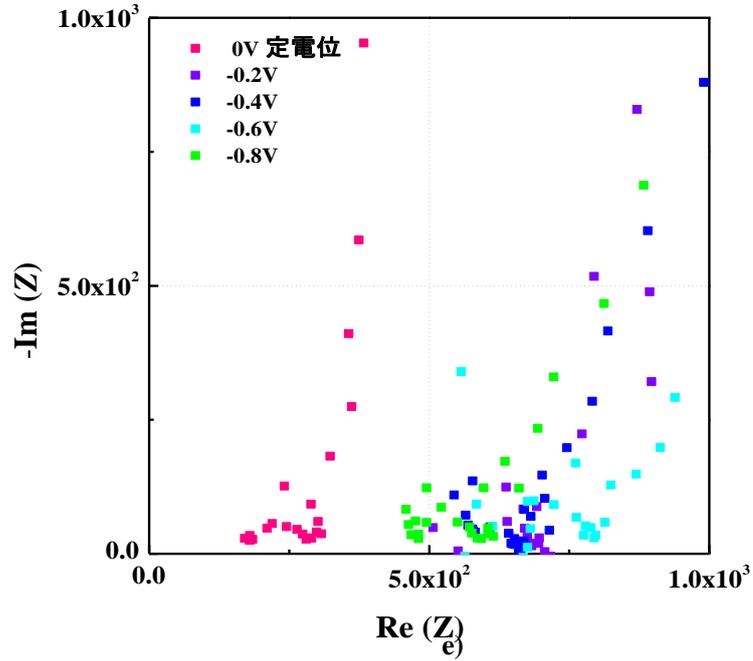
a)



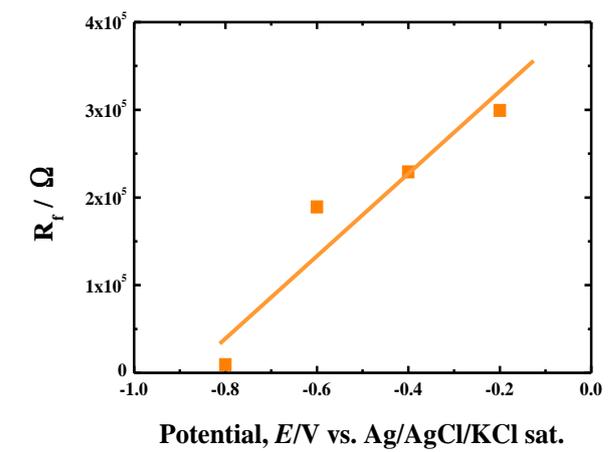
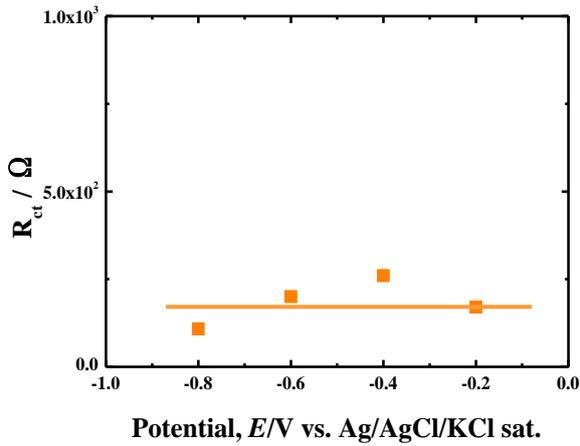
b)



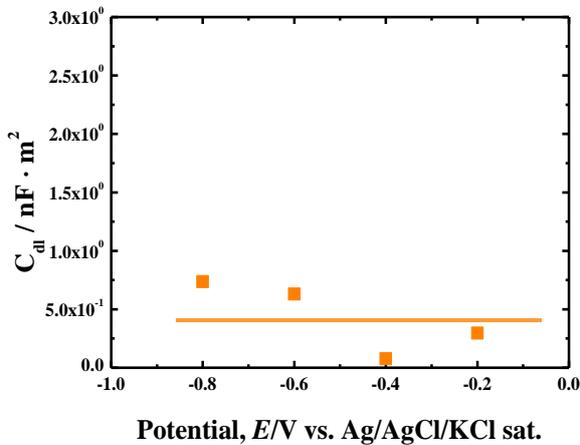
c)



d)



f)



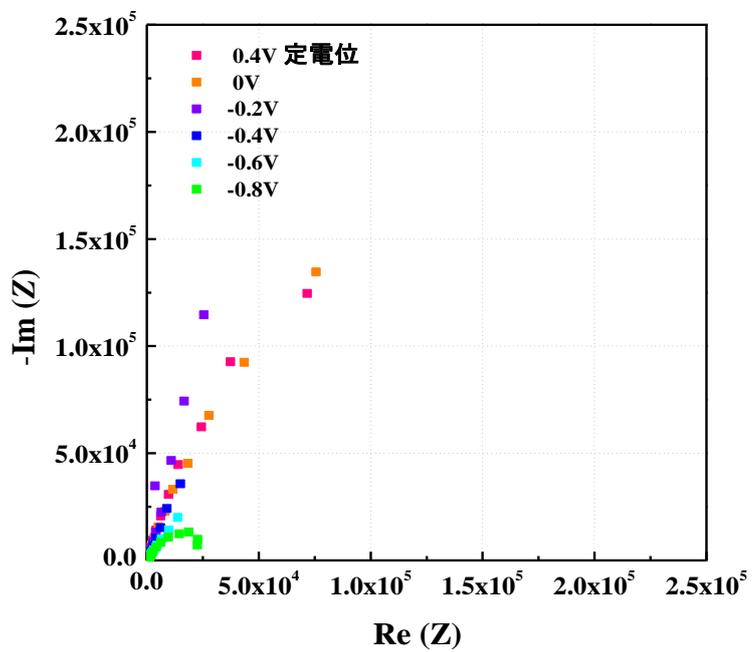
- a) ナイキスト線図、
- b) a)の拡大図、
- c) b)の拡大図、
- d) 電荷移動抵抗 R_{ct} と電位の関係、
- e) 皮膜抵抗 R_f と電位の関係、
- f) 電気二重層容量 C_{dl} と電位の関係

図 3-36 定電流カソード還元後のインピーダンス測定結果(皮膜生成電位 0V)

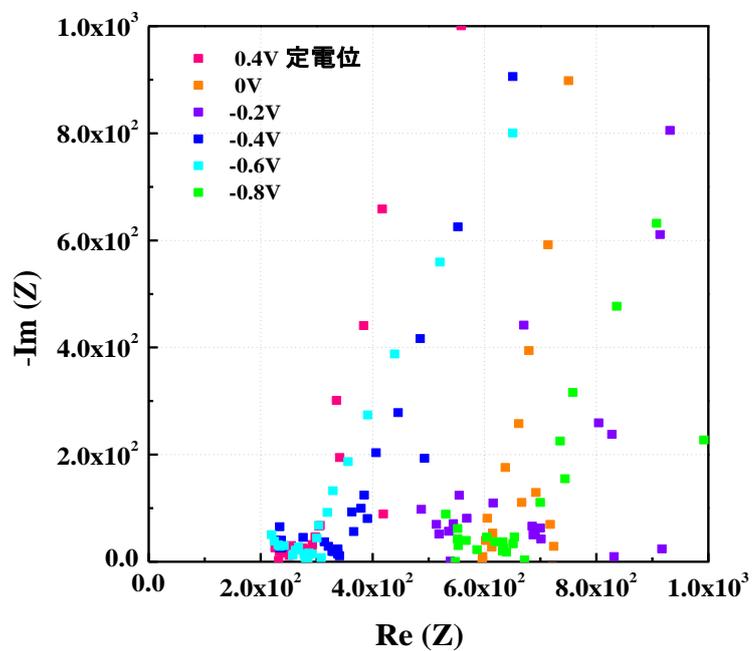
図 2-36 も同様に図 2-33 のような等価回路を想定し、考察した。図 2-36a)b)c) より、高周波側でも半円が存在していることがわかる。 R_{ct} , C_{dl} は還元終了電位によらず、ほぼ同様の値を示した。 R_f は還元終了電位が低くなるにつれて小さくなっていることから、皮膜の還元が徐々に進んでいることが確認できた。また、 $-0.8V$ では皮膜がほぼ還元されていることがわかった。

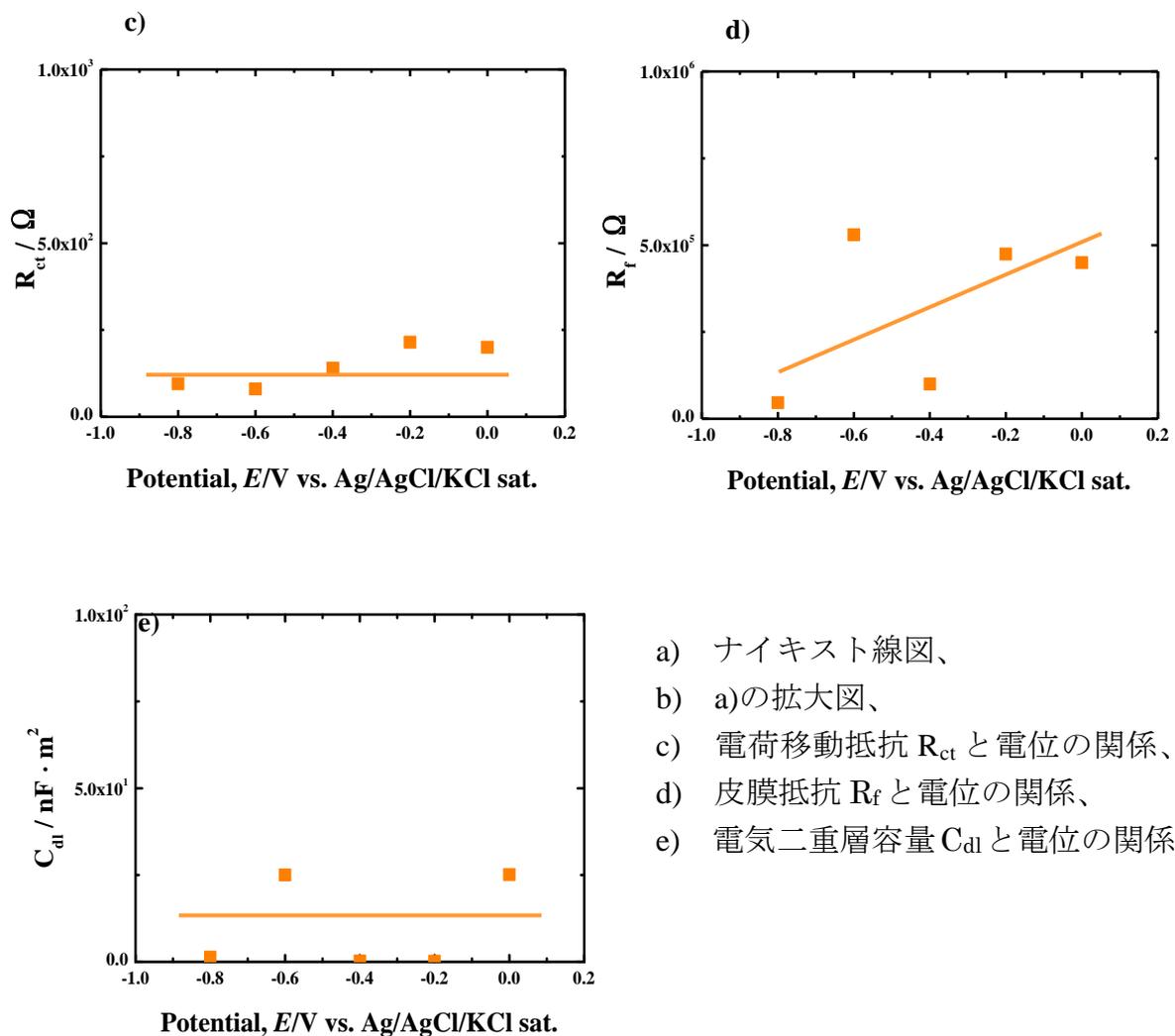
定電位アノード酸化 ($0.4V$) 後、 $-5\mu A/cm^2$ 定電流カソード還元を行い、それぞれ一定の電位 ($-0.8\sim 0V$) になった時点で還元を終了した。それぞれ定電位測定後にインピーダンス測定を行った結果は図 2-32 に示した結果と同様であり、図 2-35 の $0s$ 地点で測定した結果とみなすことが出来る。還元終了電位を印加した状態でインピーダンス測定を行った結果を図 2-37 に示す。

a)



b)





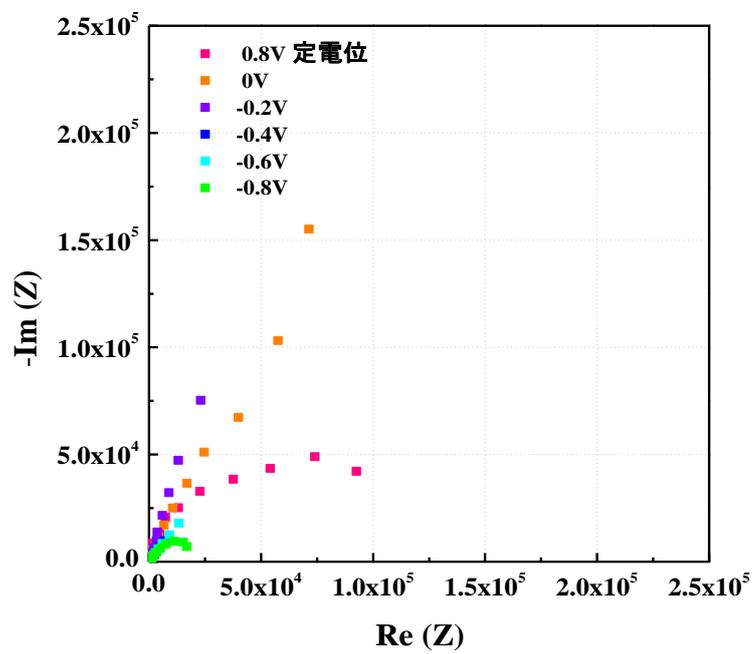
- a) ナイキスト線図、
- b) a)の拡大図、
- c) 電荷移動抵抗 R_{ct} と電位の関係、
- d) 皮膜抵抗 R_f と電位の関係、
- e) 電気二重層容量 C_{dl} と電位の関係

図 2-37 定電流カソード還元後のインピーダンス測定結果(皮膜生成電位 0.4V)

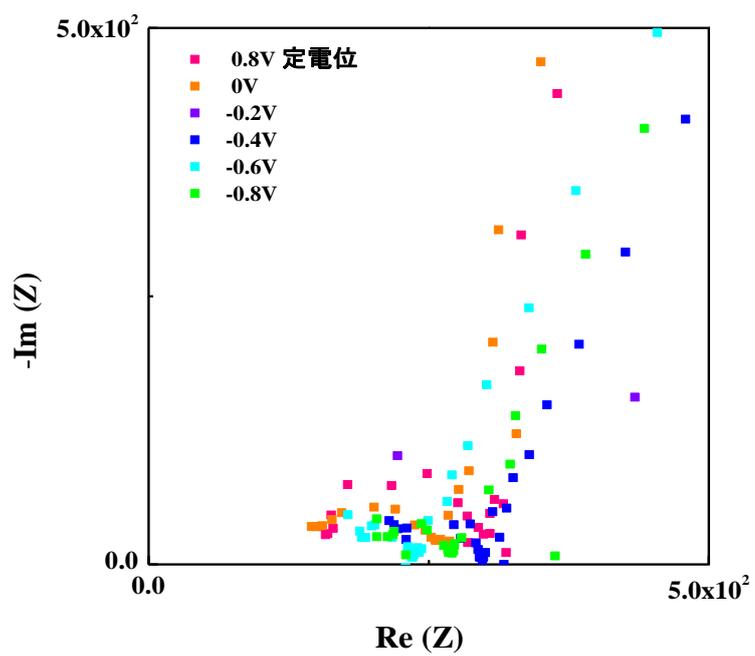
図 2-37 も同様に図 2-33 のような等価回路を想定し、考察した。図 2-36a)b)より、高周波側でも半円が存在していることがわかる。 R_{ct} 、 C_{dl} は還元終了電位によらず、ほぼ同様の値を示した。 R_f は還元終了電位が低くなるにつれて小さくなっていることから、皮膜の還元が徐々に進んでいることが確認できた。

定電位アノード酸化 (0.8V) 後、 $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流カソード還元を行い、それぞれ一定の電位 (-0.8~0V) になった時点で還元を終了した。それぞれ定電位測定後にインピーダンス測定を行った結果は図 2-32 に示した結果と同様であり、図 2-35 の 0s 地点で測定した結果とみなすことが出来る。還元終了電位を印加した状態でインピーダンス測定を行った結果を図 2-38 に示す。

a)



b)



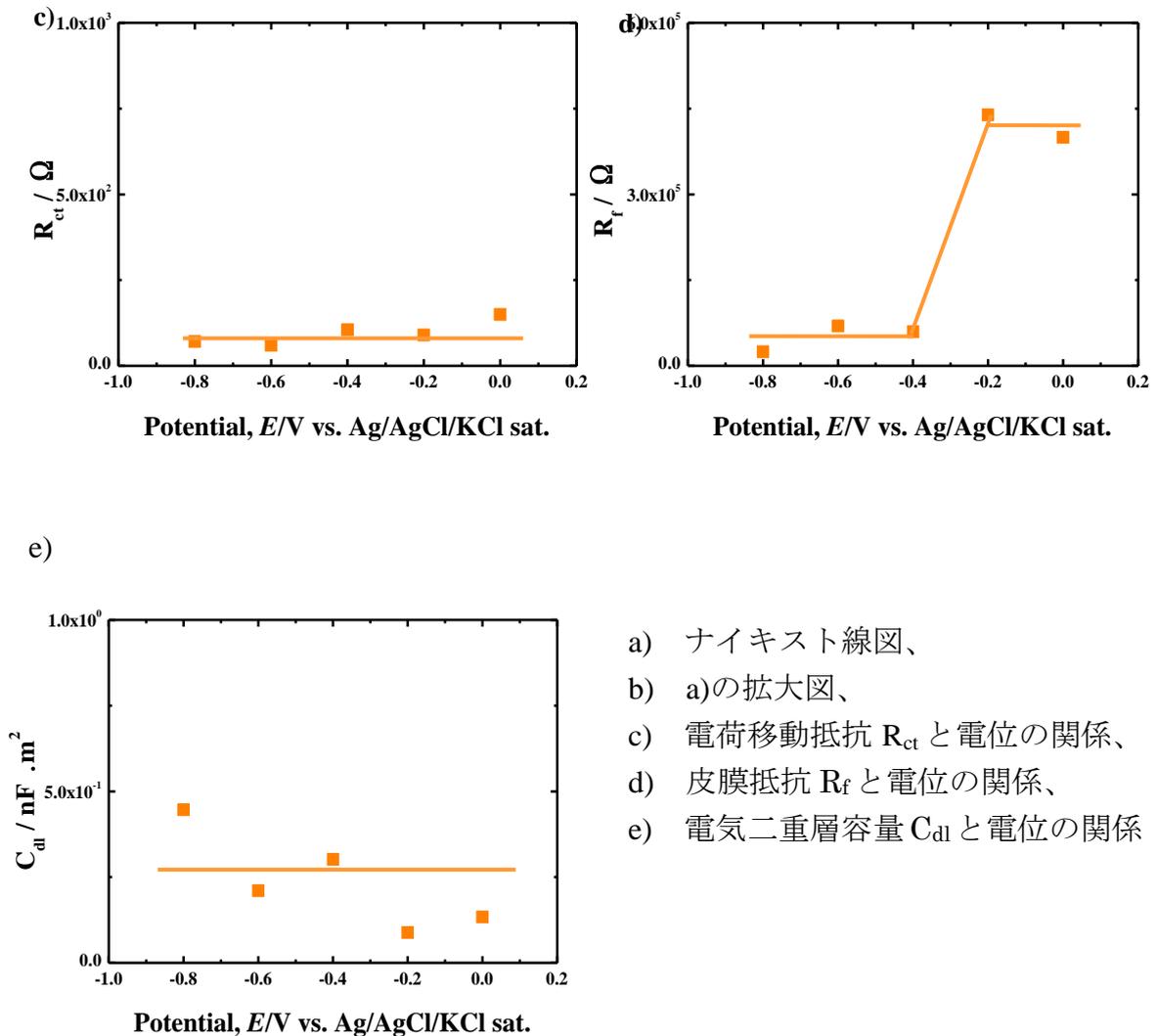


図 2-38 定電流カソード還元後のインピーダンス測定結果(皮膜生成電位 0.8V)

図 2-38 も同様に図 2-33 のような等価回路を想定し、考察した。図 2-38a)b)より、高周波側でも半円が存在していることがわかる。 R_{ct} 、 C_{dl} は還元終了電位によらず、ほぼ同様の値を示した。 R_f は還元終了電位が低くなるにつれて小さくなっていることから、皮膜の還元が徐々に進んでいることが確認できた。

2.7 結言

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を用いて分極曲線測定、定電流還元測定、定電位電流測定、交流インピーダンス測定を行い、不働態皮膜の構造や安定性、電位依存性を検討した結果以下のことがわかった。

- 1) SUS304 では不働態領域が確認されたが、不働態皮膜は中性あるいは弱アルカリ性環境において極めて安定であることがわかった。
- 2) 不働態皮膜を形成する電位が異なると、皮膜の安定性や、皮膜厚さなど性状が変化することがわかった。
- 3) 定電流カソード還元により、還元に使われた電気量を解析し、不働態皮膜の構造が二層構造であることを示した。
- 4) 交流インピーダンス測定により、反応抵抗（電荷移動抵抗）を明確に評価することができ、皮膜の安定性が良好であることが示された。

第2章 参考文献

- 1) 梶村治彦 : 材料, Vol. 60, No. 9, pp862 (2011)
- 2) 今井八郎 : 表面技術, Vol. 41, No. 3, pp192 (1990)
- 3) A. Atrens, B. Baroux and M. Mantel : *Journal of TheElectro chemical Society*, Vol. 144, No. 11 pp3697 (1997)
- 4) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 防蝕技術, Vol. 20, No. 12, pp813 (1971)
- 5) 杉本克久 : 材料と環境, Vol. 57, No. 9, pp375 (2008)
- 6) 電気化学会 : 丸善出版株式会社, pp28 (2012)
- 7) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 防蝕技術, Vol. 20, No. 11, pp526 (1971)
- 8) 佐藤教男, 工藤清勝 : 防蝕技術, Vol.19, No. 2, pp69 (1970)
- 9) 西村六郎, 佐藤教男 : 北海道大学工学部研究報告, No.91 pp127 (1978)
- 10) 野田和彦 : ふえらむ, Vol. 6, No. 1, pp20 (2001)
- 11) 水流徹 : 電気化学, Vol.60, No.4, pp310 (1994)
- 12) 板垣昌幸 : *Electrochemistry*, Vol. 67, No. 9, pp935 (1999)
- 13) Marcel Pourbaix : *ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS*, NATIONAL ASSOCIATION of CORROSION ENGINEERS, (1974)
- 14) 原信義 : ふえらむ, Vol.17 , No. 6, pp25 (2012)
- 15) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 日本金属学会誌, Vol. 37, No. 10, pp1091 (1973)
- 16) 原信義, 杉本克久, 沢田可信 : 日本金属学会誌, Vol. 40, No. 12, pp1309 (1976)

第3章

低電解質濃度環境中における ステンレス鋼の腐食挙動解析

第3章 低電解質濃度環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動解析

3.1 緒言

第1章において述べたように、腐食現象は極めて自然の現象であり、熱力学的に自発的な反応としてとらえる必要があり¹⁾、そのため、多くのコストを防食あるいは腐食損傷リカバリーに用いることになる²⁾。また、金属の腐食性、酸化性を評価する上では、溶存酸素の還元などカソード反応を律速過程などとして考慮する必要がある³⁾。これらカソード反応は、環境に存在する酸化剤の還元反応と考えることもできる⁴⁾。特に淡水環境などにおいては、低電解質濃度環境であるため、溶存酸素が影響する場合も少なくない。したがって、腐食反応を電気化学反応で整理する場合、腐食電位の意味や不働態化金属の電位、カソード反応に影響される電位⁵⁾を正確に評価する必要がある。

材料と環境の両面からステンレス鋼の局部腐食を考える必要がある。材料としてステンレス鋼を取り上げても、ステンレス鋼の系により特性はさまざまであり、これは、合金開発としてステンレス鋼が進化、開発を続けている証でもある。多くステンレス鋼の特性においては、特性の良否の入れ替わり（トレードオフの関係）が生じており、たとえば、機械的特性（特に硬度など）の向上が期待されるマルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性が他のステンレス鋼に比べ良好ではないなどの関係が成立している⁶⁾。ステンレス鋼中において最も耐食性が良好であると考えられるオーステナイト系ステンレス鋼の代表でもあるSUS304はCr、Niを添加し、食品関係や化学設備などにも広く利用され⁶⁾、さらにMoを添加して耐食性を向上させたSUS316などの合金系も存在する⁷⁾。

一般に耐食性が良好であると言われているステンレス鋼は、表面の不働態皮膜により耐食性が維持されている。ステンレス鋼の不働態皮膜は極めて薄いため物理分析等による検出が困難である⁸⁾。不働態皮膜は環境条件により成立するために、一時皮膜に欠損が生じて再不働態化することもあり⁹⁾、また、第1章においても示したように電気化学挙動とも対比されている¹⁰⁾。微小かつ溶解量が少ない孔食は¹¹⁾、孔食内の塩化物イオンの濃縮や加水分解反応により皮膜の修復が間に合わず、進行（成長）することが考えられる¹²⁾¹³⁾。

環境要素として多くの報告においては、腐食促進であると考えられる海水模擬が検討されているが、淡水環境においても、腐食が生じる事例も報告されている。淡水環境を含めた環境変化、たとえば、海水、流水などの環境において用いられる銅合金についても、環境に対応した反応性が評価されている¹⁴⁾。一般的な生活用水（含 飲料水など）においても、鉱物成分の多少の差により、国ごとの耐食性の違いが認められている¹⁵⁾。つまり環境要素が変化すれば、種々の物質の溶解性や生成物の安定性が異なるため¹⁶⁾、これらの考慮が必要となる。

淡水の源は陸水であり、水環境の区分としては「塩分濃度が 0.05% 以下の水」と定義されており、湖沼、河川、地下水などに分類される。淡水は、海水に比べて塩化物イオン濃度が低いことから導電率が低く、海水よりも腐食が生じにくいと誤認されることが多い。実際には金属種や他の環境因子等の条件にもよるが、淡水は海水と比べて、腐食速度に大きな差異はないという結果もある。しかしながら、淡水環境下における腐食挙動については、導電率の低さからその実体があまり知られていないのが現状である。海水中における電気化学的データは多数であるのに対し、淡水中における電気化学的データは極めて少ない。この理由のひとつは、海水は塩化物イオン濃度が高く導電率が高いため電気化学的測定が比較的容易であるが、淡水は導電率が低く電気化学的測定が困難であるためと推測される。一般的に耐食性が良好なステンレス鋼においても、淡水環境あるいは淡水と海水が混在する汽水環境において、長寿命である前提で用いられることも珍しくない。しかし、マイルドな環境であると考えられているこれらの環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性は十分に調べられているとは言えない。

評価法の観点では、上述のように電気化学測定が困難であると思われる低電解質環境において、精度の高い電気化学測定、あるいは、測定データの解釈やデータからの延長解釈を用いることで電気化学測定が有効であると考えられる。測定法の詳細はここでは省くが、分極曲線測定¹⁷⁾および交流インピーダンス測定¹⁸⁾¹⁹⁾、またその解析法²⁰⁾²¹⁾により広範囲な電解質濃度環境の反応性を評価できると考えられる。

そこで本研究では、淡水および海水環境下でのオーステナイト系ステンレス鋼の腐食挙動を調べる目的で、低濃度の NaCl 溶液から高濃度の NaCl 溶液までの広範囲な電解質濃度環境中で電気化学測定（分極曲線測定および交流インピーダンス測定など）を行うことにより、海水乾燥環境、海水環境、淡水環境あるいは汽水環境下におけるステンレス鋼の腐食挙動について比較・解析・整理することを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 実験試料の作製

試料として、ステンレス鋼 SUS304、SUS316 および比較材として純鉄(99.5%) (10mm×10mm)を用いた。試料は Ag ペーストにて導線と結線し、エポキシ樹脂で実験面以外を被覆した。試料表面をエメリー紙(#1000)で研磨した後、エタノールで超音波洗浄を行い実験に供した。実験試料を図 3-1 に示す。

3.2.2 分極曲線測定

試験溶液としては 0.0005M~5M の 5 種類の濃度の NaCl 溶液を用いた。各溶液中に試験片を浸漬し、浸漬から 1800s 後の電位を浸漬電位として測定した。参照電極に Ag/AgCl/KClsat.、対極に Pt、電位掃引範囲を-1.5V~1.5V、電位掃引速度を 1mV/s とし、分極曲線測定を行った。また、試験面とキャピラリーの先端の間隔を 2mm 以内に固定した。理由としては、分極における溶液抵抗を最小にするためである。本試験で使用した三電極式電気化学セルを図 3-2 に示す。

