金属系生体材料(Ti-6Al-4V 合金)の腐食特性に及ぼす ELID 研削の効果*

水谷正義** 小茂島 潤*** 片平和俊† 渡邊 裕† 大森 整†

Effect of ELID Grinding on Corrosion Response of Metallic Biomaterials (Ti-6Al-4V alloy)

Masayoshi MIZUTANI, Jun KOMOTORI, Kazutoshi KATAHIRA, Yutaka WATANABE and Hitoshi OHMORI

ELID (Electrolytic In-process Dressing) grinding method was used as a surface fabrication process for metallic biomaterials (Ti-6Al-4V alloy), and ground surfaces were analyzed by a Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). To measure the thickness of surface oxide layer, detailed observation was also performed by a Transmission Electron Microscope (TEM). Electrochemical corrosion tests were carried out using a three electrode electrochemical cell connected to a computer driven potentiostat. The finished surface ground by the ELID grinding method showed higher corrosion resistance compared to the surface finished by polishing. This is because the ELID grinding method created a thick oxide layer. Consequently, the ELID grinding method appears to offer significant future promise for use in biomaterials and other engineering components subjected to corrosion.

Key words: ELID (Electrolytic In-process Dressing) Grinding Method, Biomaterial, Ti-6Al-4V alloy, Corrosion, Surface Modification

1. 緒 言

病気や事故などにより損傷した生体硬組織を代替するためにチタン合金、ステンレス鋼あるいは Co-Cr 合金などの金属が使用されることがある。これらは生体内という過酷な環境のもとで使用されるため、耐食性をはじめとし、耐疲労性、耐摩耗性などの種々の優れた特性を兼ね備えている必要がある¹⁾³⁾。

これらの材料は、人工股関節や人工膝関節などとして様々な部位に使用されるが、その中で例えば摺動部に使用する場合には、加工面の形状精度を向上させること、また、材料表面の化学的安定性の向上を考慮し、部材表面を鏡面に仕上げるのが重要であると考えられる。

鏡面仕上げを必要とする部位への加工法として現在主流となっているのは、遊離砥粒を利用したいわゆる『研磨』である。しかしこの方法は加工効率が悪く、また、加工面に砥粒が食い込むなどの問題点を有しており、必ずしも満足であるとはいえない。そこで研削に代表される固定砥粒加工が、近年注目を集めている。

本研究で注目した ELID (Electrolytic In-Process Dressing, 電解インプロセスドレッシング) 研削⁴⁾⁷⁾は、電解現象を利用することにより導電性を有する砥石の目立てを加工中に行い、常に切れ味のよい状態に砥石表面を保ちながら研削することが可能な手法である。かかる研削技術は、電子部品や光学部品などに対して既に数多く実用化されている⁸⁾⁹⁾。

本研究では、金属系生体材料として最も広く用いられている Ti-6Al-4V 合金に対して ELID 研削を施し、その加工表面の詳細な分析を行うと共に、電気化学的手法による腐食特性評価を行った。その際、研磨により表面仕上げを施した材料と比較するこ

とで、かかる研削の生体材料に対する研削手法としての適用性について検討・考察を加えた。

2. ELID 研削の原理

図 1 に本研究で用いた ELID 研削システムの模式図を示す。ELID 研削では、砥石には砥粒保持力および強度の高いボンド材を用いたメタルボンド超砥粒砥石¹⁾を用いる。この砥石は、外部に設けられた電源装置から給電体を介して陽極に接続されている。また、砥石と約 0.3mm の隙間を有する陰極が設けられており、両極間に対して電源装置からパルス電圧が印加されている。

式(1)に示すように、研削時に砥石と電極との間で電気分解を意図的に起こさせており、これにより常に砥粒を突出させた状態で研削を行うことができる。

また、式(2)の反応によって溶出した結合材のメタル成分は、式(3)に示すように溶液中の溶存酸素などと反応することにより砥石表面に皮膜を形成する。研削によってこの皮膜は削れいずれ消滅するが、電解反応は常に進行しているため再び皮膜が形成されるというサイクルを実現するのが、ELID 研削技術の特徴である。

