ELID 法による表面改質加工*

Surface Modification by ELID-method

大森 整** 片平和俊** 水谷正義*** 小茂鳥 潤****

Hitoshi OHMORI, Kazutoshi KATAHIRA, Masayoshi MIZUTANI and Jun KOMOTORI

Key words ELID grinding, surface modification, surface quality, biomaterial, die and mold, DLC coating

1. はじめに

ELID (ELectrolytic In-process Dressing) 法¹⁾²⁾による表面改質加工は、金属材料に対して耐食性改善の効果が得られることが偶然見いだされて以来、インプラント材や金型材、工具材などを対象として、種々の効果が確認されてきた。ELID 法の大きな特徴である鏡面研削の実現とともに、耐食性改善や発色加工、コーティング膜との密着力強化、加工表面の高硬化化、生体適合性改善、濡れ性の調整など、多くの表面改質効果の実現により、その加工面のさまざまな分野への応用が見いだされる結果につながっている。本稿では、ELID 法による表面改質効果について、これまでに見いだされ発表された事例^{3)~6)}をまとめ、その特徴について紹介、解説することにより、この工法の用途展開の可能性について示唆する。

2. ELID による表面改質³⁾

ELID 法は、ボンド材に導電性を有する砥石を陽極とし、それに対向する電極を陰極として、両極間に通電させることによって、砥石表面のボンド材を電解溶出させることによってドレッシングを行う手法である(図1)。一般に、微細砥粒砥石は、砥粒サイズが小さく、その微小な突出を安定して得るドレッシングは難しい。ELID 法では、ボンド材のみを電氣的に、かつ選択的に除去できることから、微細砥粒砥石であっても必要なドレッシングができ、良好な加工面粗さが得られる。図2に示すように、使用する砥石を微粒化するほど加工面は良好となり、例えば #8000 砥石を使用すれば、バフ研磨品(Alumina と表示)と同等かそれ以下の表面粗さを得ることができる(ステンレス鋼の事例)。この ELID 法による研削加工面が、耐食性を有することが偶然見いだされ、その表面改質の可能性について一連の研究が進められることとなった。

図3は、ELID 研削されたステンレス鋼とチタン合金の加工面の EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による解析例である。いずれの場合も、加工面は酸素(O) リッチな状態となっていることが分かる。また、炭素(C) リッチな状態にもなっていることが分かる。図4は、加工面の断面 TEM (Transmission Electron Microscope) 画像を示す。(a) は ELID 研削による加工面、(b) はバフ研磨による加工面を示す。これにより、前者では、表面に緻密な酸化層が形成されていることが分かる。一方、後者では、わずかに酸化層が確認できるが、これは自然酸化層と考えられる。

ELID 研削により、厚く緻密な酸化層が形成されるメカニズムは、図5に示す模式図のように、電解と酸化による複数の過程によるものと考えられる。つまり、ELID 研削では、砥石の電解ドレッシングが行われるとともに、砥石-電極間において研削液中に含まれる水の電気分解が生じる。これにより発生した水酸化物イオン(OH⁻) が、ワーク(金属材料)表面まで運ばれることで酸化皮膜の形成につながると考えられる。特に、ワークの電位が相対的に陽極側に位置する場合、より効果的に酸化皮膜の形成につながるとともに、ワークに積極的に付与する電圧を調整することによって、形成される酸化皮膜の厚みを制御できると考えられる。

図6は、付与する電圧と、加工表面の酸素濃度の関係を示す。この図から、電圧が高いほど、酸素濃度を高めることができるが、これは電位差が高いほど、水酸化物イオンをより多く電気泳動によりワーク表面に引きつけられることにも起因すると考えられる。図7は、加工時に付与する電圧と腐食レートとの関係を示すが、図6の結果とも関係して、電圧が高いほど腐食レートが低い、つまり耐食性が高いことが確認できる。また図8から、使用する砥石粒度が細かいほど耐食性が高いことが分かる。バフ研磨品は、#8000 研削品と同等の粗さであるが、比較した中では腐食レートが高い結果となっている。これらより、ELID 研削およびワークへの積極的な電圧付与によって、加工面への酸化皮膜形成へとつながり、それによって耐食性が高

*原稿受付 平成 27 年 9 月 19 日

**正 会 員 国立研究開発法人理化学研究所(埼玉県和光市広沢 2-1)

***正 会 員 国立大学法人東北大学(宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6)

****正 会 員 慶應義塾大学(神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

図1 ELID 研削（ラップ研削）法の原理

図2 加工面粗さ（ステンレス鋼の事例）

(a) ステンレス鋼

(b) チタン合金(Ti-6Al-4V)