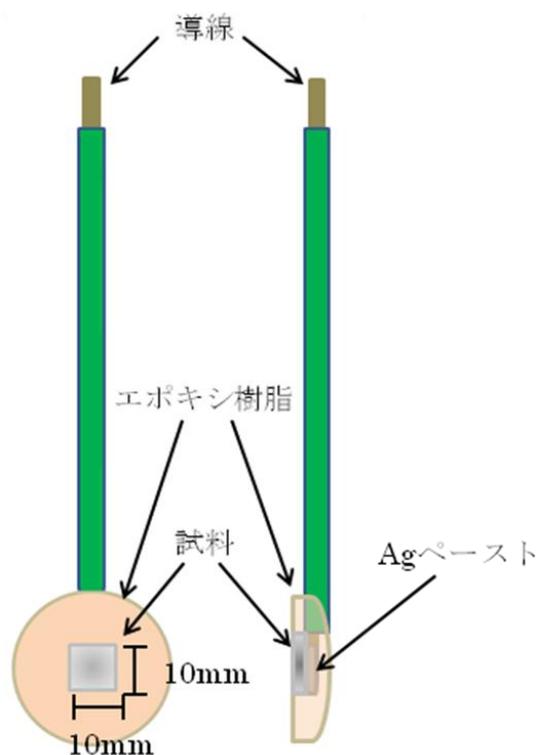


図 3-1 実験試料の模式図

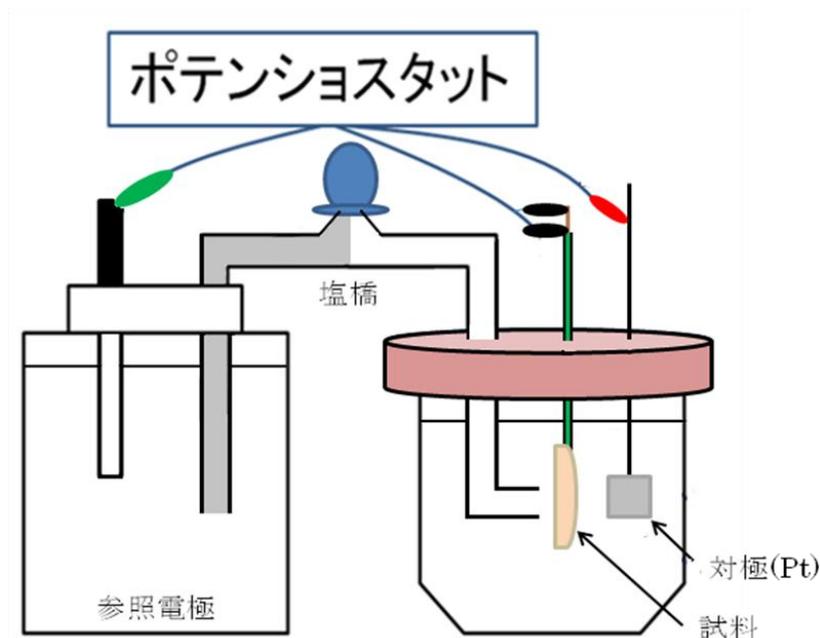


図 3-2 三電極式電気化学セルの模式図

3.2.3 交流インピーダンス測定

1800s 間、浸漬電位測定した後、交流インピーダンス測定を行った。参照電極に Ag/AgCl/KCl sat.、対極に Pt。印加電位振幅は $\pm 10\text{mV}$ とし、測定周波数範囲は $100\text{kHz}\sim 10\text{mHz}$ とした。交流インピーダンス測定には第 2 章と同様に、周波数応答解析装置を用いた。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 各 NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の分極曲線測定結果

図 3-3、3-4、3-5 に 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の分極曲線測定の結果を示す。図 3-4、3-5 より、カソード分極領域において、0.5M~0.0005M では溶存酸素の還元反応の挙動を確認することができるが、5M においては確認することができなかった。これは、Cl⁻イオン濃度の増加によって溶液中の溶存酸素が減少したことにより、カソード領域における還元反応の抑制が生じたためと考えられる。アノード分極領域においては、同様に図 3-4、3-5 より、各濃度において不働態領域が確認できる。Cl⁻イオン濃度が変化しても、不働態保持電流密度に変化が観測されなかった。これは、Cl⁻イオン濃度増加により表面に生成する不働態皮膜には変化が生じないためであると考えられる。

図 3-3 より、純鉄(99.5%)においてはカソード分極領域においては、各濃度において溶存酸素の還元反応の挙動をはっきりと確認することができなかった。アノード分極領域においては、不働態皮膜がステンレス鋼に比べ不安定であるため不働態領域や孔食発生に差異がみられる。溶液濃度が増加すると、不働態保持電流密度は上昇している。このことから純鉄(99.5%)は Cl⁻濃度変化により、不働態保持電流密度は変化するといえる。つまり、ステンレス鋼よりも Cl⁻イオンの影響を受けやすく、不働態皮膜が破壊されやすいと考えられる。

次に 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の浸漬電位と Cl⁻濃度の関係を表したものを図 3-6、3-7、3-8 に示す。図 3-7 より、0.5M~0.0005M では濃度変化による浸漬電位の変化は無く、ほぼ一定であった。しかし、5M において浸漬電位が大きく卑化しているのがわかる。これは、Cl⁻イオン濃度の増加によって溶液中の溶存酸素が減少したことにより、アノード領域における反応の促進よりも、カソード領域における還元反応の抑制が大きくなったためと考えられる。これらの挙動は図 3-8 の SUS316 においても確認できた。図 3-8 より、0.5M~0.0005M では Cl⁻イオン濃度の増加に伴い、浸漬電位が卑化しているのがわかる。これは、溶存酸素の減少によるカソード領域における還元反応の抑制の影響よりも Cl⁻イオン濃度の増加によるアノード領域における反応の促進の影響が大きいと考えられる。図 3-6 より、純鉄(99.5%)は Cl⁻イオン濃度の増加に伴い、浸漬電位が卑下しているのがわかる。しかし、ステンレス鋼に比べ規則性が見られず、0.5M においては浸漬電位が少し貴化している。このことから、純鉄(99.5%)はステンレス鋼に比べ Cl⁻の影響を受けやすく、依存性があると考えられる。

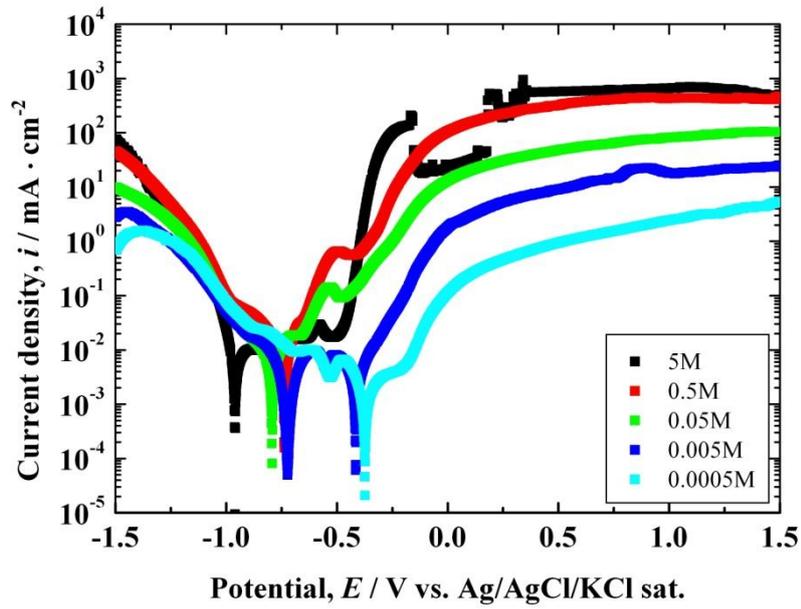


図 3-3 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)の分極曲線

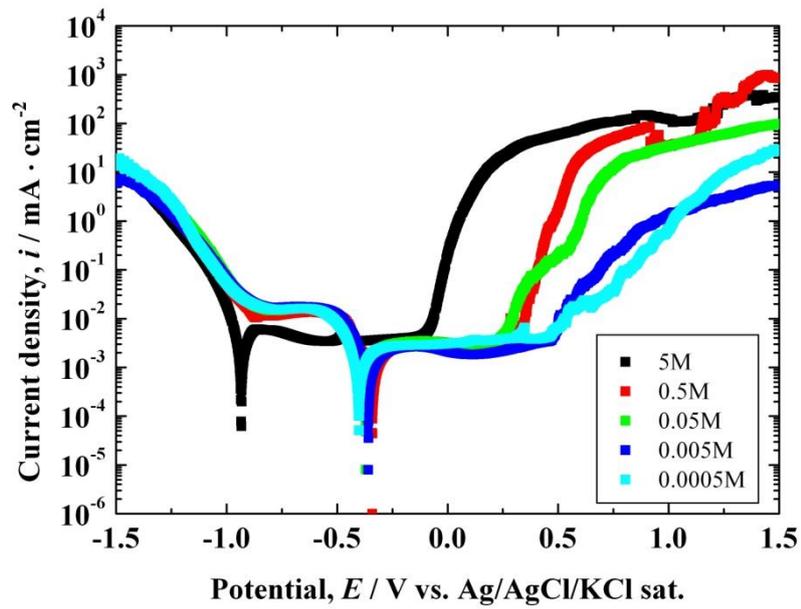


図 3-4 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における SUS304 の分極曲線

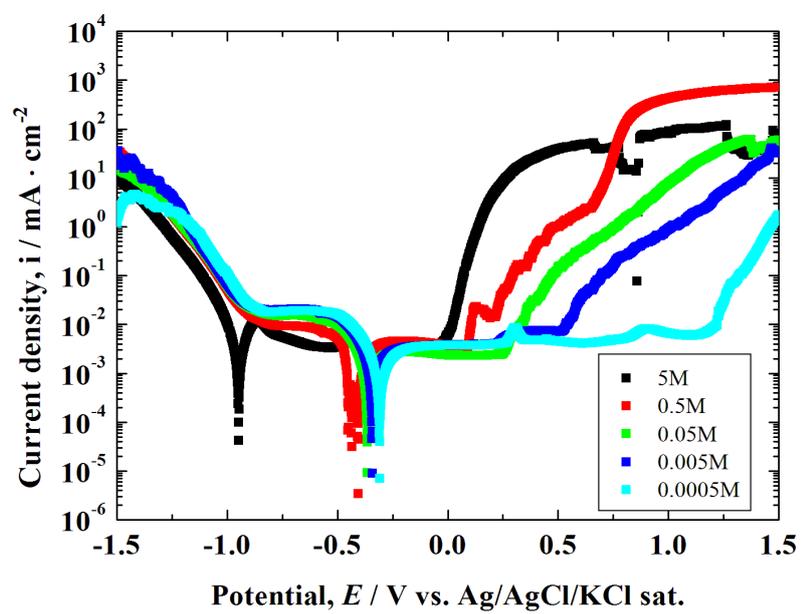


図 3-5 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における SUS316 の分極曲線

3.3.2 各種濃度 NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の孔食電位

各 NaCl 濃度におけるステンレス鋼の孔食電位を図 3-6 に示す。SUS304、SUS316 とともに Cl⁻イオン濃度が増加すると孔食電位が卑化する傾向がみられた。また、SUS316 は SUS304 と比べ孔食電位が貴であり、孔食の発生が抑制されていることがわかる。5M、0.5M のように Cl⁻イオン濃度が高い溶液中では、アノード反応が促進されていると考えられる。一方、0.0005M、0.005M のように Cl⁻イオン濃度の低い溶液中では、不働態皮膜の破壊が抑制されたと考えられる。特に 0.0005M において、SUS316 は孔食が発生していない可能性が考えられる。

このように、本実験のような広範囲の Cl⁻イオン濃度の溶液中で SUS304 に比べ SUS316 の方が強い耐食性を示している理由としては、SUS316 は Mo を添加させているため、塩化物を含んでいる環境や、酸化力のない稀薄な酸および局部腐食に対して、不働態皮膜の緻密さが増し、耐食性が向上するからであると考えられる。また、純鉄(99.5%)は本実験において不働態領域や孔食発生に差異がみられる。そのため孔食電位を正確に測定することができなかつたといえる。

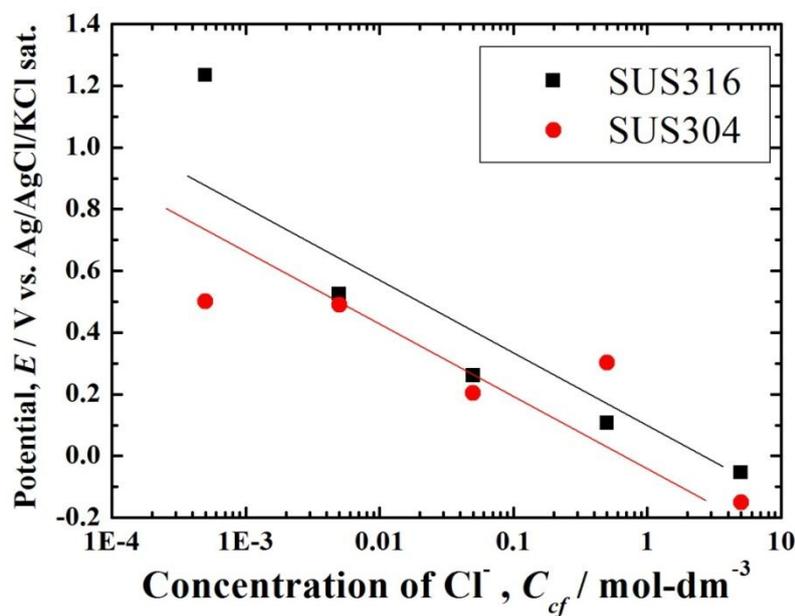


図 3-6 各 NaCl 濃度におけるステンレス鋼の孔食電位

3.3.3 各 NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の交流インピーダンス測定結果

図 3-7、3-8、3-9、3-10 に 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)、純鉄(99.5%)の拡大図、ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 の交流インピーダンス測定の結果を示す。図 3-7~図 3-10 より、Cl⁻イオン濃度が増加すると反応抵抗が減少する傾向が確認できる。分極曲線測定の結果と考慮すると、ナイキストプロットの半円が小さくなるにつれて腐食傾向が高くなるということがわかる。

図 3-7、3-8 より、0.0005M~0.5M において Cl⁻イオン濃度が増加すると反応抵抗が減少していることが確認できるが、5M においては反応抵抗が上昇している。これは、純鉄(99.5%)の表面で形成された皮膜の影響が考えられる。これは図 3-3 の純鉄(99.5%)の分極曲線において、5M でのアノード領域により明確な不働態領域を確認することができる。交流インピーダンス測定においては、自然電位を基準とした±10mV の交流電圧を印加したことにより、不働態皮膜が形成し溶解が抑制されたため反応抵抗が上昇したと考えられる。このような挙動は、図 3-9、3-10 のステンレス鋼 SUS304、SUS316 でも同様に確認できたが、SUS316 においては 0.5M でも反応抵抗が上昇すること確認できた。これは、SUS316 は前述のように塩化物イオンを含んでいる環境下でも耐食性が良好であるステンレス鋼である。そのため、0.5M、5M の様な Cl⁻イオン濃度の高い環境下では不働態皮膜を比較的容易に形成するためであると考えられる。図 3-9、3-10 より、0.0005M、0.005M においてほぼ一定の反応抵抗を示しているが、0.05M 以降においては反応抵抗に差異が確認できる。このことから Cl⁻イオン濃度が 0.05M 以上は電解質としての影響があると判断でき、ステンレス鋼は Cl⁻イオン濃度に依存性があると考えられる。また、5M では SUS304 に比べ SUS316 の反応抵抗が貴であることが確認できる。このことから、SUS316 は SUS304 より耐食性が良好であると確認できる。

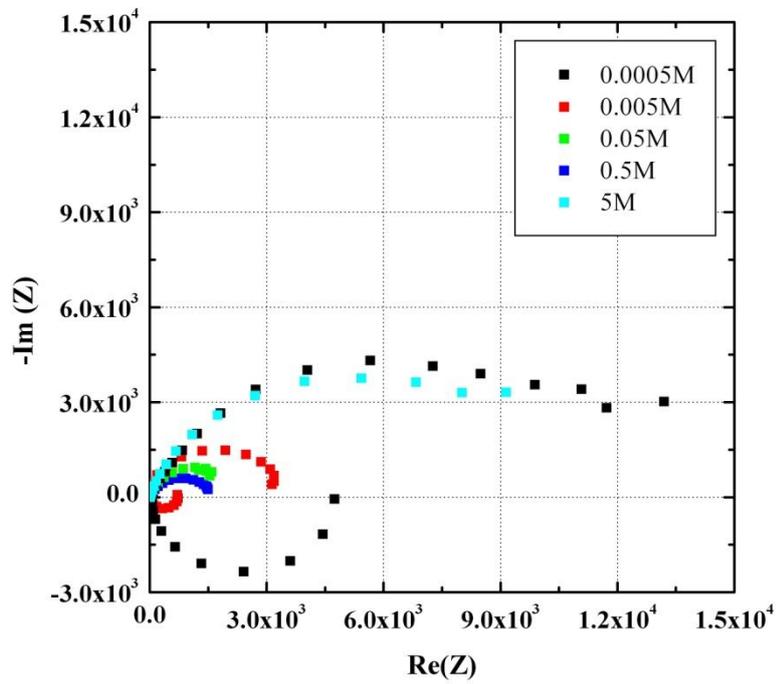


図 3-7 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における純鉄(99.5%)のナイキストプロット

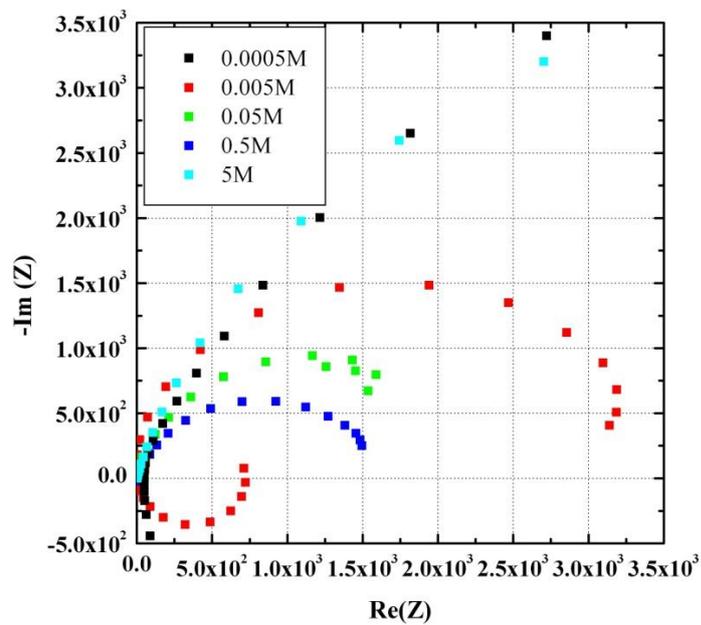


図 3-8 純鉄(99.5%)のナイキストプロットの拡大図

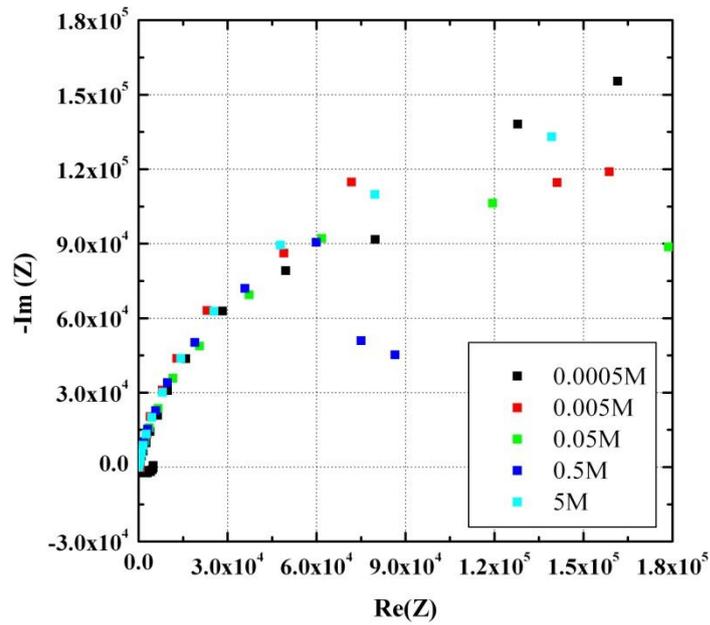


図 3-9 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における SUS304 のナイキストプロット

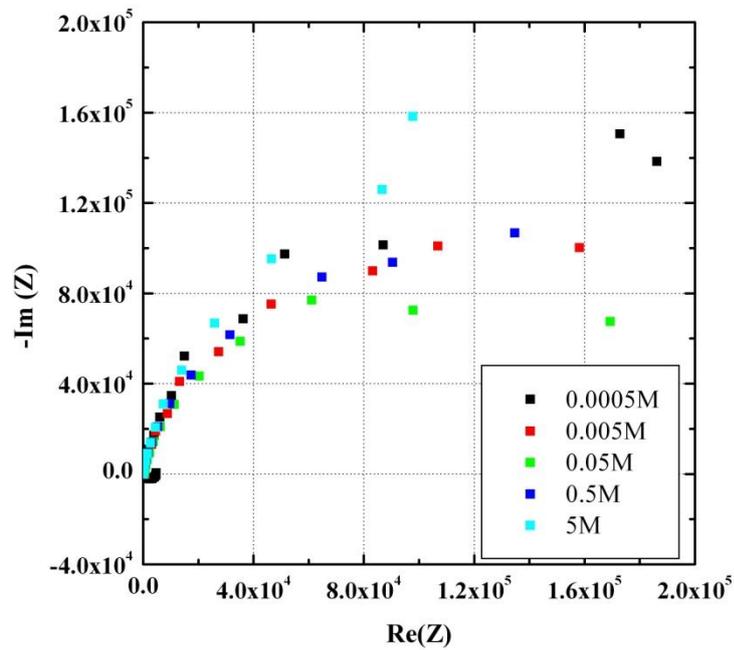


図 3-10 0.0005M~5M の NaCl 溶液中における SUS316 のナイキストプロット

3.3.4 交流インピーダンス挙動の塩化物イオン濃度の詳細解析

図 3-11、3-12 に塩化ナトリウム溶液中における純鉄、ステンレス鋼 SUS304 のナイキストプロットを示す。3.3.3 で示した結果の詳細を検討するため、塩化物イオン濃度の影響を詳細に調べた。図 3-11 においては 0.00001~0.01M、図 3-12 においては 0.0001~0.05M に高周波の領域でインダクティブなループ(負性抵抗)が確認できる。負性抵抗は実際には解析に用いないが、この現象について追求した。これは、測定上と解析上の 2 点の原因が考えられる。測定上の原因としては、電極をセッティングする際に対極である白金の対向する角度が一定ではなく、試料と対極との距離が異なってしまったためだと考えられる。解析上の原因としては、吸着物質による現象に起因するはずであるが、ここではセル内の溶液抵抗が極めて大きいためセル以外(例えば装置)のインピーダンスが測定された結果であると考えている。本実験では、キャピラリーと試料との距離は 2mm 以下で固定したが、試料と対極との距離にずれが生じたために結果的に、抵抗が大きくなり電流が流れにくくなったと言える。反応抵抗および電荷移動抵抗に関しては、次項で詳しく述べる。

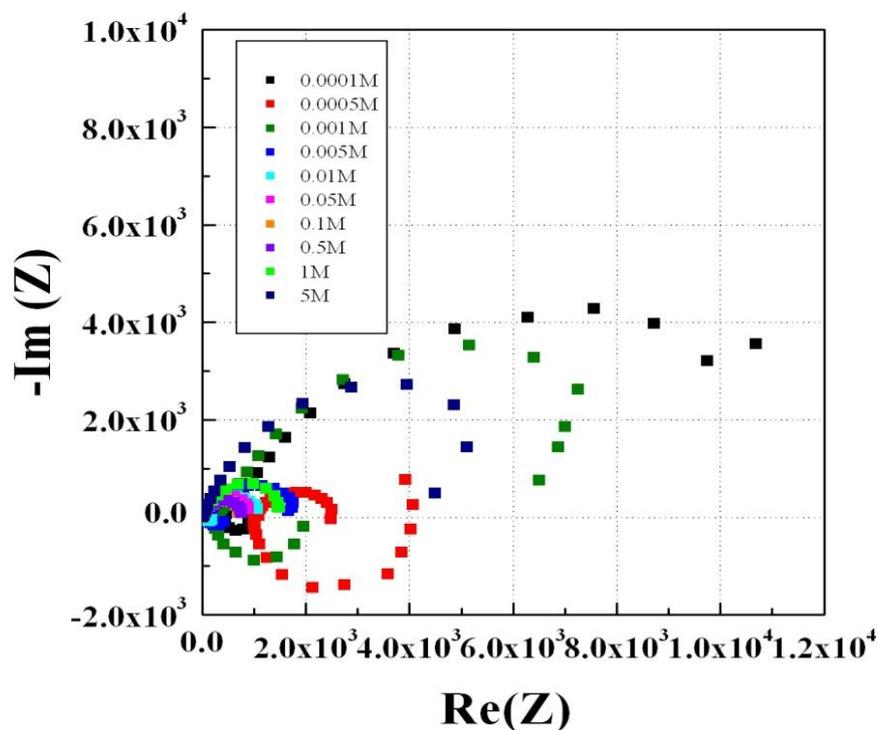


図 3-11 0.0001M~5M NaCl 溶液中における Fe (純鉄) のナイキストプロット

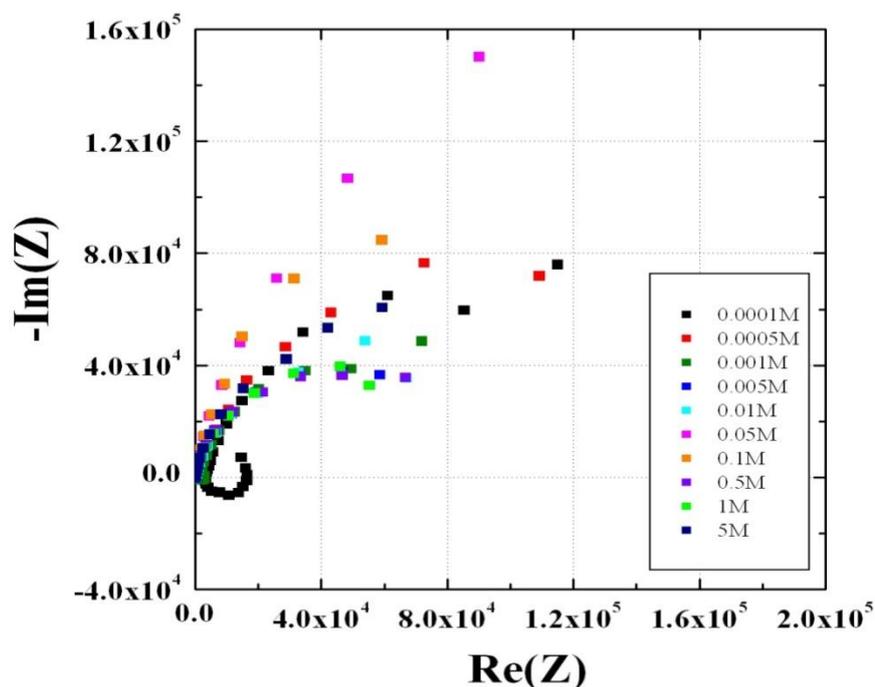


図 3-12 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS304 のナイキストプロット

3.3.5 各塩化ナトリウム溶液中における純鉄およびステンレス鋼 SUS304 の反応抵抗と電荷移動抵抗

図 3-13、3-14 に各濃度における溶液抵抗の関係を、図 3-15、3-16 に各濃度における電荷移動抵抗の関係を示す。図 3-13 より、溶液濃度が増加すると溶液抵抗が減少傾向にあるが 0.01M より溶液濃度が増加すると減少はしているもののほぼ一定の挙動を示している。これにより、溶液抵抗は Cl⁻濃度に依存していることが示された。図 3-14 より、0.0001~0.01M の範囲では溶液抵抗が急激に減少していることが確認された。しかし、0.05~5M の範囲ではほぼ一定の挙動を示している。このことから淡水環境に匹敵する Cl⁻濃度では溶液抵抗が減少しているのに対し、海水環境に匹敵する Cl⁻濃度になると溶液抵抗はほぼ一定の値を示し電解質としては十分だということが示唆された。

図 3-15 は図 3-16 とほぼ同挙動を示していることから傾向はほぼ同じと考えられる。2 種類の金属を比較すると、全体的に溶液抵抗は減少傾向にあるものの 0.01M を境にほぼ一定の挙動を示したことから Cl⁻濃度が 0.01M 以上あれば電流の経路に関する電解質としては充分であると判断できる。よって Cl⁻に依存性があると考えられるが、濃度の薄い淡水環境下では Fe のほうがステンレス鋼より腐食が促進されることがわかった。図 3-15 より、0.0001~0.5M まではほぼ減少傾向にあることがわかった。1~5M においては電荷移動抵抗が増加している。これは、1M と 5M において Fe 表面に Cl⁻が特異吸着したことにより、腐食生成物

ができ、溶解反応が抑制されたために腐食速度が減少したと考えられる。図 3-16 より全体的に見ると電荷移動抵抗は減少していることがわかった。しかし、ばらつきが多いことも事実である。これは、孔食により電気二重層のヘルムホルツ層と拡散層の表面積が変わる、すなわち表面の形状が変わったことにより、抵抗値にも影響が出ると考えられるため、これが要因であると考えられる。

