

ELID研削による金属系生体材料の表面改質に関する研究

2005 年度

水谷 正義

目次

第 1 章 序 論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 バイオインプラントシステムに求められる特性	1
1.1.2 生体材料の表面改質に関する研究の必要性とその現状	7
1.1.3 研削による表面改質の有効性	10
1.1.4 本研究の意義とその重要性	12
1.2 本研究の目的	13
1.3 本論文の構成	14
第 2 章 ELID研削による生体材料の鏡面加工	15
2.1 緒言	15
2.2 供試材および実験方法	16
2.3 実験結果および考察	19
2.3.1 ELID研削を施したステンレス鋼 (SUS316L鋼) の表面性状	19
2.3.2 ELID研削を施したチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) の表面性状	23
2.3.3 低温環境下でELID研削を施したチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) の表面性状	27
2.4 結言	33
第 3 章 ELID研削による表面改質層形成とそのメカニズムの提案	34
3.1 緒言	34
3.2 ELID研削による表面酸化層の形成	35
3.2.1 表面酸化層の分析	35
3.2.2 表面酸化層形成メカニズムの提案とその検証	41
3.2.2.1 ELID電源の電解電圧の影響	42
3.2.2.2 研削液中の溶存酸素の影響	43
3.2.2.3 試験片への電圧印加の影響	46
3.3 ELID研削による砥粒成分拡散層の形成	49
3.3.1 拡散層の分析	49
3.3.2 拡散層形成メカニズムの提案とその検証	51
3.4 結言	54

第 4 章 生体材料の耐食性および生体適合性に及ぼすELID研削の効果	56
4.1 緒言	56
4.2 供試材および実験方法	57
4.2.1 供試材	57
4.2.2 腐食試験方法	57
4.2.3 生体適合性評価	60
4.3 実験結果および考察	61
4.3.1 ELID研削を施したステンレス鋼（SUS316L鋼）の耐食性	61
4.3.2 ELID研削を施したチタン合金（Ti-6Al-4V合金）の耐食性	66
4.3.2.1 自然状態における金属の溶解性	66
4.3.2.2 交流インピーダンス法による試験片表面－腐食溶液界面の腐食反応性	68
4.3.2.3 材料の安定性および耐孔食性	71
4.3.3 ELID研削面の生体適合性	74
4.3.3.1 生体親和性	74
4.3.3.2 細胞毒性	75
4.4 結言	79
第 5 章 生体材料の機械的特性に及ぼすELID研削の効果	81
5.1 緒言	81
5.2 供試材および実験方法	82
5.3 実験結果および考察	85
5.3.1 ELID研削を施したステンレス鋼（SUS316L鋼）の疲労特性	85
5.3.2 ELID研削を施したチタン合金（Ti-6Al-4V合金）の摩擦・摩耗特性	91
5.4 結言	94
第 6 章 ELID研削による表面改質効果の応用	95
6.1 緒言	95
6.2 酸化層の膜厚制御による加工面の色調制御	96
6.3 酸化層の厚膜化によるチタン合金（Ti-6Al-4V合金）の生体親和性向上	99
6.4 ELID研削と大気酸化処理を組み合わせたハイブリッド表面改質	103
6.4.1 ハイブリッド処理による表面改質層の形成およびその構造解析	103
6.4.2 ハイブリッド処理による表面改質層の形成メカニズム	107
6.5 結言	114

第 7 章 結 論	115
謝 辭	120
参考文献	123
著者論文目録	129
付 録	137

第 1 章

序 論

1.1 研究背景

1.1.1 バイオインプラントシステムに求められる特性

世界規模での高齢化を迎えるにあたり、加齢等により失われた身体機能を人工的に代替もしくは修復するためのバイオインプラントシステム（以下、インプラントと称す）の使用量は急増するものと予測される。とくに高齢者の場合には、骨折などによる運動機能の低下を補うための骨固定器具や、リウマチや股関節変形症等に起因する歩行障害を補うための人工股関節など、その使用は増加するものと考えられる。さらに、平均寿命の増加や疾病年齢の低下に伴い、それらを埋入する期間も年々増加するものと予測される。

代表的なインプラントとしては、整形外科で使用される人工股関節や骨折治療用プレート、歯科分野で使用される人工歯根、さらには心臓血管外科で使用されるペースメーカ、心臓弁やステント等が挙げられる。図 1-1 にその一例を示す¹⁾。ここに示した以外にもインプラントは、その目的に応じて多くの種類があり実用化されている²⁾。

これらインプラントを構成する人工材料のことを生体材料という。現在そのような生体材料には、金属材料、セラミクス材料、高分子材料があり、埋入する部位とその目的により使い分けられている。例えば人工股関節を考えた場合、ソケット部には高分子材料である高密度ポリエチレン、ヘッド部にセラミクス材料であるアルミナ、ステム部に金属材料であるチタン合金を使用する例が多く見られる。本研究では、このような生体材料の中でもとくに金属系の生体材料に注目することとする。

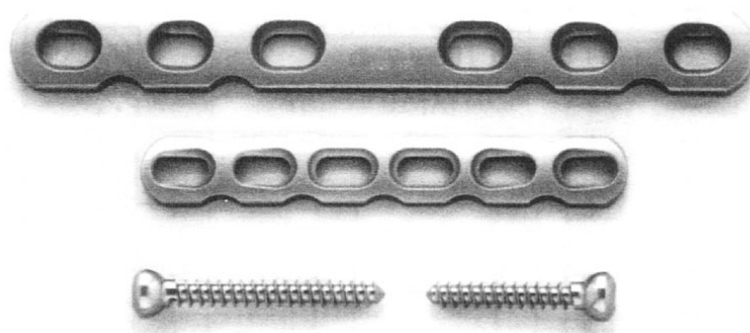
インプラントは年々その使用量が増加しているが、それに伴い破損による不具合の発生事例も増加している。岡崎³⁾は、医学中央雑誌データベース (D.B), Medline D.B., 日本整形外科学会誌, 日本骨折治療学会誌, 日本血管外科学会誌, 日本心臓外科学会誌を調査対象として、1982 ～ 2002 年の間に報告された人工股関節の破損箇所をまとめて



(a) 人工股関節



(b) 人工膝関節
(JRI-UK カタログ)



(c) 骨固定用プレート・スクリュー¹⁾

図 1-1 バイオインプラントシステムの一例

いる (図 1-2³⁾). また, 図 1-3³⁾はその破損時期をまとめたものである. これらの図より, 人工股関節では, 3427 例の手術に対して 186 例の破損が確認されていることがわかる. すなわち, 体内に埋入した製品のうちの約 5% 以上が何らかの破損により使用不可能となっているのが現状のようである. またその破損時期も, 埋入後 1~2 年程度のごく初期の段階で生じたという報告例も多く見られる. このことから, 「人体」は人工材料にとって過酷な環境であるといえる.

金属系生体材料には, チタン, チタン合金, ステンレス鋼, コバルトクロム合金などがある. これらはいずれも卑金属合金に分類されるものであり, その表面には酸化皮膜が形成されており, それにより高い耐食性が保たれている⁴⁾. しかしながら, もともと高い耐食性を持つこれらの材料でも, 体内に埋入された場合には, 体液中に含まれる塩化物イオンやアミノ酸などの有機物の存在により腐食が進行することがある. 例えば, 体液中に含まれる塩化物イオンは, ステンレス鋼の孔食発生の原因となることが知られている⁵⁾. また, 前述した金属材料の中でも高い耐食性を有する⁶⁾⁹⁾チタン合金の場合でも, 生体内環境下で試験を行う *in vivo* での耐食性試験では金属イオンが溶出することが報告されている¹⁰⁾¹⁸⁾. 例えば Bianco ら¹⁵⁾は, 繊維状の純チタンを兎の脛骨に埋入し, その周辺組織のチタン含有量の変化を一年間調査している. その結果, とくに摩耗による損傷を受けないような環境下でも, 手術後わずか 1 ヶ月でチタンイオンが溶出し始めることを報告している. また, 慕ら¹⁸⁾は, 市販の純チタン製骨固定用ボーンプレートとスクリューを兎の体内に埋入し, 48 週後の周辺組織内の金属イオンを定量している. その結果, 骨固定を行わず単にそれらを体内に埋入した場合でも, その周辺組織にはチタン元素が検出されるということを報告している. これらは, 生体内特有の有機物の存在や, 不動態皮膜の再生・成長に寄与する溶存酸素量が極めて低いことが要因となっていると考えられている.

