電解インプロセスドレッシング (ELID) 研削を施した SUS316 ステンレス鋼の腐食挙動[†]

水谷正義* 小茂鳥潤*** 永田仁**
片平和俊**** 大森整****

Corrosion Response of Stainless Steel (SUS316) ground by ELID (Electrolytic In-Process Dressing) Grinding Method

by

Masayoshi MIZUTANI*, Jun KOMOTORI***, Jin NAGATA**,
Kazutoshi KATAHIRA**** and Hitoshi OHMORI****

To clarify the corrosion resistance of ELID ground stainless steel, electrochemical corrosion tests were carried out using a three electrode electrochemical cell connected to a computer driven potentiostat. Before the tests, morphologies of the finished surfaces were analyzed by a Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-ray analyzer (EDX) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). A very smooth surface was achieved by the ELID grinding process with the use of extremely fine abrasives. The value of the surface roughness (R_a) for the ELID ground sample was similar to that of the sample polished with an alumina powder. The corrosion properties of the ELID ground samples with a smooth surface were superior to those of alumina polished specimens. This was attributed to the ELID grinding, producing a very thick and stable oxide layer which showed a superior corrosion resistance compared to that of the alumina polished samples. Consequently, the ELID process seems to be a promised technology in this forthcoming future for bio-implants and other engineering components used under a corrosive environment.

Key words : Corrosion response, ELID grinding method, Stainless steel, Bio-implant, Surface modification

1 緒 言

生体硬組織の代替を目的として使用される生体材料には、耐食性のみならず耐疲労性、耐摩耗性などの優れた特性が要求される。^{1)~3)} 現在、生体用金属材料としては、ステンレス鋼、純チタン、チタン合金およびコバルトクロム合金などが用いられている。これらの材料は、人工関節を始めとして様々な部位に使用される可能性があるが、例えば摺動部に利用する場合には、部材の摩耗を低減させるために、研削面の形状精度を向上させることに加え、表面を鏡面状に仕上げることが必要と考えられる。

現在、鏡面仕上げを必要とする部位への加工法として主流となっているのは、遊離砥粒を利用した『研磨』である。しかしながら、(i) 手作業のため効率が悪いこと、(ii) 被加工物表面に砥粒が食い込む場合があること、(iii) 複雑形状の創製が極めて困難なこと、など種々の問題点を有している。

これらを解決する可能性をもつ加工方法として、電解インプロセスドレッシング (Electrolytic In-Process Dressing, ELID) 研削 (以下 ELID 研削)^{4)~8)} が注目されている。かかる研削技術は、導電性を持つ砥石の目立てを、電解現象を利用することにより加工中に行い、常に切れ味の

良い状態に砥石表面を保ちながら研削することのできる方法である。適切な加工装置と組み合わせることにより、小型、複雑形状の部材に対する表面仕上げも可能となるため、様々な分野への応用が期待されている。

材料表面を鏡面に仕上げることは、表面の化学的安定性や腐食特性を向上させることになり、生体内にインプラントするシステムの安全性確保のためにも重要なことと考えられる。しかしながら、ステンレス鋼、チタン合金、コバルトクロム合金など、生体内での使用を前提とした、いわゆる生体材料に対する鏡面仕上げは一般的に非常に困難とされている。^{9)~11)} また、本研究で注目した ELID 研削を、生体材料の表面仕上げのために実用した例はこれまでになく、研究例もわずか^{12), 13)} である。

そこで本研究では、ELID 研削により表面仕上げを施したステンレス鋼 (SUS316) を準備し、耐食性に及ぼす ELID 研削の効果について、電気化学的手法を用いて詳細に調べた。さらに、腐食表面の分析結果に基づき、腐食メカニズムを解明するとともに、かかる研削技術を、生体材料に対する加工技術として適用することの可能性について検討・考察を加えた。

[†] 原稿受理 平成 17 年 3 月 1 日 Received Mar. 1, 2005

* 学生会員 慶應義塾大学大学院 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Graduate Student, Keio Univ., Kohoku-ku Yokohama, 223-8522

** 慶應義塾大学大学院 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Graduate Student, Keio Univ., Kohoku-ku, Yokohama, 223-8522