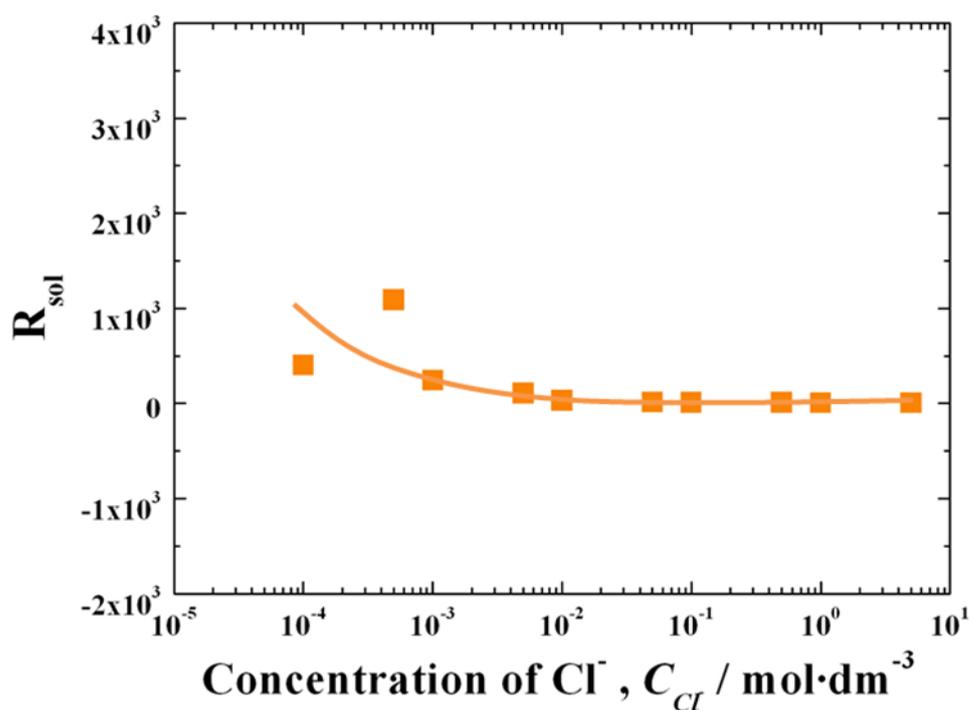


図 3-13 0.0001M~5M NaCl 溶液中における Fe の溶液抵抗

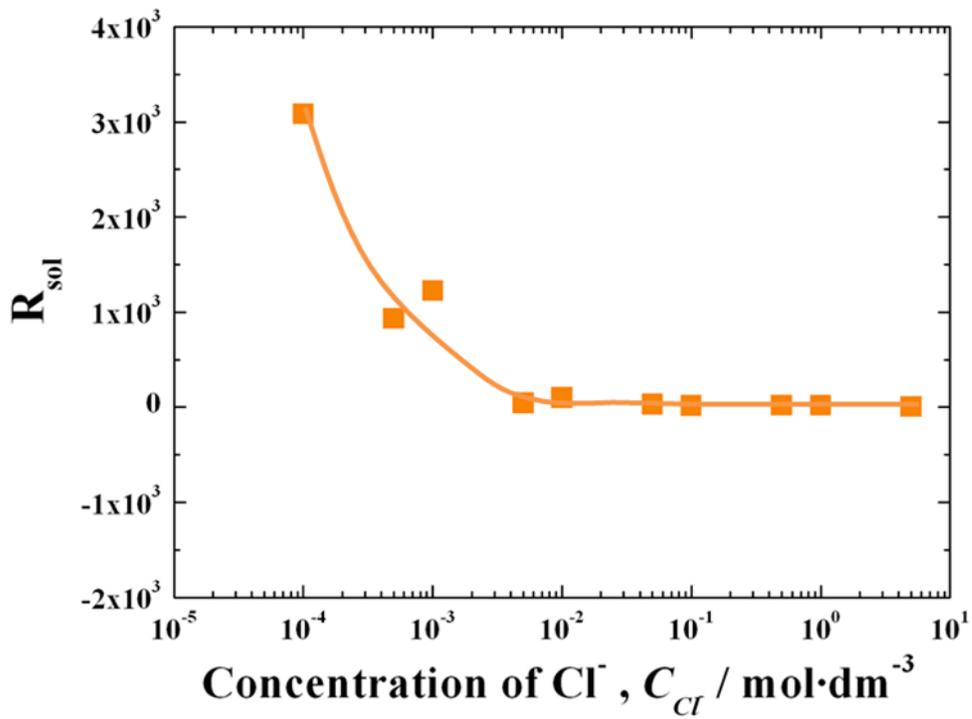


図 3-14 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS304 の溶液抵抗

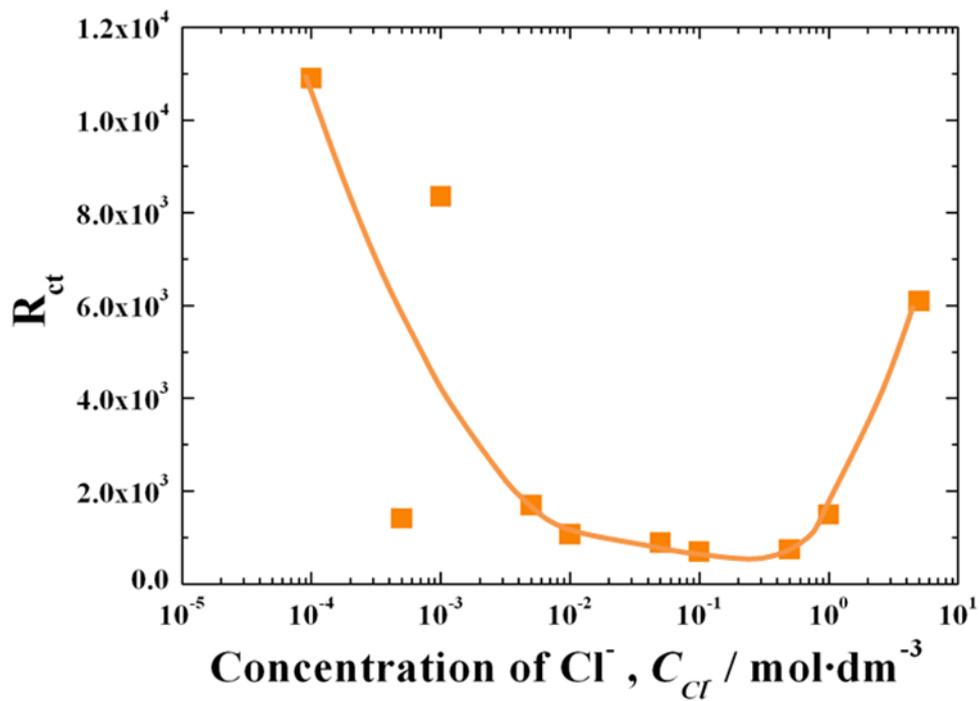


図 3-15 0.0001M~5M NaCl 溶液中における Fe の電荷移動抵抗

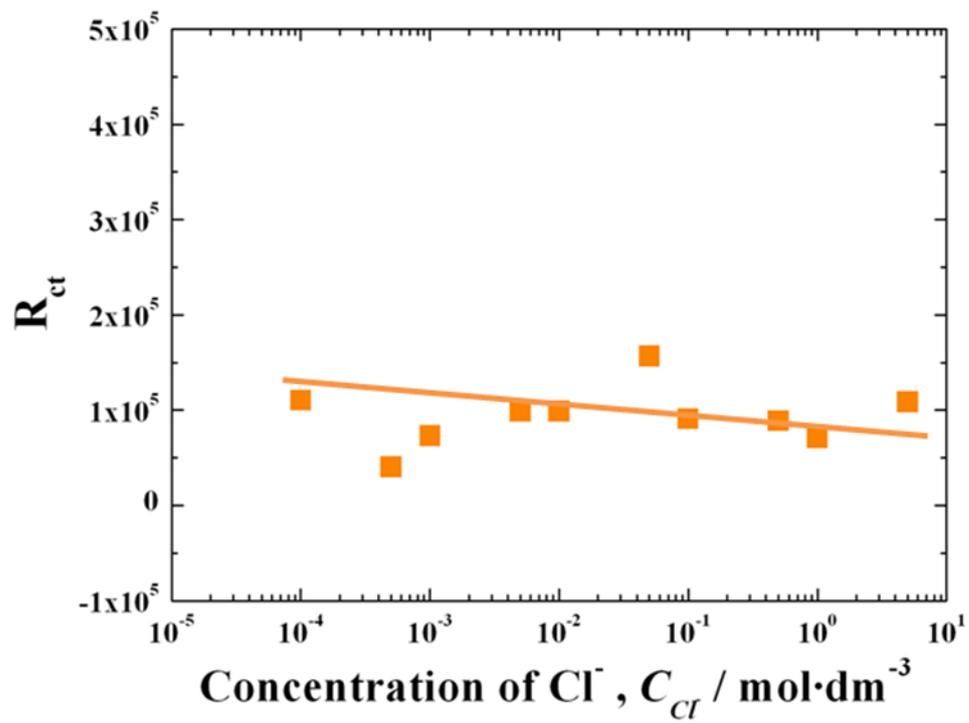


図 3-16 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS304 の電荷移動抵抗

3.3.6 塩化ナトリウム溶液中における純鉄およびステンレス鋼 SUS304 のボード線図による解析

図 3-17、3-18 に各塩化ナトリウム溶液中における純鉄およびステンレス鋼 SUS304 のインピーダンス挙動をボード線図により示す。図 3-17 より、周波数が増加するとインピーダンスが減少するが、溶液濃度が異なっても傾きはほぼ同挙動を示している。また、この電気二重層容量を示す傾きはほぼ 45° と判断し、傾き-1 とみなすので容量値は 1 つであることがわかった。また、溶液濃度が薄いものは濃いものと比べて低周波側まで溶液抵抗が観測できる。このことから溶液濃度が薄いものは電気二重層容量が小さく、溶液濃度が濃いものは電気二重層容量が大きいことが示唆された。

図 3-18 においては Fe と同様に溶液濃度が異なっても傾きはほぼ同挙動を示し、傾きは 45° で-1 とみなす。よって容量値は 1 つであることがわかった。また、多少誤差は生じるが、SUS304 においては溶液濃度が異なってもインピーダンスおよび電気二重層容量は変わらないという結果が得られた。しかし、0.5~5M においては若干であるがインピーダンスが他の溶液濃度と比べ小さく電気二重層容量が大きいことが確認された。

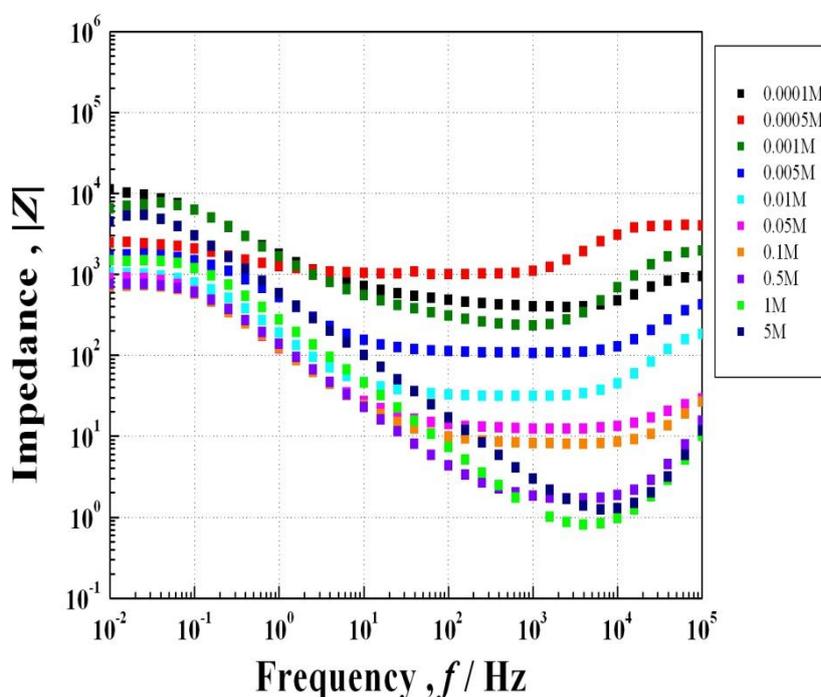


図 3-17 0.0001M~5M NaCl 溶液中における Fe のインピーダンス挙動のボード線図表示

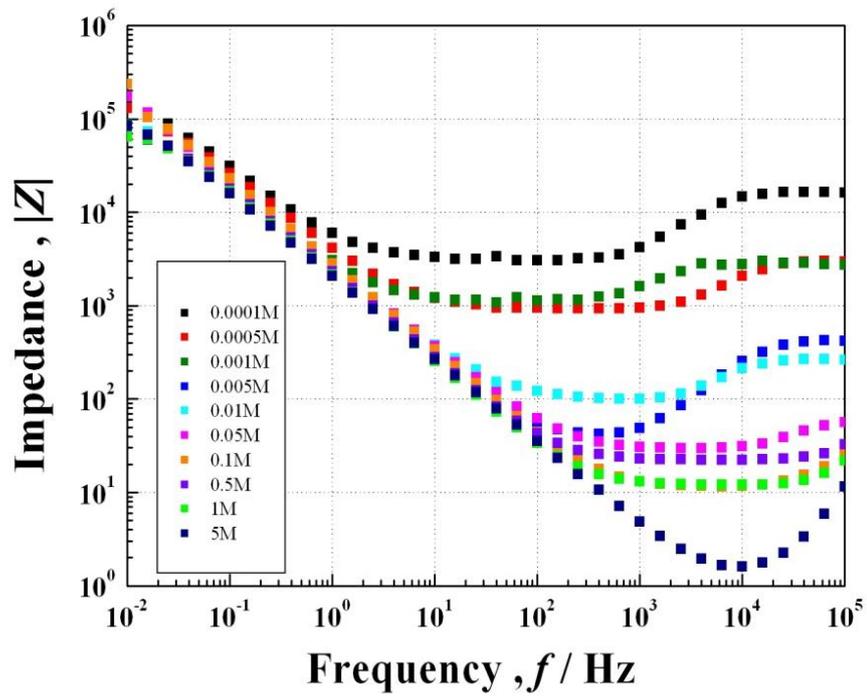


図 3-18 0.0001M~5M NaCl 溶液中における SUS304 のインピーダンス挙動のボード線図表示

3.4 結言

- 1) Fe と SUS304 では不働態領域が明確に確認された。
- 2) 2 種類の金属は Cl⁻濃度に依存性が見られ、特に Fe のアノード反応が促進されていることが示唆された。
- 3) 溶液濃度が増加すると溶液抵抗は減少傾向にあり、腐食が促進されていることがわかった。
- 4) 低濃度環境では電気二重層容量が小さく、高濃度環境では電気二重層容量大きくなることがわかった。

第3章 参考文献

- 1) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，pp1 (2006)
- 2) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，pp4 (2006)
- 3) 藤井哲雄：水質と金属の腐食，表面技術，pp134 (1999)
- 4) 平野英樹：防錆・防食技術総覧，株式会社 新協，pp59 (2000)
- 5) H. H. Uhlig, R. W. Revie：腐食反応とその制御，産業図書株式会社，pp62-64 (1989)
- 6) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，pp162 (2006)
- 7) H. H. Uhlig, R. W. Revie：腐食反応とその制御，産業図書株式会社，pp308 (1989)
- 8) H. H. Uhlig, R. W. Revie：腐食反応とその制御，産業図書株式会社，pp72 (1989)
- 9) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，pp99 (2012)
- 10) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，pp160 (2006)
- 11) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，pp120 (2006)
- 12) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，pp59-60 (2012)
- 13) 今井八郎：環境材料，芝浦工業大学 環境材料研究室，pp16-17 (2001)
- 14) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，pp117 (2012)
- 15) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，pp159 (2012)
- 16) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，pp163-164 (2012)
- 17) 電気化学学会：電気化学測定マニュアル基礎編，丸善出版株式会社，pp63 (2002)
- 18) 逢坂哲彌・小山昇・大坂武男：電気化学法—基礎測定マニュアル，講談社，pp157-158 (1989)
- 19) 電気化学学会：電気化学測定マニュアル基礎編，丸善出版株式会社，pp95 (2002)
- 20) 板垣昌幸：電気化学インピーダンス法，丸善株式会社，pp3-5 (2008)
- 21) 村田誠四郎：金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編，丸善出版株式会社，pp89 (2002)

第4章

ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす pHの影響

第4章 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす pH の影響

4.1 緒言

第1章においても述べているとおり、腐食反応はアノード反応とカソード反応の組み合わせにより進行する。金属の溶解反応をアノード反応とすると、カソード反応は酸素の還元、あるいは水素発生（一部、水の分解）がカウンター反応として生じることになる。特に酸性溶液のカソード反応は、水素イオン濃度が高いため酸素発生反応となる¹⁾。

ステンレス鋼の分類は、第1章にまとめたように種々に分類されるが、その特性は腐食性に限らず、機械的特性、熱処理特性、磁性などに影響を及ぼす²⁾³⁾。また、熱処理や加工によっても構造あるいは特性が変化することもあり⁴⁾、それぞれの特性を評価することが重要である。腐食特性においては、同じ系であっても SUS304 と SUS316 のように、添加元素により著しい差異⁵⁾が生じることにも理解する必要がある。しかし、良好な耐食性の原因として、ステンレス鋼表面の不動態皮膜は Cr 酸化物、水酸化物による保護作用であると表現され⁶⁾、多くの報告において材料、環境の整理が充分でない点が残されている。第1章にも詳細を示したが、電気化学挙動とステンレス鋼の反応性はまとめられており⁷⁾、電気化学測定の有効性が認められている。

ステンレス鋼は不動態皮膜で覆われているため耐食性が良好である。しかし、Cl⁻などが多く存在する環境において不動態皮膜が破壊されてしまうと、金属イオンが溶出し、局部的に腐食が進行する。局部腐食を発生する因子には、温度、塩濃度などが知られているが、局部腐食成長過程に pH 低下が関与することから、初期 pH 環境が局部腐食発生に影響を及ぼすと考えられる。ステンレス鋼の中でも耐食性が最も良好であるオーステナイト系ステンレス鋼においても、局部腐食発生、成長に pH が影響を及ぼすことが考えられる。そこで本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS316 を用いて電気化学測定を行い、ステンレス鋼の局部腐食過程に及ぼす NaCl の濃度の影響および pH の影響を検討した。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試験片作製

供試材は SUS304、SUS316 (10mm×10mm×0.5mm) を用いた。供試材と導線を Ag ペーストにより結線し、エポキシ樹脂で試験面以外をコーティングしたものを試験片とした。エポキシ樹脂が硬化した後に、エメリー研磨紙 1000 番まで湿式研磨した。研磨した試料をエタノールで 5 分間超音波洗浄した。

表 4-1 に SUS304 と SUS316 の化学組成および図 4-1 に試験片の形状を示す。

表 4-1 SUS304 および SUS316 の化学組成⁸⁾ (mass%)

供試材	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	8.00~ 10.50	18.00~ 20.00	—
SUS316	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	10.00~ 14.00	16.00~ 18.00	2.00~ 3.00

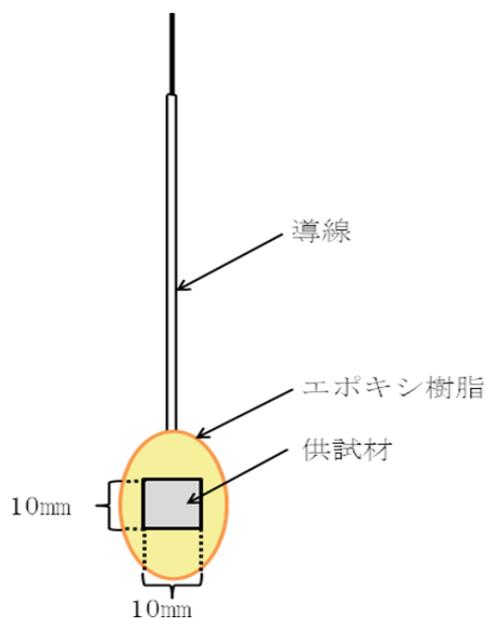


図 4-1 試験片の形状

4.2.2. 試験方法

4.2.2.1. 分極曲線測定

電気化学測定は3電極方式を用いて分極曲線測定を行った。電極は参照電極、対極、作用電極（試験片）で構成されており、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極 (Ag/AgCl/KCl sat.)、対極には白金を用いた。浸漬開始より 1800s 保持後の電位を浸漬電位とした。電位掃引速度は 1mV/s として -1.5V~1.5V の電位掃引範囲で分極曲線測定を行った。試験溶液は、ほう酸溶液 0.2M をほう酸ナトリウム溶液 0.05M で pH8.4 に調整したほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液を基準液として、これに 0.05M、0.5M、5M の NaCl を添加した溶液および、それぞれ pH4.0、pH2.0 に調整した溶液を用いた。

4.3 結果および考察

4.3.1. SUS304 の局部腐食挙動

4.3.1.1. pH8.4 の溶液中における影響

pH8.4 に調整した基準液に 0.05M、0.5M、5M NaCl を添加した溶液および基準液中における SUS304 の分極曲線測定結果を図 4-2 に示す。いずれの濃度であっても不動態領域を確認することができ、不動態保持電流密度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で一定の電流値を示している。したがって、不動態保持電流密度に NaCl の濃度の違いは影響を及ぼさないと考えられる。また、NaCl の濃度が高くなるにつれて孔食電位は卑化していることがわかる。これは、 Cl^- の濃度の増加に伴い孔食萌芽、孔食発生サイトが増加し、局部腐食が容易に発生するためであると考えられる。

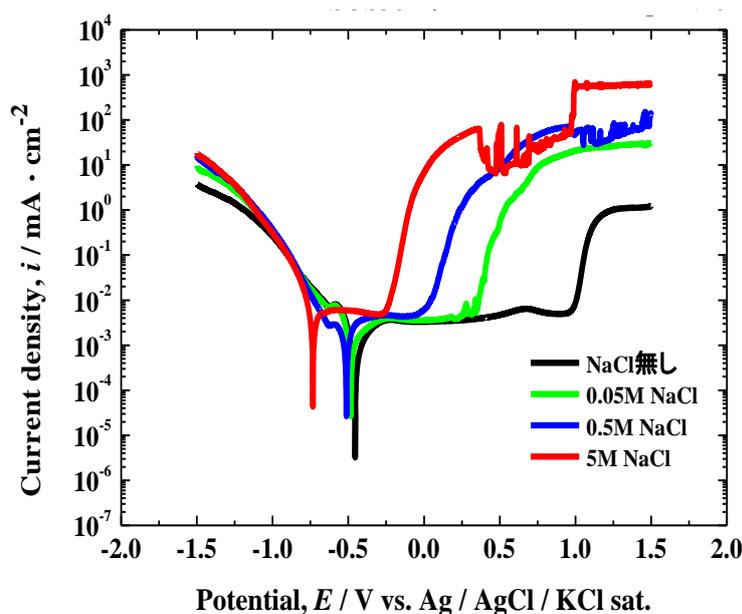


図 4-2 pH8.4 の溶液中における SUS304 の分極曲線

4.3.1.2. pH4.0 の溶液中における影響

pH4.0 に調整した基準液に 0.05M、0.5M、5M NaCl を添加した溶液中における SUS304 の分極曲線測定結果を図 4-3 に示す。図 4-2 と同様にいずれの濃度であっても不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で一定値を示している。したがって、不働態保持電流密度に NaCl の濃度の違いは影響を及ぼさないと考えられる。また、孔食電位も濃度の増加に伴い卑化していることがわかる。よって NaCl の濃度が増加すると孔食が発生しやすくなると考えられる。

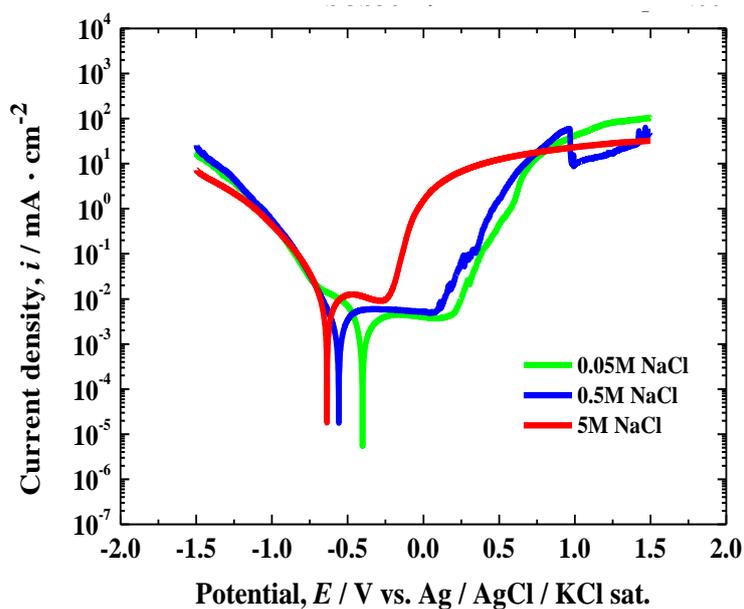


図 4-3 pH4.0 の溶液中における SUS304 の分極曲線

4.3.1.3. pH2.0 の溶液中における影響

pH2.0 に調整した基準液に 0.05M、0.5M、5M NaCl を添加した溶液中における SUS304 の分極曲線測定結果を図 4-4 に示す。図 4-2、図 4-3 と同様にいずれの濃度であっても不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度は 10^{-2}mA/cm^2 付近で同程度の値を示している。したがって、不働態保持電流密度に NaCl の濃度の違いは影響を及ぼさないと考えられる。また、濃度の増加に伴い孔食電位が卑化していることがわかる。孔食電位も濃度の増加に伴い卑化していることがわかる。よって NaCl の濃度が増加すると孔食が発生しやすくなると考えられる。

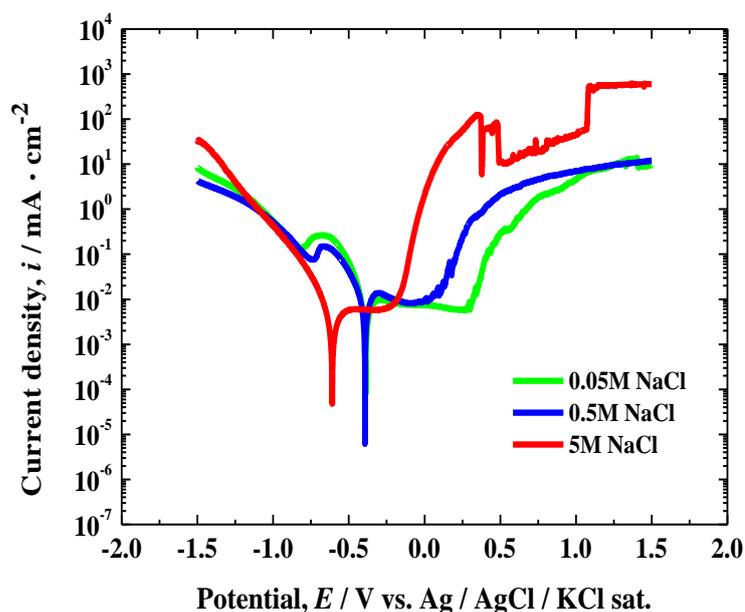


図 4-4 pH2.0 の溶液中における SUS304 の分極曲線

4.3.1.4. pH を変化させたときの SUS304 の局部腐食挙動

図 4-5 に基準液に NaCl 0.05M を添加し、pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液および基準液における SUS304 の分極曲線を示す。基準液に NaCl 0.05M を添加して pH 調整をした溶液と基準液を比較すると、孔食電位は卑化していることがわかる。NaCl の添加によって溶液中の Cl⁻ の増加によるものと考えられる。また、NaCl を添加して pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整したいずれの溶液も孔食電位の変化は小さいことがわかる。よって SUS304 に及ぼす pH の影響は小さいと考えられる。

図 4-6 に基準液に NaCl 0.5M を添加し、pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液および基準液における SUS304 の分極曲線を示す。図 4-5 同様に基準液に NaCl 0.05M を添加して pH 調整をした溶液と基準液を比較すると、孔食電位は卑化していることがわかる。NaCl の添加によって溶液中の Cl⁻ の増加によるものである

と考えられる。図 4-5 と比較すると孔食電位は卑化している。これは、NaCl の濃度が 0.5M になったことによって、溶液中の Cl⁻が増加したことによるものであると考えられる。また、NaCl を添加して pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整したいずれの溶液も孔食電位の変化は小さいことがわかる。よって SUS304 に及ぼす pH の影響は小さいと考えられる。

