日本金属学会誌 第 46 巻 第 4 号 (1982) 401-406

Ringer 液中におけるステンレス鋼製鍼灸治療針の電食

蒲 地 一 嘉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 4 (1982), pp. 401-406

A Consideration on Corrosion of Stainless Steel Needles in Ringer Solution

Kazuyoshi Kamachi*

Since austenitic stainless steels have some useful properties for medical instruments, such as high corrosion resistance, high strength and high elasticity, they are used as needles for acupuncture and anesthesia. The failure of the needles, however, have been reported to occur during medical treatments. This becomes a serious problem for both a doctor and a patient.

Causes of the failure have been studied in the present paper and the following conclusion has been derived; In case in which the needle is used as an anode, the failure occurs due to pitting corrosion, whereas, in case in which it is used as a cathode, embrittlement due to hydride formation occurs.

(Received July 1, 1981)

I. 緒 言

鍼灸治療あるいは、針麻酔には針の弾性、強度および耐錆の性質が要求される。このことからオーステナイトステンレス鋼製の針が多く用いられる。しかるに治療中、あるいは麻酔中にこのステンレス針が折針する事故がしばしばあって⁽¹⁾、その原因の解明と折針の対策が要望されている。鍼治療は喘息、胃潰瘍、痙攣性大腸炎、メヌエル氏病その他の難病治療に著効がある⁽¹⁾⁽²⁾とされ、また知覚鈍麻の作用が麻酔に応用されて、数分ないし数十分、人体に刺針して通電する⁽¹⁾。電流値は数十 μA であり、針の太さも種々と用いられるが、本研究では広く一般に用いられる $\phi 0.3\text{ mm}$ の針を用いた。人体の皮膚の導電率は、人体の状況や部分によって異なり一定でなく、電極を貼りつけるのでは効果が挙がらないことから数 mm ないし数十 mm の深さに刺針する。用いる電流値も必ずしも一定でなく、患者の個人的耐電刺激能力や患部の状況によっていろいろであるので、ここでは実際治療に用いる電流値を参考として、人体の代りに人工体液である Ringer 液を用いて実験した。

これらの実験の結果、陽極には極端な局部的アノード溶解が発生し、孔食や粒界腐食がはなはだしい。陰極には水素化物の形成が顕著であった。そして脆弱化し折針することが明らかとなった。

II. 実 験

実験に用いた試料は $\phi 0.3\text{ mm}$ 、刺針部 60 mm の治療針で、18-8 ステンレス鋼製である。この針は購入した状態

で使用した。また市販 SUS 304 鋼 1 mm 厚の板を短冊状に切り、溶体化処理後磷酸クロム酸混液で電解研磨して鏡面として用いた。Ringer 液は日本薬局法に規定されたものを薬局で購入して用いた(扶桑薬品工業 K. K. 製)。用いた SUS 304 鋼板および Ringer 液の成分値を Table 1 および Table 2 にそれぞれ示す。

実際治療の際の電流値はおおよそ 10 A/m^2 前後と推定されるが、一定したものでなく、予備実験結果と実際に折針した針の腐食孔の状況から推定すると、もう少し大きいと考えられ、本実験では 100 A/m^2 の電流値とした。これは大きな電流値を用いることにより折損事故の原因をより明確にするためでもある。Ringer 液を 310 K に保持してステンレス針または SUS 304 鋼板を陽極とし、陰極に同種の SUS 304 鋼板を用いて、30 mm 隔てて対峙せしめて通電した。所定時間通電後、直ちに水洗乾燥して X 線回折実験を行い、また顕微鏡観察を行った。さらに XMA により成分分析を行った。機械的性質を検討するため JIS 6 号引張り試験片を作製し、同じ条件で Ringer 液中で通電し引張り試験を実施した。

Table 1 Chemical components of Ringer (mass%).
(Made by Fuso-yakuhin kogyo Co., Ltd.)

NaCl : 0.86, CaCl : 0.033, KCl : 0.03

Table 2 Chemical components of SUS 304 (mass%).