*** 正会員 慶應義塾大学理工学部機械工学科 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Dept. of Mech. Eng., Keio Univ., Kohoku-ku Yokohama, 223-8522

**** 正会員 (独)理化学研究所 〒351-0198 和光市広沢, Riken, Hirosawa, Wakou, 351-0198

2 供試材および実験方法

2・1 ELID 研削の原理

Fig. 1 に本研究で用いた ELID 研削装置の模式図を示す。砥石としては、砥粒の保持力が高く、また導電性を有するメタルボンド砥石を使用しており、これが、別に設けられた電源装置の陽極に接続されている。また、砥石と約 0.1mm の隙間を有する陰極が研削盤には取り付けられており、両極間に水溶性の専用研削液を供給しパルス電圧を印加することにより、電解現象を発生させることができる。この電解によって砥石結合材に含まれる金属成分が溶出し、これが電解反応によって発生した水酸化物イオンと反応することにより、砥石表面に酸化皮膜として付着する。このとき、砥石の表面は酸化皮膜で完全に覆われた状態になるが、研削を開始するとかかる酸化皮膜は容易に削り取られ、その結果、砥粒がわずかに露出し研削に適した状態となる。さらに研削が進行すると、砥粒が磨耗すると同時に酸化皮膜も次第に薄くなるが、電解反応は常に進行しているため、再び酸化皮膜が形成される。このようなサイクルが、研削実施中に繰返され、常に研削に適した状態に砥石が保たれるというのが本研究で注目した ELID 研削の特徴である。¹⁴⁾

2・2 供試材

供試材としては Table I に示す化学成分を有するステンレス鋼 (SUS316) を用いた。同材を Fig. 2 に示す形状に機械加工した後、一方の端面に対して ELID 研削加工を施した。

研削は、3 通りの砥粒粒径を有する鑄鉄ボンドダイヤモンド砥石を用いて行った。なお本研究では、番手 #600 (平均ダイヤモンド粒径 $30\mu\text{m}$) の砥石で加工した試験片を ELID-600 シリーズ、その後、番手 #2000 (同 $8\mu\text{m}$) の砥石および番手 #8000 (同 $2\mu\text{m}$) の砥石を用いて仕上げ加工を施したものをそれぞれ ELID-2000 シリーズおよび ELID-8000 シリーズと呼ぶことにする。また比較のため

Fig. 1. Schematic illustration of ELID grinding machine.

Table I. Chemical composition of type 316 stainless steel.

(wt %)								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.05	0.30	1.31	0.39	0.26	10.59	16.36	2.01	Bal.

Fig. 2. Specimen configuration.

めに、耐水研磨紙 (#400 ~ #1200) とアルミナ砥粒 ($0.3\mu\text{m}$) を用いて鏡面仕上げを施した試験片も準備した (以下 A シリーズと呼ぶ)。

2・3 実験方法

一定の面積を露出させるよう、試料表面に絶縁塗料を被覆した後、市販の電解セルとポテンシオスタット (北斗電工社製 HZ-3000) を用いて、動電位分極試験を行った。

動電位分極試験では、試料を自然電位に保持した後、その値からアノード方向に分極させ、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を検知した時点で電位をカソード方向に掃引し、電流密度が $0\text{mA}/\text{cm}^2$ を検知した時点で測定終了とした。その際、電位走査速度は $10\text{mV}/\text{min}$ とし、腐食溶液には 25 度に保持した 3%NaCl 溶液を用いた。また、参照電極としては飽和カロメロ電極、対極には白金電極を用いた。

試料表面の観察には走査型電子顕微鏡 (以下 SEM) を用いた。また表面の元素分析はエネルギー分散型 X 線回折装置 (EDX) および X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて行った。

3 実験結果

3・1 粗さ測定と SEM による表面観察

Fig. 3 にレーザー顕微鏡を用いて各シリーズの平均表面粗さ R_a を測定した結果を示す。同図より、ELID 研削を施した 3 つのシリーズを比較すると、使用した砥石の砥粒径が微細なほど、粗さの小さな表面が形成されていること、また、ELID-8000 シリーズの表面粗さはアルミナを用いて研磨した試料の表面粗さと同程度であることがわかる。

Fig. 4 に ELID シリーズの試料表面を SEM により観察した結果を示す。ELID-600 シリーズの場合、砥石と試料の両者を回転させたことにより形成されたランダムに広がった研削痕が明瞭に観察される。これは、砥粒が試

Fig. 3. Comparison of the surface roughness.