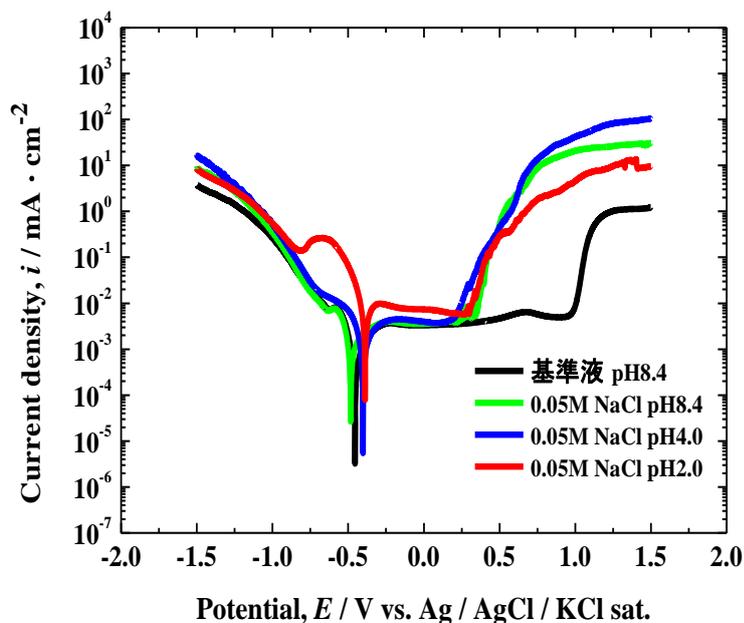


図 4-5 基準液に NaCl 0.05M を添加して pH 調整した溶液中および基準液中での SUS304 の分極曲線

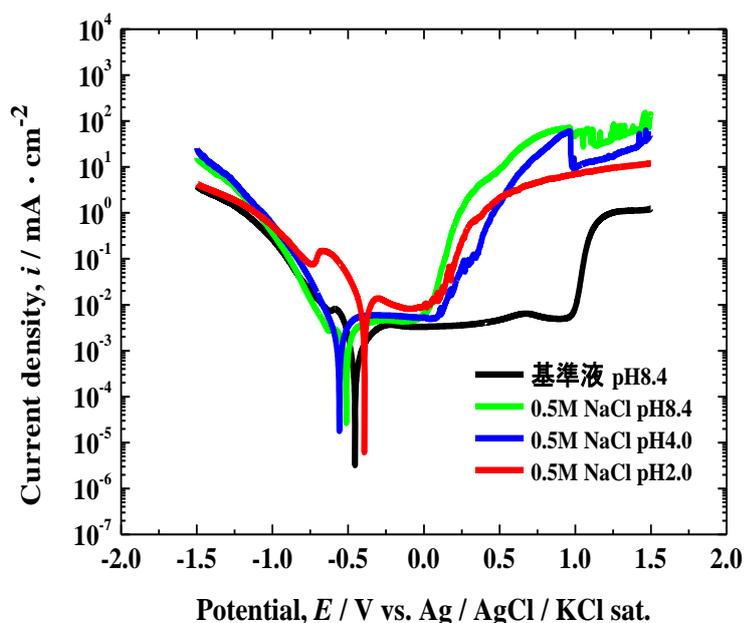


図 4-6 基準液に NaCl 0.5M を添加して pH 調整した溶液中および基準液中での SUS304 の分極曲線

図 4-7 に基準液に NaCl 5M を添加し、pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液および基準液における SUS304 の分極曲線を示す。図 4-5 同様に基準液に NaCl 5M を添加して pH 調整をした溶液と基準液を比較すると、孔食電位は卑化していることがわかる。NaCl の添加によって溶液中の Cl⁻ の増加によるものと考えられる。図 4-5、図 4-6 と比較すると孔食電位は卑化している。これは、NaCl の濃度が 5M になったことによって、溶液中の Cl⁻ が増加したことによるものと考えられる。また、NaCl を添加して pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整したいずれの溶液も孔食電位の変化は小さいことがわかる。よって SUS304 に及ぼす pH の影響は小さいと考えられる。

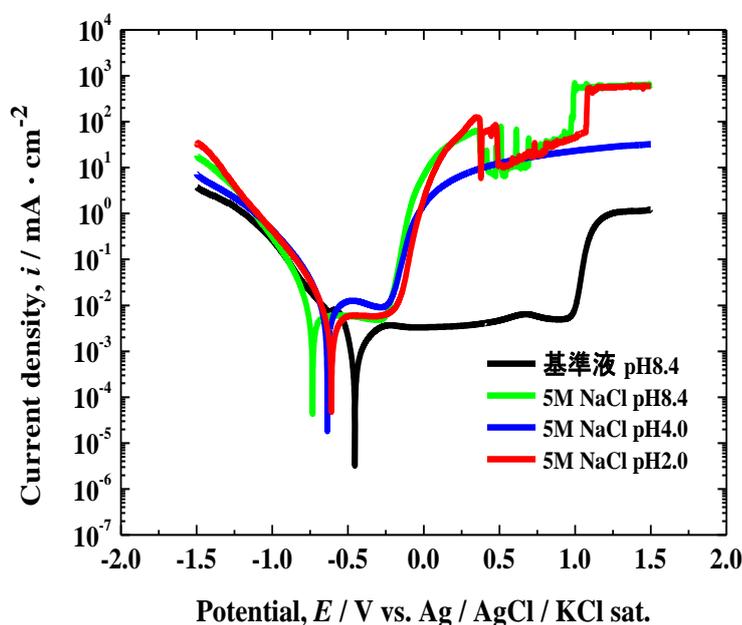


図 4-7 基準液に NaCl 5M を添加して pH 調整した溶液中および基準液中での SUS304 の分極曲線

4.3.2. SUS316 の局部腐食挙動

4.3.2.1. pH8.4 の溶液中における局部腐食挙動

pH8.4 に調整した基準液に 0.05M、0.5M、5M NaCl を添加した溶液および基準液中における SUS316 の分極曲線測定結果を図 4-8 に示す。

図 4-2 と図 4-8 を比較すると、図 4-2 の SUS304 の NaCl 0.05M では 0.25mV~0.5mV において基準液よりも孔食電位が卑化しており、孔食発生挙動を確認することができたが、SUS316 の NaCl 0.05M 孔食電位が約 1.0mV となっており、基準液とおおよそ同様な値を示している。よって NaCl 0.05M では孔食は発生していないと考えられる。また、SUS304 に比べていずれの濃度であっても孔食電位は貴化していることがわかる。よって SUS316 は SUS304 よりも耐食性が良好であることが示された。

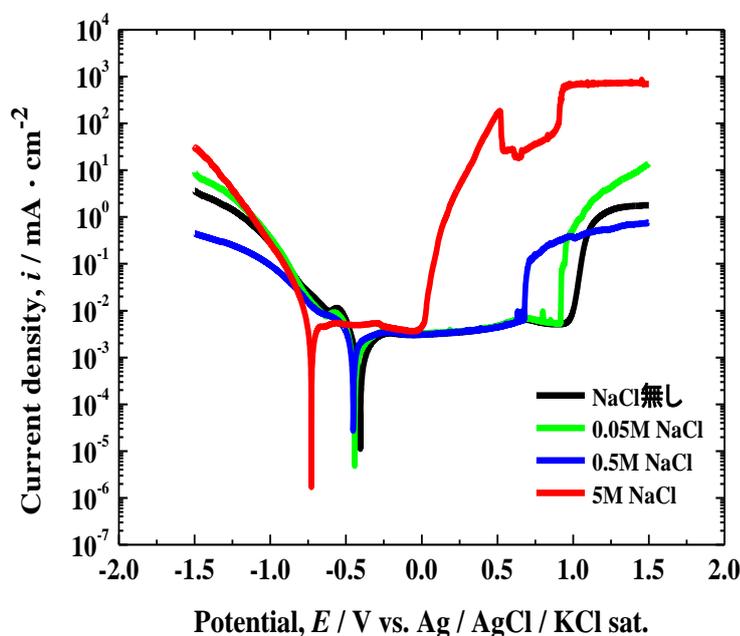


図 4-8 pH8.4 の溶液中における SUS316 の分極曲線

4.3.2.2. pH4.0 の溶液中における局部腐食挙動

pH4.0 に調整した基準液に 0.05M、0.5M、5M NaCl を添加した溶液中における SUS316 の分極曲線測定結果を図 4-9 に示す。いずれの濃度であっても不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で同程度の値を示している。図 8 と比較すると pH の低下に伴い、いずれの濃度においても孔食電位が卑化していることがわかる。これは、pH 低下による溶解性の増大および不働態皮膜の安定性低下に寄因すると考えられる。

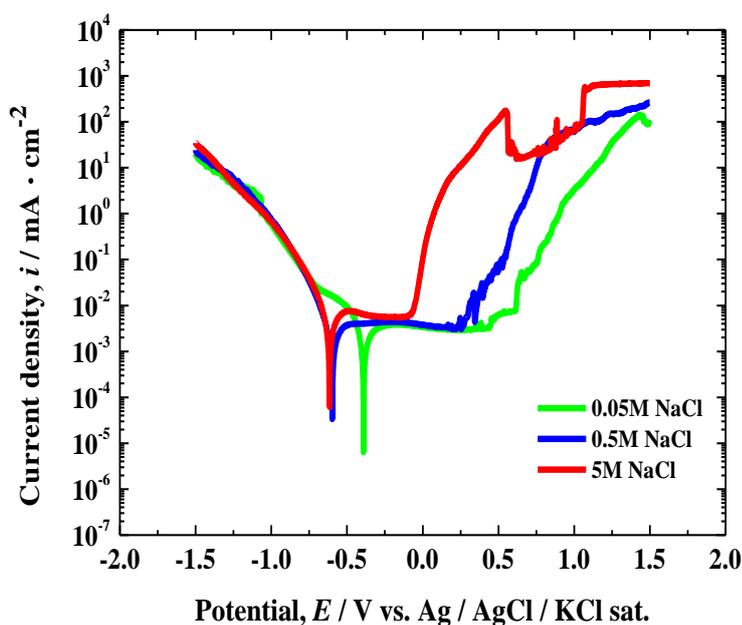


図 4-9 pH4.0 の溶液中における SUS316 の分極曲線

4.3.2.3. pH2.0 の溶液中における局部腐食挙動

pH2.0 に調整した基準液に 0.05M、0.5M、5M NaCl を添加した溶液中における SUS316 の分極曲線測定結果を図 4-10 に示す。いずれの濃度でも不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で同程度の値を示している。NaCl の濃度の増加に伴い、孔食電位が卑化することがわかる。これは、NaCl の濃度の増加に伴い孔食萌芽、孔食発生サイトが増加し、局部腐食が容易に発生するためであると考えられる。

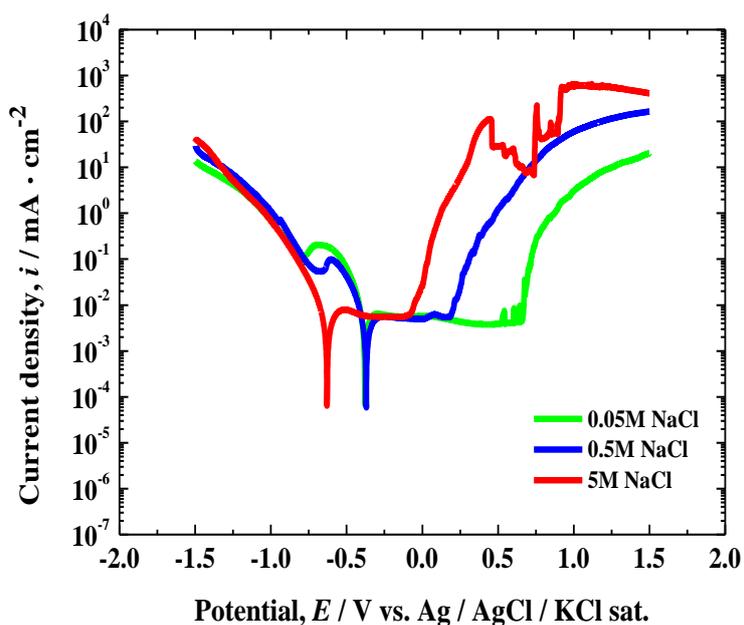


図 4-10 pH2.0 の溶液中における SUS316 の分極曲線

4.3.3 pH を変化させたときの SUS316 の局部腐食挙動

図 4-11 に基準液に NaCl 0.05M を添加し、pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液および基準液における SUS316 の分極曲線を示す。いずれの pH であっても不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で同程度の値を示している。よって、不働態保持電流密度に pH は影響を及ぼさないと考えられる。基準液に NaCl を添加して pH4.0、pH2.0 に調整した 2 つの溶液の孔食電位はおおよそ同様な値を示した。また、基準液に NaCl を添加して pH8.4 に調整した溶液と基準液の孔食電位もおおよそ同様な値を示している。これらのことから、中性環境下に比べて酸性環境下のほうが腐食しやすいことがわかる。

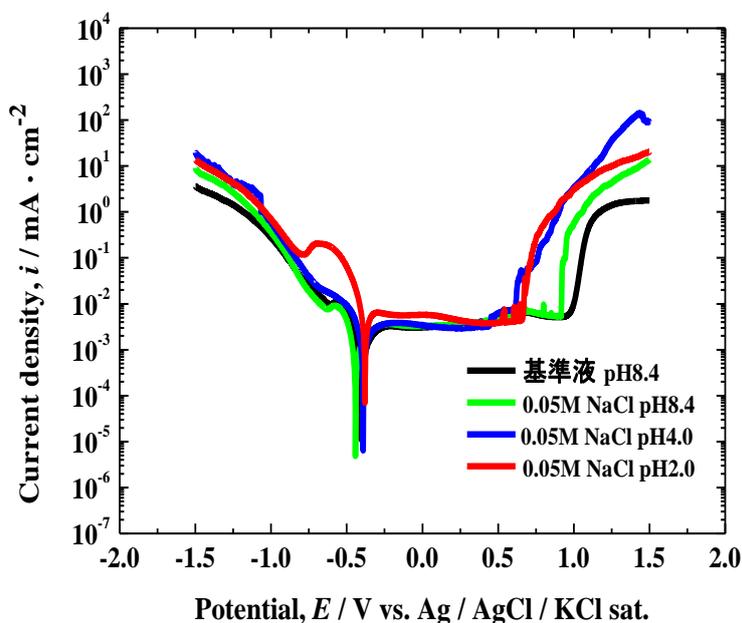


図 4-11 基準液に NaCl 0.05M を添加して pH 調整した溶液中および基準液中での SUS316 の分極曲線

図 4-12 に基準液に NaCl 0.5M を添加し、pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液および基準液における SUS316 の分極曲線を示す。いずれの pH であっても不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で同程度の値を示している。よって、不働態保持電流密度に pH は影響を及ぼさないと考えられる。図 4-11 と比較すると、孔食電位はいずれの pH であっても卑化していることがわかる。基準液に NaCl 0.5M を添加して pH8.4 に調整した溶液と基準液は pH が同様であるが、孔食電位は卑化していることがわかる。これらは、NaCl の濃度が増加したことで Cl⁻ の濃度が増加したことによるものであると考えられる。pH が低下することで中性環境から酸性環境になることで、孔食電位が卑化していることがわかる。これは、pH 低下による溶解性の増大および不働態皮膜の安定性低下に寄因すると考えられる。

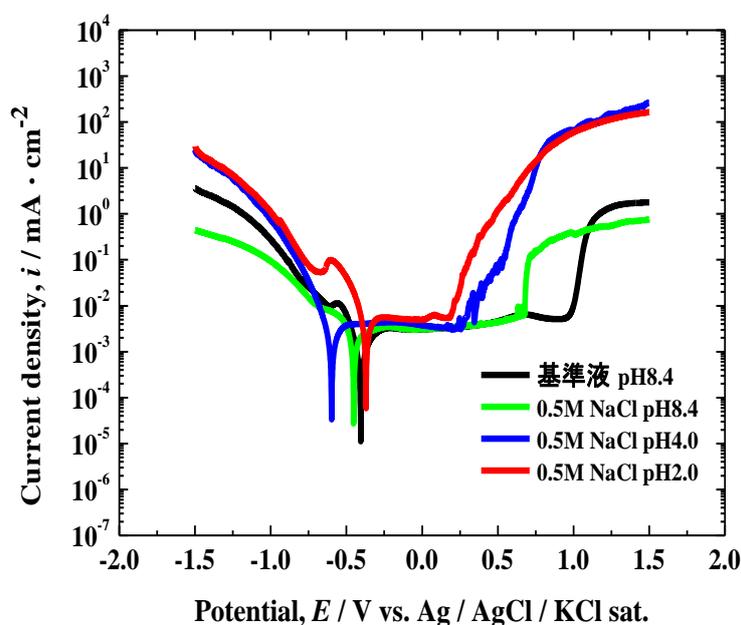


図 4-12 基準液に NaCl 0.5M を添加して pH 調整した溶液中および基準液中での SUS316 の分極曲線

図 4-13 に基準液に NaCl 5M を添加し、pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液および基準液における SUS316 の分極曲線を示す。いずれの pH であっても不働態領域を確認することができ、不働態保持電流密度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 付近で同程度の値を示している。よって、不働態保持電流密度に pH は影響を及ぼさないと考えられる。いずれの pH であっても孔食電位は $-0.25 \text{mV} \sim 0 \text{mV}$ 付近でおおよそ同様な値を示している。NaCl の濃度が高濃度となると pH の影響よりも Cl^- の影響が優位に働くことがわかった。

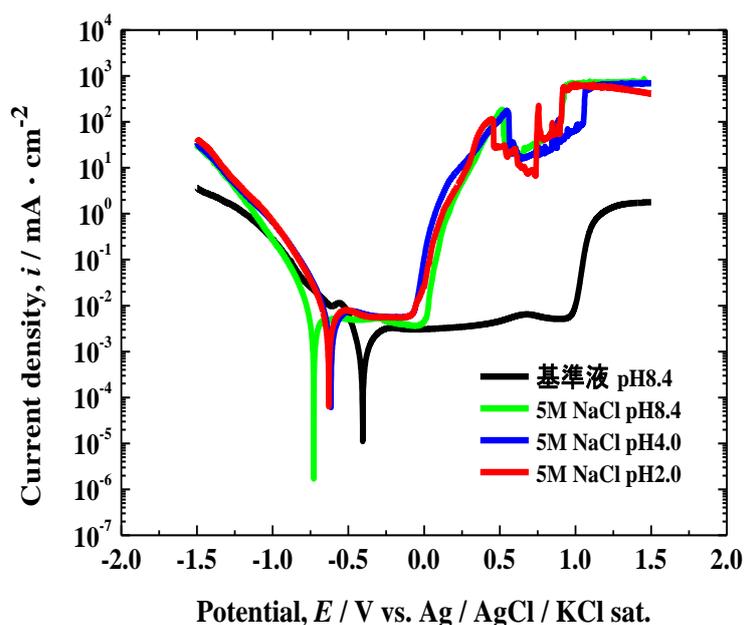


図 4-13 基準液に NaCl 5M を添加して pH 調整した溶液中および基準液中での SUS316 の分極曲線

4.4 結言

SUS304 および SUS316 を用いて、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液 pH8.4 を基準液として、基準液に 0.05M、0.5M、5M の NaCl を添加した溶液中、また、それぞれ pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液中および基準液中において電気化学測定を行った結果以下のことがわかった。

- 1) 不働態保持電流密度に NaCl の濃度および pH は影響を及ぼさない。
- 2) NaCl の濃度が増加することによって Cl⁻が増加し、孔食電位が卑化することが示された。孔食電位が卑化することにより、孔食が発生しやすくなると考えられる。
- 3) SUS304 と SUS316 の孔食電位を比較すると、0.05M、0.5M、5M の NaCl いずれの濃度であっても SUS304 に比べ、SUS316 が貴になっていることがわかり、SUS304 よりも SUS316 は耐食性が良好であることが示された。
- 4) SUS304 は pH による孔食電位への影響は小さいが、SUS316 は pH の低下による溶解性の増大および不働態皮膜の安定性低下に寄因すると考えられる。しかし、Cl⁻の濃度が高濃度になると、pH の影響よりも Cl⁻による影響が優位に働くと考えられる。

第4章 参考文献

- 1) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，pp183-184 (2011)
- 2) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，pp152-157 (2011)
- 3) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，p162 (2006)、
- 4) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，p168 (2011)
- 5) 田中良平：ステンレス鋼の選び方・使い方，日本規格協会，p243 (2010)
- 6) 橋本政哲：現場で生かす金属材料シリーズステンレス，丸善出版株式会社，pp184-186 (2011)
- 7) 藤吉敏生：ステンレス鋼便覧-第3版，日刊工業新聞社，p252 (1995)
- 8) 田中良平：ステンレス鋼の選び方・使い方，日本規格協会，pp45-46 (2010)

第5章

医療用材料としての ステンレス鋼からの 金属イオン溶出に対する対策

第5章 医療用材料としてのステンレス鋼からの金属イオン溶出に対する対策

5.1 研究背景

5.1.1 バイオマテリアル

5.1.1.1 医療用金属材料

バイオマテリアルとは損傷を受けた生体組織の機能をできるだけ正常に近い状態に回復させるときに使用される材料である。老化、疾病、事故によって失われた人体機能の再建には状況に応じた様々な特性や機能(表 5-1)を有した多くの材料が使用され、医療技術の向上に貢献してきた。失われた人体機能を再建するには、保存治療(投薬)を別とすれば、材料もしくは再生医療(tissue engineering)による治療を行うことになる。再生医療による治療は、生体組織を出発材料として使用するため¹⁾²⁾、再生された組織は生体機能を持ち、拒絶反応を示さない、もしくは示し難いと考えられている。しかし、再生医療は発展途上な技術であり法律・倫理的問題を含め多くの問題を抱えている。また、自己の生体組織の採取が困難、あるいは培養に時間が要する場合には、高齢者や早期の社会復帰を希望する患者への適用には依然として多くの課題を残している。一方、人工材料による治療は、早期の機能再建が可能である。このため、人工材料による治療と再建医療による治療を併用することで、患者の要求に応じた治療ができる。

表 5-1. 医療用材料に求められる特性.

material property	function of biomaterial
strength	blood compatibility
elasticity	antithrombotic
wear proof	biocompatibility
hardness	biodegradability
transparency	cell adhesiveness
heat-resistance property	immune function
low temperature resistance	pharmacological activity
chemical resistance	controlled release
nontoxic	selective adsorption

医療用材料は大きく金属材料(metal)、セラミック材料(ceramic)、高分子材料(polymer)に分類される。セラミック材料と高分子材料は優れた生体組織適合性(biocompatibility)と生体機能性をもつことから医療用デバイスへの幅広い応用を可能にした。実際に金属製の医療用デバイスがセラミックスや高分子で代替されてきた。しかし、金属材料は最も古くから工業化され、研究が進んでいることから、多くの医療用材料、特に体内埋入型デバイスの約80%は、金属材料が占めている³⁾。金属材料を生体内に適応した事例は古く、金・銀・白金等の貴金属のワイヤ状あるいはピン状に成型した状態で、歯科用材料や骨折箇所の固定具として用いられてきた。現在でも、強度と靱性が要求されるデバイスにおいては、金属材料をセラミック材料や高分子材料で代替することは難しく、また加工性に優れているため、整形外科や歯科領域などでは人工股関節や人工歯根等の硬組織大替器具として利用されている(表 5-2)。したがって、金属材料は、今後の医療分野においても重要な役割を果たすといえる⁴⁾。

表 5-2. 異なる医療用材料に求められる特性

metal	ceramic	polymer
strength	wear resistance	transparency
toughness	bioinert	softness
elasticity	bioactive	surface modification
stiffness	biodegradable	biodegradable

5.1.1.2 医療用材料に求められる特性・性質

医療用材料では、その材料自体の特性や性質の他に、生体・生体組織と接触する表面の特性・機能を考慮する必要がある。また、デバイスに加工・成型後の生体組織との関係や、使用中における性質の変化も調べなくてはならない。医療用材料に求められる性質は、使用用途によって多岐にわたり、荷重を支える整形外科用、不安定な血液に曝される心臓血管系、老廃物の排泄に関係する代謝系、口腔内と体外(大気環境下)という異なる環境に曝される歯科用材料、光学的性質を配慮しなければならない眼科などが挙げられる⁵⁾。

機械的性質

一般的な材料と同様に、医療用材料も用途に応じた機械的性質が要求され、弾性(elasticity)、靱性(toughness)、塑性(plasticity)、クリープ(creep)、応力緩和(stress relaxation)などが挙げられる⁶⁾。しかし、人工心臓などに代表される動的環境での適用では、静的応力と動的応力の違いを考慮した降伏強さや材料の耐久限界

を考慮する必要がある。

血栓形成

医療用材料を生体内環境下や血液に曝した場合、初期に起こる現象の一つとして、タンパク質の吸着が挙げられる。タンパク質の吸着は、吸着タンパク質の交換(Vorman effect)やタンパク質の重層化を引き起こし、血栓形成や炎症といった細胞レベルでの反応の要因になる。

血栓形成メカニズムは複雑な階級反応を示すが(図 5-1)、二つの主要なプロセスから形成される。一つは凝固因子のカスケード反応(cascade reaction)によるトロンピン(thrombin: 図 5-2)生成及び不溶性フィブリン(fibrin: 図 5-3)の生成であり、もう一つは血小板 (blood platelet thrombocyte)の凝集による。白色血栓の生成である。この両プロセスは共同作用により典型的な赤色血栓が形成される(7)8)9)10)11)。