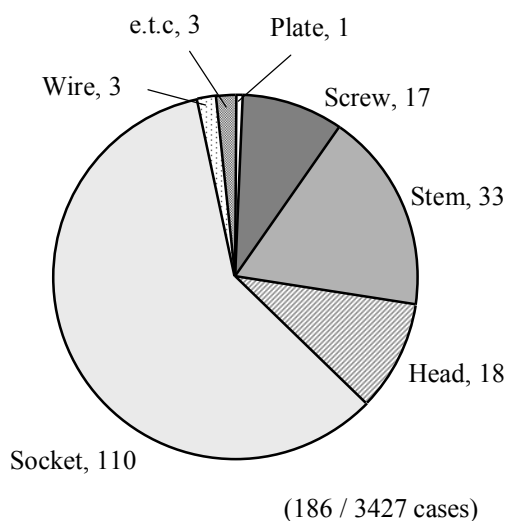


図 1-2 人工股関節の破損箇所

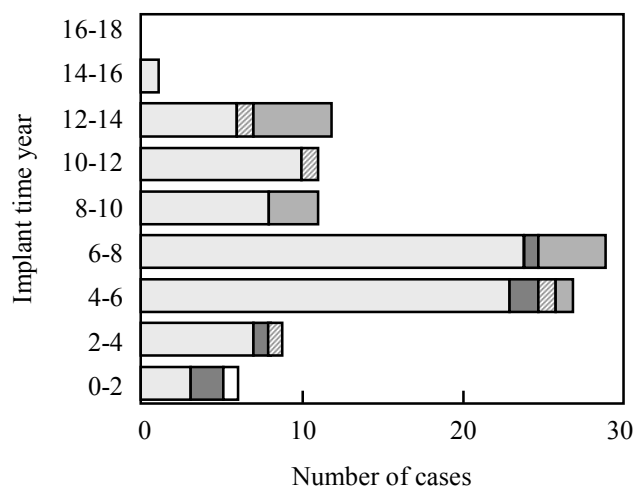


図 1-3 人工股関節の破損時期

金属系生体材料の腐食には生物学的な因子もその加速要因として働くことが考えられる¹⁹⁾²²⁾。例えば免疫細胞は、体内に埋入された材料を異物と認識すると、それを無毒化、貪食するために活性化し、その際に放出される活性酸素が体内に埋入された材料の腐食を促進させるということが知られている^{19), 22)-24)}。Muら²⁴⁾はマクロファージを含む培養液中で純チタンの浸漬試験を行っており、その結果、異物を貪食して免疫作用が活性化したマクロファージからは活性酸素が多量に放出され、チタンイオンの溶出が顕著に起こることを報告している。

また、付着性の細胞が材料表面に付着した場合には、細胞直下の酸素濃度が低下し、その周辺部分との間で電位差が生じることで、図 1-4 に示すような酸素濃淡電池 (oxygen concentration cell) が形成され、それにより腐食が進行するという考え方も提案されている^{20), 25)}。

人工股関節の骨頭部分などの摺動部分では摩耗が生じ、摩耗粉が発生する。また、摩耗を生じることで表面に形成されている酸化皮膜が破壊され、新生面が露出する。このことにより、その部分で新生面をアノードとした電池 (passive-active cell) が形成され腐食が進行し、金属イオンが溶出する。このように発生した摩耗粉や金属イオンが体内に放出されると、周辺組織が炎症を起こしたり壊死するメタローシスの原因となり、またそれがゆるみの原因ともなる。

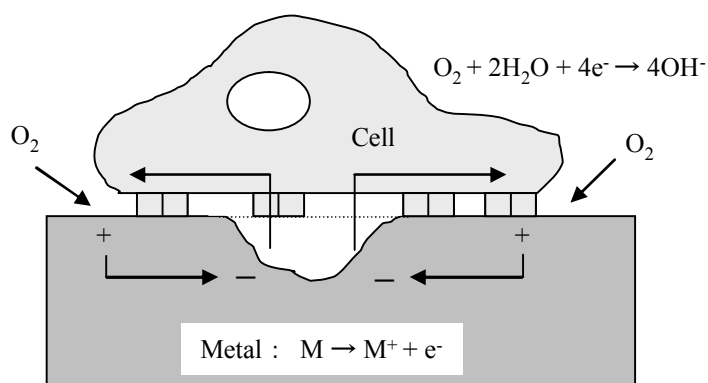


図 1-4 生体細胞の付着による酸素濃淡電池形成モデル

金属材料は高分子材料と比較して引張強度、疲労強度が高く、またセラミクス材料と比較した場合には靱性も高く、力学的観点からバランスのとれた材料である。そのため、インプラントとして使用される場合には、荷重を支持する部位に使用されることが多い。したがって使用期間中に繰返荷重をうけることがしばしばある。例えば人工股関節に使用された場合には歩行周期に応じて、また人工歯根では咀嚼による荷重が加わるものと考えられる。そのため、これらの部位に使用された場合には疲労破壊を起こすことが考えられる。さらに繰返荷重が加えられている部材にボルト結合部のような接触箇所があると、そこにはフレットングといわれる微小振幅（数十 μ m）の摩耗が生じ、その結果き裂の発生が早期に起こり、それが伝播して破壊に至ることもある。とくに生体内では、フレットング疲労強度が大気中よりも低下することが知られている²⁶⁾²⁹⁾。例えば丸山ら²⁸⁾は、純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金を大気圧の 5 分の 1 の溶存酸素濃度のリン酸緩衝塩類溶液（PBS (-)）中でフレットング疲労試験を行っており、その結果、両材ともに PBS (-) 中の 10^7 回疲労強度は、大気中での疲労強度に比べて低下することを報告している。これは、PBS (-) 中でフレットングが生じることで、摩耗の場合と同様、新生面の露出により腐食が進行することが要因となる。また、溶液中の溶存酸素濃度が低く、不動態皮膜の再生が起こりにくいことも腐食の進行を助長し、上記のような疲労強度低下の要因となっている。

以上述べてきたように、生体内に埋入されたインプラントは、生体内のさまざまな要因により次第に劣化し、想定していた期間より早期に破損する可能性がある。また、そのような製品の損傷や破損により、金属が体内に溶出した場合には、生体に対してアレルギー反応や炎症などを起こす原因ともなりうる⁵⁾。そのため、インプラントの損傷・破損を防ぎ、患者の安全を確保するという意味でも、それを構成する生体材料は以下のような特性を具備している必要がある。

- (1) 金属イオンの溶出や材料の孔食を防ぐこと。（耐食性）
- (2) 摩耗粉の発生を防ぐこと。（耐摩耗性）
- (3) 材料の破壊を防ぐこと。（耐疲労性）
- (4) 生体に害を及ぼさないこと。（生体適合性）

1.1.2 生体材料の表面改質に関する研究の必要性とその現状

インプラントの損傷や破損を防ぎ、患者の安全性を確保するためには、生体材料は前項で述べたような複数の特性を兼ね備えている必要がある。ただし材料開発の観点から、これら全ての特性を同時に満たすような材料を作製することは不可能であるといえる。また、耐食性、耐摩耗性、生体適合性に優れるセラミクス材料も、強度の点で金属材料を代替することは困難である。そこで金属材料の優れた力学的性質を損なうことなく、表面に優れた特性を付与させることを目的として、様々な表面改質処理が行われている。とくに前項で述べた生体材料の損傷は、いずれも材料の表面で起こるものであり、材料表面の特性に大きく依存するため、表面改質を行うことは極めて有効であるといえる。なお、本研究では酸化処理やイオン注入など、表面の組織や成分を変化させる「材料表面自体を変化させる方法」と、めっきや溶射など「材料表面に皮膜を外部から被覆する方法」のいずれの方法も広義の表面改質として扱うものとする。

生体材料に対する表面改質の目的は、基本的には耐食性、耐摩耗性、生体適合性の向上のいずれかとなる。以下に、チタン、チタン合金を対象とした表面改質法について、その具体例を示す。

まず、耐食性の向上を目的とした場合には、陽極酸化³⁰⁾や高温酸化³¹⁾などにより表面の酸化皮膜を厚膜化させる方法が最も簡便な方法として行われている。木村ら³¹⁾は、Ti-Ni 形状記憶合金に対して酸素ガス雰囲気中で高温酸化を行うことにより、表面に TiO₂ 皮膜を形成させ、その耐食性を 1%NaCl 水溶液中でのアノード分極試験により評価している。その結果、酸化処理を行うことにより低い電位域での孔食の発生が抑制されることを明らかとしている。

また、イオン工学技術を利用して表面に TiO₂ 薄膜を形成させ、それにより耐食性を向上させるという試みもある^{32), 33)}。Pan ら³³⁾は、イオンビームにより純チタンに TiO₂ 薄膜をスパッタ蒸着し、その耐食性をリン酸緩衝塩類水溶液 (PBS (-)) 中での自然電位測定、インピーダンス測定、動電位分極試験、酸化皮膜の電気容量測定により評価している。その結果、TiO₂ 薄膜を蒸着することにより、いずれの測定項目においても高い耐食性を示すことを明らかとしている。

酸化皮膜の形成による方法以外には、貴金属元素をイオン注入する方法がある³⁴⁾、³⁵⁾。例えば Buchanan ら³⁴⁾は、Ti-6Al-4V 合金にイリジウム (Ir) イオンを注入し、その耐食性を H₂SO₄ 溶液および生理食塩水中で腐食電位測定とサイクリックボルタメトリ試験により評価を行っている。その結果、イリジウムイオンを注入することにより、イリジウムの持つ高い耐食性と同等の耐食性を材料表面に持たせることが可能になることを報告している。