Fig. 4. SEM observation of the ELID ground surfaces.

料表面にしっかりと接触し、効果的な研削が実現されていることを意味している。また、砥粒粒径の減少に伴い研削痕は次第に少なくなっていることがわかる。それに対して SiC 耐水研磨紙およびアルミナ砥粒を用いて研磨した A シリーズの試料表面は、鏡面状態は実現されているものの、Fig. 5 に示すような微細な空隙（図中矢印）が多数観察された。この微細な空隙は、使用した砥粒の食い込みの結果生じたものと考えられる。このような空隙内部には、最終仕上げに使用したアルミナ粉末が残留していることが推測される。この点に関しては 4・1 節で詳細に検討を加える。

3・2 電気化学試験

Fig. 6 に動電位分極試験結果の代表例を示す。Table II には分極測定から得られた E_{corr} , E_{pit} , i_{pass} の値を示す。なお、 E_{corr} は浸漬時の表面電位 (mV vs S.C.E) を、 E_{pit} は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を検知したときの電位 (mV vs S.C.E) を、 i_{pass} は自然電位と孔食電位の中間の電位 ($(E_{\text{corr}} + E_{\text{pit}})/2$ に対する電流密度 ($\times 10^{-4}\text{mA}/\text{cm}^2$) を表すものと本研究では定義した。

まず E_{corr} および E_{pit} に注目する。一般的にこれらの値が高いほど、自然状態における金属の溶出や孔食が抑制されるということがいえるが、A シリーズと比較して ELID-8000 シリーズはその値が貴側にシフトしていることが認められる。また、その値が低いほど材料表面の安定性が高いということを示す i_{pass} においても、ELID-8000 シリーズは A シリーズに比べて低い値を示し、電気化学的に安定しているということがわかる。以上のことから、表面粗さという観点からは両シリーズともにほぼ同程度

Fig. 5. SEM observation of the polished surface. (A series)

Fig. 6. Anodic polarization curves.

Table II. Value of E_{corr} , E_{pit} , and i_{pass} .

	E_{corr}	E_{pit}	i_{pass}
ELID-8000 series	89.6	432.9	0.98
A series	-92.1	321.2	3.12

であるにも関わらず、ELID-8000 シリーズは A シリーズに比べて腐食に対する感受性が極めて小さくなることからわかる。このことは、ELID 研削を施すことにより、単に形状を創製するのみならず、同時に耐食性を向上させることが可能であることを示唆するものである。なおこの理由については 4・2 節において詳細に検討を加える。

4 考 察

4・1 ELID 研削面とアルミナ研磨面の性状

試料表面の性状は腐食特性に多大な影響を及ぼすものと考えられる。そこで本節では、試料表面の性状について検討を加える。

現在、生体用に使用される金属材料の表面仕上げには遊離砥粒による研磨が利用されている。そこで本研究では遊離砥粒による研磨として代表的なアルミナ研磨を施した試料を比較材として用いたが、その加工面には小さな空隙が複数観察された (Fig. 5)。これらの微細な空隙

部分について EDX を用いて元素分析を行った。その結果を Fig. 7 に示す。同図から、空隙箇所には Al および O のピークが認められることがわかる。研磨面全体を対象として分析した場合には、このような Al と O のピークは検出されなかったことから、砥粒として用いたアルミナ粉末 (Al_2O_3) が、微細な空隙に残留しているものと推測される。このような箇所の存在は、局部電池の形成を誘発することとなり、部材全体の耐食性の低下をもたらすものと考えられる。