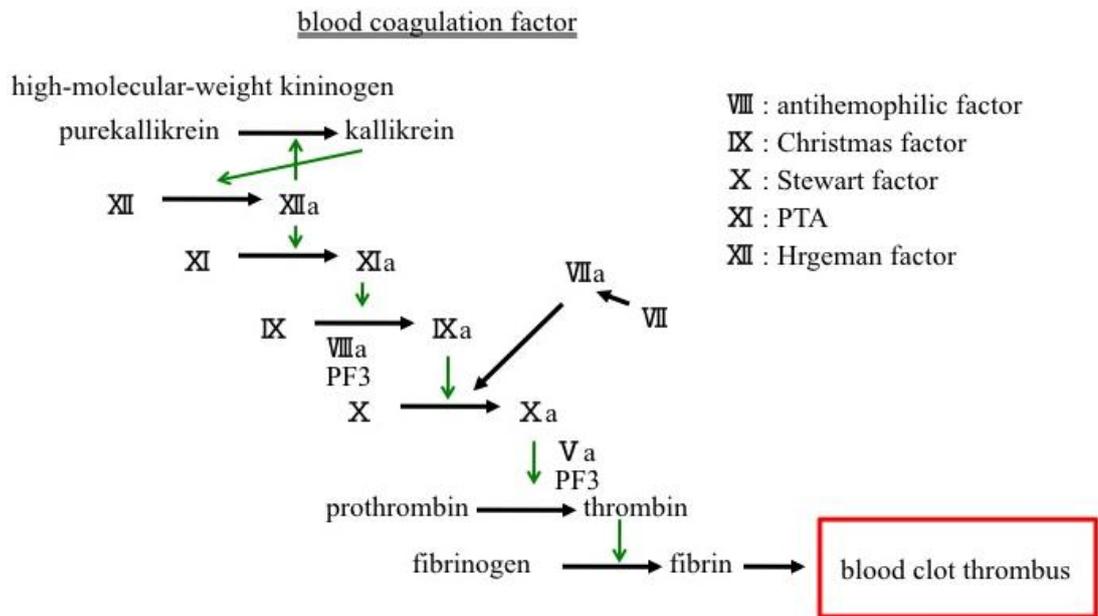
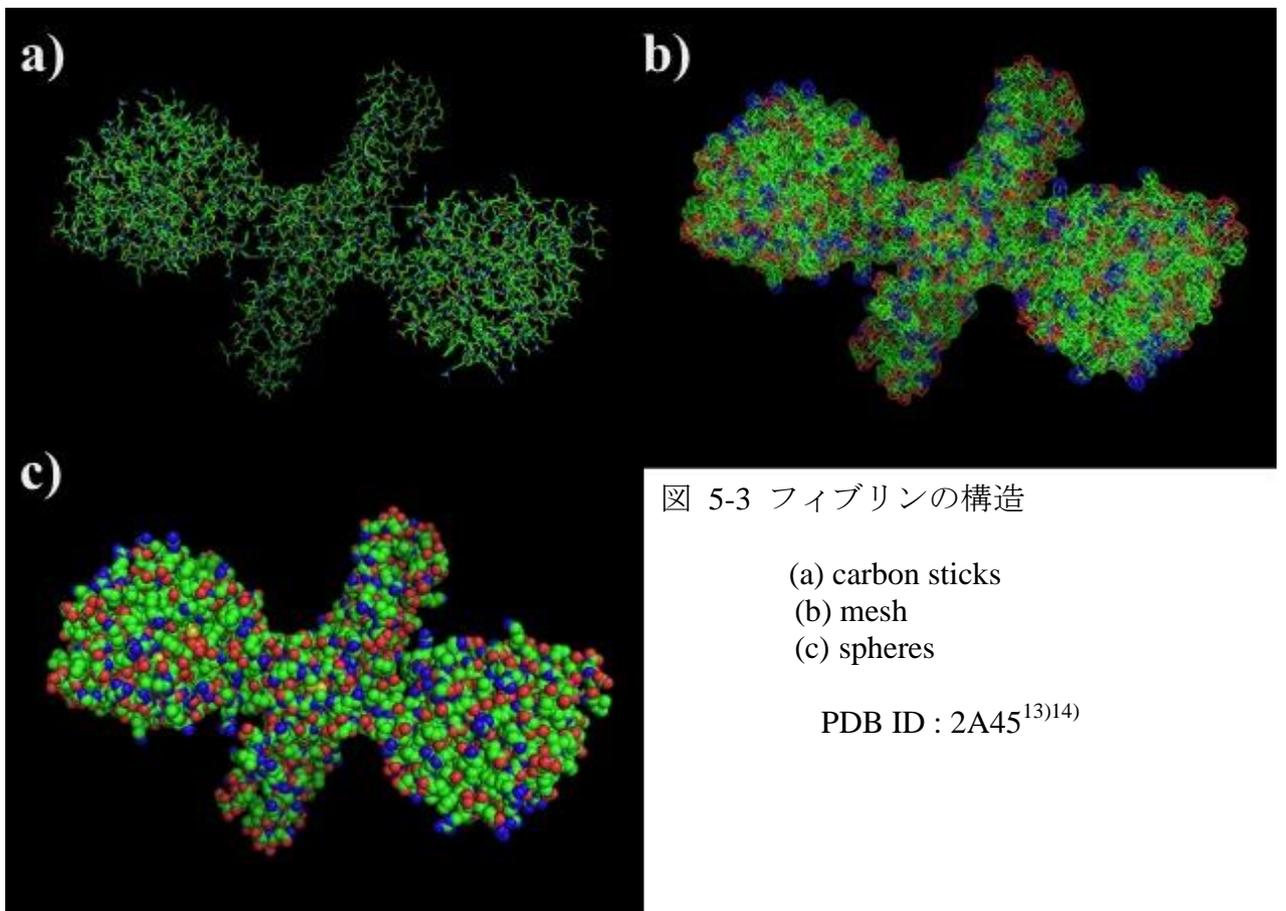
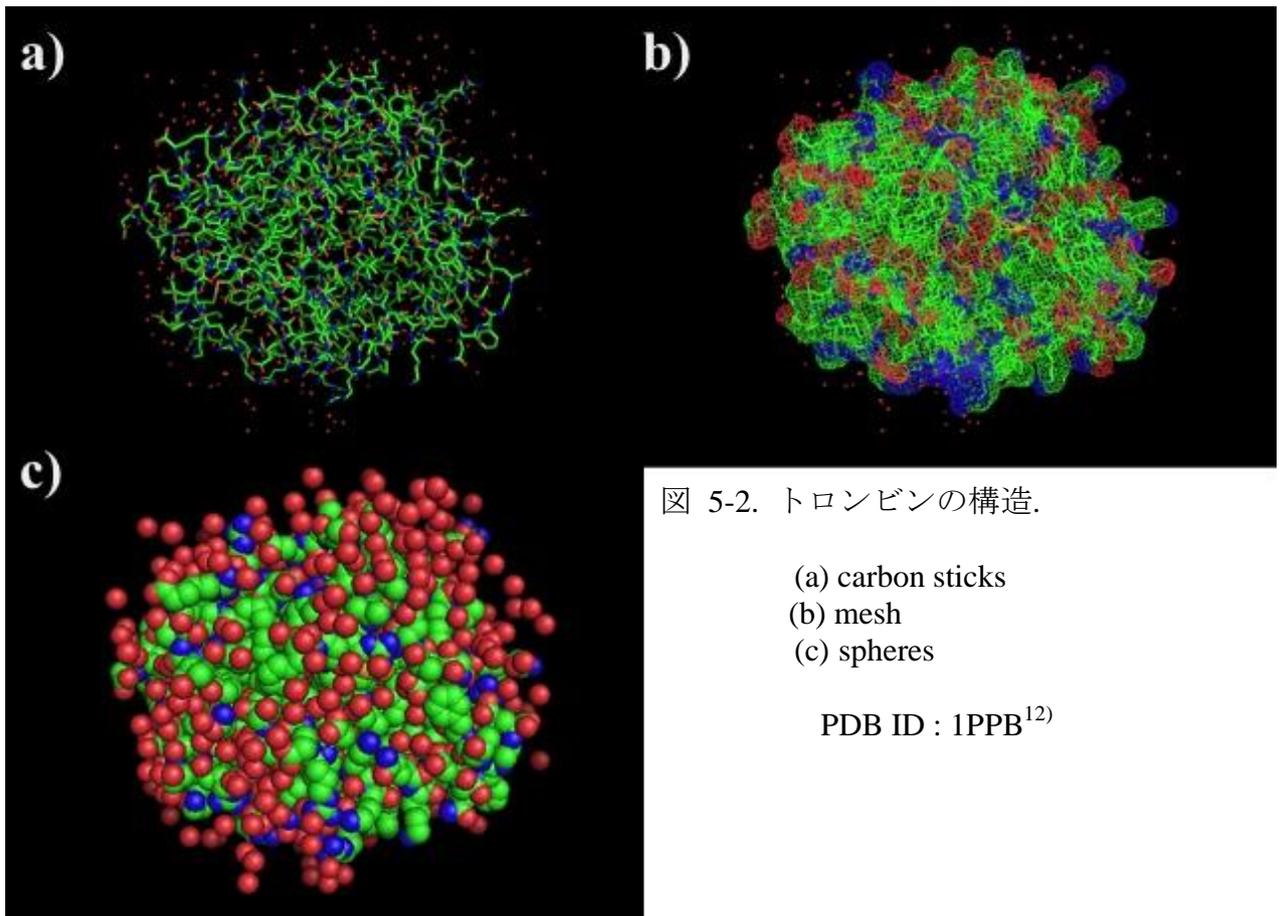


図 5-1 血栓形成メカニズム



生体適合性

医療用材料には、周囲の組織に悪影響を与えない生体適合性が求められる。生体内に埋植された材料から、生体に有害な物質が溶出し、周囲の組織に取り込まれると、細胞の変性や細胞死(necrosis)を引き起こし、結果として周囲の組織が壊死する可能性がある。よって、医療用材料には、イオンの溶出性が少なく、毒性(toxicity)・細胞刺激性(irritative)・発がん性(carcinogenic)がないものではない。

生体内に埋植された材料は、長期にわたり継続的に体液(body fluid)の浸食を受ける。体液は Na^+ ・ K^+ ・ Ca^{2+} ・ Mg^{2+} などの多種のイオンが存在し(表 5-3)、pH の値は7.35 付近を示すが、炎症箇所などは5.3-5.6 程度の酸性を示す。このような環境下で、医療用材料は長期間劣化せず、安定である必要がある。

表 5-3 体液のイオン濃度

ion	concentration (g/l)	concentration (M)
sodium ion (Na^+)	3.3	1.4×10^{-1}
potassium ion (K^+)	0.2	5.1×10^{-3}
calcium ion (Ca^{2+})	0.1	2.5×10^{-3}
magnesium ion (Mg^{2+})	0.15	6.3×10^{-3}

5.1.1.3 医療用金属材料の種類

医療用金属材料とは、構造材料として重要な役割を占めている。生体内環境下では、多種のイオンが溶出した液体で構成されている。そのため、医療用金属材料は、このような環境下でも安定した状態で存在する必要がある。

ステンレス鋼

ステンレス鋼(stainless steel)は、医療用金属材料として最初に実用化に成功した金属であり、現在でも使用量が多く、骨折固定用の各種プレートは大部分がステンレス鋼製である。特に体内の塩化物イオン(Cl⁻)に対する耐食性に考慮して、316型(表 5-4)が多用されている。医療用金属材料に用いられているステンレス鋼の特徴として、モリブデン(Mo : molybdenum)が 2-4%添加されていることと、ニッケル(Ni : nickel)が 10-14%と高いことが挙げられる。モリブデンは耐食性の向上を目的に添加されるが、モリブデンが加わることにより、フェライト相やシグマ相が生じやすくなる。それを抑制するためにニッケルの含有量を増やしている。

表 5-4 SUS316 および SUS316L の組成

stainless steel composition	Type 316 stainless steel	Type 316L Stainless steel
Cr	16 - 18	16 - 18
Ni	10 - 14	12 - 15
Mo	2 - 3	2 - 3
Mn	- 2.0	- 2.0
Si	- 1.0	- 1.0
C	- 0.08	- 0.03
P	- 0.04	- 0.04
S	- 0.03	- 0.03
Fe	rest	rest
Co	—	—

コバルトクロム合金

ステンレス鋼について古くから医療用金属材料として用いられており、バイタリウム(vitallium)とも認識されている。耐食性に優れ、生体適合性も良好なことから、生体内に長期間埋植されるインプラント材として用いられている。主に用いられるコバルトクロム合金として、鋳造用 Hynes 21(HS-21)と加工用の Hynes 25(HS-25)が挙げられる(表 5-5)。Hynes21 は硬くて加工が悪いため、精密鋳造によって成形される。溶湯の粘性が高く、鋳造の際の湯流れが悪いため鋳造欠陥を生じやすいが、人工関節に用いられている。Hynes21 の加工性を改良したのが Hynes25 である。Mo の代わりに W や Ni が添加され、加工材料として骨折の固定用プレートや線材に用いられている。機械的性質は優れているが、耐食性がやや劣り、腐食疲労を起こす可能性ある。

表 5-5 コバルトクロム合金の組成(Hynes 21, Hynes 25)

Co-Cr alloy	Hynes 21	Hynes 25
composition		
Cr	27.0 - 30.0	19.0 - 21.0
Ni	- 2.5	9.0 - 11.0
Mo	5.0 - 7.0	—
Mn	- 1.0	- 2.0
Si	- 1.0	- 1.0
C	- 0.35	0.05 - 0.15
P	—	—
S	—	14.0 - 16.0
Fe	- 0.75	- 3.0
Co	rest	rest

チタンおよびチタン合金

チタン(titanium)およびチタン合金は耐食性に優れており、生体適合性が高く骨との結合が可能であると考えられている。医療用金属材料として高純度チタンが用いられていたが、強度不足のためチタン合金(Ti-6Al-4V)が用いられている。チタンおよびチタン合金は、ステンレス鋼と比較すると、比重・弾性率が半分であり、骨組織との適合性が高い。

チタンニッケル合金

チタンニッケル(Ti-Ni)合金はチタンとニッケルの金属間化合物であり、展延性

があり塑性変形が可能である。ニチノールとも呼ばれるており、室温付近で著しいマルテンサイト変態現象を示し、形状記憶合金として知られている。適切な添加元素を加えることにより変態温度を変化させ、生体挿入時と生体挿入後の形状を変えることが可能である。また、マルテンサイト変態点以上の高温環境下においては、機械的性質に優れ、特に耐食性と耐摩耗性に優れているという特徴がある。このような性質から、特に人工関節用材料として注目されている¹⁵⁾。

5.1.1.4 アレルギー

アレルギー(allergy)とは、特定の抗体(antibody)に対して免疫反応(immunoreactivity)が過剰に起こることをいう。免疫反応は、外来の異物(抗原：antigen)を排除するために働く生体内の生理機能である。アレルギーの研究は、Charles Richet と Paul Portier のイソギンチャク(*Sea Anemone*)の毒素の抽出物によるアナフィラキシー(anaphylaxis)の発見(1902)により発展してきたが、アレルギーの歴史は古く、紀元前 27 世紀にエジプトのメネス王が蜂に刺されて死亡した古代エジプト象形文書が残されている。その後、アレルギー反応の基本である免疫(immunity)反応を意図的に応用した Edward Jenner による天然痘の予防(1796)や、Coca による一定の物質に対する人間特有の先天的過敏症に対するアトピー(atopy)の命名(1920)など、多くの研究が続けられている¹⁶⁾。アレルギーは表 5-6 のように分類できる。

表 5-6. アレルギー反応の分類

	同義語	抗体	抗原	メディエータ	受身伝達	代表疾患
I 型反応	即時型	IgE	外来性抗原	ヒスタミン	血清	アトピー性皮膚炎
	アナフィラキシー	IgG4		ECF-A		蕁麻疹
II 型反応	細胞障害型	IgG	外来性抗原	補体系	血清	溶血性貧血
	細胞融解型	IgM	自己抗原			血小板減少
III 型反応	免疫複合体型	IgG	外来性抗原	補体系	血清	血清病
	Arthus 型	IgM	自己抗原	リソソーム酵素		過敏性肺炎
IV 型反応	遅延型	感作 T 細胞	外来性抗原	リンホカイン	T 細胞	アレルギー性脳炎
	細胞性免疫	細胞	自己抗原	IL-2		アトピー性皮膚炎
	ツベルクリン型			IFN-r		移植拒絶反応

I型アレルギー

I型アレルギーは、即時型アレルギーまたはアナフィラキシー型とも呼ばれている。皮膚反応などでは15-20分で最大に達する発赤・膨疹を特徴とする即時型皮膚反応を示す。I型アレルギーに関与する免疫グロブリンはIgEであるが、一部IgG特にIgG4(short term skin sensitizing IgG : STS-IgG)も関与すると考えられている。特定の抗原に関してIgEクラスの抗体が作られること、マスト細胞に結合すること、その抗体に当の抗原が反応するとその刺激でマスト細胞から化学伝達物質が放出され、組織が反応を引き起こすことにより発症する。I型アレルギー反応による代表的な疾患として、アトピー型気管支喘息・アレルギー性鼻炎・蕁麻疹・アレルギー性結膜炎・アトピー性皮膚炎・アナフィラキシーショックなどが挙げられる。

II型アレルギー

II型アレルギーは、細胞障害型ないしは細胞融解型と呼ばれている。細胞および組織の抗原成分もしくは、細胞および組織に結合したハプテンのいずれかとIgGまたはIgM抗体が反応し、補体が結合することにより細胞障害を引き起こす。また、細胞膜抗原に結合したIgG抗体に対してIgG₁Fcレセプターをもったマクロファージ・K細胞(キラー細胞)などが結合して標的細胞を障害する抗体依存性細胞障害(antibody dependent cell mediated cytotoxicity : ADCC)なども、II型アレルギーに分類される。赤血球・白血球・血小板・リンパ球などの血液細胞が標的細胞となり、腎臓や皮膚組織の基底膜抗原が標的となっている。II型アレルギー反応による代表的な疾患として、不適合輸血による溶血性貧血・自己免疫性溶血性貧血・特発性血小板減少性紫斑病・薬剤性溶血性貧血・Goodpasture症候群などがある。

III型アレルギー

III型アレルギーとは、免疫複合型またはArthus型とも呼ばれ、可溶性溶解とIgGまたはIgM抗体との抗原抗体結合物いわゆる免疫複合体(immune complex)による組織障害を示す。皮膚反応では皮内注射後3-8時間で最大となる紅斑・浮腫が特徴的な炎症反応を示す。生体内反応にて生成された免疫複合体により、補体を活性化させることにより、C3aやC5aを産出してアナフィラトキシン(anaphylatoxin)としてマスト細胞や好塩基球からのvasoactive amine遊離を引き起こし、血管透過性抗進や平滑筋収縮などのI型アレルギーを惹起する。C3aやC5aは好中球遊走因子(chemotactic factor)として好中球を組織局所に集め、その好中球が免疫複合体を貪食することにより種々蛋白分解反応の分泌、活性酸素の放出を誘発し、組織傷害性の炎症を引き起こす。III型アレルギー反応による代表的な疾患として、血清病やSLE・RAをはじめとする諸種自己免疫疾患・過敏性肺炎やアレルギー性気管支肺アスペルギルス症などが挙げられる。

IV型アレルギー

IV型アレルギーは遅延型アレルギー・細胞性免疫・ツベルクリン型とも認識されている。皮膚反応では、抗原皮内注射後 24-72 時間後に紅斑・硬結を特徴とする炎症反応を示し、反応が強い場合は潰瘍を形成することがある。IV型アレルギー反応は感作 T 細胞と抗原のとの反応により感作 T 細胞からサイトカイン (cytokines) が放出され細胞傷害を引き起こす。また、K 細胞(Killer T : cytotoxic T cell)によるウイルス感染細胞・腫瘍細胞・移植組織片に対する直接傷害も含まれる。IV型アレルギー反応には、液性抗体や補体は関与しない。IV型アレルギー反応による疾患として、アレルギー性接触性皮膚炎・アトピー性皮膚炎・過敏性肺炎などが挙げられる。また、天然痘・麻疹・細胞性肉芽腫病変などもIV型と考えられている¹⁷⁾。

最近では Riolt らにより、新しいアレルギーの概念である V型アレルギーが提唱された。V型アレルギー反応は、細胞表面上のホルモンなどに対するレセプターに抗レセプター抗体が結合することにより引き起こされる。抗レセプター抗体は、ホルモン作用をもった刺激抗体としての役割とレセプターの結合部位に対して競合的に作用し、生理的刺激伝達物質の作用を遮断する抗体、もしくはレセプター自身を壊してしまい、疾患を惹起する抗体としての役割があり、作用は多岐にわたる。V型アレルギー反応に分類される疾患としては、低血糖・重症筋無力症・抗 TSH 抗体による Graves 病あるいは甲状腺機能低下症などが知られている。

5.1.1.5 金属アレルギーについて

医療用に用いられる金属材料においては耐食性が重要な性質であり、厳密な評価試験を行った上で承認・認証を受けた、優れた耐食性を示す材料のみが使用されている。しかしながら、ごくわずかな量であっても、金属イオンによりアレルギー反応は進行するため、依然として金属アレルギーは医療用金属材料の課題の一つとなっている。

金属アレルギーは前述したIV型アレルギー (細胞免疫型・遅延型) に分類される。金属に触れてから数時間後に、触れた局所のみならず、場合によっては全身に発赤、腫脹、湿疹などを生じる。また、原因物質である金属が生活環境に広く存在するためその特定が困難である。

金属アレルギーとは、生体に接している金属もしくは生体内にて曝されている金属自身による拒絶反応ではなく、その金属が汗や体液などにより溶出してイオン化することが原因である。この溶出したイオンが体内に入り込み、体内のタンパク質と結合して抗体となり、拒絶反応を引き起こす(図 5-4)。金属種の

中では Ni による症例数が最も多く¹⁸⁾、特に欧州において深刻であり、女性の 10-15%、男性の 1-2% が感作しているとされる¹⁹⁾²⁰⁾。このため 1999 年に EU 指令 (1999/C205/05) が発令され、EN1811 (1998 年) に従って、製品から溶出する Ni 量が規制されている。金属アレルギー検査としては、内科的検査、一般生化学的検査、アレルギー血液検査の他、パッチテストが行われる。パッチテストは、アレルギーの原因金属を特定するために有効である。

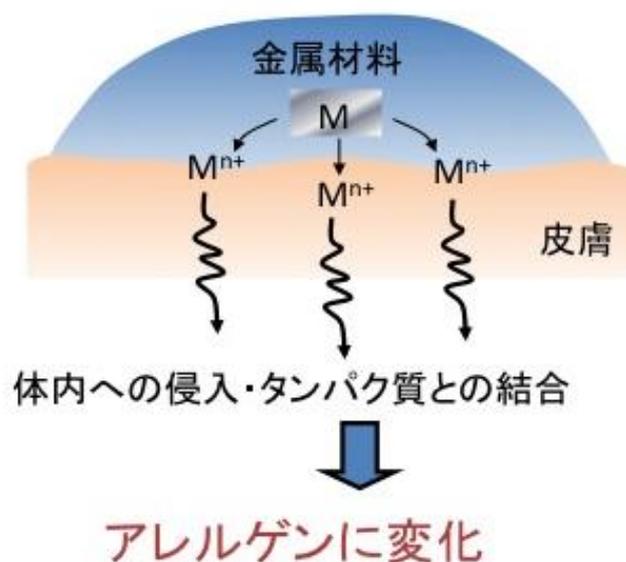


図 5-4. 金属アレルギーメカニズム

5.1.1.6 パッチテスト試薬

金属アレルギーのパッチテストでは、金属イオンを含む金属パッチテスト試薬が用いられている。国内で販売されている試薬は、Al、Co、Sn、Fe、Pt、Pd、Mn、In、Ir、Ag、Cr(3価)、Cr(6価)、Ni、Zn、Au、Cu、Hgの17種であり、濃度0.05%-0.5%の金属塩を水またはワセリンと混合したものである(図5-5)。試薬に含まれる金属イオンの濃度は、低すぎると判定精度が低下する一方、高すぎると健常者を感作させるおそれがあるため、最適な濃度に調整することが重要である。日常生活において金属イオンと接触する場合、その濃度は金属元素のイオン化傾向や耐食性に依存すると考えられる。しかしながら、上記のパッチテスト試薬は1969年および1993年の販売開始から成分の変更がされておらず、濃度の設定が十分に検討されていない。これに加え、試薬pHや錯イオン、オキソ酸のような金属原子の結合状態の違いによる影響が不明であるため、金属イオン以外の刺激因子による妨害が懸念されている。したがって、金属アレルギーの判定精度を向上させるには、適切な濃度に調整された金属イオン濃度を含み、かつ金属イオン以外の刺激因子がないパッチテスト試薬を開発することが求められる。

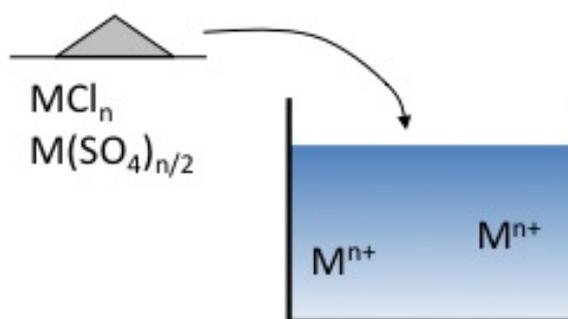


図 5-5 従来の金属イオン溶液作製方法

5.1.2 本研究の目的

本研究では、金属イオンの濃度をその金属元素がもつ耐食性の優劣に準じたものとし、さらに金属イオン以外の刺激因子をもたないような理想的なパッチテスト試薬を作製することを目的とした。高純度の金属を用い、刺激性の少ない擬似体液中に腐食反応により金属イオンを溶出させる方法を検討した。単純な浸漬状態では反応速度が低いため、加速条件として溶液中で金属表面を摩耗させる物理的方法と、金属に正電位を印加する電気化学的方法を用いた。本論文では、耐食性の順位が中程度であり、金属アレルギー問題が最も深刻であるNiに注目し、Niイオンの加速溶出条件の検討と、得られた溶液のpHおよびNiイオン配位状態を評価し、既存試薬との比較を行った(図 5-6)。

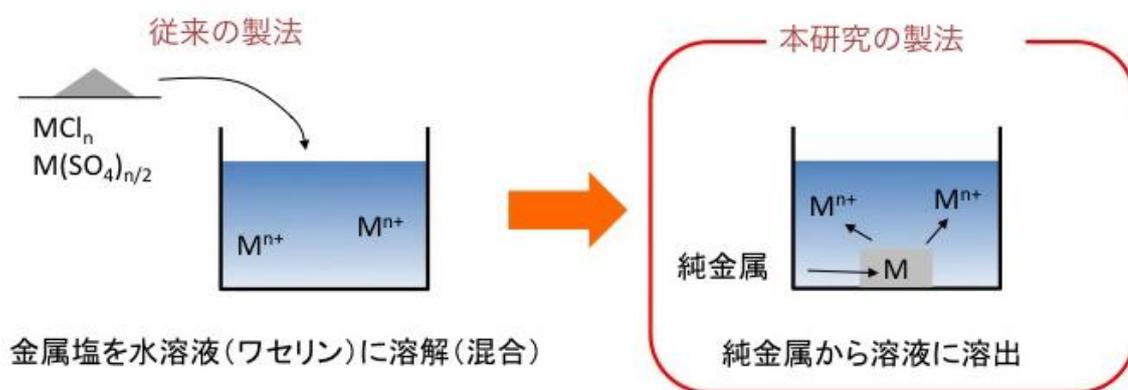


図 5-6 本研究の研究目的

5.2 実験方法

5.2.1 試料と溶液の作製

試料には純 Ni (10 mm x 5 mmf、純度 99.9%以上および 25 mm x 2 mmf、純度 99%以上)表面を#800 まで研磨したものを使用した。

溶液には擬似体液である生理食塩水 (0.9mass%NaCl 水溶液)、PBS (リン酸緩衝生理食塩水)、Hanks 溶液、人工唾液、人工汗を使用した。各溶液の作製方法を以下に示す。

(1) 生理食塩水：超純水 991 g に NaCl を 9 g 溶解させる。

(2)PBS：PBS の粉末 (ダルベッコ PBS (-)、日本製薬) 9.6 g を超純水中に加え、全容が 1 L になるようにする。PBS の成分を表 5-7 に示す。

表 5-7. PBS の成分および 1L あたりの分量

成分	分量 / g
塩化ナトリウム	8.00
塩化カリウム	0.20
リン酸一水素ナトリウム (無水)	1.15
リン酸二水素ナトリウム (無水)	0.20

(3) Hanks

溶液：表 5-8 に示す成分となるよう、各試薬を秤量し、超純水を加え全容を 1 L とする。

表 5-8. Hanks 溶液の成分および 1L あたりの分量

成分	分量 / g
塩化ナトリウム	8.00
塩化カリウム	0.40
リン酸水素ナトリウムニ水和物	0.06
リン酸水素カリウム	0.06
硫酸マグネシウム七水和物	0.20
炭酸水素ナトリウム	0.35
塩化カルシウム	0.14

(4) 人工唾液：表 5-9 に示す成分となるよう、各試薬を秤量し、超純水を加え全容を 1 L とする。

表 5-9. 人工唾液の成分および 1L あたりの分量.

成分	分量 / g
ムチン	4.00
尿素	1.00
リン酸水素ナトリウム二水和物	0.60
塩化カルシウム	0.40
塩化カリウム	0.40
塩化ナトリウム	0.40
硫化ナトリウム九水和物	0.0016
ピロリン酸マグネシウム	0.0016

(5) 人工汗：表 5-10 に示す成分となるよう、各試薬を秤量し、超純水を加え全容を 1 L とする。

表 5-10 人工汗の成分および 1L あたりの分量.