ここで、M は金属原子、 M^{z+} は金属イオン、z は電荷の数、 e^- は電子を表す。

* 原稿受付 平成 15 年 4 月 21 日

** 学生会員 慶應義塾大学大学院 (横浜市港北区日吉 3-14-1)

*** 正 会 員 慶應義塾大学大学院 (横浜市港北区日吉 3-14-1)

† 正 会 員 理化学研究所 (埼玉県和光市広沢 2-1)

¹⁾ ダイヤモンドなどの超砥粒を、鋳鉄やコバルトなどの金属により焼結したものをメタルボンド超砥粒砥石という。

Fig. 1 Schematic illustration of the ELID grinding system

3. 供試材および実験方法

3.1 供試材

供試材としては、表 1 に示す化学成分を有する Ti-6Al-4V 合金を使用した。図 2 に試験片の寸法・形状を示す。この試験片の一方の端面に対し、ラップ型 ELID 研削盤を用いて研削加工を施した。その際、仕上げ加工には、メタルレジンボンド砥石を使用した。表 2 に研削条件を示す。なお、このようにして準備した試験片を以下 ELID series と呼ぶ。

また比較材として、耐水研磨紙により #400-#1200 まで順次研磨後、アルミナ粉(0.3 μ m)を用いて鏡面状に研磨した試験片を準備した(以下、Polished series)。

電解電圧の大小が被加工物の表面性状に及ぼす影響を調べるため、ELID 電源の印加電圧に注目し、それを 50V, 70V, および 90V の 3 通りに変化させた試験片も準備した。

3.2 実験方法

ELID 研削が、被加工物の耐食性にどのような影響を及ぼすか調べるため、図 3 に模式的に示すような腐食試験セルおよびポテンシostat (北斗電工社製、HZ-3000)を用いて、アノード分極試験および交流インピーダンス法による腐食速度の測定を行った^{10)・13)}。

アノード分極試験は、試料電極と参照電極との電位差を制御しながら電位を走査し、その際に対極との間に流れた電流値を検出し、耐食性を評価する方法である。本研究では自然電位から電位走査速度 10mV/min でアノード方向に分極させ、1.0V を検出した時点で測定を終了させた。

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy (wt%)

Al	V	Fe	O	C	N	H	Ti
6.15	4.3	0.16	0.18	0.01	<0.01	0.003	Bal

Fig. 2 Specimen configuration

Table 2 ELID grinding condition

Workpiece	Ti-6Al-4V alloy
Grinding machine	Single sided lapping machine
Grinding wheel	Metal-resinoid bond CeO ₂ wheel; #20000
Electrical condition	Open voltage (E _o): 90/70/50V
Grinding condition	Wheel rotation: 100min ⁻¹ Workpiece rotation: 100min ⁻¹

Fig. 3 Schematic illustration of the corrosion test system

また、交流インピーダンス法とは、水溶液中の金属電極のような電気化学系において、電気化学反応を乱さない程度の極めて小さい交流信号を系に印加し、電気化学インピーダンスを測定する方法である。これにより、その周波数変化から試験電極界面の腐食反応を知ることができる。試験は、10mHz から 20kHz の周波数範囲で行い、分極抵抗 R_p を求めた。また本研究では、分極抵抗の逆数($1/R_p$)を便宜的に腐食速度と定義した。

なお両試験ともに、各試料に対しアセトン中での超音波洗浄を行った後、一定の面積を露出させるため、試料表面に絶縁塗料を被覆した試験片(図 2)を用いて行った。試験溶液には 37℃ に保持した 0.89%NaCl 溶液を用い、参照電極として飽和カロメル電極、対極としては白金電極を使用した。

試料表面の詳細な分析には走査型電子顕微鏡(以下 SEM)を用いた。また表面の局所的な粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)により測定した。さらに各試料表面の元素分析には、エネルギー分散型 X 線分析法(EDX)を用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 ELID 研削面性状の分析