それに対して、ELID 研削を施した試料表面には、A シリーズの場合に観察されたような、砥粒の残留は全く観察されなかった。平均粗さがナノオーダーの ELID-8000 シリーズの研削面にも、高倍率で詳細に観察すると ELID-600 シリーズと同様、複数の微細な研削痕が観察されたが、このような研削痕の存在は、砥粒がしっかりとボンド材に結合され、理想的な研削が施されているためと考えられる。このことは、これまでは硬質材料の研削技術としてその効果が指摘されてきた ELID 研削により、ステンレス鋼などの生体硬組織の代替を目的として使用されるような金属材料の精密研削が可能であることを示すものであり、かかる研削技術が金属系生体材料の加工法として利用できる可能性を示唆するものである。

また、レーザー顕微鏡を用いた表面粗さ測定では、Fig. 3 に示したように、A シリーズと ELID-8000 シリーズの粗さの値はほぼ同程度であったが、前者の場合には表面のうねりが観察され、形状精度という観点からも ELID 研削が優位なものと考えられる。

4・2 ELID 研削による腐食特性の向上

3・2 節において述べたように、ステンレス鋼の腐食特性は ELID 研削を施すことにより、著しく向上する。とくに図には示していないが、表面粗さの数値としては A シリーズに比べて明らかに劣る ELID-600 シリーズおよび ELID-2000 シリーズの場合にも、A シリーズと比較して良好な腐食特性を示していた。このような ELID 研削プロセスにおける加工面の改質効果についてより詳細に分析するため、XPS を用いて各元素の深さ方向の濃度分布を測定した。その結果を Fig. 8 (a), (b) に示す。同図

においてとくに酸素元素の挙動に注目すると、A シリーズに比べて ELID-8000 シリーズにおいて厚い酸化皮膜が形成されていることがわかる。これは ELID 研削プロセスにおいて、砥石のドレッシングの際の電解反応によって発生した水酸化物イオンが、加工によって活性化状態となっている試験面と化学反応を起こし、試験面に酸化皮膜として吸着した結果、このような厚い酸化皮膜が形成されたものと考えられる。さらに、酸素元素、および素材を構成する鉄とクロム元素の濃度分布に注目すると、A シリーズの場合は、鉄、クロム元素の濃度が増加する、すなわちエッチングにより基材が露出すると同時に酸素元素の濃度も急激に減少しているのに対して ELID-8000 シリーズの場合は、基材に起因する鉄、クロム元素の濃度が増加している箇所においても、酸素元素の濃度減少が非常に緩やかであることがわかる。このことは基材内部にも高濃度の酸素元素が存在しているということを示すものであるが、形成メカニズム等の詳細に関しては現在検討中である。ただし、このような酸素の存在は、機械的、化学的な損傷を受けて剥がれた表面の酸化皮膜の再生を促進させるものと考えられる。

以上のことから、ELID 研削を施した試料の耐食性が著しく向上する要因は、研削と同時に表面に厚い酸化皮

Fig. 7. Result of the EDX analysis for the defective point on the polished surface. (A series)

(a) the ground surface (ELID-8000 series)

(b) the polished surface (A series)

Fig. 8. Results of the XPS analysis on the surface.

膜が形成され、さらに酸素元素が基材内部に多く存在することにより、加工面の化学的な安定性が向上するためであると考えられる。

4・3 ELID 研削面の腐食形態

ELID 研削を施した表面がどのような腐食形態を示すかという点を明らかにするため、アノード分極試験後の試料表面を SEM により観察した。その結果の一例を Fig. 9 に示す。同図より通常観察されるような腐食ピットとは異なる様相の特徴的な腐食ピットが形成されていることがわかる。すなわち中心部に比較的大きなピットが存在し、それを取り囲むような形で小さなピットが形成されている。

そこでこのような腐食ピットの形成挙動について明らかとするため、分極試験を適宜停止しながら腐食面の観察を行った。Fig. 10 に分極試験を停止して SEM による表面観察を行った箇所を示す。また、各地点における表面の観察写真を Fig. 11 に示す。これらから、ELID シリーズの表面に形成された特徴的な腐食ピットは、まず通常のように小さなピットが形成され、時間経過に伴いそれを中心として円心状に腐食が進行し、ピットが形成されていることがわかる。このような腐食ピットの形成過程については以下のように考えられる。

加工面の SEM 観察結果からもわかるとおり、本研究で採用したラッピング方式の ELID 研削システムではランダムに広がった研削痕が形成される。このような研削面には、研削痕が交わり周囲と比較して電気化学的に弱部となる箇所が存在すると考えられる。研削痕もしくは電気化学的な弱部となっている箇所に対してまず最初の腐食ピットが形成されたとすると、腐食損傷の進行は、ランダムに広がった研削痕に沿って進展すると推測され

Fig. 9. SEM observation of the corroded surface.