耐摩耗性の向上を目的とした場合には、イオンビームや窒素イオン注入により表面に硬い窒化物 (TiN) の薄膜を形成させる方法³⁶⁾⁻³⁹⁾が行われている。このような方法は、人工股関節やボーンプレート、人工歯根などですでに実用化されている。また、もともとこのような手法は、材料の耐摩耗性の向上を目的として開発されたものであるが、薄膜の形成により耐食性も同時に向上する³⁹⁾ことも明らかとなっている。Buchanan ら³⁹⁾は、Ti-6Al-4V 合金に対して窒素イオン注入を行った試験片、不動態化処理を行った試験片、および未処理の試験片の3種類の試験片に対して、摩耗の有無による材料の自然電位の変化を測定している。その結果、不動態化処理を行った場合、摩耗を施さない場合の腐食試験では高い耐食性を示すものの、摩耗環境下ではその耐食性が低下する。一方、イオン注入を行った場合には、いずれの場合にも顕著な耐食性の向上が認められることを報告している。

また、TO 処理 (Thermal oxidation)⁴⁰⁾⁻⁴⁴⁾ や酸素拡散処理 (ODH, Oxygen Diffused Hardening)⁴⁵⁾⁻⁴⁷⁾ という酸素の拡散現象を利用して表面を硬化させ、耐摩耗性を向上させる方法も行われている。例えば Dong ら⁴¹⁾は、Ti-6Al-4V 合金に対して TO 処理を行い、その摩耗特性の評価を行っている。その結果、TO 処理を行うことにより、摩擦係数を低減させ、摩耗による質量損失を防ぐことが可能となることを明らかとしている。また、3%NaCl 溶液中での動電位分極試験により TO 処理材は未処理材と比較して耐食性が向上することを明らかとしている。Streicher ら⁴⁷⁾は、Ti-6Al-7Nb 合金に対して酸素拡散処理 (ODH) を行うことにより、PVD により TiN 薄膜を被覆したものや窒素イオン注入を行ったものと比較して厚い硬化層が得られ、その結果耐摩耗性が向上することを明らかとしている。

チタン合金が人工股関節のステム部や人工歯根などに利用される場合には、埋入後に速やかに生体機能を回復させるため、硬組織適合性にいかに優れるかという点も重要である。なお、ここでいう硬組織適合性とは、骨との間に軟部組織を介在することなく直接結合することを意味している。

硬組織適合性の向上を目的とした表面改質法としてとくに、骨の主成分でもあるハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) をはじめとするリン酸カルシウム薄膜の形成法に関する研究が広く行われている。その中でもプラズマ溶射法によりアパタイトを被覆する方法はすでに実用化されている。ただし、この方法では処理中に被覆するアパタイトが部分的に融解、分解し、多孔性のリン酸カルシウムとなり、基材界面の結合力が低下することも報告されている⁴⁸⁾。そこで、アパタイト膜と基材との密着性を向上させるために、ダイナミックイオンミキシング法⁴⁹⁾や Radio frequent (RF) マグネトロンスパッタ蒸着法⁵⁰⁾、レーザーパルス法⁵¹⁾によりアパタイト薄膜を被覆する研究も行われている。ただしコーティングという手法をとる場合には、薄膜と基材との界面は必ず存在するため、その密着性の確保は極めて重要な問題になる。

上記のような問題を解消するため、チタン合金そのものの表面を改質し、生体骨と結合できるような生体活性機能を付与する方法が考案されている。中でもアルカリ処理は小久保らにより提案され、最近実用に至った方法である。この手法は、チタンを NaOH 水溶液中に浸漬した後、加熱処理を行うことで、その表面に非晶質のチタン酸ナトリウムを形成させる処理であり、処理された材料を生体内に埋入すると骨類似アパタイトが自然に析出し、周囲の骨と強固に結合するというのもである⁵²⁾⁻⁵⁷⁾。

また、チタンに H_2SO_4 水溶液などの電解液中で陽極酸化処理を施すと、その表面にはアナターズ構造を持つ酸化チタンが形成され⁵⁸⁾、同様に生体内で骨類似アパタイトが形成し骨と結合する⁵⁹⁾ことも報告されている。

このような方法以外にも、材料に生体活性機能を付与する手法として、過酸化水素処理^{60), 61)}やカルシウム含有水溶液処理⁶²⁾、カルシウムイオン注入⁶³⁾⁻⁶⁵⁾などが行われている。

1.1.3 研削による表面改質の有効性

前項で述べた通り、現在生体材料に対する表面改質として様々な方法が研究されている。しかしながら、それらの方法はいずれも加工後の材料表面に対して改質処理を別行程で行うことにより達成される方法である。そのため、大掛かりな表面処理装置が必要であることや、処理に時間がかかるなどの問題が残されている。また、材料に対して皮膜を被覆するような表面処理の場合には、基材と皮膜の密着性や処理後の形状精度の劣化、また局所的な処理が困難であるなどの問題も指摘されている。さらに、基材と皮膜の界面では、はく離や割れが発生し、それが生体内に異物として混入するという可能性も考えられる。

このような問題点を回避するため、本研究では加工により材料を改質する、いわゆる「表面改質加工」⁶⁶⁾⁶⁸⁾を提案する。加工を施すと同時に素材自体を表面改質することが可能となれば、従来のような表面処理装置が不要となり、また表面処理工程を省略することができるため、効率面の問題点を解消することができる。また、加工プロセス中に改質層が形成されるため、材料と改質層には界面が生じず、はく離や割れの問題を解決することも可能となる。さらに、表面改質処理を行うことによる形状精度の劣化という点も解消できるため、極めて有効な手法であると考えられる。

ただし、加工により改質を行うことを考えた場合には、その基盤となる加工技術が極めて重要となる。とくに本研究のターゲットであるインプラントは、図 1-1 に示したように非常に複雑な三次元形状を有し、高い形状精度が要求される。さらに、材料の化学安定性の向上、生体材料としての耐久性を考慮するという意味でも、部位によっては加工面を鏡面状に仕上げることが重要となる。例えばステンレス鋼を人工股関節の骨頭部に使用する場合には、その表面粗さを算術平均表面粗さ R_a で 25 ~ 50nm 以下に仕上げるといった規格が⁶⁹⁾が存在する。

また近年では、手術時に外部からの切開を行わない低侵襲治療に利用する医療用マイクロマシンなど、生体・医療分野においても製品の微細化が要求されており、微細加工技術としての可能性も求められる。

以上のことを踏まえ、本研究では上述の「表面改質加工」技術の基盤となる加工技術として ELID（電解インプロセスドレッシング，Electrolytic In-process Dressing）研削⁷⁰⁾⁷³⁾に注目した。ELID 研削は、硬脆材料を素材とする超精密光学素子や金型材の鏡面加工⁷⁴⁾⁷⁵⁾にその効果を発揮し、著しい発展を遂げている。かかる研削技術を用いることにより、固定砥粒を用いた研削であるにも関わらず、従来の研磨と同等以上の鏡面仕上げが可能となる。そのため、電子材料、光学材料、磁性材料など、近年その使用用途が広がりつつあるセラミクスや複合材料などの新素材・先端材料、さらには延性材料を主体とした慣用的構造材料など、多岐にわたる工業材料に対して応用範囲を広げており、生体材料の鏡面加工技術としての可能性が期待できる。

また、ELID 研削はもともと専用の加工機として開発されたものではなく、ELID 研削を行う際に必要な構成要素である、i) 金属系（メタル）ボンド砥石、ii) 直流パルス電源、iii) 水溶性研削液（弱導電性研削液）を準備すれば、既存の加工機に対して付加することが可能となる。そのため、現在ではマイクロツールと呼ばれる非常に微細な工具を作製するためのデスクトップタイプの加工機から、大口径レンズのような非常に大きな素材を加工するための装置にまで応用されており、微細加工も含め様々なスケールの製品への応用も期待できる。

さらに、ELID 研削は電解を利用して砥石のドレッシング（目立て）を行う唯一の研削技術である（付録参照）。そのため、加工プロセス中の電気化学反応により、ELID 研削を施した表面では、従来の研磨や研削などを施した表面とは全く異なる表面が創られている可能性も考えられ、表面改質技術としての可能性も期待できる。なお、この点については第3章で詳細を述べることとする。

1.1.4 本研究の意義とその重要性

前項までの背景をもとに本研究の意義とその重要性を示す。従来、加工の分野では、材料と工具との反応、もしくは加工面での化学反応は材料表面の品質の低下を招くとされ、そこで生じる反応層は変質層として扱われてきた。そこで本研究により、加工中に試験片表面で起きる現象について明らかとし、そのような現象を効果的に利用することが可能となれば、加工分野における新たな知見として極めて重要な意義を持つといえる。とくに本研究で対象としているのは、加工というメカニカルなプロセスと表面の改質というケミカルな要素を含むプロセスが混在するものであり、学術的な観点からも極めて意義深いものであるといえる。

また図 1-5⁷⁶⁾ は、金属系生体材料が主な構成要素となるインプラントの市場をまとめたものである。同図より、現在日本で使用されているインプラントは、歯科用材料以外はほとんどが輸入品に依存しているという現状が理解できる。したがって、本研究で提案する「表面改質加工」のように、インプラントの作製から表面処理までの一連のプロセスを単一の加工機を用いて行うことが可能となれば、我が国のインプラントの製造分野における新たな技術としての可能性が期待でき、工業的にも極めて重要な役割を果たすものと考えられる。