図 4 に試料表面を SEM により観察した結果を示す。同図(a)より、ELID series における研削痕は、非常に大きなものであり、表面深くまで切込まれていることがわかる。またこれらは、肉眼でも観察できるほど大きなものであったが、表面全体に形成されているのではなく点在していた。したがって、これらの研削痕は、粗い番手による粗加工の段階で形成された研削痕が最終仕上げ後にも残留しているものと考えられる。

また Polished series には同図(b)に示すような加工痕が複数認められた。このような加工痕の部分に対して EDX による元素分析を行った結果、ELID series と比較して高濃度の酸素原子が検出された。このことから、図に示すような加工痕部分に、砥粒

Fig. 4 SEM micrographs of the surfaces

Fig. 5 Comparison of the surface roughness

として用いたアルミナ粉末(Al_2O_3)が残留していると考えられる。

このように、アルミナ砥粒が加工痕など微細な空隙に残留したまま生体内に埋入された場合、そこを起点として腐食が発生することが考えられるため、生体材料に対する加工法として使用するには適していないといえる。

図5に両シリーズの表面粗さ(R_a および R_y)をAFMにより測定した結果を示す。同図から、ELID seriesの最大粗さ R_y は、今回比較材として用いた Polished series に比べ、明らかに高い値を示していることがわかる。これは前述したとおり、ELID series の場合には粗い番手により形成された研削痕が残留しているためと考えられる。しかしながら、平均粗さ R_a は両シリーズともほぼ同等の値を示している。これは、ELID series の場合には局所的に深い研削痕が形成されているものの、それ以外の部分は凹凸の少ない平滑な表面となっていることを示唆するものである。すなわち、難加工材といわれているチタンの場合でも、適した研削条件を確立することにより鏡面仕上げが可能であると考えられる。なお、チタンの鏡面加工法については今後の課題と考えている。

4.2 ELID 研削による耐食性向上

図6に電気化学試験を行った結果を示す。材料の腐食特性を評価する際、本研究では、材料表面の安定性を表す不動態域(図中丸で囲んだ領域)に注目した。この不動態域では、試験片表面に不動態皮膜が安定な状態で存在し、平衡状態が保たれている。このときに流れる単位面積当たりの電流値を不動態保持電流密度と呼んでおり、その相違により、電気化学的な安定性を評価することができる。すなわち、不動態保持電流密度の値が低いほど電気化学的に安定となり、腐食感受性が低いことを意味している。

この点を踏まえた上で両材を比較してみると、ELID series は

Polished series と比較して不動態保持電流密度が低い値を示していることがわかる。

そこで次に、ELID 研削による耐食性向上の原因について調べるため、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて表面の詳細な観察を試みた。図7に表面近傍の縦断面を観察した結果を示す。写真の中で、線状に規則的な原子配置を示す部分がチタン原子から構成される母材である。また非結晶(アモルファス)の部分が表面の酸化皮膜であると考えられる。同図から Polished series の表面に形成されている酸化皮膜の厚さは3nm-5nmであることがわかる。これは通常大気中に置かれたチタン表面を保護している酸化皮膜と考えられる。それに対しELID 研削を施した場合には表面の酸化皮膜の厚さは約15nm以上に増大していることがわかる。

また、両材表面に観察された酸化皮膜の化学結合状態についてXPSによる分析を行った。図8にその一例として、ELID series におけるチタン元素の分析結果を示す。同図より、表面に形成されている酸化皮膜の主成分は TiO_2 であるといえる。なお、Polished series においても同様なピークを示すスペクトルが観察された。

4.3 ELID 研削による酸化皮膜形成メカニズム

図9はELID 研削により被加工材表面に酸化皮膜が形成される過程を模式的に示したものである¹⁴⁾¹⁶⁾。ELID 研削では2章で述べたように、砥石-電極間で電解現象による砥石のドレッシングを行うと同時に式(1)に示すような水の電気分解が生じている。この反応により発生した水酸化物イオンは、導電性の研削液を介し、加工中のワーク表面まで運ばれる。このとき、ワーク表面は加工により母材を保護する酸化皮膜が剥がれ活性状態となっている。その結果、加工面における化学反応が促進され、厚い酸化皮膜が形成されたと考えられる。特にチタンは化学的に活性な材料であるためこのような反応が顕著に起こったと考えられる。すなわちELID 研削は、その加工プロセスにおいて加工表面に厚く安定な酸化皮膜を付与することが可能な研削技術であるといえる。このELID 研削面に形成された厚い酸化皮膜が、溶液中におけるチタン新生面の露出を抑制し、その結果ELID series において不動態域で良好な耐食性を導いたと考えられる。