Fig. 10. An explanatory figure of the stop point during the anodic polarization.

る。ELID シリーズの表面から観察された腐食ピットの中心部分に存在する比較的大きなピットは、まず始めに表面に形成している酸化皮膜の安定性が崩れた箇所であると考えられる。表面に対する印加電圧を上昇させていくにつれて、次に弱部となる箇所に対して損傷が進展すると考えられるが、同シリーズに関しては、ランダムに広がった研削痕が、このような弱部となった結果、Fig. 9 に示したような特徴的なピットが形成されたものと考えられる。なお、本研究で注目した ELID 研削は様々なタイプの研削方式に対応可能であるため、加工面に形成する研削痕の形状も任意に制御することが可能である。そのため、腐食面に形成するピットの形状もある程度制御可能であるものと考えられる。

5 結 言

本研究では生体硬組織代替材料として広く用いられているステンレス鋼 SUS316 の表面に、電解インプロセスドレッシング (ELID) 研削を施した試験片を準備し、それらに対して 3 電極法による電気化学試験を行った。また、試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を用いて詳細に分析することにより、その腐食特性を解明するとともに ELID 研削を生体材料への加工技術として適用することの可能性について検討・考察を加えた。得られた結論を以下に示す。

(1) ELID 研削により、生体硬組織代替材料として使用されるステンレス鋼の表面をアルミナ粉などの遊離砥

(a) At position (a) in Fig. 10

(b) At position (b) in Fig. 10

(c) At position (c) in Fig. 10

Fig. 11. SEM observation of the corroded surface.

粒を利用して研磨した場合と同程度、もしくはそれ以上の良好な表面粗さを有する鏡面状態に仕上げる事が可能となる。

(2) ELID 研削を施した試料表面の耐食性は、アルミナ砥粒により鏡面状に仕上げた試料と比較して、著しく良好なものとなる。これは、ELID 研削を行う際、試料表面に安定な酸化皮膜が形成され、さらに酸素元素が基材内に多く存在することにより、加工面の化学的な安定性が向上することに起因している。

(3) 結論 (1) および (2) は、ELID 研削技術が、加工プロセスと同時に被加工物表面に化学的な安定性を付与することのできる新しい表面改質技術として、耐食性、耐疲労性、耐摩耗性などが要求される部材に対して実用化の可能性を持つことを示すものである。

参 考 文 献

- 1) 山本礼子, 材料化学, **35**, 264 (1998).
- 2) 塙 隆夫, 工業材料, **50**, 26 (2002).
- 3) 松下富春, 工業材料, **50**, 30 (2002).
- 4) 大森 整, 精密工学会誌, **59**, 1451 (1993).
- 5) H. Ohmori and T. Nakagawa, Annals of CIRP, **39**, 329 (1990).
- 6) H. Ohmori, Journal of JSPE, **26**, 273 (1992).
- 7) 大森 整, 山形 豊, 守安 精, 林 偉民, 森田晋也, 表面科学, **22**, 167 (2001).
- 8) 大森 整, Nikkei Mechanical, **10**, 541 (1999).
- 9) 宮川 修, 捕綴誌, J. Jpn Prosthodont Soc, **42**, 540 (1998).
- 10) R. Akhter, S. Okawa, S. Nakano, M. Kobayashi and O. Miyakawa, Dental Materials Journal, **19**, 10 (2000).
- 11) O. Miyakawa, K. Watanabe, S. Okawa, M. Kanatani, S. Nakano and M. Kobayashi, Dental Materials Journal, **15**, 11 (1996).
- 12) 許 健司, 大森 整, 岡本雄太, 砥粒加工学会誌, **43**, 321 (1999).
- 13) 許 健司, 出口貴久, 大森 整, 砥粒加工学会誌, **43**, 493 (1999).
- 14) 大森 整, “ELID 研削加工技術”, p.9 (2000) 工業調査会.