またこのような研究は、工学と医療との境界となる学問領域であるといえ、工業的にも学術的にも極めて重要であるといえる。

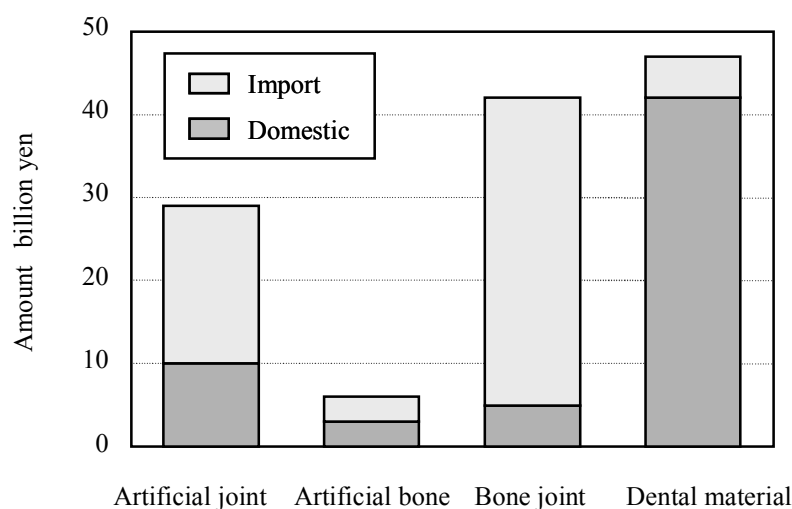


図 1-5 金属系生体材料が主に使用されるインプラントとその市場

1.2 本研究の目的

本研究では、超精密鏡面研削技術である ELID (Electrolytic In-process Dressing) 研削を利用することにより、インプラントに対する高精度の形状加工と表面改質処理とを同時に行うことが可能な「表面改質加工」ともいべきプロセスを構築し、新たなインプラント作製技術としての可能性を示す。

具体的には、生体材料の鏡面仕上げ法として現在主流となっている研磨法に変わる新たな加工法として、ELID 研削法に注目し、かかる研削技術を生体材料の加工技術として利用することの可能性について検討する。また加工面の詳細な分析をもとに、ELID 研削を施すことにより表面改質層が形成されることを明らかにし、そのような改質層の形成メカニズムの提案とその検証を行う。得られた表面改質層については、生体材料に求められる化学的・機械的・生物学的な観点からその有効性について検討する。さらに、ELID 研削により得られる表面改質効果を応用した改質手法を提案し、その効果について検討する。

1.3 本論文の構成

本論文は全部で7つの章から構成されている。

第1章では、生体材料の表面改質に関する研究の現状と動向について概説し、従来技術の問題点を抽出することにより本研究の目的を示した。

第2章では、ELID研削を生体材料に対する鏡面加工法として適用することの有効性について述べる。生体材料として広く用いられているチタン合金（Ti-6Al-4V合金）およびステンレス鋼（SUS316L鋼）に対してELID研削を施し、通常の研磨により仕上げた表面の性状と比較することにより、その有効性を示す。

第3章では、ELID研削を生体材料に対する表面改質法として用いることの可能性について述べる。ELID研削を施した表面に対して詳細な分析を行うことにより、ELID研削により形成される表面改質層の特徴について調べる。またELID研削の加工プロセスを考慮して、そのような改質層の形成メカニズムを提案し、さらに提案したメカニズムの検証を行う。

第4章では、第3章で示した表面改質層が生体材料の耐食性、生体適合性に及ぼす影響について検討する。耐食性については電気化学的手法を用いることにより明らかとする。また、生体適合性については、*in vitro*で細胞を用いた浸漬試験を行うことにより明らかとする。

第5章では、第3章で示した表面改質層が、生体材料の機械的特性に及ぼす影響について検討する。その際とくに、試験片の疲労強度および摩耗特性といった観点から検討する。

第6章では、ELID研削による表面改質効果を応用した改質手法を提案し、その実用化の可能性について述べる。

第7章では、本研究で得られた内容を総括し、結論を述べるとともに今後の課題について示す。

第 2 章

ELID研削による生体材料の鏡面加工

2.1 緒 言

金属系生体材料として現在主流となっているのは、チタン、チタン合金やステンレス鋼などであるが、そのほとんどは難削材料と呼ばれる部類に属し、非常に加工性が悪いという特徴を持っている。とくにチタン（合金）は、i）低熱伝導率、低密度、低比熱であること、ii）断続的に不均一な変形を生じるため切り屑の生成が不安定なこと、iii）加工温度が高温になること、iv）化学反応性が高いことなどの理由から、目的の加工面粗さを達成することが極めて困難とされている^{77), 78)}。また生体材料として用いられるステンレス鋼（SUS316L鋼）は、オーステナイト系のステンレス鋼であり、マルテンサイト系のステンレス鋼に比べると軟質で粘いという特徴がある。そのため、研削加工時の切り屑の処理性が悪く、メタルボンド砥石を使用した場合には砥石面に付着して焼付きを起こしやすいという問題点がある。以上のことから、チタン、チタン合金やステンレス鋼を始めとする金属系生体材料を、研削のみにより実用レベルの鏡面を実現した例は著者の調べた範囲では見当たらない。

インプラントの中でも鏡面仕上げが必要とされるような部位では、鑄造や鍛造により完成品に近い形状を造り、切削や研削により目的に応じた寸法・形状に加工後、研磨により表面を所望の粗さに仕上げるという行程を経て製品化される。すなわち研削は、表面仕上げを行う前にその製品に求められる形状に加工するための工程としてのみ利用されている。しかしながら、前述したような加工に関する問題点を解決し、研削のみで所望の表面粗さを達成することが可能となれば、従来表面仕上げ工程で行われてきた研磨工程を省略することが可能となり、効率・コスト等で大きなアドバンテージを得られる。また研削を用いることにより、従来の遊離砥粒による研磨法の問題点でもある面だれや砥粒の食い込み等を解消でき、形状精度という観点からも非常に有効であると考えられる。

そこで本章では、ELID研削を生体材料に対する表面仕上げ法として適用することを最終目標とし、金属系生体材料として広く用いられているチタン合金（Ti-6Al-4V合金）およびステンレス鋼（SUS316L鋼）の鏡面加工を試みた。その際、金属系生体材料に対する鏡面仕上げを行う上で主流となっている研磨を施した試験片と比較することにより、ELID研削の有用性について検討・考察を加えた。

2.2 供試材および実験方法

供試材としては表2-1に示す化学成分を有するステンレス鋼（SUS316L鋼）およびチタン合金（Ti-6Al-4V合金）を使用した。同材をそれぞれφ16×7およびφ15×5の円柱状に機械加工後、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。図2-1に使用した研削盤の模式図を、図2-2にその写真を示す。

SUS316L鋼の加工については、粗加工として#600番の鑄鉄ボンドダイヤモンド砥粒砥石（砥粒径約30μm）を使用し、中仕上げ加工として#2000番の鑄鉄ボンドダイヤモンド砥粒砥石（砥粒径約8μm）を使用した。また、最終仕上げには#8000番のメタルレジジンボンドダイヤモンド砥粒砥石（砥粒径約2μm）を使用した。なお、上記の各番手の砥石を使用して加工を行った試験片をそれぞれ、S-ELID600 series, S-ELID2000 series, S-ELID8000 seriesと称する（“S”は基材がSUS316L鋼であることを意味している）。比較材としては、耐水研磨紙により#800～#2000まで順次研磨後アルミナ粉末（粒径0.3μm）を用いて鏡面状に研磨した試験片（以下、S-Alumina seriesと称する）を準備した。

Ti-6Al-4V合金の加工については、粗加工として#325番の鑄鉄ボンドダイヤモンド砥粒砥石（砥粒径約60μm）、中仕上げ加工として#4000番の鑄鉄ボンドダイヤモンド砥粒砥石（砥粒径約4μm）を使用し、最終仕上げとして#8000番のメタルレジジンボンドダイヤモンド砥粒砥石（砥粒径約2μm）を使用した。なお、このように表面を仕上げた試験片をT-ELID seriesと称する（“T”は基材がTi-6Al-4V合金であることを意味している）。また比較材として、耐水研磨紙により#800～#2000まで順次研磨後、アルミナ粉末（粒径0.3μm）を用いて鏡面状に研磨した試験片（以下、T-Alumina seriesと称する）および丸本ストルアス社製自動研磨装置を使用し、耐水研磨紙により#320～#1200まで研磨した後、コロイダルシリカ（SiO₂）を用いてバフ研磨を施した試験片（以下、T-SiO₂ seriesと称する）を準備した。

なお、両材のELID研削による最終仕上げ条件については表2-2に示す。

各試験片の仕上げ面の観察は走査型電子顕微鏡（SEM, Scanning Electron Microscope）を用いて行った。試験片表面の粗さに関しては触針式粗さ計および原子間力顕微鏡（AFM, Atomic Force Microscope）を用いて測定した。また、表面の形状測定は非接触三次元表面形状測定器を用いて行った。

表 2-1 供試材の化学成分

(a) SUS316L鋼

(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.