成分	分量
リン酸水素ナトリウム二水和物	2.50 g
塩化ナトリウム	5.00 g
D-パントテン酸ナトリウム	5.00 g
グルコース (無水)	5.00 g
L-ヒスチジン一水和物	0.50 g
DL-アスパラギン酸	0.50 g
乳酸	3.45 ml

(6) 人工汗ベースの新原液(リガンド不含型. リガンド含有型)

Ni を用いた基礎実験の結果から、新たなパッチテスト試薬の作製に最適な組成を決定した。

•リガンド不含型

リン酸水素ナトリウム二水和物 : 2.5g

塩化ナトリウム : 5g

乳酸 : 1g

•リガンド含有型

リン酸水素ナトリウム二水和物 : 2.5g

塩化ナトリウム : 5g

乳酸 : 1g

尿素 : 1g

D-パントテン酸ナトリウム : 1g

L-ヒスチジン一水和物 : 1g

DL-アスパラギン酸 : 1g

両液とも NaOH を用いて初期 pH を 3.5 に調整

5.2.2 Ni イオンの加速溶出方法

5.2.2.1 物理的方法

図 5-7 に物理的方法の概略図を示す。蓋付きのガラスシャーレを反転し、内部におもりとして Ni 基合金 (Inconel625) を入れ、底部に Ni 試料を貼り付けたガラスセルを作製した。ガラスセル内部および外部にはシリコンゴム製のシートおよび O リングを用いた。内部のシートと O リングが試験中におもりのずれを防止し、外部の O リングが溶液のセル内部への侵入を防ぐ構造とした。120 mL の PFA 容器の底部に液量 20 mL の溶液、ジルコニアボール、ガラスセルを入れ密封し、この容器をシェーカーで振盪させることで、試料表面とジルコニアボールとの摩擦により、Ni イオンの溶出を加速させる試験方法とした。

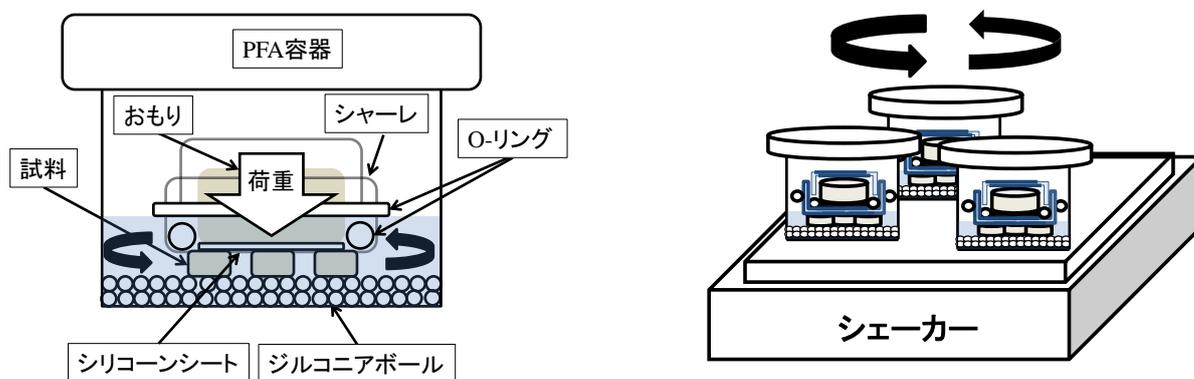


図 5-7 物理的方法実験概略図

5.2.2.2 電気化学的方法

金属のイオン化反応式、すなわち腐食反応式を式 (1) に示す。



式 (1) より、金属のイオン化は電子の放出を伴う電気化学反応であり、正電位を印加することでこの反応速度が加速されることを表す。電気化学的方法では、この原理を用いて Ni に電圧を印加し、Ni イオンの溶出を加速した。まず、生理食塩水中におけるアノード分極試験を行い、最適な印加電位を決定した。次に、図 5-8 に示す装置を用いて定電位アノード分極を行い、溶液中に Ni イオンを溶出させた。純 Ni 試料をテフロン製のホルダーに設置し、作用極とした。対極には Pt を、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。試料表面において局所的に Ni イオン濃度が上昇することを防ぐため、試験中は溶液を攪拌した。生成物により溶液が白濁した場合は、電圧の印加を止め、試験終了とした(図 5-8)。

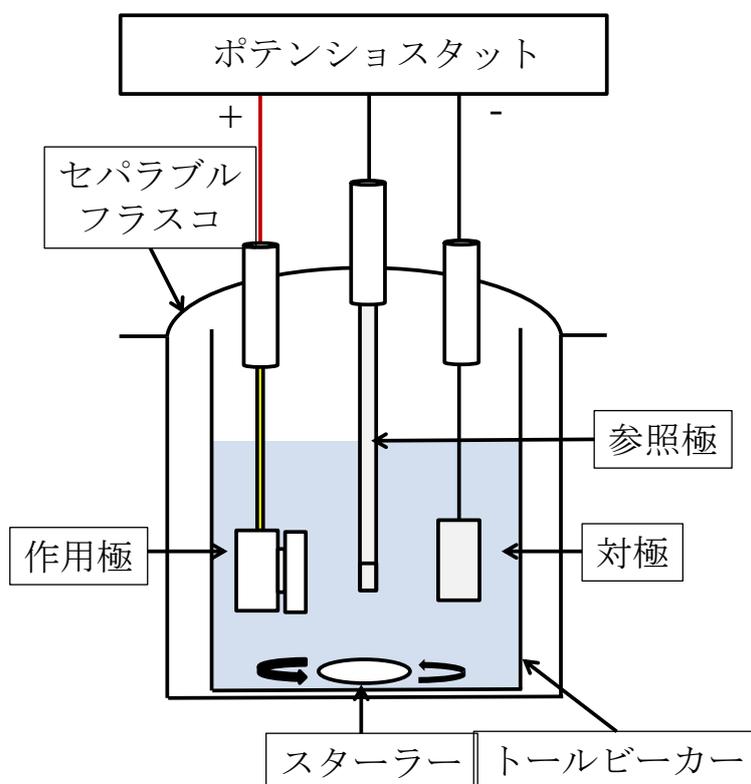


図 5-8 電気化学的方法実験概略図

5.2.2.3 作製した Ni イオン溶液の評価

作製した溶液の Ni イオン濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、ICPS-7000 Ver.2、島津製作所) を用いて決定した。測定には原子吸光用 Ni 標準液 (関東化学) を(1+99) HNO₃ を用いて希釈し、0.01、0.1、1、10 ppm に調整した標準溶液を用いた。試験溶液の Ni イオン濃度が 100 ppm を超えた場合は、検量線の直線から逸脱するため、溶液を(1+99) HNO₃ を用いて 1/10、1/100 に希釈し、測定値を 10 倍および 100 倍にすることで正確な値を得た。溶液の pH は pH メータ (HM-60V、東亜ディーケーケー) を用いて決定した。

5.3. Ni イオン溶液作製条件の検討

5.3.1 物理的方法の測定結果

5.3.1.1 荷重と溶出時間の影響

浮力を除いた総荷重に対し、Ni 試料底面の総表面積で除算した圧力が 2 kPa、3 kPa および 4 kPa となるよう、Inconel625 製のおもりの重量を調整した。溶液には pH 未調整の生理食塩水、2 mmφ のジルコニアボールを用いて物理的試験を行った。試験時間は 0.5、1、2、6、12、18、24、66 h とした。得られた溶液中に含まれる Ni イオン濃度の測定結果を図 3-1 に、pH の測定結果を図 3-2 に示す。

図 5-9 より、1 h の結果にばらつきがあるものの、試験時間の増加に伴い Ni イオン濃度は上昇する傾向がみられた。一方、圧力による影響はほとんどみられず、ばらつきの範囲内であった。図 5-10 の pH 測定結果から、pH 未調整の生理食塩水の pH 初期値が約 5.3 であったのに対し、試験時間の増加に伴い pH は約 6.5 まで上昇していたことが明らかになった。Ni イオンの増加に伴う pH の上昇は、Ni 溶解のアノード反応に伴う以下のカソード反応によると考えられる。



また、Ni イオン濃度にばらつきのあった 1 h の pH 値が初期値を下回っていたことから、このばらつきは試験後のジルコニアボールの (3+97) HNO₃ での酸洗後のすすぎが不十分であったことが原因であると考えられる。

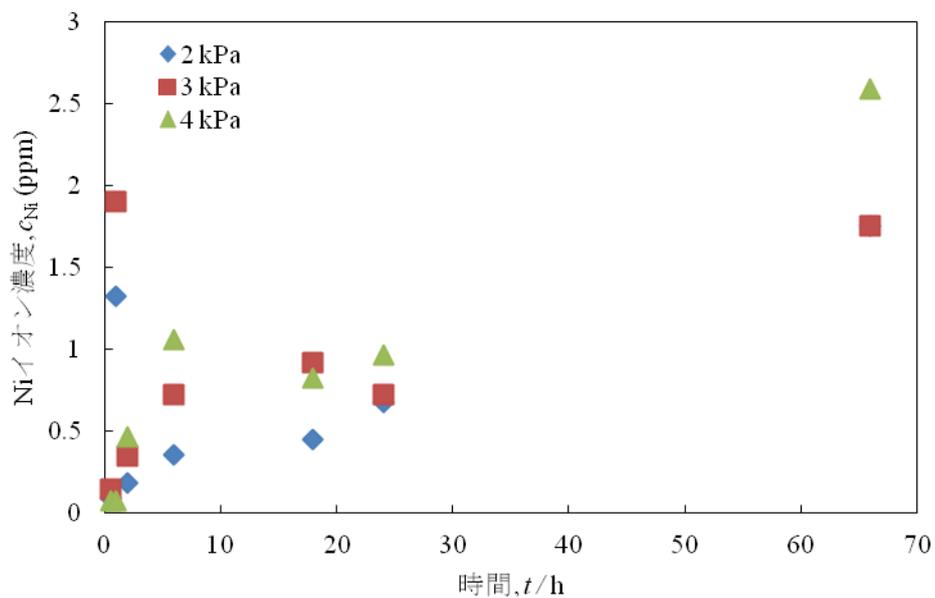


図 5-9 物理的手法により得られた溶液の Ni イオン濃度に及ぼす荷重

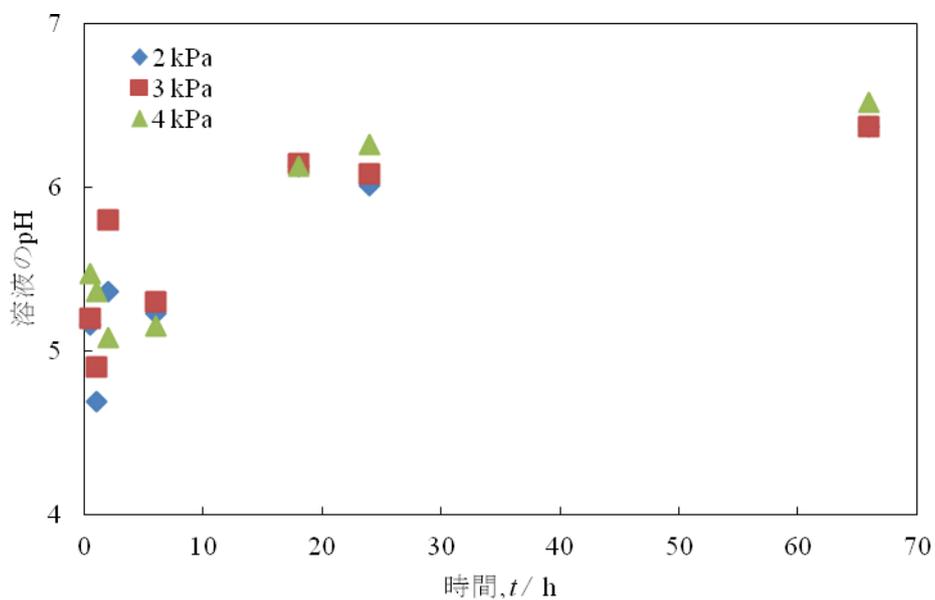


図 5-10 物理的手法により得られた溶液の pH に及ぼす荷重

5.3.1.2 ジルコニアボールの直径の影響

溶液に pH 未調整の生理食塩水を用い、荷重 4 kPa とし、1、2、3 mmf の直径の異なるジルコニアボールを用いて物理的試験を行った。試験時間は 0.5、1、2、6、12、18、24 h とした。得られた溶液中に含まれる Ni イオン濃度の測定結果を図 5-11 に、pH の測定結果を図 5-12 に示す。

図 5-11 と図 5-12 より 6 h までの結果にばらつきがあるものの図 5-9 と同様、試験時間の増加に伴い Ni イオン濃度が増加し、同時に pH が上昇していたことがわかった。一方、ジルコニアボールの直径による影響はほとんどみられなかった。これは、ジルコニアボールの直径の変化により、ジルコニアボールと Ni 試料が接触する点の数と、その点における荷重が同時に変化するためであると考えられる。

また、5 mmf のジルコニアボールを用いた試験では、試料に対してボールの直径が大きすぎるため、試験中にガラスセルがボールを押しつけて PFA 容器の底部まで沈み込み、回転が停止していた。このことから、ジルコニアボールの直径は、PFA 容器内でのガラスセルの回転が最も安定する 2 mmf とし、以降の試験を行った。

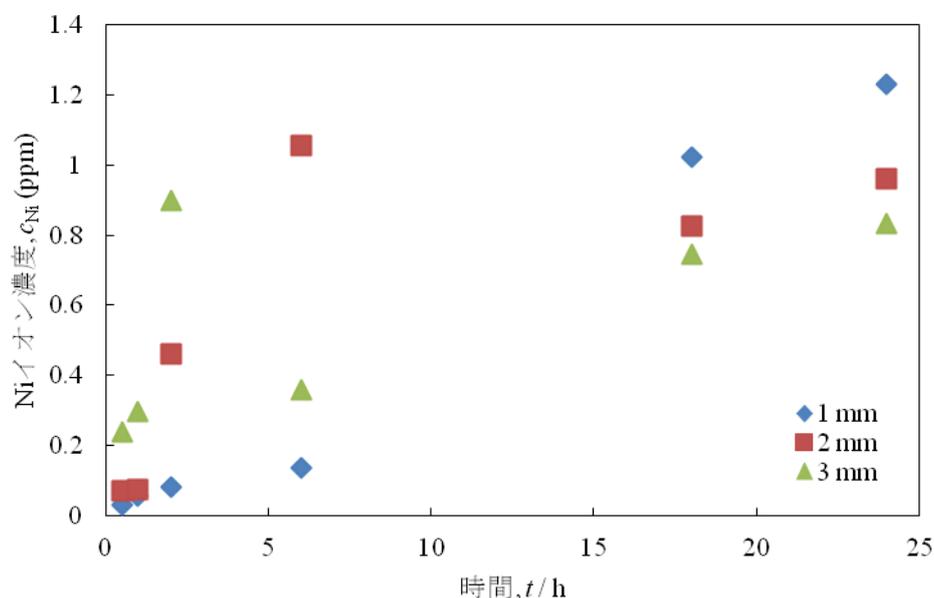


図 5-11 物理的手法により得られた溶液の Ni イオン濃度に及ぼすジルコニアボールの直径の影響

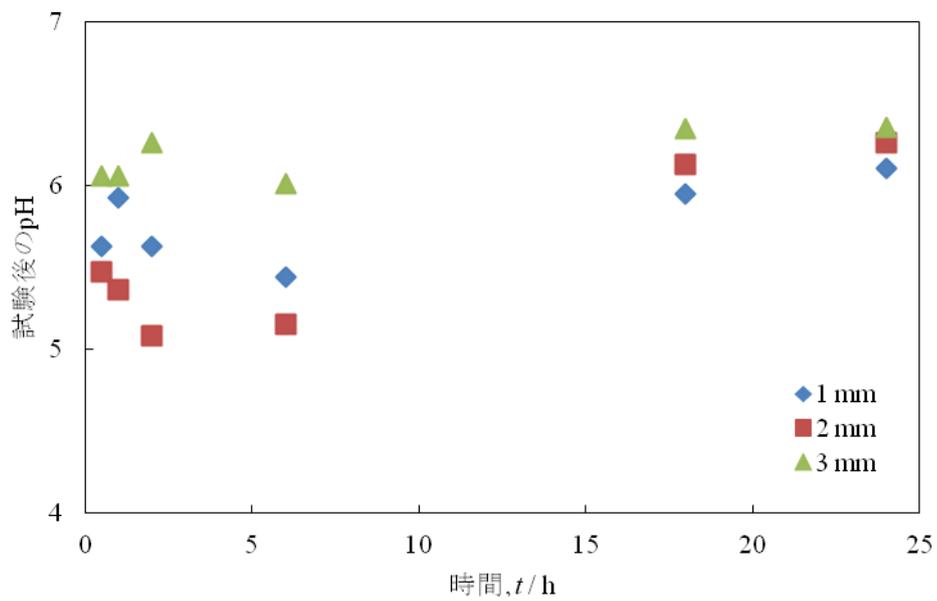


図 5-12 物理的手法により得られた溶液の pH に及ぼすジルコニアボールの直径の影響.

5.3.1.3 溶液の初期 pH の影響

溶液に初期 pH 未調整および 1 mol L^{-1} HCl を用いて pH2、3、4 に調整した生理食塩水を用い、荷重 4 kPa、2 mmf のジルコニアボールを用いて物理的試験を行った。試験時間は 0.5-66 h とした。得られた溶液中に含まれる Ni イオン濃度の測定結果を図 5-13 に、pH の測定結果を図 5-14 に示す。

図 5-13 より、溶液の初期 pH が低くなるほど、飽和状態に達した Ni イオンの濃度が大幅に増加しており、初期 pH 未調整で約 2.5 ppm、初期 pH4 で約 6 ppm、初期 pH3 で約 30 ppm、初期 pH2 で約 350 ppm に達していた。一方、図 5-14 より、初期 pH を変化させたいずれの条件においても、最終的な pH は 6.5-7.0 と中性化しており、大きな差違はみられなかった。これらの結果から、初期 pH を低くすることで最終的な pH が中性で低刺激かつ高濃度の溶液を作製できることが示された。

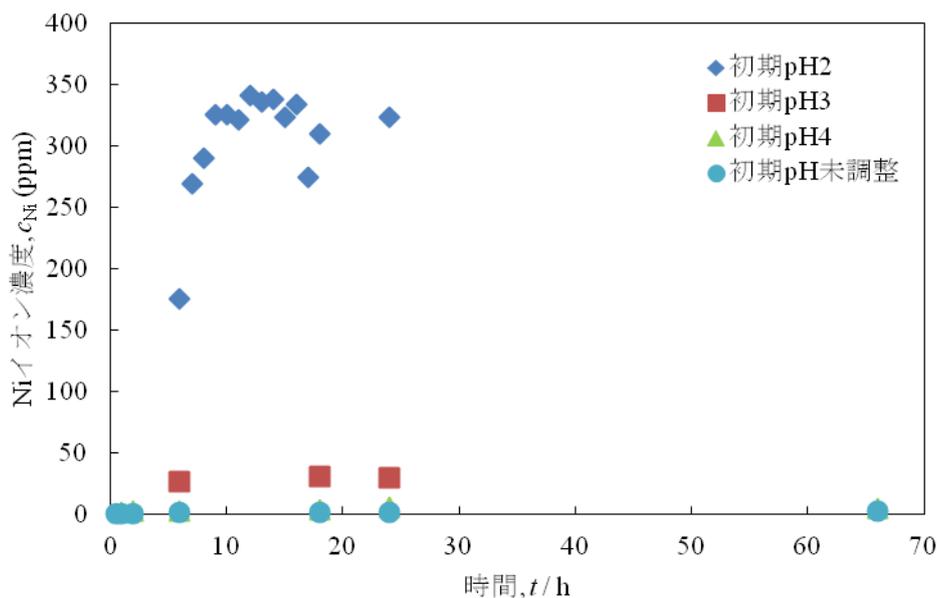


図 5-13. 物理的手法により得られた溶液の Ni イオン濃度に及ぼす初期 pH の影響.

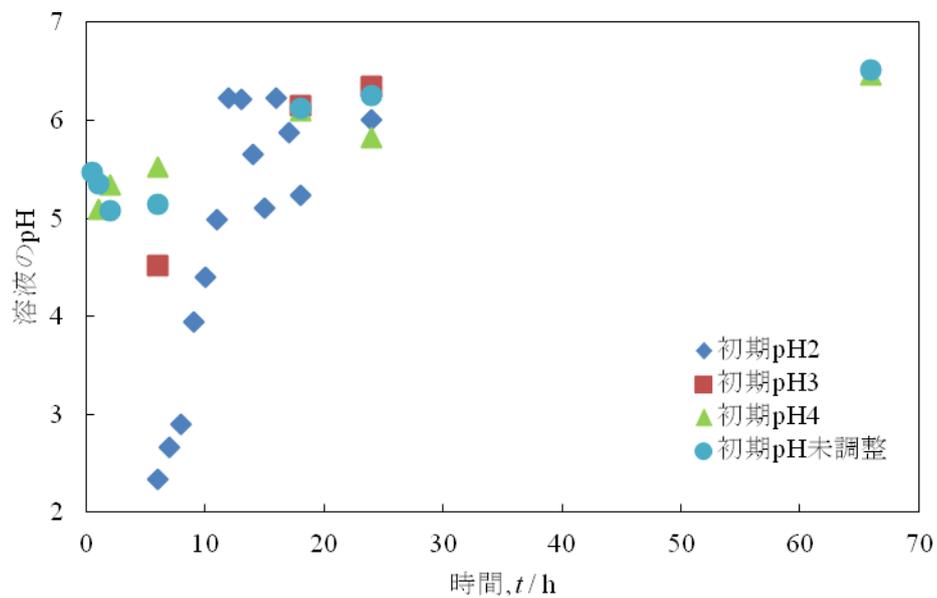


図 5-14 理的手法により得られた溶液の pH に及ぼす初期 pH の影響

5.3.1.4 温度の影響

溶液に 1 mol L^{-1} HCl を用いて初期 pH を 2 に調整した生理食塩水を用い、荷重 4 kPa、2 mmφ のジルコニアボールを用いて物理的試験を行った。試験温度は室温 (約 25°C) と 40°C とし、試験時間を 6-24 h とした。得られた溶液中に含まれる Ni イオン濃度の測定結果を図 5-15 に、pH の測定結果を図 5-16 に示す。

図 5-15 と図 5-16 より、12-24 h の飽和に達した状態における Ni イオン濃度および pH にはほとんど変化がみられなかったが、飽和に達するまでの時間が 40°C において短縮されることがわかった。また、温度の上昇により、Ni の溶解反応速度が大きくなる一方、Ni イオンの濃度はほとんど変化しないことが示唆された。物理的試験においては温度を高くすることで、試験時間の短縮が期待できるが、有機成分を含有する溶液では変性のおそれがあるため、これ以上の高温での実験は行わなかった。

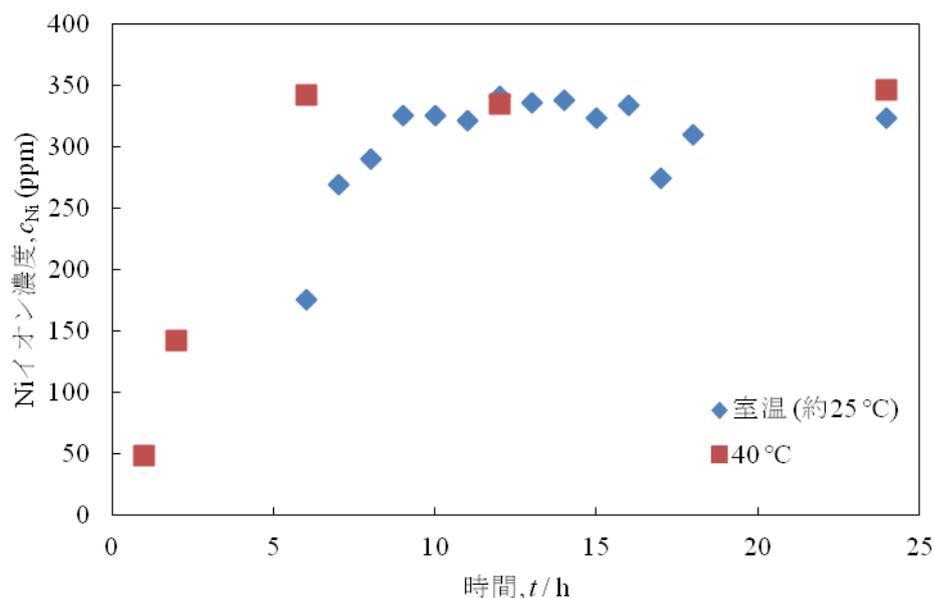


図 5-15 物理的手法により得られた溶液の Ni イオン濃度に及ぼす温度の影響

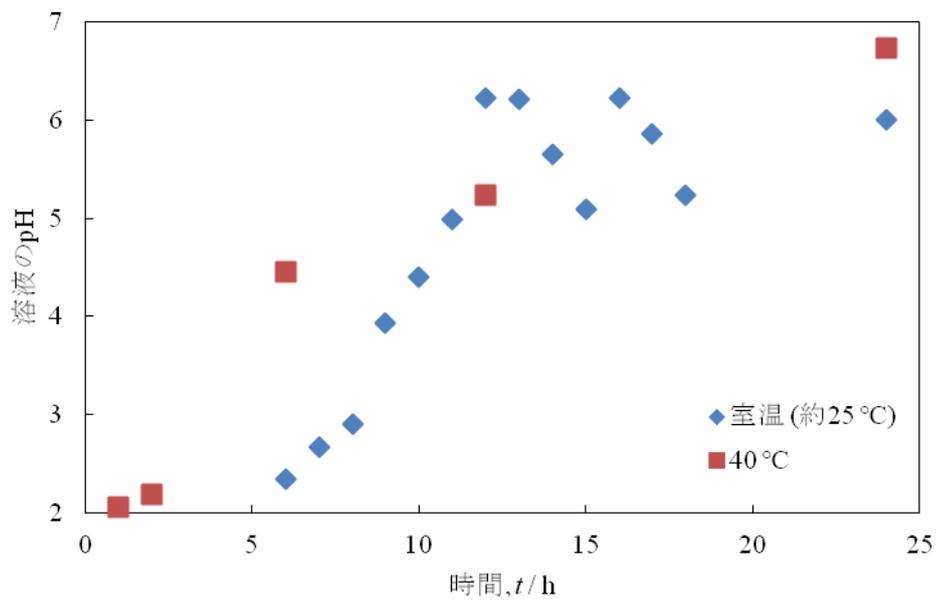


図 5-16. 物理的手法により得られた溶液の pH に及ぼす温度の影響.

5.3.1.5 擬似体液の種類の影響

溶液に 1 mol L^{-1} HCl を用いて pH を 2 に調整した生理食塩水、PBS、Hanks 溶液、人工唾液、人工汗を使用し、荷重 4 kPa、2 mmf のジルコニアボールを用いて物理的試験を行った。試験時間は 1-24 h とした。得られた溶液に含まれる Ni イオン濃度測定結果を図 5-17 に、pH の測定結果を図 5-18 に示す。

図 5-17 と図 5-18 より、人工汗を除く擬似体液では、24 h における Ni イオン濃度は 300-400 ppm で中性化しており、大きな差違はみられなかった。このことから、擬似体液に含まれるカチオン種 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) やアニオン種 (CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}) のような無機成分は Ni イオン溶出反応にほとんど影響しないことがわかった。一方、人工汗を用いて試験を行った場合は、Ni イオン濃度が最大で 1300 ppm とほかの溶液の約 4 倍となっており、また 24 h の試験においても pH は約 3.6 と完全に中性化していなかった。このことから、人工汗に含まれる有機成分が飽和時の Ni イオン濃度の大幅な上昇に起因していることが示唆された。

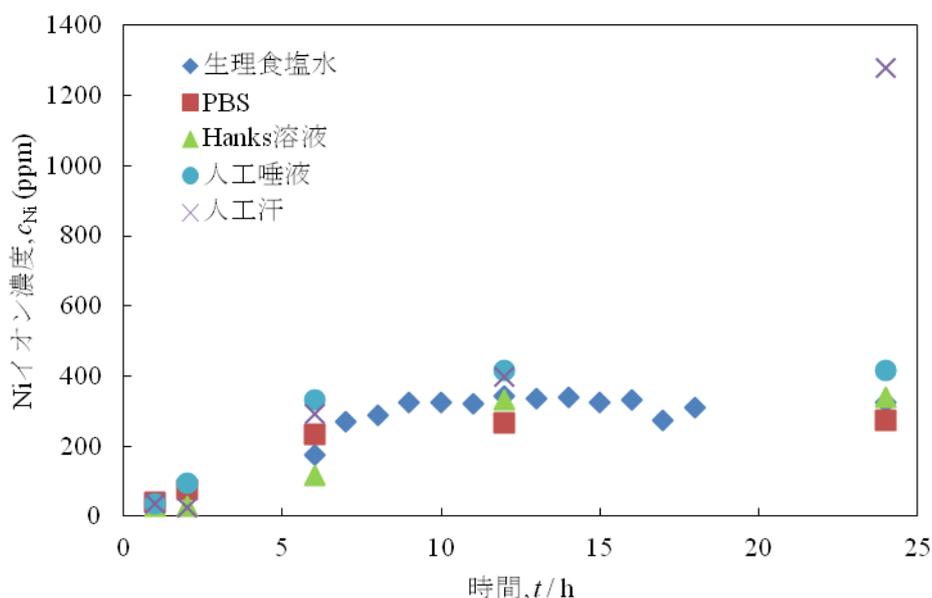


図 5-17. 物理的手法により得られた溶液の Ni イオン濃度に及ぼす擬似体液の影響

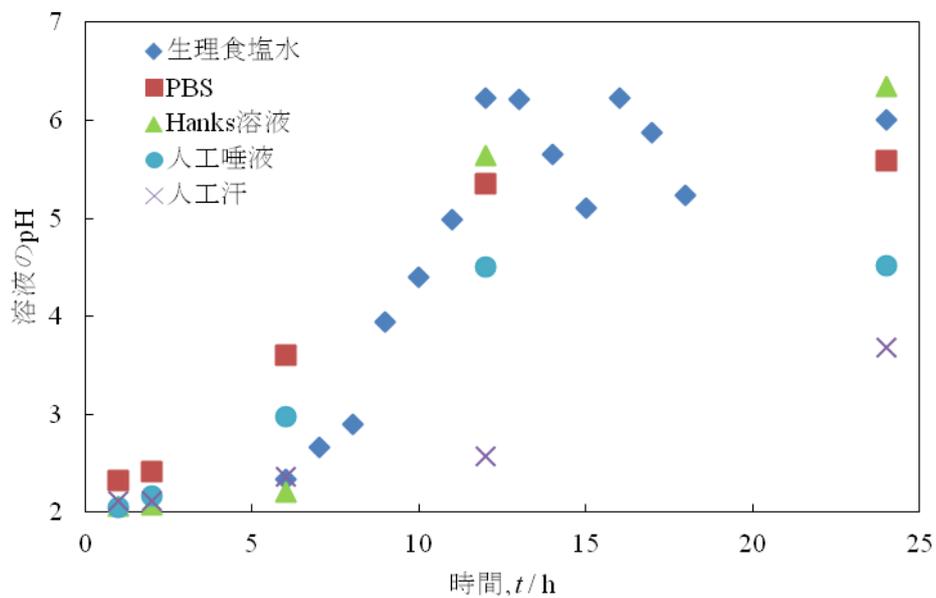


図 5-18. 物理的手法により得られた溶液の pH に及ぼす擬似体液の影響

5.3.1.6 物理的方法のまとめ

擬似体液中で純 Ni をジルコニアボールとの摩擦によって摩耗させることで、試料の表面積を増加させ、Ni イオン溶出を加速させる物理的方法について、効率的に高濃度の Ni イオン溶液を作製するための最適条件の検討を行った。様々な試験時間、荷重、ジルコニアボールの直径、溶液の初期 pH、擬似体液の種類および温度について試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- ・ 試験時間の増加に伴い、溶液中の Ni イオン濃度と pH が上昇した。
- ・ 荷重およびジルコニアボールの直径による影響はほとんどみられなかった。
- ・ 溶液の初期 pH を低下させることで、溶液中の最終的な Ni イオンの濃度は大幅に上昇した。
- ・ 擬似体液に含まれる無機成分は Ni イオンの溶出反応にほとんど影響しなかったが、人工汗に含まれる有機成分により、Ni イオン濃度は大幅に上昇した。

5.3.2 電気化学的方法の測定結果

5.3.2.1 印加電位の検討

電気化学的方法による Ni イオン溶液作製に先立ち、純 Ni の生理食塩水中におけるアノード分極試験を行った。得られた分極曲線を図 5-19 に示す。pH 未調整では自然電位から 100 mV 程度までは不働態を示したが、それ以上の電位では局部腐食および過不働態を示し、0.1 V_{SCE} 以上の電位において活性溶解した。1 mol L⁻¹ HCl を用いて初期 pH を 4 に調整した生理食塩水では不働態を示さず、アノード分極直後から活性態を維持した。一方、高電位側では pH 未調整の曲線と pH4 の曲線が一致していたことから、この状態における腐食速度には溶液の初期 pH は無関係であることがわかった。