4.4 ELID 研削による表面機能制御

金属系生体材料の中でチタン合金は比強度、耐食性に優れるものの耐摩耗性には劣るという欠点を持っている。それを補い、更なる耐食性の向上を目指して様々な表面改質プロセスが提案され、数多くの研究が行われている¹⁷⁾²¹⁾。しかしながら通常

Fig. 6 Cyclic polarization curves

Fig. 7 TEM observation of the oxide layer

Fig. 8 XPS spectra of oxide layer formed on surface of Ti-6Al-4V alloy

Fig.9 Schematic illustration showing generation of oxide layer on ELID ground surface

の表面処理法は、複雑な形状をした微小部材に対しては適用することが困難な場合が多い。ELID 研削は、研削と同時に耐食性に優れた厚い酸化皮膜を付与することが可能であることが実証され、表面改質技術としての可能性が明らかとなった。また、この研削は微小部材の加工も可能なことが一つの特徴である。したがってこの方法により表面改質を行うことができれば、その使用用途は飛躍的に拡張されたと考えられる。

ELID 研削により形成される酸化皮膜は、研削プロセスにおける電解現象が原因でもたらされると考えられる。すなわち、この電解現象を制御することにより、研削表面に形成される酸化皮膜の性状をコントロールできると考えられる。そこで、電解現象を制御する因子の一つである ELID 電源の印加電圧を 3 通りに変化させて研削を施した試験片を準備し、研削面の元素分析および腐食特性評価を行った。

図 10 に研削面に対して元素分析を行い、酸素原子濃度を比較した結果を示す。同図より電解電源の印加電圧を上昇させることで、被加工面で検出される酸素原子濃度は増加していることがわかる。

次に、交流インピーダンス法による腐食速度試験を行い、これらの試験片に形成された酸化皮膜の腐食に対する反応性を調べた。その結果を図 11 に示す。同図から印加電圧の上昇に伴い腐食速度が減少していることがわかる。これは、腐食に対する抵抗が高まったことを示すものである。すなわち、印加電圧を上昇させて ELID 研削を行うことで、被加工物表面に腐食反応性の低い酸化皮膜の形成が可能になる。

この理由は以下のように考えることができる。すなわち、電源電圧を上昇させるということは、水の電気分解を積極的に起こさせることになり、その結果、水酸化物イオンの発生が促進される。この水酸化物イオンの増加が原因で、部材表面に形成される酸化皮膜の性状が何らかに変化し、耐食性が向上したと考えられる。今後は、新しい表面改質プロセスの開発という観点から、より腐食反応性の低い酸化皮膜を形成させることを目標に電解条件を見出すことが必要と考えている。

5. 結 論

本研究では金属系生体材料として最も広く用いられている Ti-6Al-4V 合金に対して、ELID (Electrolytic In-Process Dressing, 電解インプロセスドレッシング) 研削法により表面仕上げを施した試験片を準備し、その加工面性状をエネルギー分散型 X 線回折法(EDX)、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて詳細に分析した。さらにバイオインプラント

Fig. 10 Effect of additional potential on oxygen atom concentration

Fig. 11 Comparison of corrosion rate

システム用の素材として使用する上で重要となる腐食特性を電気化学的手法により評価し、ELID 研削の生体材料に対する加工法としての適用性について検討・考察を加えた。以下に得られた結論を示す。

- (1) ELID 研削法で Ti-6Al-4V 合金の表面加工を行うことにより、 R_p の値では劣るものの R_a では研磨と同等の粗さを有する極めて平滑な表面を得ることができる。このことは、かかる研削によるチタンの鏡面加工の可能性を示すものであり、ELID 研削法が研磨加工に変わる新たな加工法となりうることを示唆するものである。
- (2) ELID 研削を施すことにより、Ti-6Al-4V 合金の耐食性は著しく向上する。これは、研削を施すことで加工面に、通常の大気中で形成される酸化皮膜と比較して、非常に厚いものが付与されるためである。