C	Si	P	Mn	S	Ni	Cr	N
0.06	0.57	0.028	1.10	0.013	8.77	18.18	0.02

* 近畿大学理工学部 (Faculty of Science and Technology, Kinki University, Higashiosaka)

III. 実験の結果

人間の体温と同様の条件とするため Ringer 液を 310 K に保持して通電すると、数分後には茶褐色の微粉粒が発生して広がる。これは不水溶性であり、ビーカーの底に厚く沈殿する。沈殿すると濃茶色となり底部が黒青色となる。この沈殿物の発光定性分析の結果、Fe がもっとも多く、Ni, Cr が存在する。また Mn, Si が微量検出され、いずれもステンレス鋼の成分元素である。

陽極および陰極に起る変化は次のようである。

1. 陽極における電食

陽極板表面には無数の腐食孔が発生することが認められる。Photo.1 に巨視的な食孔の状況を示す。100 A/m² で 3.6 ks 通電した場合の試験片を近接撮影した写真である。

Photo.2 は同じ試験片の XMA による 2 次電子像である。

Photo.3 は実際の治療に用いられて折針した $\phi 0.3$ mm のステンレス針の折針部の状況を示す。

通電後、短時間に腐食孔が発生し、茶褐色の微粉粒が溶出し始めるので、腐食孔の生成の原因を調べるため、腐食孔とその近傍について XMA による定性分析を実施した。Photo.4 はその分析結果の一例である。(a) は 2 次電子像であり、(b), (c), (d), (e) は、それぞれ Fe, Ni, Cr および C の特性 X 線の強度分布を示す。(b'), (c'), (d') および (e') はそれらの面分析の結果である。食孔は凹んでいるため正確な X 線強度は求め難いが、Fe, Ni, Cr のステンレス鋼構成元素が局所的に溶出し、腐食孔の縁部でのこれら元素の特性 X 線強度が低下しているのであり、C はこの腐食孔の縁部で濃化し X 線強度が上昇している。以上の傾向は、腐食孔を含む試料断面の分析からも明らかであり、また多くの観察結果からも同様の事実が認められている。C が濃化している理由は明らかでない。断面の分析によっても Cr

が濃化している事実はなく、Cr の炭化物が析出しているとは考え難い。この理由について詳細に検討中である。

Ringer 液中における折針の原因と考えられる局部腐食による腐食孔は、このように局所的に内部深くからの元素の溶出が起って腐食孔の凹壁がまず形成され、このためえぐられた結晶部分が脱落することによって拡大すると考えられる。脱落した結晶部分がキラキラと輝いてビーカーの底に沈降するのを認めることができる。沈殿物の X 線回折図形は、無定形微粉体であることを示すバックグラウンドの異常が見られる外、沈殿したオーステナイトステンレス鋼の脱落微結晶の存在を示す。オーステナイトの回折線が微弱ながら認められる。Photo.5 に示すのは、腐食孔の形成にまで至らない陽極表面の XMA による分析の結果であって、2 次電子像 (a) 中の矢印で示すように、結晶粒界部分でやはり、Fe, Cr 等の元素の特性 X 線強度が低下しており、元素溶出が起っていることが判明する。Ni は場所的に不均一であるが、溶出によるものか、材質の不均一によるものかは明らかでない。図中 A, C で示すのは結晶粒界であり、B は亜結晶部分である。沈殿物の分析については

Photo.2 Electron image of corrosion pits. ($\times 500 \times \frac{1}{6}$)

Photo.1 Attacked surface of anode. ($\times 15$)

Photo.3 Corrosion and fracture of stainless steel needle. ($\times 100 \times \frac{1}{6}$)

(a) SEI
(b), (b') Fe
(c), (c') Ni
(d), (d') Cr
(e), (e') C

Photo.4 Intensity distribution of characteristic X-rays from Fe, Ni, Cr and C at a corrosion pit. ($\times 500 \times \frac{4}{5}$)