(b) Ti-6Al-4V 合金

(wt%)

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

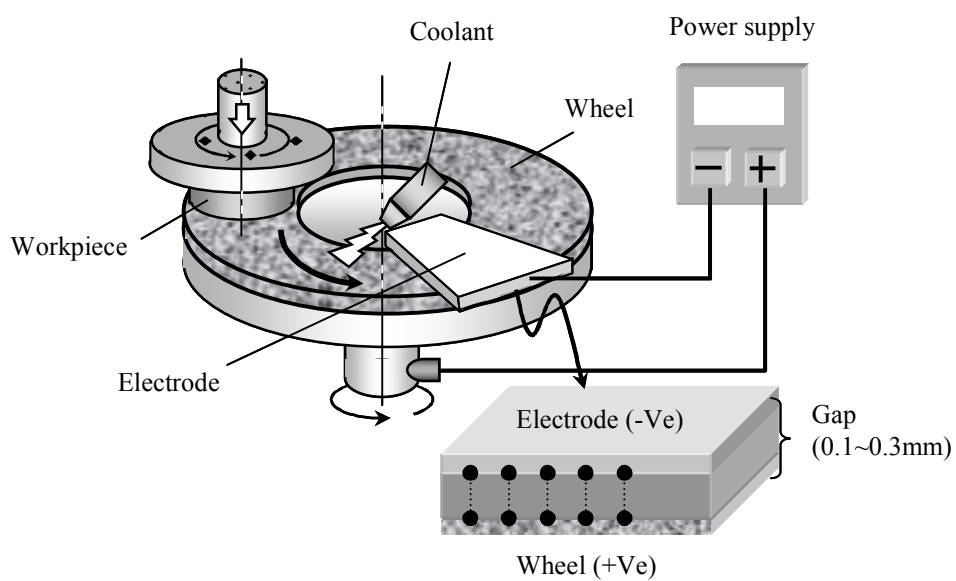


図 2-1 ラップ型ELID研削盤の模式図

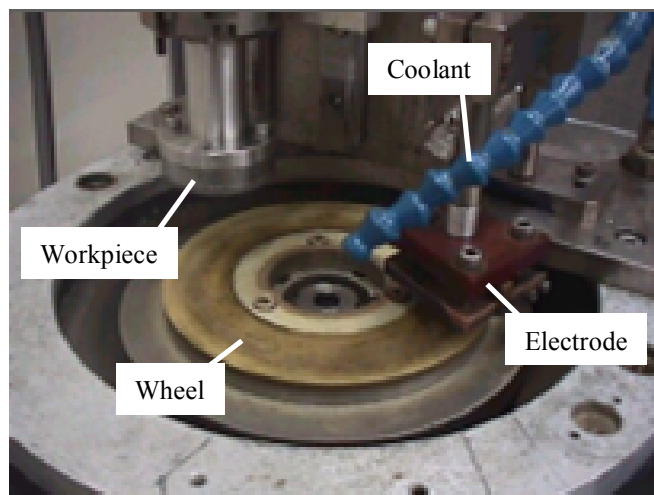


図 2-2 ラップ型ELID研削盤（砥石周辺部）の写真

表 2-2 ELID研削による最終仕上げ条件

Workpiece	SUS316L Ti-6Al-4V alloy
Grinding machine	Single side ELID lap-grinding machine
Grinding wheel	Metallic resinoid bond diamond wheel : #8000
Electrical condition	Open Voltage (E_o) : 90V, Open Current (I_o) : 10A $\tau_{on} / \tau_{off} : 2\mu s$
Grinding condition	Wheel rotation : 92rpm, Workpiece rotation : 92rpm

2.3 実験結果および考察

2.3.1 ELID研削を施したステンレス鋼（SUS316L鋼）の表面性状

SUS316L鋼に対して、#600番と#2000番の砥石を用いて粗・中加工を行った試験片（以下、S-ELID600 series, S-ELID2000 series），および#8000番の砥石を用いて仕上げ加工を行った試験片（以下、S-ELID8000 series）のマクロ観察写真を図2-3に示す。これらから、砥石の番手を上げるに連れ、その表面を滑沢に仕上げることが可能となっていることがわかる。とくに#8000番を用いてELID研削を行った面には、背景の文字がはっきりと映っており、定性的に判断していわゆる鏡面仕上げが実現されているものと考えられる。

次に、SEMにより各試験片表面を詳細に観察した結果を図2-4に示す。同図より、S-ELID600 seriesおよびS-ELID2000 seriesに関しては、研削痕部分にクラックや剥がれなどが認められず、一様な研削痕が確認できる。これは、砥粒がしっかり研削面に接触し、加工面を塑性流動させながらすくいとることにより得られたと考えられる。また、S-ELID8000 seriesの研削面にも、高倍率で詳細に観察するとS-ELID600 seriesと同様、複

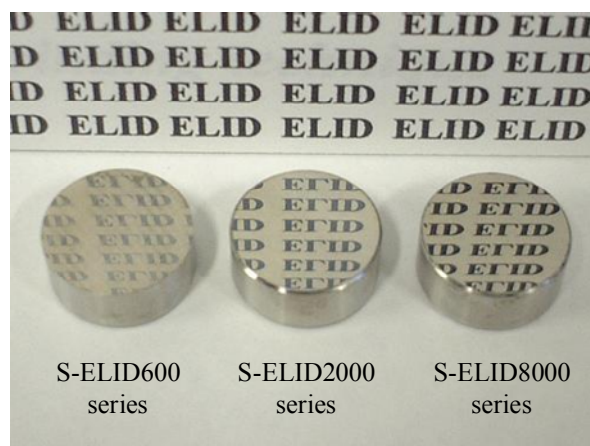
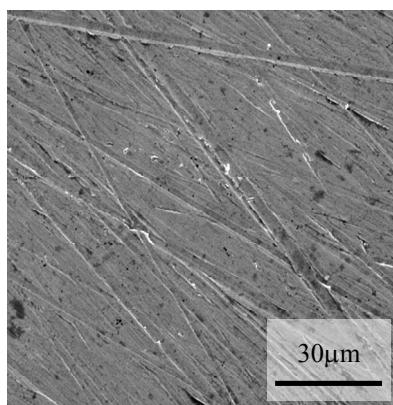


図 2-3 ELID研削面のマクロ観察写真

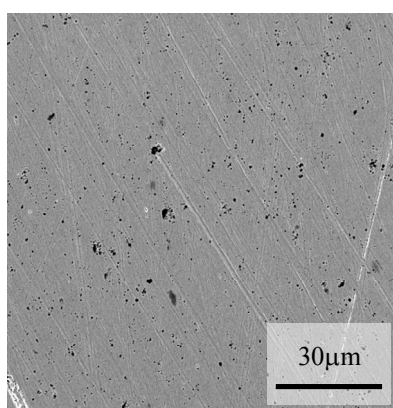
数の微細な研削痕が観察された。このことは、平均粒径が $2\mu\text{m}$ と非常に微細な砥粒を使用した場合にも、砥粒がしっかりとボンド材に結合され、理想的な研削が施されているためと考えられる。

そこで表面粗さという観点から、より定量的な評価を行うため、図2-5にELID研削を施した3シリーズ(S-ELID600 series, S-ELID2000 series, S-ELID8000 series)およびアルミナ粉末によるバフ研磨を施したS-Alumina seriesの表面粗さを測定した結果を示す。縦軸は算術平均表面粗さ R_a を示している。同図より、ELID研削を施したものに関しては砥粒の微細化に伴い表面粗さは減少し、#8000番の砥石を用いた場合には、通常の鏡面仕上げの基準となる $R_a=10\text{nm}$ 以下の表面粗さが実現されていることがわかる。またその値は、アルミナ粉末によるバフ研磨を行った表面と比較しても同程度もしくはそれ以上の鏡面状態であるということがいえる。さらにS-Alumina seriesとS-ELID8000 seriesの表面粗さの値はほぼ同程度であるが、前者の場合にはその表面にうねりが観察される。これは遊離砥粒による研磨法の欠点の一つであり、形状精度という観点からはELID研削が有効であることがいえる。

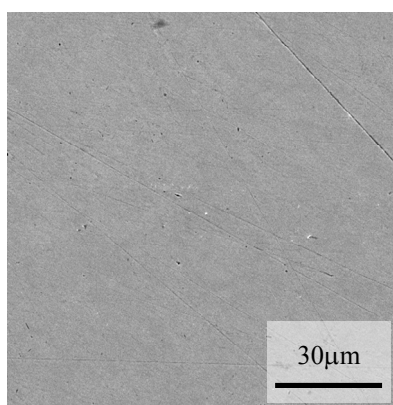
以上の結果から、SUS316L鋼に対してELID研削を施すことにより、現在生体材料に対する表面仕上げ法として主流となっている研磨を施したものと同等以上の鏡面仕上げが