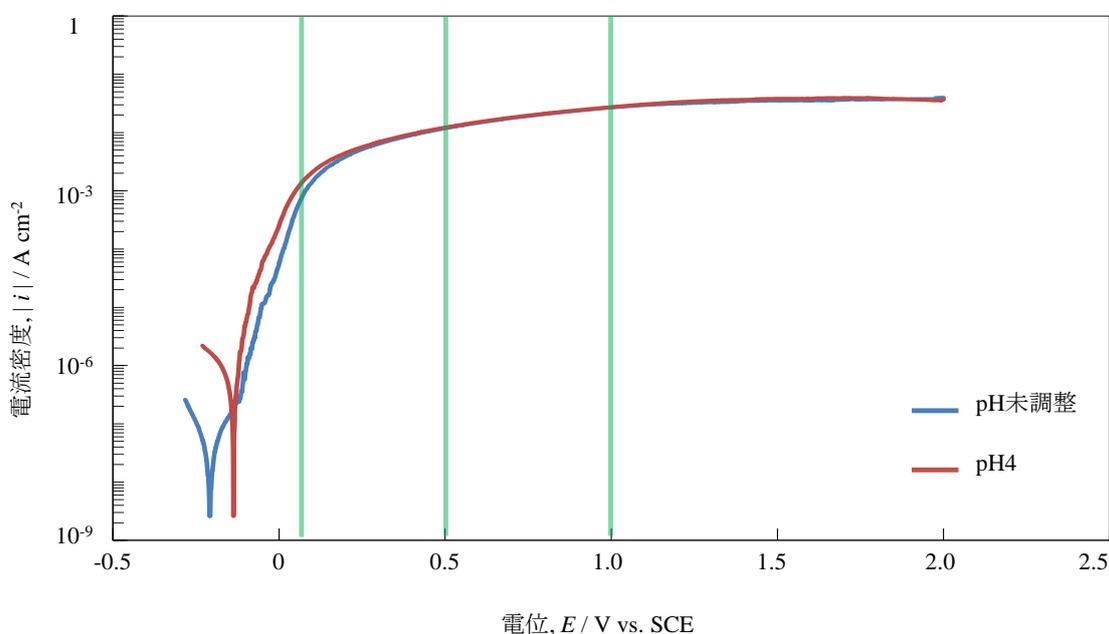


図 5-19. 純 Ni の生理食塩水中におけるアノード分極曲線
(室温. 1mVs⁻¹)

図 5-19 より、電気化学的方法において定電位分極を行う際の電位を 0.1、0.5 および 1.0 V_{SCE} とした。実際にこの電位を用いて生理食塩水中で電気化学的 Ni イオン溶出加速試験を行った際の電流密度を表 3-1 に示す。

表 5-11. 各電位での電気化学的方法による定常電流密度

電位 / V_{SCE}	電流密度 / $mA\ cm^{-2}$
0.1	0.31
0.5	1.11
1	2.59

アノード分極試験から予想されたとおり、電位を調整することで電流密度を制御できることがわかった。定電位分極中は電流密度の値がほとんど変化しなかったことから、再不働態化を起こすことなく、活性溶解で定常状態にあったことが確認された。

1 mol L⁻¹ HCl を用いて初期 pH を 3 に調整した生理食塩水を用い、印加電圧を 0.1、0.5 および 1.0 V_{SCE} の条件で、試験時間を 30 min および 60 min とし、定電位分極した際の溶液中の Ni イオン濃度を図 5-20 に、pH を図 5-21 に示す。

図 5-20 より、印加電位が大きく、試験時間が長くなるほど溶液中の Ni イオンは高濃度になることがわかった。この傾向は表 5-11 の定常電流密度の値と一致したことから、この電位の範囲においてはほぼ 100% の電流効率で Ni の溶解反応が起こっていたことが示唆された。また、図 5-21 から、試験後の溶液の pH はいずれも初期値である 3 から上昇しており、Ni イオン溶出に伴い中性化が進行していたことがわかった。この傾向は物理的方法と一致した。

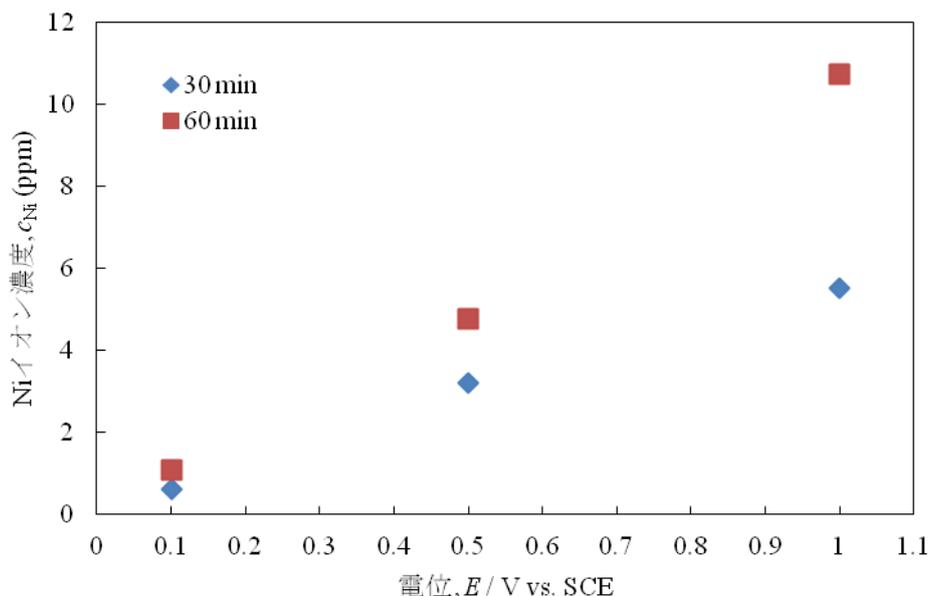


図 5-20. 電気化学的手法により得られた溶液の Ni イオン濃度に及ぼす印加電圧および試験時間の影響

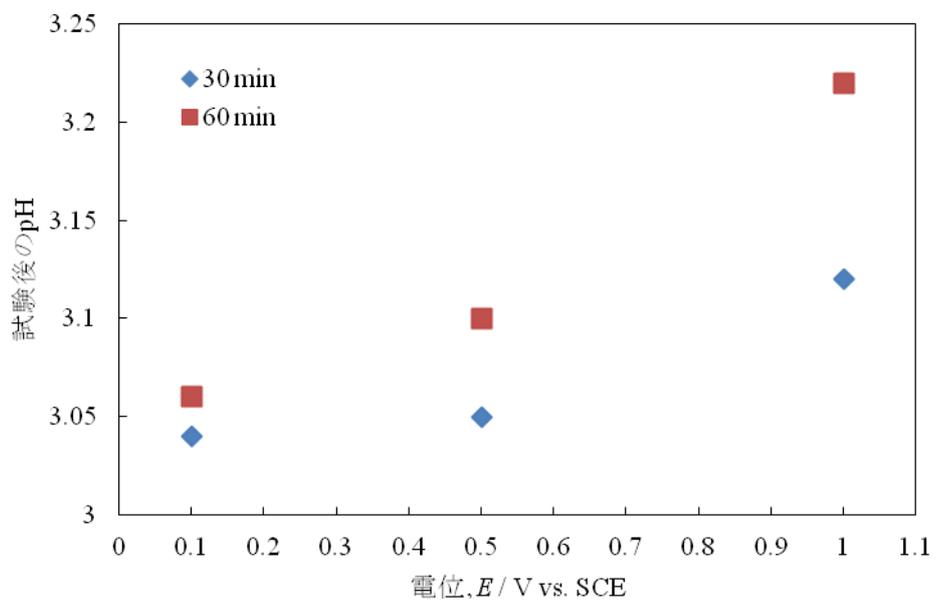


図 5-21. 電気化学的手法により得られた溶液の pH に及ぼす印加電圧および試験時間の影響

5.3.2.2 溶液の初期 pH の影響

電気化学的方法では、ある程度の試験時間に達すると、緑白色の生成物によって溶液が白濁する様子が観察された。これはアノード反応により生成した Ni イオンの濃度が飽和に達し、水酸化物として沈殿したためであると考えられる。そこで、物理的方法と同様、 1 mol L^{-1} HCl を用いて初期 pH を 2、3、4 に調整した生理食塩水中での定電位分極を行い、溶液が白濁する様子が観察されるまで電気化学的溶出試験を行い、溶液中の Ni イオン濃度と pH 測定をした。それぞれの結果は図 5-22 と図 5-23 に示す。なお、初期 pH3 および pH4 では溶液に接する試料表面積が 0.38 cm^2 、印加電圧 $0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ の条件で試験開始から 2 h 以内で沈殿を確認できたが、pH2 では試験開始から 10 h 経っても沈殿を確認できなかったため、試料表面積を 3.66 cm^2 、印加電圧 $1.0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ として、Ni イオンの溶出速度をより加速させた条件で再度試験を行い沈殿を確認した。

図 5-22 と図 5-23 より、溶液の初期 pH が低くなるほど飽和状態時の Ni イオン濃度が上昇しており、溶液の pH は 7-8 と中性化していたことが明らかになった。飽和状態における Ni イオン濃度と pH の値は、溶液の初期 pH を変化させた物理的方法による Ni イオン溶出試験を長時間行った結果 (図 3-5、図 3-6 参照) と値がほぼ一致していた。

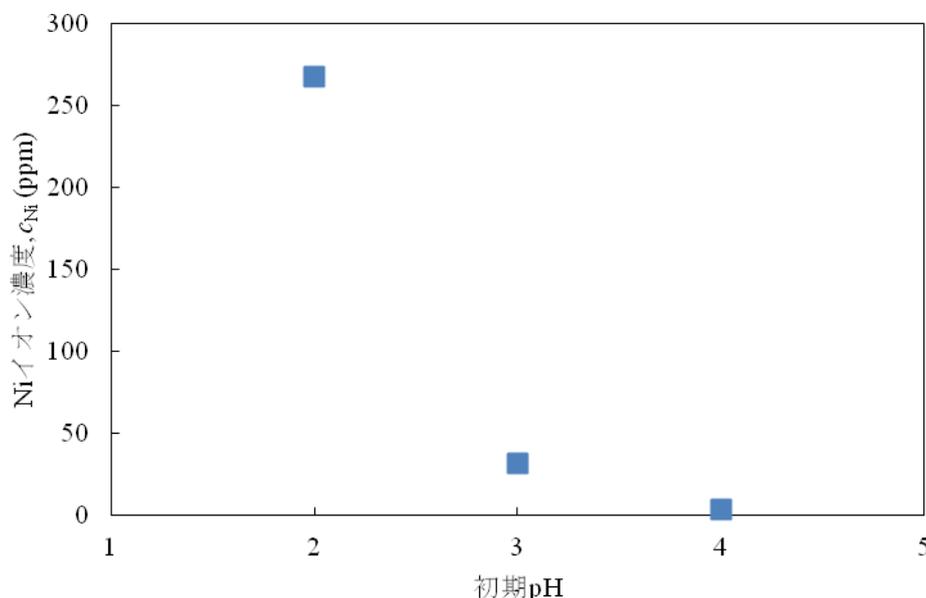


図 5-22. 電気化学的手法により得られた溶液の Ni イオンに及ぼす初期 pH の影響

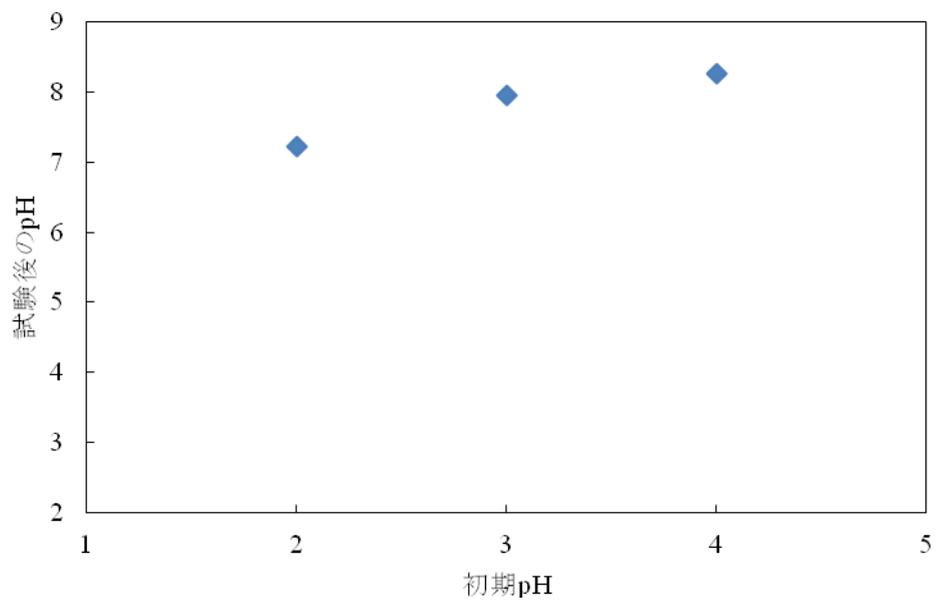


図 5-23. 電気化学的手法により得られた溶液の pH に及ぼす初期 pH の影響

5.3.2.3 擬似体液の種類の影響

溶液に $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ を用いて初期 pH を 2 に調整した生理食塩水、PBS、Hanks 溶液、人工唾液、および人工汗用い、印加電圧を $1.0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ の条件で電気化学的溶出試験を行った。得られた溶液中の Ni イオン濃度の測定結果を図 5-24、pH の測定結果を図 5-25 に示す。

図 5-24 と図 5-25 より、人工汗以外の擬似体液では、ほぼ同じ Ni イオン濃度を示したが、人工汗のみが大幅に濃度が上昇しており、この傾向は物理的方法と一致した。物理的方法で人工汗は試験時間を 24 h 行った溶液でも pH が約 3.6 と中性化してなく、Ni イオン濃度が 1300 ppm であり飽和状態に達していなかった (図 5-17、図 5-18 参照) のに対して、図 5-24 と図 5-25 に示す電気化学的方法の結果では試験後の溶液の pH 約 7.3 と中性化していて、Ni イオン濃度が約 3100 ppm まで上昇していた。このことから、人工汗における飽和状態の溶液中の Ni イオン濃度は物理的方法においても約 3000 ppm であったと考えられる。

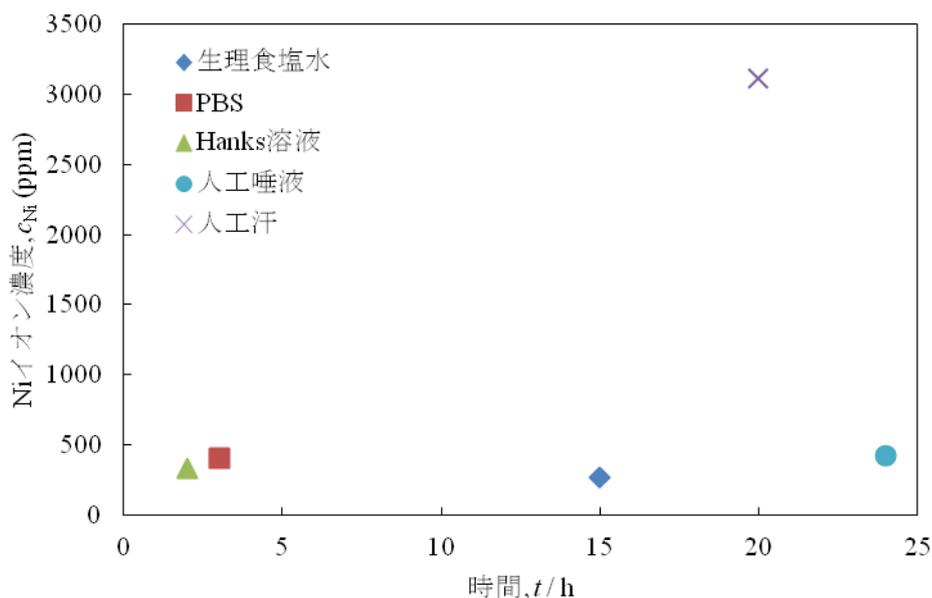


図 5-24. 電気化学的手法により得られた溶液の Ni イオンに及ぼす擬似体液の種類の影響

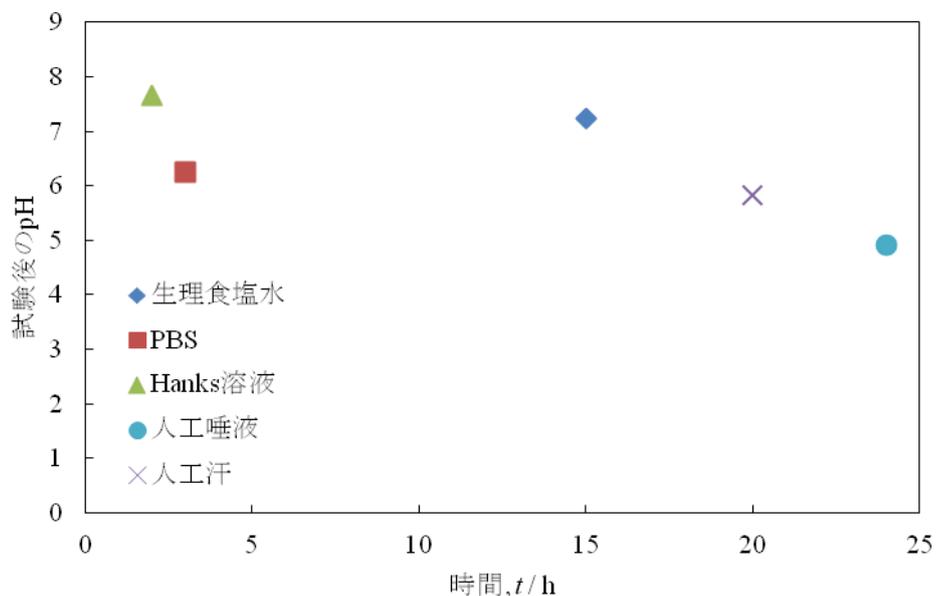


図 5-25. 電気化学的手法により得られた溶液の pH に及ぼす模擬体液の種類の影響

電気化学的溶出試験において、飽和に達するまでの時間にややばらつきが生じたが、これは $1.0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ の定電位分極における定常電流密度の値が表 5-12 に示すように、擬似体液の種類により異なっていたためであると考えられる。

表 5-12. 印加電位 $1.0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ での電気化学的溶出試験中の定常電流密度(初期 pH2)

擬似体液の種類	電流密度 / mA cm^{-2}
生理食塩水	8.7
PBS	17.4
Hanks 溶液	12.9
人工唾液	6.0
人工汗	7.6

5.3.2.4 電気化学的方法のまとめ

擬似体液中で純 Ni に正電位を印加し、電気化学的に Ni イオンの溶出を加速させる電気化学的方法について、効率的に高濃度の Ni イオン溶液を作製するための最適条件の検討を行った。様々な試験条件において試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- ・ 試験時間の増加に伴い、溶液中の Ni イオン濃度と pH が上昇した。
- ・ 初期 pH を低下させることで、溶液中の最終的な Ni イオン濃度は大幅に上昇した。
- ・ 擬似体液中に含まれる無機成分は Ni イオンの溶出反応にほとんど影響しなかったが、人工汗に含まれる有機成分により、Ni イオン濃度は大幅に上昇した。

5.3.3 物理的方法と電気化学的方法

電気化学的方法で得られた結果は物理的方法とほぼ一致していたため、同じメカニズムで Ni イオンの溶出が起こっていたことが考えられる。電気化学的方法では、溶液が飽和に達しても Ni の溶解反応は継続するが、以下の反応式に示すように、アノード反応 (4) の直後に生じる Ni イオンの水酸化物化反応 (5) に伴う酸性化と、対極でのカソード反応 (6) に伴うアルカリ化のつり合いにより、Ni イオン濃度と pH が維持されたと考えられる。



(4)、(5)、(6)式の総和は Ni の水酸化物を示す化学反応



であり、この反応から中性化し飽和した状態では Ni イオン濃度も pH も変動しないことがわかる。したがって、電気化学的方法と物理的方法では、溶液が中性化し、Ni イオンが飽和に達するまでの課程は本質的に同じであるため、どちらの方法でも理想的なパッチテスト試薬が作製できると考えられる。電気化学的方法では印加電圧と試料表面積の調整によって、作製時間を大幅に短縮できることが利点となる一方、作製に電気エネルギーコストが生じることが欠点となることが想定される。

5.4. 人工汗中に溶出した Ni イオンの検討

5.4.1 研究目的

5.3 項では、物理的方法と電気化学的方法の 2 種類の方法を用いて擬似体液中に純 Ni から Ni イオンを加速的に溶出させる方法を検討した。その結果、どちらの方法においても初期 pH を低下させること、また擬似体液に人工汗を用いることで、飽和状態における Ni イオン濃度が大幅に上昇することを明らかにした。そこで、本項では新たなパッチテスト試薬開発には上記 2 条件が有力であると考え、人工汗中での Ni イオンの溶出挙動に影響する因子の解明と、溶液に含まれる Ni イオンの状態を明らかにすることにした。

5.4.2 実験方法

表 5-3 に示した各擬似体液の組成から、本実験に用いた人工汗にはパントテン酸、ヒスチジン、アスパラギン酸の 3 種類のアミノ酸に加え、グルコースと乳酸が、他の擬似体液には含まれない有機成分であることがわかる。そこで、人工汗のみ Ni イオン濃度が大幅に上昇した原因を明らかにするため、一部の成分を含まないように、成分調整を行った人工汗を作製し、同じ条件で物理的溶出試験を行い比較した。表 5-13 に成分の調整を行った人工汗の組成を示す。

表 5-13. 成分調整を行った人工汗の組成と略号(○:含有. ×:不含).

グルコース	成分			略号
	パントテン酸	ヒスチジン	アスパラギン酸	
×	○	○	×	PA
×	○	×	○	PH
×	×	○	○	HA
×	×	×	×	N
○	○	○	×	GPA
○	○	×	○	GPH
○	×	○	○	GHA
○	×	×	×	GN

次に、溶液の作製手順を図 5-13 に示す。パントテン酸 (P)、ヒスチジン(H)、アスパラギン酸 (A)、の 3 種類のアミノ酸およびグルコース (G) のいずれも含まない溶液 N を作製し、これを 4 等分した。4 等分中の 3 つには図 5-13 に示す 3

種類のアミノ酸のうち2種類を加え、PH、PA、HAとした。さらにこれらの溶液を2等分し、片方のみグルコースを加え、GPH、GPA、GHA、GNとした。長時間の試験において溶液が腐敗することを考え、各溶液をフィルター滅菌し、さらに物理的試験に用いたすべての器具を乾熱滅菌した。

物理的試験の条件は、各溶液を 1 mol L^{-1} HCl を用い初期 pH を 2 に調整し、荷重 4 kPa、2 mmf のジルコニアボールを用いて、室温環境下で試験時間を 48 h とした。

また、溶液中の Ni イオンの配位状態を確認するため、吸光度計(V650、日本分光)を用いて波長 180-900 nm の吸光度スペクトルを測定した。比較溶液として、5.3 において作製した物理的方法および電気化学的方法による人工汗溶液、物理的方法による生理食塩水、および市販のパッチテスト試薬 (5%NiSO₄ 水溶液)を超純水で 40 倍に希釈したものを用い、同様の測定を行った。溶液の作製手順を図 5-26 に示す。

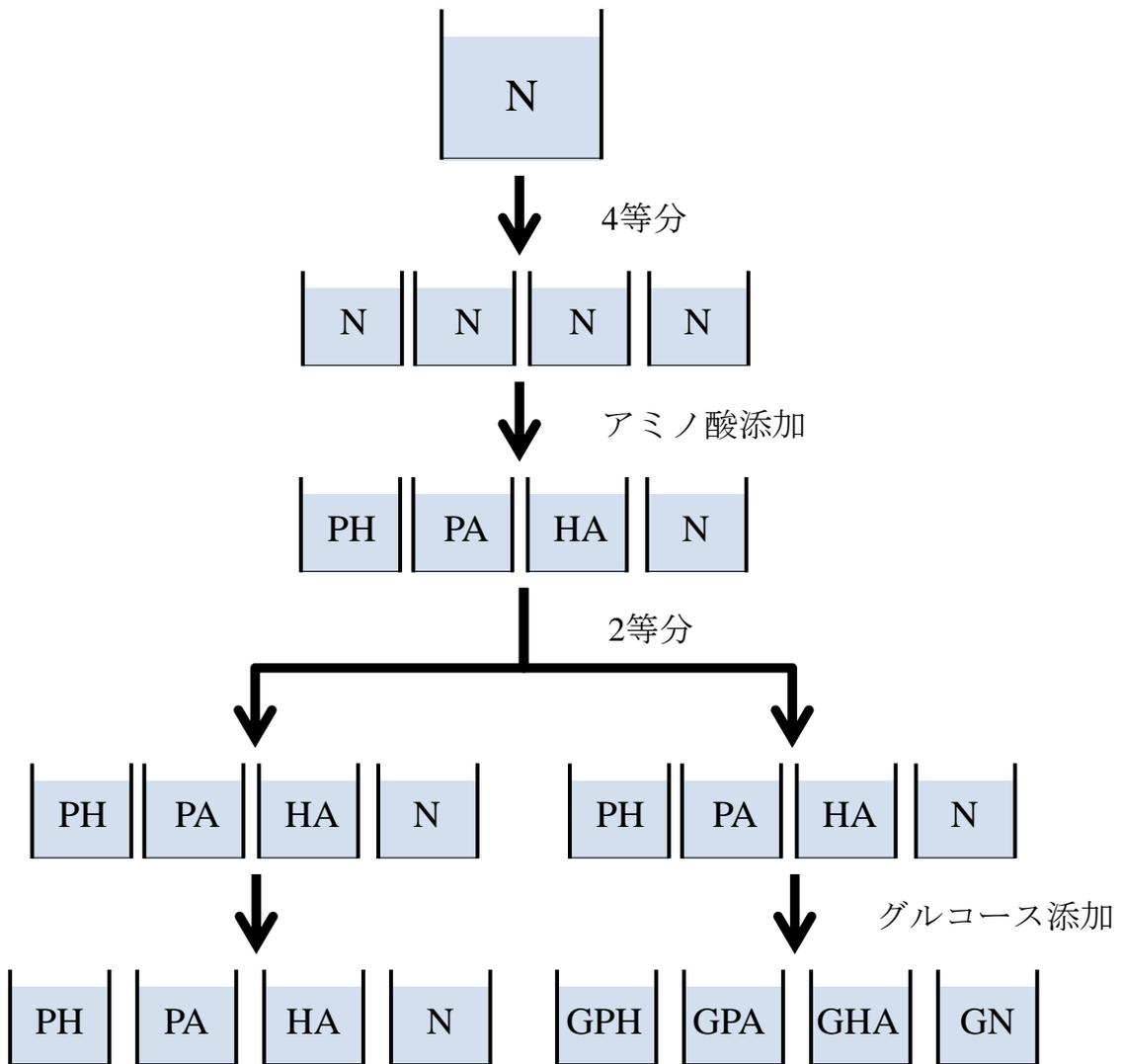


図 5-26. 溶液の作製手順

5.4.3 実験結果

5.4.3.1 Ni イオン濃度と pH

物理的方法により得られた各溶液の Ni イオン濃度と pH の結果を図 5-27 に示す。PA のみ、試験中にセルが PFA 容器の底部に沈み込み、回転が中断されていたため、図 5-27 から除外した。PH、GPH の結果は青色、GPA の結果は赤色、HA、GHA の結果は黄緑色、N、GN の結果は水色として図中に示した。

図 5-27 より、いずれの溶液においても、Ni イオン濃度が約 1500 ppm であり、すべての成分を含む人工汗の結果と同等の結果を示した。したがって、生理食塩水、PBS、Hanks 溶液、人工唾液、と比較して Ni イオン濃度が大幅に上昇した要因は、パントテン酸、ヒスチジン、アスパラギン酸、およびグルコースではなく、乳酸であったことが明らかになった。しかしながら、PH と GPH、HA と GHA、N と GN がそれぞれ近接していることから、パントテン酸、ヒスチジン、アスパラギン酸のアミノ酸の組み合わせにより、Ni イオンの溶出挙動に若干の影響があることがわかった。一方、グルコースは Ni イオン溶出に無関係であることがわかった。グルコースは細菌にとって活動エネルギーとなる重要なブドウ糖であるため、本実験の結果およびパッチテスト試薬の長期保存性や使用中の耐劣化性を考慮すると、含有する必要はないと考えられる。