Photo.5 Intensity distribution of characteristic X-rays from Ni, Cr and Fe on an anode surface, polarized in Ringer. ($\times 1500 \times \frac{2}{3}$)

別に述べるつもりであるが、オキシ水酸化鉄および Fe_3O_4 の外、Fe, Cr, Ni が検出される。

このように、アノード溶解には、試験片の角部が丸くなるような (Photo.1) 全面的溶解と結晶粒界や亜結晶境界など、表面欠陥密度の高い部分が特に深く侵食されて食孔が形成されるような内部からの溶出とが起るものと考えられる。溶出にあたっては特性X線の強度比から推定して、Fe に対し Cr はほぼ 19.5%, Ni はほぼ 8% が溶出しているようである。各元素は鋼中の成分比と同じような割合で溶出している。ただし、C のみはほぼ 4% 高い強度比を示し、先にのべたようにこの理由は、現在明らかとなっていない。

陽極表面のX線回折線のプロファイルは形状自体に大きい擾乱は生ぜず、回折角度位置も変化しないので格子歪みが発生した事実はない。しかし回折強度の低下が見られ

る。これは結晶粒界および亜結晶粒界などから原子の溶出が起り、ミスオリエンテーションが増大すること起因するものと考えることができる。Fig.1 に示すのは(311)回折面からのX線回折線プロファイルを通電前後について比較した状況を示す。

2. 陰極における水素化物の形成

陰極の表面は顕微鏡観察の結果、大きい変化は認められない。しかしX線回折図形は顕著な変化を示す。Fig.2 に示すのはオーステナイト(200)および(220)回折面のX線回折線プロファイルであって、回折線の拡散(broadening)と強度の低下が起り、オーステナイト結晶状態が変化していることが判明する。この回折線の変化は、水素の侵入固溶による水素化物相の形成が原因であり、従来観察してきた⁽³⁾陰極電解法で吸蔵せしめた水素による水素化物相形成と、規を一つにするものである。(200)および(220)回折線の低角側に、R-1, R-2 と記入した点線で示すような近接した2群の回折線が認められるが、これは水素化物相の回折線であると考えることができる。回折強度は、重畳する回折線の強度の和であるので図の点線に示すように分離して解読すると Table 3 に示す結果が得られる。10本の回折線のうち No.3, 5, 10 はそれぞれオーステナイトの(111), (200) および (220) に一致する。No.2, 4, 9 は、格子常数 $a=3.60\sim 3.61\times 10^{-10}\text{ m}$ の面心立方格子(R-1)であると考えられ、また No.1, 7 は $a=3.905\times 10^{-10}\text{ m}$ の面心立方格子(R-2)としてよく一致する。これらはオーステナイトに水素を固溶する(たぶん規則格子)水素化物相と考えられる。従来観察してきた水素化物が $3.7\times 10^{-10}\text{ m}$ の格子常数をもつものであった⁽⁴⁾のと比較すると(R-1)は格子常数が小さく、(R-2)は格子常数が大きい。この原因は十分明らかでないが Ni 量の場所的不均一などによる水素濃度の

Fig.1 X-ray diffraction profiles of (311) from anode.

Fig.2 X-ray diffraction profiles of (200) and (220) from cathode.

不均一な部分に生じた水素化物であろうと考えられ詳細に検討中である。

陰極における水素化物相の形成は $H^+ + e \rightarrow H$, $H + H \rightarrow H_2$ の反応によって発生した水素が、一部分は分子形成することなく陰極中に吸蔵されることによるものであろうと考えられる。液中の Na, K, Ca などが固溶して大きい格子常

数をもつ格子が形成されることは少なくとも XMA の分析結果によればそのことは認められなかった。

なお、Ringer 液の成分である NaCl, KCl, CaCl₂ のうちのいずれがこの現象に強く関連するかということについて、それぞれ単独成分の 1% 溶液中で実験した所、Fig. 3 に示す (311) 回折線のプロファイルが得られた。各溶液に

Table 3 2θ of X-ray diffraction lines and lattice constants. (10^{-10} m)