図3 EDX による表面元素解析

(a) ELID 研削品

(b) バフ研磨面

図4 加工面表層の断面 TEM 観察

図5 ELID 法による表面酸化のメカニズム

図6 付与電圧と加工面の酸素濃度

図7 付与電圧による加工面の腐食レート

図8 使用砥石粒度と腐食レート

まることが示唆されたと考える。また、加工面粗さが良好である微粒砥石による ELID 研削の場合、より耐食性が増すことが示されている。

3. 酸化膜形成による発色加工⁴⁾

ELID 研削において、金属ワークの表面酸化により表面改質が可能であることは前述した通りである。この原理を改めて、図9のように図示する（以後、ELID 表面改質加工と呼ぶ）。同図のように、ワークがチタン合金の場合、

図 9 ELID 表面改質加工法の概要

図 10 表面発色されたチタン合金

図 11 付与電圧と酸化膜厚さ

加工表面が酸化され酸化チタンが形成されるが、ある程度厚く形成することで、図 10 のように発色させることができる。同図のサンプルは、ELID 表面改質加工の原理により、ストレート砥石を用いて、1 パスごとにワークに付与する電圧を変えながら加工していくことで、酸化膜の厚さを変化させ、多色化することができている。図 11 に、ワークに付与する電圧と酸化膜厚み、そして発色する色の関係を示す。電圧によって、酸化皮膜の厚みはリニアに変化することが分かる。図 12 は、付与する電圧と、表面元素濃度の関係を示す。電圧が高いほど、酸素濃度が増していることが分かる。Polished series はバフ研磨品であるが、最も酸素濃度が低いことが分かる。図 13 は、90 V を付与し加工された表層の TEM 像である。厚い酸化皮膜が形成

図 12 付与電圧による表面元素量の相異

図 13 90 V により加工された表層の TEM 像

図 14 表面硬度の相異

図 15 摩擦摩耗試験における摩擦係数の変化

されていることが分かる。図 14 は、ELID 表面改質加工品 (Colored series と表示) の方が、ビッカース硬度が高いことを示している。図 15 は摩擦摩耗試験における加工面の摩擦係数の変化を示すが、ELID 表面改質加工品は酸化皮膜の形成により初期の低摩擦化がなされていると考えられる (酸化皮膜の摩耗により高くなる)。

図 16 使用砥石と加工面粗さの関係

図 17 使用砥石と加工面における炭素濃度

図 18 使用砥石と加工面における酸素濃度

図 19 スクラッチ試験方法

4. DLC コーティング膜との密着力改善⁵⁾

金型や工具は、その表面の耐久性を上げるために DLC (Diamond-Like Carbon) コーティングが施されることがある。DLC コーティングを施すためには、基材との密着力を上げるため中間層の形成が必要とされるが、その代替を目指した表面改質の可能性について検討した。ここでは、3 種類の砥石 (C-series = ダイヤモンド砥石, S-series = SiO₂ 砥石, H-series = ダイヤモンド + SiO₂ 砥石)

図 20 使用砥石とバックリングクラック発生荷重

図 21 基材と DLC コーティング膜との間の改質層

図 22 Co-Cr 合金の加工面粗さの比較

を用いて、ELID 表面改質加工を行ったステンレス鋼表面の評価を行った。図 16 は、各砥石による研削品 (C-series, S-series, H-series) とバフ研磨品 (P-series) の粗さを示す。ELID 表面改質加工では、Ra 6~10 nm の粗さが得られている。図 17 は各加工面の炭素濃度を示す。C-series と H-series の炭素濃度が高いことが分かる。また図 18 は、各加工面の酸素濃度を示す。酸素濃度には大きな差異はみられないことが分かる。次に図 19 は、評価に使用したスクラッチ試験方法を示す。各加工面に DLC コーティングを施し、圧子によりコーティング膜表面を引っ掻き、剥離 (バックリングクラック) が生じる荷重を比較した (図 20)。その結果、H-series が最も高い (剥離に強い) 結果となった。そのコーティング面断面を解析したところ、基材と DLC コーティング膜との界面に改質層が存在し、元素として炭素 (C) およびシリコン (Si) の存在