(a) S-ELID600 series



(b) S-ELID2000 series



(c) S-ELID8000 series

図 2-4 ELID研削面のSEM写真

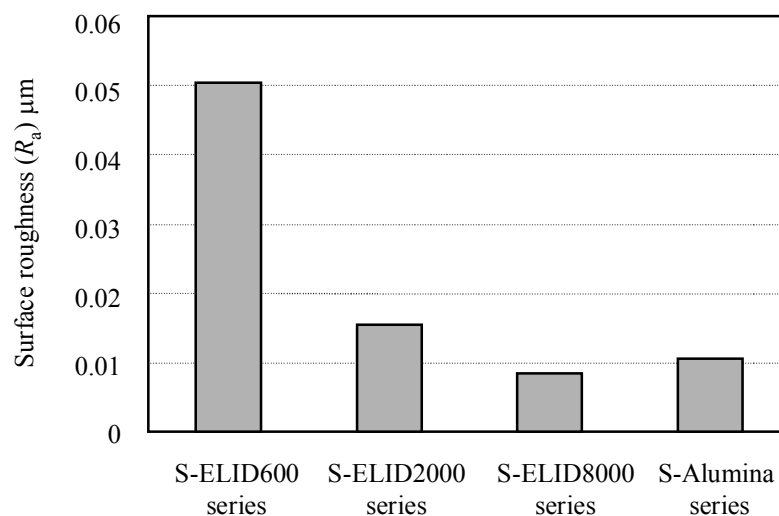


図 2-5 表面粗さ測定結果

可能になることが明らかとなった。またこれは、第 1 章で述べた表面仕上げ粗さに関する規格を満たすものであり、ステンレス鋼 (SUS316L 鋼) の鏡面加工法として ELID 研削を用いることの可能性を示すものである。

このような研削によるステンレス鋼の鏡面仕上げの達成は、以下のような ELID 研削の加工プロセスによるものであると考えることができる。ELID 研削では、電解現象を利用してその加工プロセス中に常に砥石のドレッシングが行われている。そのため、砥石表面には常に一定量だけ砥粒が突き出していることになる。これにより、試験片に対しては常に同じ量だけの砥粒が切り込まれることになり、安定な加工が実現される。

図 2-6 に #600 番の砥石を用いた際の加工時間と累積加工量の関係を示す。同図は、加工時間の経過と共に加工量が線形的に増加し、常に一定量の除去加工が行われていることを示している。このことから、常に砥粒の突き出しが一定に保たれていることがいえる。さらに ELID 研削の場合、従来の研削では使用することが困難となるサブミクロンオーダーの超微細砥粒を使用することが可能となるため、その加工面では従来技術では実現不可能なナノオーダーの表面粗さを実現することが可能になったものと考えられる。

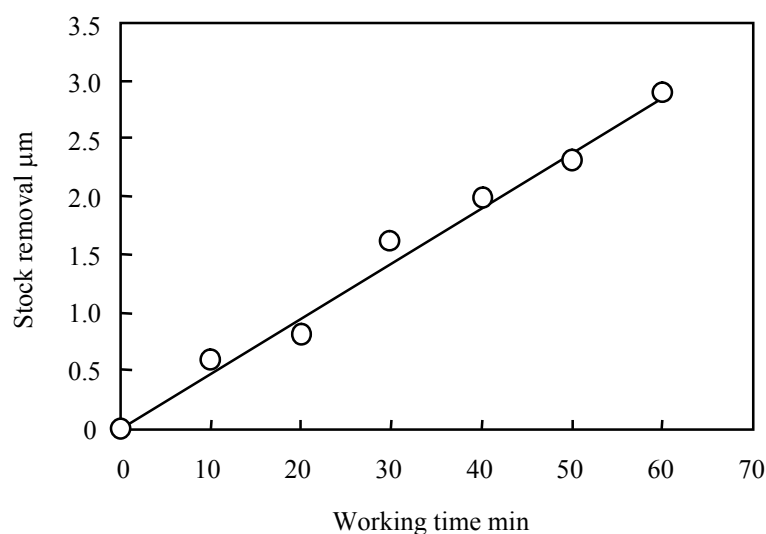
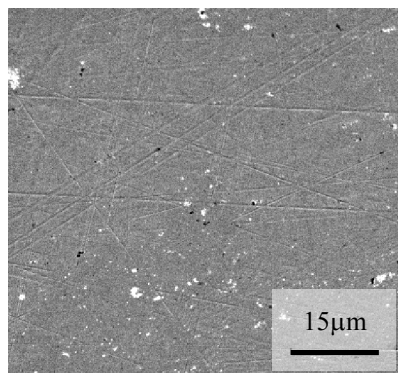


図 2-6 加工時間と累積加工量の関係

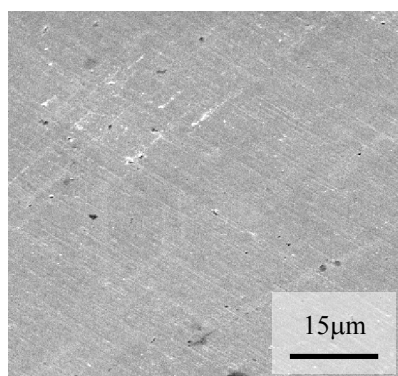
2.3.2 ELID研削を施したチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) の表面性状

前項では、ステンレス鋼 (SUS316L鋼) の鏡面加工法としてELID研削を適用することの可能性について検討・考察を加え、その有効性を明らかとした。本項では、そのステンレス鋼と比較しても更に加工が困難であるとされているチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) を対象としてELID研削を施し、その表面性状について検討することとした。

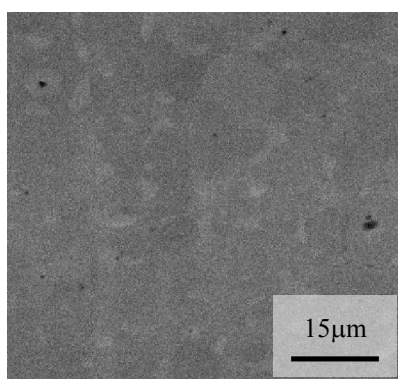
図2-7にTi-6Al-4V合金に対してELID研削を施したT-ELID series, アルミナ粉末によるバフ研磨を施したT-Alumina seriesおよびSiO₂粉末によりバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesに対し、SEMによる表面観察を行った結果を示す。同図 (a) より、ELID 研削を施した表面では、SUS316L鋼の場合に認められたものと同様の一般的な研削痕を有する研削面が確認できる。これは同図 (b) のアルミナ粉末によるバフ研磨を施した表面や同図 (c) のSiO₂粉末によるバフ研磨を行った面と比較してもそれほど大きな違いは認められず、良好な表面粗さが得られていると考えられる。



(a) T-ELID series



(b) T-Alumina series



(c) T-SiO₂ series

図 2-7 加工面のSEM写真

そこでこれらの部分に対してさらに詳細に調べるために、AFMによる表面粗さ測定を行った。その結果を図2-8に示す。図の縦軸は算術平均表面粗さ R_a を示している。同図より、T-ELID seriesの表面粗さの値は研磨を施した面と比較して若干高い値を示しているものの、その値自体は $R_a=10\text{nm}$ 以下となっていることがわかる。これはELID研削を施した表面が鏡面状に仕上がっていることを意味するものである。

ただしELID研削面に関しては図2-9に示すように、図2-7 (a) で確認されたような研削痕 (図2-9 a) とは明らかに異なる研削痕 (図2-9 b) が所々に確認された。このような研削痕は、その大きさから微細な砥粒が表面に接触して出来たものとは異なるものであり、砥粒以外の何か別の要因により形成されたものと考えられる。このような非常に大きく、深く切り込まれた研削痕が形成された原因として、以下のようなことが考えられる。

前述した通りチタンは熱伝導性が低く、化学的に活性であるため加工性が悪く、難削材として位置づけられている。とくに切削や研削による加工では、砥粒と試験片の接触する点で高い熱が発生するため、加工により生成した切り屑などが砥石や試験片の表面へ凝着するという現象が起ることということが報告されている⁷⁹⁾⁻⁸¹⁾。このように砥石や試験片に対して切り屑などが凝着した場合、それが切れ刃のように作用し、その結果、砥石と試験片の双方の表面を傷つけ合うことが考えられる。これにより、研削面全体ではなく、部分的に著しく大きな研削痕が生じたものと考えられる。

本研究においてもT-Alumina seriesおよびT-SiO₂ seriesと比較して、T-ELID seriesでは加工時に発生する熱量は大きくなっていると考えられ、その結果、前述のような現象が起ることにより、図2-9 b に認められたような特徴的な研削痕が残留したものと考えられる。