Cr	Experimental value		Calculated value			
	2θ	a(10^{-10} m) as fcc	Austenite a=3.59	R-1 a=3.60~3.61	R-2 a=3.905	a(bcc) a=2.87
1	60.2°	3.953			(111) 60.43°	
2	66.5°	3.616		(111) 66.84°~66.63°		
3	66.9°	3.597	(111) 67.054°			
4	78.6°	3.615		(200) 78.59°~78.72°		
5	79.2°	3.594	(200) 79.252°			
6	105.2°	2.879			(220) 110.54°	(200) 105.4°
7	110.2°	3.949				
8	127.4°	3.604				
9	128.2°	3.612		(220) 128.57°~128.52°		
10	128.8°	3.592	(220) 128.83°

Fig.3 X-ray diffraction profiles of (311) from cathode, polarized in Ringer (a), NaCl (b), CaCl (c) and KCl (d).

ついて、多少の差はあるが、いずれの成分もほぼ同様の効果を示すと考えてよい。Fig.3の(311)面の低角側に顕著な水素化物相の(311)回折線が発生していることが明瞭に認められる。希硫酸水溶液に促進剤を加えて、500~1000 A/m²の電流で水素を吸蔵せしめた場合 α' 相が顕著に生成する⁽⁵⁾が、Ringer液中での、100 A/m²程度の通電では α' はきわめて僅か発生するだけであった。

3. 陰陽両極の機械的性質

Fig.4に示すのは荷重-伸び線図であって陽極はその劣化が著しく、脆化している。陰極は伸びの減少が見られ、これら数値をTable 4に示す。Ringer液中で100 A/m²

Fig.4 Load-elongation curves of stainless steels of anode and cathode, polarized in Ringer.

Table 4 Mechanical behaviour.

SUS 304	Sol. treated	Polarized in Ringer	
		1.8 ks	3.6 ks
Tensile strength (MPa)	644.25 - Anode Cathode	499.62 713.87	453.03 728.58
Elongation (%)	27.8 - Anode Cathode	9.10 24.9	8.7 24.4

で通電後引張り試験を施した試験片破断部の状況をPhoto.6に示す。Photo.6の(a),(b)はそれぞれ1.8, 3.6 ks アノード通電したときの破断部であって脆性破壊を起しており、陰極の破断部(c)も脆化しているときの破壊様式であることがわかる。このような陽極の脆化は孔食の生成に、また陰極の脆化は水素化物相の生成にそれぞれ原因を求めることができる。(d)は溶体化処理材であって局部収縮を起し延性破壊を示している。使用ずみの治療針は脆く、指頭で軽く曲げを与えるだけで折れ、機械試験に供することができなかった。なお、引張試験片あるいは治療針の強度は食孔部による断面積の減少を考慮しても更に小さい値を示

し、原子の溶出による侵食は食孔部以外にも及んでいると推定される。

IV. 結 論

鍼灸治療中にステンレス針が折損する事故の原因は、以上の実験から次のようにまとめることができる。

(1) 陽極針の折損原因は、アノード溶解による腐食孔の生成が極めて大きい部分を占めている。

φ0.3 mmの針は軽く指頭で曲げを与えるだけで折針した。

(2) 陰極針は水素化物が生成して硬脆化し、折れ易くなる。筋肉の収縮などによる大きい曲げ応力が作用すると危険であるといわねばならない。

鍼灸治療につき御助言を賜った、中崎 鍼灸院院長 中崎 正夫先生に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 医道日本社編：鍼灸治療過誤，医道日本社，(1980)。
- (2) 高木健太郎：からだの中の電気，健友社，(1980)。
- (3) K.Kamachi：Trans. Iron. Steel. Inst. Japan, **18** (1978), 985。
- (4) 蒲地一義，宮田節男，衛藤正美：日本金属学会誌，**33**(1969)，824。
- (5) 蒲地一義，峠 睦：日本金属学会誌，**40**(1976)，821。

Photo.6 Fracture modes of tensile specimen.