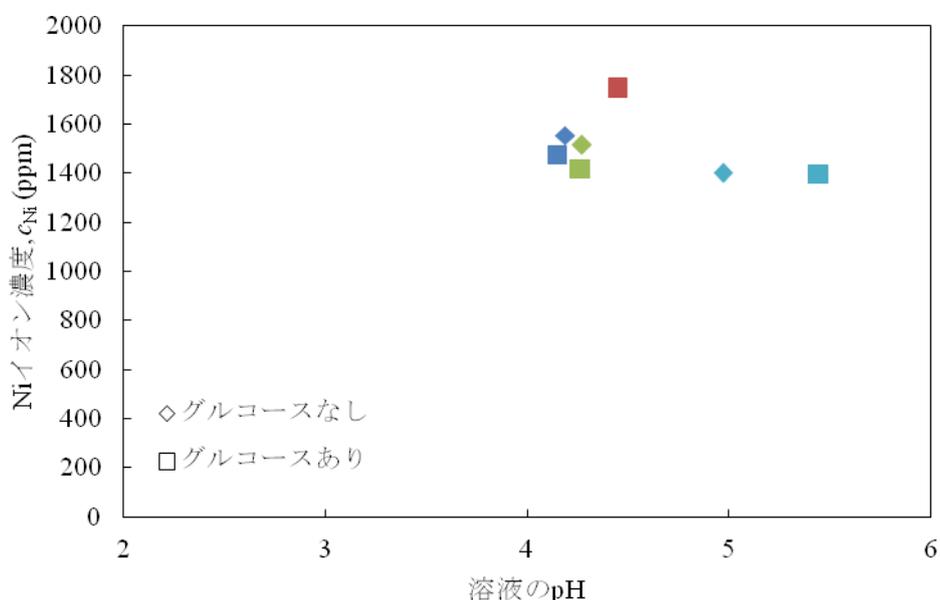


図 5-27. 物理的方法により得られた人工汗および成分の調整をした人工汗の Ni イオン濃度および pH 変動

5.4.3.2 Ni イオンの配位状態

成分の調整をした人工汗およびすべての成分を含む物理的方法により得られた溶液の吸光度測定結果を図 5-28 に示す。いずれの溶液においても、可視光域で3つのピークを示した。各ピークの波長を表 5-14 に示す。表 5-14 より、各ピークの波長はそれぞれ約 394、660、723 nm であった。Laura²¹⁾らは、水分子と6配位したNiイオン $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の吸光度ピークはそれぞれ 394、660、723 nm であり、ヒスチジンと配位数が 2、4、6 と増加するにつれピークが 50-100 nm 低波長側にシフトすることを報告している。本実験における結果は $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ のものとほとんど一致していることから、得られた溶液中に含まれる Ni イオンのほとんどは、水と配位した状態であることがわかった。一方、表 5-14 の HA および GHA では 1-3 nm 低波長側にピークがシフトしていたことから、ごく一部の Ni イオンはヒスチジンやアスパラギン酸と特異な配位をしていたことが示唆された。

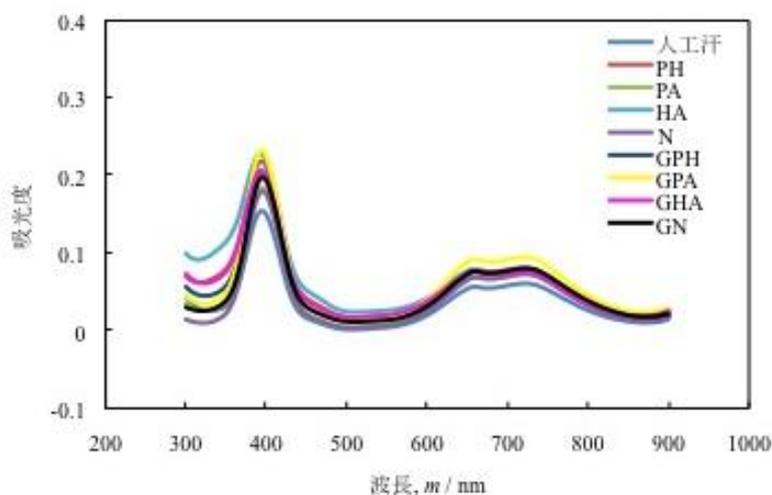


図 5-28. 人工汗および成分調整をした人工汗を用いて物理的方法により得られた溶液の吸光度測定結果

表 5-14. 各溶液の吸光度ピーク波長

ピーク	成分の調整をした人工汗							
	PH	PA	HA	N	GPH	GPA	GHA	GN
1	394.0	394.6	392.6	395.8	394.4	394.6	393.4	392.6
2	659.2	659.8	658.2	661.0	659.4	659.8	658.6	658.2
3	721.6	721.8	720.6	723.0	721.6	721.4	720.8	720.6

図 5-29 および表 5-15 に比較溶液の吸光度測定結果を示す。電気化学的方法により得られた人工汗による溶液、また有機成分を含まない物理的方法により得られた生理食塩水による溶液、および有機成分と塩化物イオンを含まない市販のパッチテスト試薬の結果が図 5-29 および表 5-15 に一致していたことから、Ni イオンのほとんどは $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ であったことを支持している。

金属アレルギー反応は、体内に取り込まれた金属イオンがタンパク質やアミノ酸と配位することで異物と認識されることが原因となる。本研究により得られた溶液は、ほとんどが有機成分と未配位状態の Ni イオンに加え、アミノ酸と配位した Ni イオンも含むため、従来のパッチテスト試薬と比較して判定精度の向上が期待される。

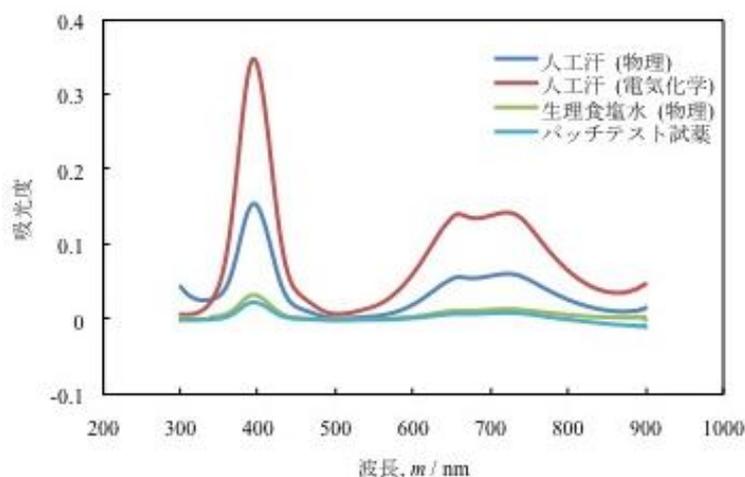


図 5-29 比較溶液の吸光度測定結果

表 5-15 各溶液の吸光度ピーク波長

ピーク	溶液			
	人工汗 物理	人工汗 電気 化学	生理 食塩水	パッチテ スト試薬
1	394.6	394.4	394.4	394.8
2	659.8	659.2	657.8	657.2
3	722.4	720.8	722.2	720.8

5.4.3.3 人工汗ベースの新原液の評価

本研究では、擬似体液として人工汗ベースの新原液の評価をおこなった。リガンド含有型/不含型の2種類の原液の評価について示す。

リガンド含有型と不含型の原液を用いて、市販のパッチテスト試薬の16元素から、HgとMnの2元素を除いて実施した。各金属の最大イオン量とイオン化傾向の関係性について図5-30に示す。

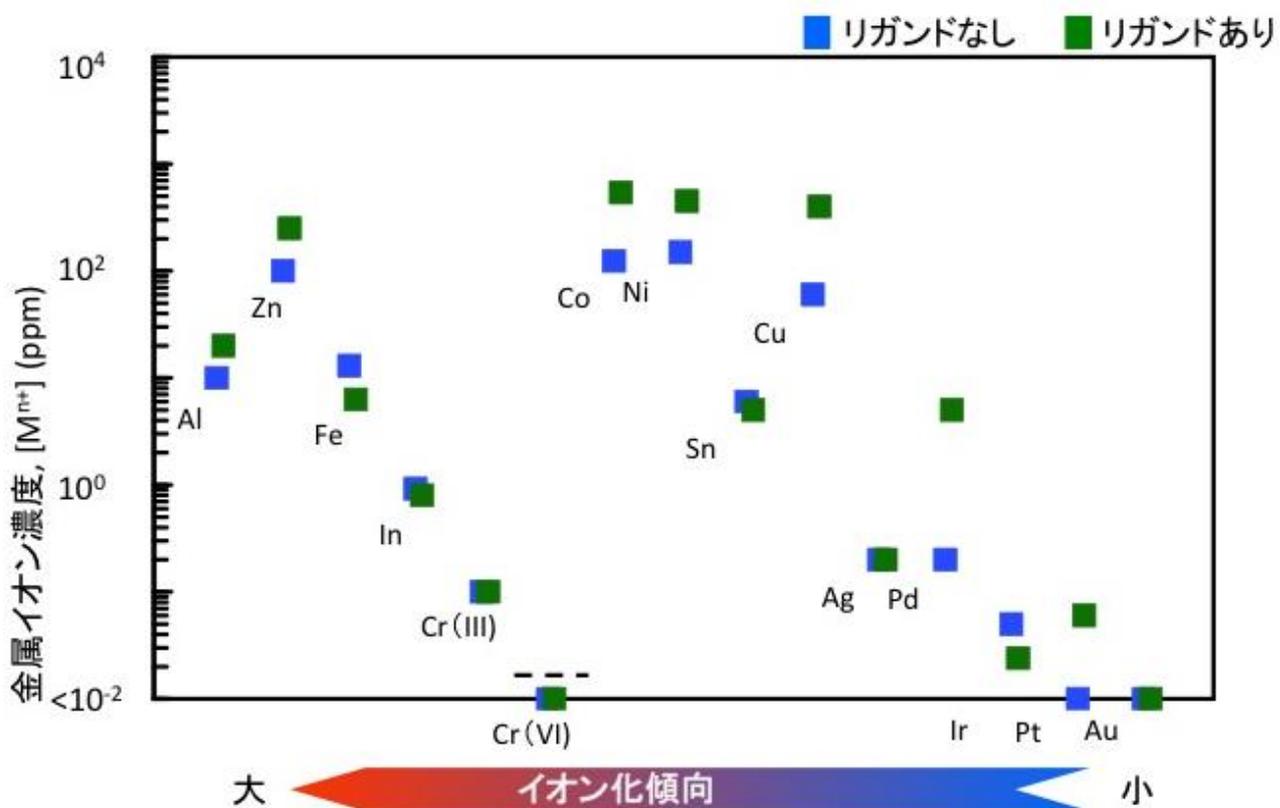
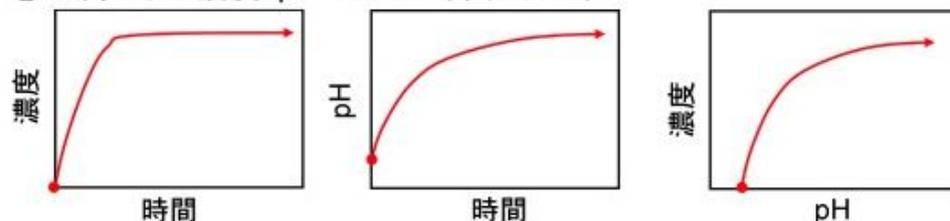


図 5-30 各種金属の最大イオン量とイオン化傾向の関係性

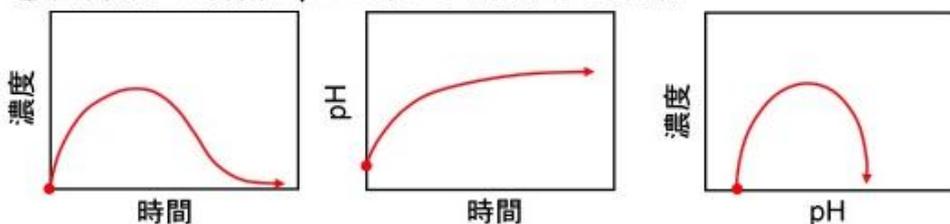
図5-30より、イオン化傾向の順と金属イオンの濃度は、必ずしも一致しないことが示された。また、Ni・Co・Zn・Cuでは100ppm以上の濃度を示した。この4つの元素では、高濃度の金属イオン濃度環境になりやすく、特にNiでは中性付近でも沈殿せず高濃度環境が維持される(図5-31)。

① 金属イオン濃度・pHが共に上昇する元素



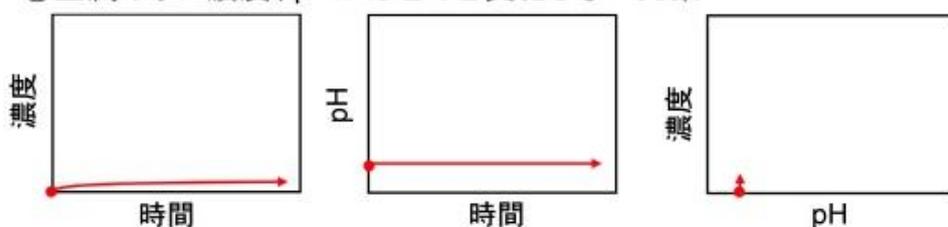
- ・高イオン濃度 (Ni)
- ・中イオン濃度 (Zn、Al、Sn)
- ・沈殿が少ない

② 金属イオン濃度がpH上昇により低下する元素



- ・一時的に高イオン濃度
- ・沈殿が多い (Cu、Co、Fe)

③ 金属イオン濃度、pHがほとんど変化しない元素



- ・低濃度
- ・沈殿なし (Cr、Ag、Pd、Pt、Ir、Au)

図 5-31 各種金属のイオン濃度と pH の関係性

次に溶出反応がほとんど起こらない貴金属元素である Ag・Ir・Pt・Au では、リガンドの有無にかかわらず ICP-AES の検出限界程度の濃度しか示さなかった。この 4 元素は不活性なため、人工汗の成分とは、ほとんど反応しない。

最後に、リガンドの存在により溶出が大幅に促進される Pd について示す。Pd では重金属にかかわらず、5ppm と比較的高濃度の溶出が確認され、配位しやすい元素と考えられる。また、Pt 合金の元素として存在する場合、選択的に溶出すると考えられる。

比較のために、Zn・Al・Cu を用いた物理的手法の溶出結果を図 5-32、図 5-33、図 5-34 に示す。

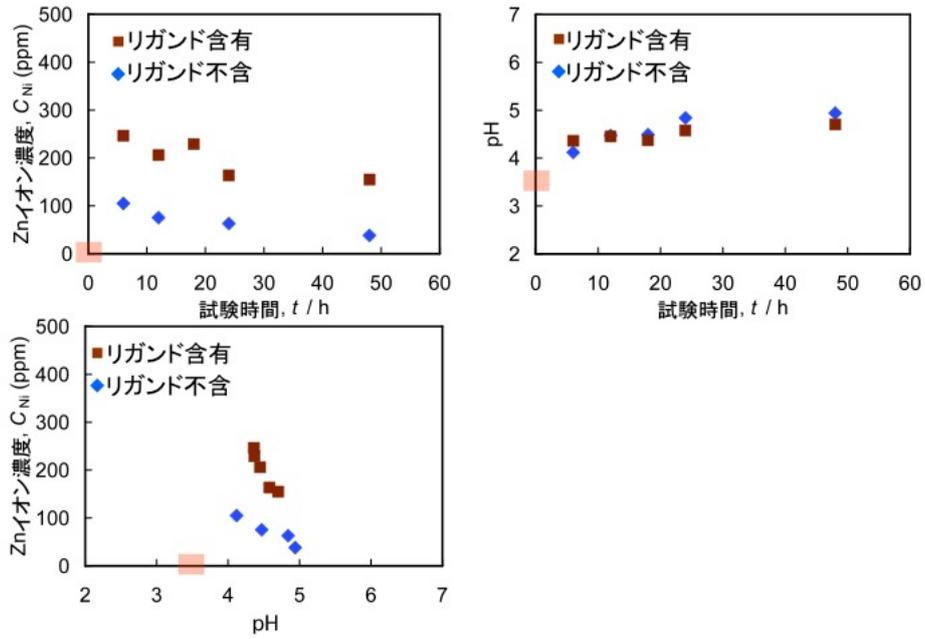


図 5-32 Zn の物理的手法を用いた溶出結果.

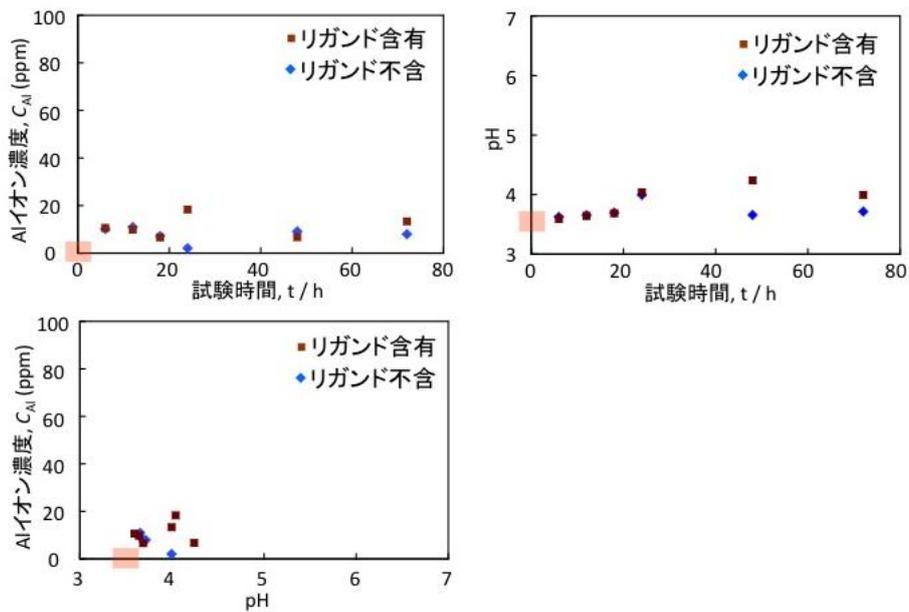


図 5-33 Al の物理的手法を用いた溶出結果

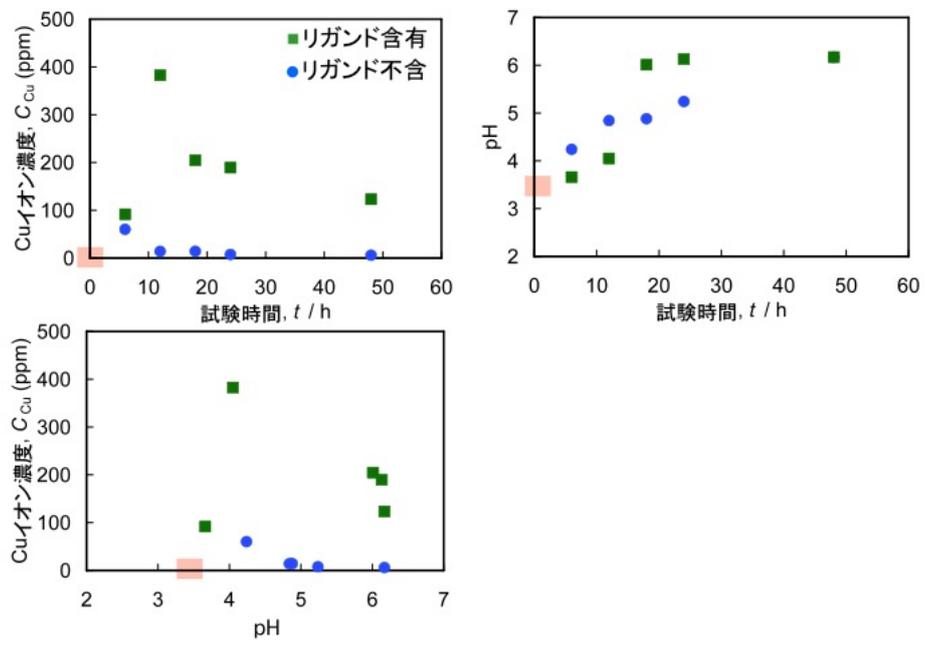


図 5-34 Cu の物理的手法を用いた溶出結果

5.5. 結言

5.5.1 新たなパッチテスト試薬の創製

本研究では、純金属から擬似体液中に金属イオンを加速溶出させることで、金属イオン以外の刺激性因子を含まず、さらに各金属元素の耐食性を反映することで最適濃度に調整された理想的なパッチテスト試薬を創製することを目的とした。物理的方法と電気化学的方法の2種類の加速溶出方法を検討し、得られた溶液の特性を評価した結果、以下の知見が得られた。

物理的方法、電気化学的方法ともに、試験時間の増加に伴い、溶液中のNiイオン濃度とpHが上昇した。初期pHを低くすることで、溶液の最終的なNiイオン濃度は大幅に上昇する一方、pHは中性となるため、本研究の方法により、高濃度で低刺激の理想的なパッチテスト試薬の作製ができることが示された。擬似体液中に含まれる無機成分はNiイオン溶出にほとんど影響しないが、溶液に乳酸を加えると、最終的なNiイオン濃度が上昇した。物理的方法と電気化学的方法では、Niイオン溶出の機構に違いがないことが示唆されたが、電気化学的方法では、印加電圧や電極面積の調整により、効率的にNiイオン溶出の加速ができることが示された。また、得られた溶液中に含まれるNiイオンは、ほとんどが水と配位しており、従来のパッチテスト試薬中のNiイオンと同じ状態であったが、ごく一部のNiイオンは人工汗に含まれるヒスチジンやアスパラギン酸と特異的な配位をしていることが示唆された。

これらの結果から、本研究における方法により、パッチテスト試薬として理想的な性質をもつ溶液を作製できることが示された。

5.5.2 今後の展望

本研究ではNiに着目して試験を行ったが、金属イオンアレルギーはNi以外の金属元素においても多く報告されている。特に、AuやPtのような腐食がほとんど起こらない貴金属元素や、従来の17種のパッチテスト試薬に含まれない、Tiのような比較的新しい生体用金属材料に含まれる元素においても、本研究による方法を用いることで、適切にそのイオン溶液を作製できると考えられる。さらに、本試験方法では溶液の選択が自由であるため、皮膚接触によるアレルギーだけでなく、口腔内でのアレルギーも適切に模擬することができるため、純金属だけでなく、歯科用合金の選択溶解性やその安全性評価にも応用可能であると考えられる。

第5章 参考文献

- 1) Kohji Nishida, Masayuki Yamato, Yasutaka Hayashida, Katsuhiko Watanabe, Kazuaki Yamamoto, Eijiro Adachi, Shigeru Nagai, Akihiko Kikuchi, Naoyuki Maeda, Hitoshi Watanabe, Teruo Okano, Yasuo Tano, *N Engl J Med.*, **351**, pp1187-1196 (2004)
- 2) Kazutoshi Takahashi, Koji Tanabe, Mari Ohnuki, Megumi Narita, Tomoko Ichisaka, Kiichiro Tomoda, Shinya Yamanaka, *Cell*, **131**, pp861-872 (2007)
- 3) 埴 隆夫, *まてりあ*, **43**, pp176-181 (2004)
- 4) 埴 隆夫, 「医療用金属材料概論」, 日本金属学会, pp1-2 (2010)
- 5) 中村 宣男, 石原 一彦, 岩崎 泰彦, 「バイオマテリアル」, コロナ社, p31 (1999)
- 6) 埴 隆夫, 「医療用金属材料概論」, 日本金属学会, p7 (2010)
- 7) S. W. Kim, R. G. Lee, H. Oster, D. Coleman, J. D. Andrade, D. J. Lentz, D. Olsen, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, **20**, pp449-455 (1974)
- 8) D. J. Lyman, L. C. Metealf, D. Albo, Jr., K. F. Richards, J. Lamb, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, **20**, pp474-478 (1974)
- 9) Jack R. Frautschi, Robert C. Eberhart, Jeffrey A. Hubbell, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **7**, pp563-575 (1996)
- 10) Mitsuiko Sugimoto, *J Jpn Coll Angiol.*, **51**, pp275-282 (2011)
- 11) 中村 宣男, 石原 一彦, 岩崎 泰彦, 「バイオマテリアル」, コロナ社, pp56-57 (1999)
- 12) Wolfram Bode, Irmgard Mayr, Ulrich Baumann, Robert Huber, Stuart R. Stone, Jan Hofsteenge, *The EMBO Journal*, **8**, pp3467-3475 (1989)
- 13) 諏合 輝子, *血栓止血誌*, **13**, pp275-278 (2002)
- 14) Igor Pechik, Sergiy Yakovlev, Michael W. Mosesson, Gary L. Gilliland, Leonid Medved, *Biochemistry*, **45**, pp3588-3597 (2006)
- 15) 中村 宣男, 石原 一彦, 岩崎 泰彦, 「バイオマテリアル」, コロナ社, pp44-46 (1999)
- 16) Richet Gabriel, *Hist. Sci. Med.*, **37**, pp463-469 (2003)
- 17) 矢田 純一, 「医系免疫学」, 中外医学社, pp529-565 (1989)
- 18) 松本 光明, *日本歯科医師会雑誌*, **60**, pp160-165 (2007)
- 19) N. H. Nieslen, T. Menne, *Act Dermato Venereol.*, **72**, pp456-460 (1992)
- 20) C. Liden, S. Carter, *Contact Dermatitis*, **44**, pp160-165 (2001)
- 21) E. V. Laura, P. P. Carlos, E. G. Carla, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, pp192-200 (2006)

第 6 章 結論

第6章 結論

6.1 結論

多くの実用がなされているものの、わずかな腐食量により破壊的な事故に繋がるオーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食挙動について、従来の研究のまとめを整理し、①不働態皮膜の安定性、②電解質濃度の影響、③環境 pH の影響、④金属元素溶出への取り組みを詳細に調べ、これまで得られている腐食挙動の整理に新しい解釈を加えた。

①不働態皮膜の安定性

- 1) Fe と SUS304 では不働態領域が確認されたが、Cu にはほぼ不働態領域と言えるものは見られなかった。
- 2) 3 種類の金属は Cl⁻濃度に依存性が見られ、特に Cu のアノード反応が促進されていることが示唆された。
- 3) 溶液濃度が増加すると溶液抵抗は減少傾向にあり、腐食が促進されていることがわかった。
- 4) 低濃度環境では電気二重層容量が小さく、高濃度環境では電気二重層容量大きくなることがわかった。

②電解質濃度の影響

- 1) Cl⁻イオン濃度の増加によってステンレス鋼の孔食電位は低下することがわかった。
- 2) ステンレス鋼の不働態保持電流密度に対する Cl⁻イオン濃度の影響は極めて小さいといえる。
- 3) ステンレス鋼は Cl⁻イオン濃度に依存性があると言え、Cl⁻イオン濃度が卑であると反応抵抗高いということがわかる。
- 4) Cl⁻イオン濃度が高濃度であると、不働態皮膜を形成するため反応抵抗が高くなる。

③環境 pH の影響

SUS304 および SUS316 を用いて、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液 pH8.4 を基準液として、基準液に 0.05M、0.5M、5M の NaCl を添加した溶液中、また、それぞれ pH8.4、pH4.0、pH2.0 に調整した溶液中および基準液中において電気化学測定を行った結果以下のことがわかった。

- 1) 不働態保持電流密度に NaCl の濃度および pH は影響を及ぼさない。
- 2) NaCl の濃度が増加することによって Cl⁻が増加し、孔食電位が卑化すること

が示された。孔食電位が卑化することにより、孔食が発生しやすくなると考えられる。

- 3) SUS304 と SUS316 の孔食電位を比較すると、0.05M、0.5M、5M の NaCl いずれの濃度であっても SUS304 に比べ、SUS316 が貴になっていることがわかり、SUS304 よりも SUS316 は耐食性が良好であることが示された。
- 4) SUS304 は pH による孔食電位への影響は小さいが、SUS316 は pH の低下による溶解性の増大および不働態皮膜の安定性低下に寄因すると考えられる。しかし、Cl⁻の濃度が高濃度になると、pH の影響よりも Cl⁻による影響が優位に働くと考えられる。

④金属元素溶出

純金属から擬似体液中に金属イオンを加速溶出させることで、金属イオン以外の刺激性因子を含まず、さらに各金属元素の耐食性を反映することで最適濃度に調整された理想的なパッチテスト試薬を創製することを目的とし、物理的方法と電気化学的方法の 2 種類の加速溶出方法を検討し、得られた溶液の特性を評価した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 物理的方法、電気化学的方法ともに、試験時間の増加に伴い、溶液中の Ni イオン濃度と pH が上昇した。初期 pH を低くすることで、溶液の最終的な Ni イオン濃度は大幅に上昇する一方、pH は中性となるため、本研究の方法により、高濃度で低刺激の理想的なパッチテスト試薬の作製ができることが示された。
- 2) 擬似体液中に含まれる無機成分は Ni イオン溶出にほとんど影響しないが、溶液に乳酸を加えると、最終的な Ni イオン濃度が上昇した。物理的方法と電気化学的方法では、Ni イオン溶出の機構に違いがないことが示唆されたが、電気化学的方法では、印加電圧や電極面積の調整により、効率的に Ni イオン溶出の加速ができることが示された。
- 3) 得られた溶液に含まれる Ni イオンは、ほとんどが水と配位しており、従来のパッチテスト試薬中の Ni イオンと同じ状態であったが、ごく一部の Ni イオンは人工汗に含まれるヒスチジンやアスパラギン酸と特異的な配位をしていることが示唆された。
- 4) これらの結果から、本研究における方法により、パッチテスト試薬として理想的な性質をもつ溶液を作製できることが示された。

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。野田先生には研究のことだけでなく、物事の本質を理解・判断する力を養えるよう指導していただきました。

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、芝浦工業大学大学院理工学研究科長であります高崎明人先生、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国立研究開発法人 物質・材料研究機構の片山英樹先生に深く感謝致します。大変お忙しい先生方に、本学位論文審査をお引き受けいただき、ご指導いただけましたこと、心より感謝を申し上げます。

本論文の作成にあたり格別なるご指導をいただきました東京医科歯科大学 堀 隆夫先生および堤 祐介先生（現 物質・材料研究機構）に心より感謝申し上げます。特に第 5 章については、先生方のご指導なしには遂行できなかったと思っております。

学部 4 年生から長い年月をともに過ごした材料化学研究室のメンバー、先輩、同期、後輩に心より感謝申し上げます。

学部学生として常に協力していただき、また修士課程と博士課程に進学することを許してくれた両親に感謝いたします。自身のやりたいことをいつまでも快く許してくれ感謝しております。

鈴木貴文