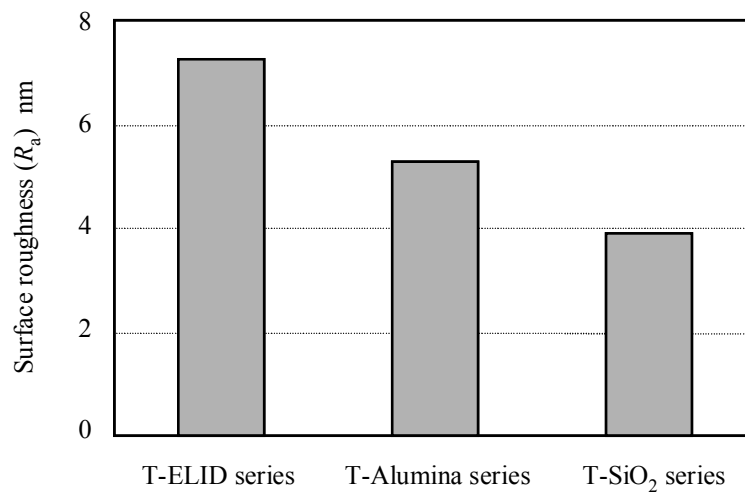


図 2-8 表面粗さ測定結果

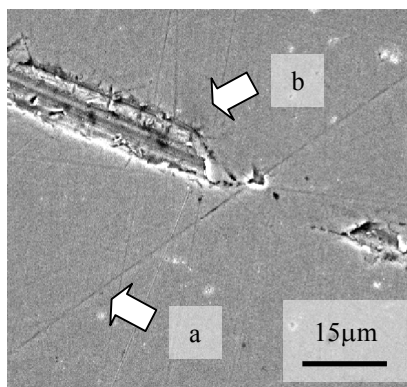


図 2-9 ELID研削面のSEM写真 (T-ELID series)

2.3.3 低温環境下でELID研削を施したチタン合金(Ti-6Al-4V合金)の表面性状

前項の結果を考えると、チタンを効率よく鏡面加工するためには、加工面の温度が非常に重要な因子となることが考えられる。そこで本項ではとくに加工面の温度に着目し、チタンの鏡面研削加工を試みた。

研削面での最高温度を θ_m とすると、 θ_m は式(2-1)のような近似式で表しうることが報告^{79), 82)}されている。

$$\theta_m = 1.128 \cdot R_\omega \cdot F_t \cdot V / B \cdot (k \cdot \rho \cdot C \cdot v \cdot l)^{1/2} \quad (2-1)$$

R_ω :	試験片に流入した熱量 / 全熱量
F_t :	接線研削抵抗
V :	砥石周速度
B :	研削幅
k :	試験片の熱伝導率
ρ :	試験片の密度
C :	試験片の比熱
v :	テーブル速度
l :	接触弧の長さ

この式は、加工条件を同一のものとして研削加工を行った場合には、研削面温度 θ_m が試験片の材料特性の1/2乗に反比例することを表しており、チタンのような低密度かつ低熱伝導率を有する材料の研削面温度は高くなることがわかる。また同式から、研削面の温度を低下させるためには、砥石周速度を出来るだけ小さくすること、試験片へ流入する熱量を小さくすることが効果的であることがわかる。

本項では、研削加工時の加工面の温度上昇を低減させるために、試験片へ流入する熱量に注目した。具体的には、試験片を液体窒素により冷却しながら研削加工を行うことにより、 R_ω 値を低下させ、加工面での凝着現象を抑制することにより、低密度・低熱伝導率を有するチタンの鏡面研削加工を試みた。

本項では試験片の冷却のし易さ等を考慮して、これまでのラップ型の研削機ではなく、デスクトップ型のELID研削機（マイクロラフター）を使用した。図2-10に加工装置の写真を示す。低温環境下でのELID研削は、同図に示すように加工機に液体窒素の噴出口を設置することにより行った。その際、液体窒素の噴出圧力は0.2MPaとし、ノズルと試験片との距離は50mmとした。なお予備実験の結果から、この条件で研削を行うと試験片の温度はおよそ 0 °Cとなることを明らかとしている。また、ELID研削による最終仕上げ条件については表2-3に示す。

図 2-11 に試験片を液体窒素で冷却しながら ELID 研削を施した T-Lt (Low temperature) ELID series および通常の ELID 研削を施した T-ELID series 表面の SEM 写真を示す。同図 (a) より、常温で ELID 研削を施した T-ELID series 表面には、図 2-9 b で観察されたような深く大きな研削痕が所々に確認できる。これは前述した通り、研削加工による加工面の温度上昇等に起因して、砥石または試験片に切り屑などが凝着し、それが切れ刃として作用したために形成されたものと考えられる。それに対して、T-LtELID series (図 2-11 (b)) では、T-ELID series に確認されたような深く大きな研削痕は一切確認されず、加工面全体に一樣な研削痕が形成されていることがわかる。これは、試験片を冷却することにより砥石や試験片への切り屑などの凝着現象が抑制されたことにより、正常に突き出した砥粒による研削加工が良好に行われたことによるものであると考えられる。

そこで、上記のような加工面での凝着現象について明らかとするため、非接触三次元表面形状測定器を用いてT-ELID seriesの加工面について詳細な観察を行った。その結果を図2-12に示す。同図より通常のELID研削を施したT-ELID seriesの加工面には、図中丸で囲んだ部分に認められるような凸部が確認された。また、この部分に対してエネルギー分散型X線回折装置 (EDX) を用いた元素分析を行った結果、砥石のボンド材として使用される鉄や銅、チタンなどが検出された。このことから、図2-12に見られる凸部は砥石成分や切り屑などの凝着により形成されたものであると考えられる。それに対して、T-LtELID seriesではこのような凸部は確認されなかった。以上のことから、T-ELID series表面に認められる深く大きな研削痕は、加工面の温度上昇等に起因する凝着現象により形成されたものと考えられる。ただしこの点については、加工面温度の測定を含めてより詳細な検証が必要であると考えている。

図2-13に触針式粗さ計によりT-ELID seriesとT-LtELID seriesの表面粗さを測定した結果を示す。縦軸は算術平均表面粗さ R_a を示している。同図より、通常のELID研削を施したT-ELID seriesに比べて、試験片を冷却しながらELID研削を行ったT-LtELID seriesの表面粗さは、非常に低い値を示していることがわかる。

以上の結果から、試験片を冷却して、加工面の温度上昇を抑制しながら加工を行うことにより、チタンのような低熱伝導性かつ化学反応性の高い材料でも良好な表面仕上げが可能になることが明らかとなった。しかしながら、試験片の加工面温度は次章以降で明らかとするELID研削による表面改質層の形成には逆効果となりうる。そのため、低温環境下でELID研削加工を行う際には、種々の事柄を総合的に考慮しながら、加工条件を検討する必要があると考えられる。

表 2-3 ELID研削による最終仕上げ条件

Workpiece	Ti-6Al-4V alloy
Grinding machine	Compact desktop-type 4-axis grinding machine
Grinding wheel	Metallic resinoid bond diamond wheel : #8000
Electrical condition	Open Voltage (E_o) : 90V, Open Current (I_p) : 2A τ_{on} / τ_{off} : 2 μ s
Grinding condition	Wheel rotation : 4000rpm, Workpiece rotation : 2000rpm

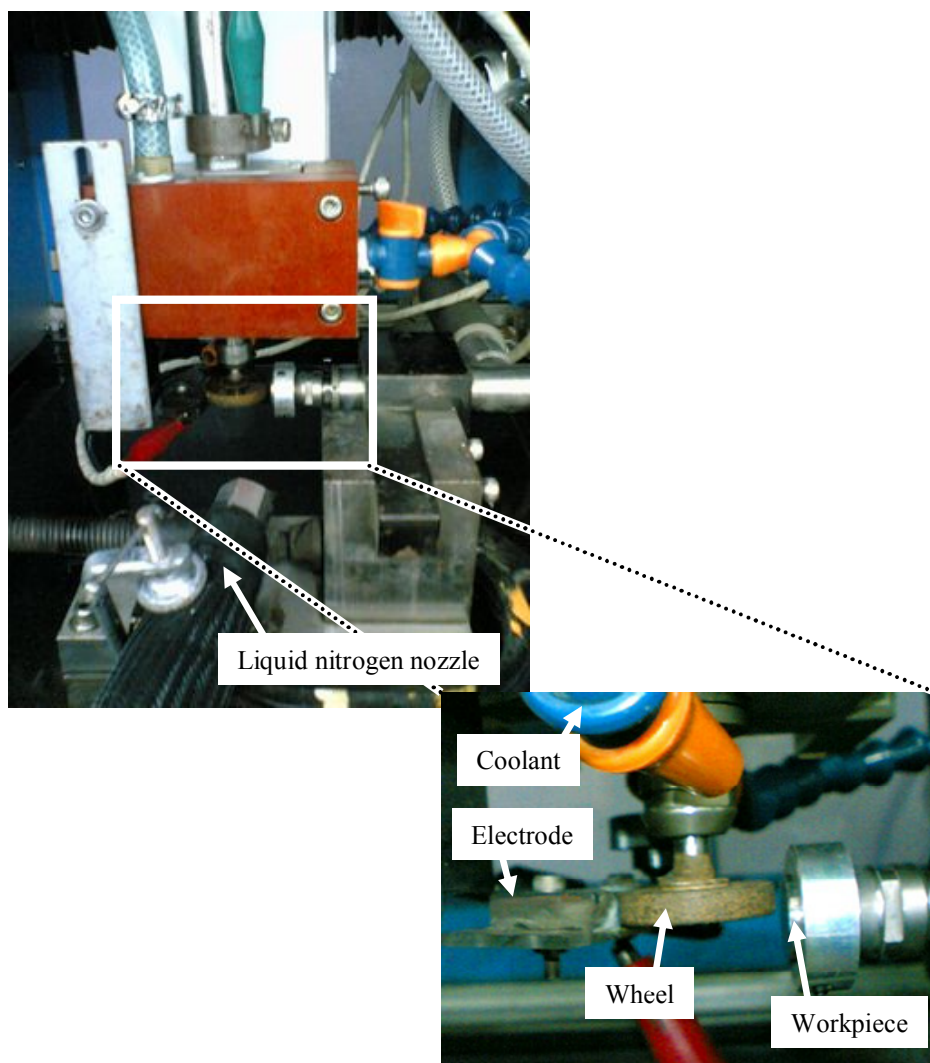
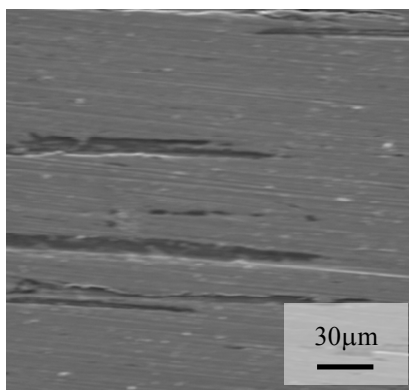
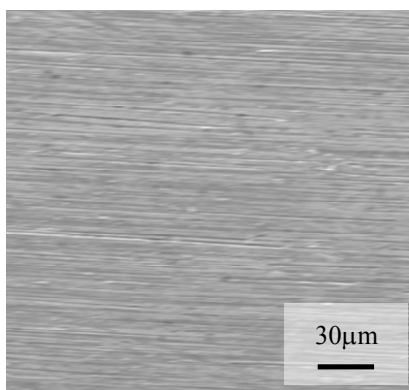