- (3) ELID 研削プロセスにおける電解現象を制御する因子の一つである印加電圧を上昇させることで、表面に腐食反応性の低い酸化皮膜が形成される。すなわち、印加電圧を制御することで、部材表面に形成する酸化皮膜の腐食反応性を制御することが可能であるといえる。
- (4) 以上の結論は、ELID 研削法が表面加工・形状創製と同時に表面改質を行うことが可能な新たな加工技術として、金属系生体材料を始めとする高い耐食性が要求される部材の加工に適用できる可能性を示唆するものである。

参考文献

- 1) 山本礼子: 生体用金属材料の体内における損傷と生体反応, 材料化学, **35**, 6, (1998), 264.
- 2) 堀隆夫: 金属系生体材料, 工業材料, **50**, 2, (2002), 26.
- 3) 松下富春: 整形外科用チタン材料, 工業材料, **50**, 2, (2002), 30.
- 4) 大森整: ELID 研削加工技術, 工業調査会, (2000), 9.
- 5) 大森整: 超精密加工に対応した電解インプロセスドレッシング (ELID) 研削法, 精密工学会誌, **59**, 3, (1993), 43.
- 6) H. Ohmori and T. Nakagawa: Mirror Surface Grinding of Silicon Wafers with Electrolytic In-Process Dressing, Annals of the CIRP, **39**, 1, (1990), 320.
- 7) H. Ohmori: Electrolytic In-Process Dressing (ELID) Grinding Technique for Ultra-Precision Mirror Surface Machining, Int. Journal of JSPE, **26**, 4 (1992), 273.
- 8) 大森整: NIKKEI MECHANICAL, **1**, (1999), 541.
- 9) 大森整: 表面科学, **22**, 3, (2001), 167.
- 10) JIS G0577: Method of Pitting Potential Measurement for Stainless Steels.
- 11) JIS G0577: Method for Making Anodic Polarization Measurement for Stainless Steels.
- 12) ASTM G3-74: Standard Recommended Practice for Conventions Applicable Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- 13) ASTM G5-72: Standard Recommended Practice for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- 14) 片平和俊, 永田仁, 大森整, 小茂島潤: 金属系生体材料(SUS316)の ELID 研削特性と耐食性評価, 砥粒加工学会誌, **46**, (2002), 245.
- 15) E. Binksmeier and A. Walter: Generation of Reactionlayers on Machined Surface, Annals of the CIRP, **49**, 1, (2000), 435.
- 16) H. Ohmori, K. Katahira, J. Nagata, M. Mizutani, and J. Komotori: Improvement of Corrosion Resistance in Metallic Biomaterials by a New Electrical Grinding Technique, Annals of the CIRP, **51**, 1, (2002), 491.
- 17) 伊藤由彦, 伊藤明生, 東博純, 日置辰視: 窒素イオン注入した Ti 合金のトライボロジー特性, 表面技術, **47**, 4, (1996), 345.
- 18) A. Wisbey, P.J. Gregson and L. M. Peter: Effect of Surface Treatment on the Dissolution of Titanium-based Implant Materials, Biomaterials, **12**, (1991), 470.
- 19) M. Browne and P. J. Gregson: Surface Modification of Titanium Alloy Implants, Biomaterials, **15**, (1994), 894.
- 20) M. Semlitsch, H. Weber and R. Steger: 15 Year's Experience with Ti-6Al-7Nb Alloy for Joint Replacements, In Titanium '95, Science and Technology, vol. I (Eds. P. A. Blenkinsop and W. J. Evans), (1996), 1742.
- 21) H. Dong, A. Boyce, P. H. Morton and T. Bell: Surface Engineering of Titanium Alloy with Oxygen, In Titanium '95, Science and Technology, vol. III (Eds. P. A. Blenkinsop and W. J. Evans), (1996), 1999.