図 23 Co-Cr 合金加工面の表面硬度の相異

図 25 加工面への付着細胞数の比較

図 24 XPS による加工面深さ方向の元素プロファイル

が確認された (図 21)。研削加工中に C および Si が砥石 (砥粒) から表層 (ここでは約 180 nm 深) に拡散され, DLC コーティング膜との密着力を上げたものと考えられる。

5. Co-Cr 合金の表面改質効果⁶⁾

Co-Cr 合金は近年, MOM (Metal On Metal) 型人工関節などの素材として用いられている。その ELID 研削ならびに表面改質の適用を目指して, 加工表面を評価した。図 22 は, 使用した砥石粒度による加工面粗さを示す。研削品は G-series, バフ研磨品は P-series (Polished) と表示した。G-series のうち, #8000 による加工面は, P-series と同等であることが分かる。また, ビッカース硬度は, G-series の方が高い結果となった (図 23)。図 24 は, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) によって, 加工表面から深さ方向の酸化クロムとクロムのピーク強度を調べた結果であるが, G-series では酸化クロムのピーク強度が高く, 表層のクロムの酸化によって, 図 23 に示すようにビッカース硬度が高まっていると示唆される。次に, 加工面の生体親和性の評価として, 一定期間, 各加工

図 26 加工面に付着した細胞 (SEM 像)

面に付着残留する細胞数の比較を行った。図 25 のように, G-series の方が多くなっていることが分かる。図 26 に示すように, G-series に付着した細胞は広がった状態で存在しており, 細胞は活性を維持した状態で付着したと示唆される。これは, 表面酸化により, 為害性のある金属イオンの溶出が抑えられた結果と考えられる。

6. お わ り に

本稿では, これまでに発表されている ELID 法による表面改質の効果の代表的な事例をまとめ紹介した。この ELID 表面改質加工法は, 表面品質・精度とともに, 耐食性改善のほか, 高硬度化, 元素拡散, 生体適合性など, 新たな表面機能を付与するものとして, 今後の応用と実用化が期待される。

参 考 文 献

- 1) H. Ohmori and T. Nakagawa: Mirror Surface Grinding of Silicon Wafer with Electrolytic In-process Dressing, *Annals of the CIRP*, **39**, 1 (1990) 329.
- 2) H. Ohmori and T. Nakagawa: Analysis of Mirror Surface Generation of Hard and Brittle Materials by ELID (Electrolytic In-Process Dressing) Grinding with Superfine Grain Metallic Bond Wheels, *Annals of the CIRP*, **44**, 1 (1995) 287.
- 3) H. Ohmori, K. Katahira, J. Nagata, M. Mizutani and J. Komotori: Improvement of Corrosion Resistance in Metallic Biomaterials Using a New Electrical Grinding Technique, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, **51**, 1 (2002) 491.
- 4) H. Ohmori, K. Katahira, M. Mizutani and J. Komotori: Investigation on Color-Finishing Process Conditions for Titanium

Alloy Applying a New Electrical Grinding Process, CIRP Annals-Manufacturing Technology, **53**, 1 (2004) 455.

- 5) H. Ohmori, K. Katahira, J. Komotori, M. Mizutani, F. Maehama and M. Iwaki : Investigation of Substrate Finishing Conditions to Improve Adhesive Strength of DLC Films, CIRP Annals-Manufacturing Technology, **54**, 1 (2005) 511.
- 6) H. Ohmori, K. Katahira, Y. Akinou, J. Komotori and M. Mizutani : Investigation on Grinding Characteristics and Surface-Modifying Effects of Biocompatible Co-Cr Alloy, CIRP Annals-Manufacturing Technology, **55**, 1 (2006) 597.

大森 整

1991 年東京大学大学院工学系研究科精密機械工学専攻博士課程修了。1991 年理化学研究所入所。2001 年同主任研究員となり現在に至る（大森素形材工学研究室）。

片平和俊

2000 年茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。2000 年理化学研究所入所。2007 年同所専任研究員となり現在に至る。精密工学会、砥粒加工学会、CIRP（国際生産工学アカデミー）などに所属。

水谷正義

2006 年慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻後期博士課程修了。博士（工学）取得。同年、独立行政法人理化学研究所に入所。協力研究員、基礎科学特別研究員を経て、2012 年より東北大学大学院工学研究科准教授（現職）。

小茂鳥 潤

慶應義塾大学大学院理工学研究科修了。工学博士。現在同大学助教授。主として、金属の疲労破壊メカニズムに関する研究。生体材料の表面改質プロセスの開発に従事。日本材料学会、日本バイオマテリアル学会などに所属。