図 2-10 デスクトップ型ELID研削機（マイクロラフター）の写真



(a) T-ELID series



(b) T-LtELID series

図 2-11 ELID研削面のSEM写真

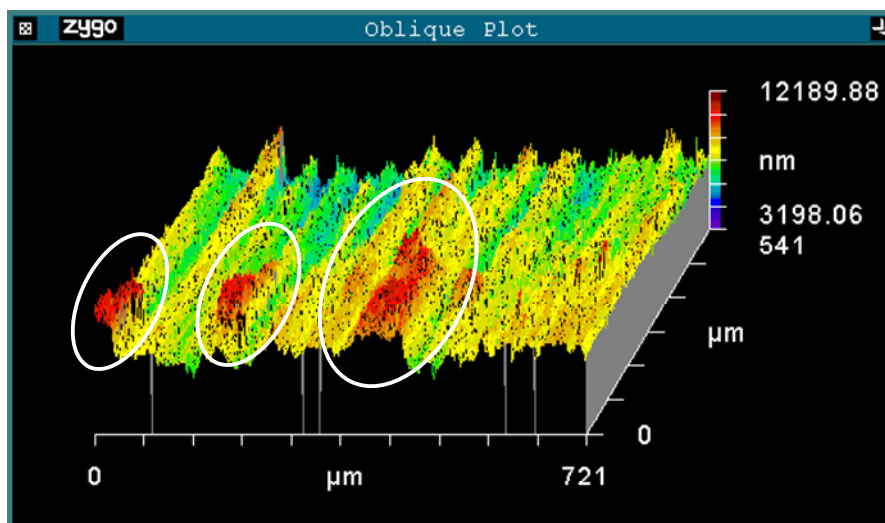


図 2-12 非接触三次元表面形状測定器による表面形状測定結果 (T-ELID series)

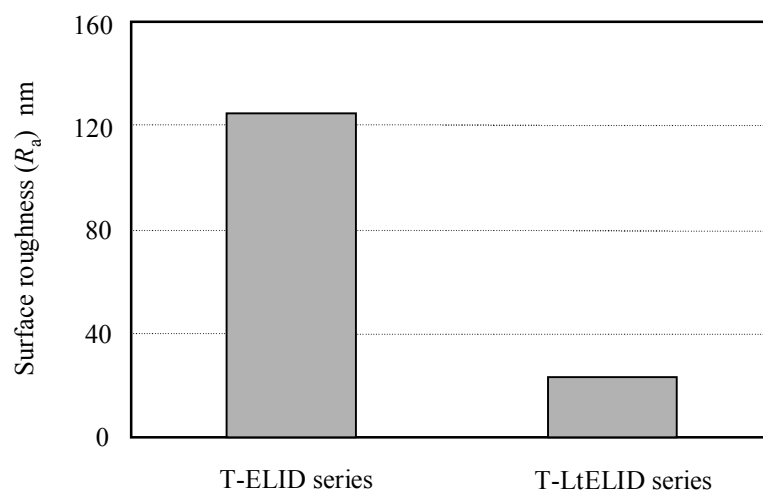


図 2-13 表面粗さ測定結果

2.4 結 言

本章では、ELID 研削を生体材料に対する表面仕上げ法として適用することを想定し、金属系生体材料として広く用いられているステンレス鋼（SUS316L 鋼）およびチタン合金（Ti-6Al-4V 合金）の鏡面加工を試みた。その結果、以下の事柄が明らかとなった。

（1）ステンレス鋼（SUS316L鋼）に対してELID研削を施すことにより、平均表面粗さ R_a で10nm以下の極めて良好な表面を作製することが可能となる。これはELID研削の特徴でもあるインプロセスでのドレッシングにより、常に砥粒の突き出しを一定に保ち、それが加工プロセスにおいて効果的に作用しているためであると考えられる。

（2）チタン合金（Ti-6Al-4V合金）に対してELID研削を施した場合には、部分的に鏡面仕上げが可能となるものの、所々に非常に大きな研削痕の残留が確認された。これはチタンの持つ低熱伝導性・高化学反応性による加工面の温度上昇等に起因して、砥石または試験片に切り屑等が凝着し、それが切れ刃として作用するなどの悪影響を及ぼすためだと推察される。

（3）結言（2）で述べた問題を解消するため、試験片を冷却しながらELID研削を行うことにより、砥石や試験片への切り屑等の凝着現象が抑制され、極めて良好な表面を作製することが可能となる。

第 3 章

ELID研削による表面改質層形成とそのメカニズムの提案

3.1 緒 言

金属系生体材料をインプラントとして体内に埋入した場合、材料は腐食や摩耗、疲労、さらには生体細胞の存在により損傷を受け劣化する^{83), 84)}。これらの損傷は材料表面の特性に大きく依存するものであるといえる。そのため第1章でも述べた通り、材料の持つ表面特性を改善するための種々の改質法が研究されている。とくに耐食性の向上を目的とした場合には、仕上げ加工後の表面に厚く安定な不導態皮膜（酸化皮膜）をいかに効果的に形成し得るかどうかが重要である。また、耐摩耗性の向上を目的とした場合には、表面を硬化させることが一つの有効な手段となる。

ELID研削は、電解を利用した加工プロセスにより研削加工と砥石のドレッシング（目立て）とを同時に行うことが可能な研削技術である。ELID研削では高能率、高精度加工を達成するため、加工条件として電解現象に注目した研究も行われている。しかしながらその場合、砥石と電極との間での反応のみを一つの反応系として考えている。すなわち、加工中常に電解液中にさらされ、正の電荷を持つ砥石と接触している試験片にも何らかの電気化学反応が起きている可能性が考えられるが、これについては何ら注目されていないのが現状である。

また、ELID研削ではその加工プロセスにより、砥石面には常に新鮮な砥粒が突き出した状態で加工が行われる。そのため、突き出した砥粒と試験片は常に接触した状態にあり、ここでも何らかの反応が起きている可能性が考えられる。

以上のように、ELID研削を施した表面では、研磨などの従来の仕上げ加工を施した表面とは異なる表面が創られる可能性が考えられる。そこで本章では、ELID研削面について詳細に分析することにより、ELID研削により試験片表面に改質層が形成されることを明らかとすることとした。またそのような改質層について、ELID研削

の加工プロセス全体を一つの電気化学反応系としてとらえ、その形成メカニズムを提案するとともに、その検証を行った。

3.2 ELID 研削による表面酸化層の形成

3.2.1 表面酸化層の分析

前述した通り、ELID 研削では加工プロセスを一つの電気化学反応系と考えると、試験片の表面では何らかの電気化学反応が起きている可能性が考えられる。とくに、研削中は表面を保護している酸化皮膜が剥がれ、化学的に活性な状態になっていること、また正の電荷を持つ砥石と常に接触していることを踏まえると、試験片をアノードとする酸化反応が起きるものと推測される。そこで本項では、加工面の詳細な分析を行うことにより、加工面での酸化反応について明らかとすることとした。

前章で作製した試験片（T-ELID series, T-Alumina series, T-SiO₂ series）の表面に対し、EDXによる元素分析を行った結果を図3-1に示す。同図は、表面から数百nm程度に存在する各元素の質量濃度を示している。チタンはもともと活性な材料であり、大気中においてその表面には酸化皮膜が形成されている。すなわち、試験片表面に形成されている酸化皮膜の存在により、どの試験片においても酸素元素のピークは検出される。

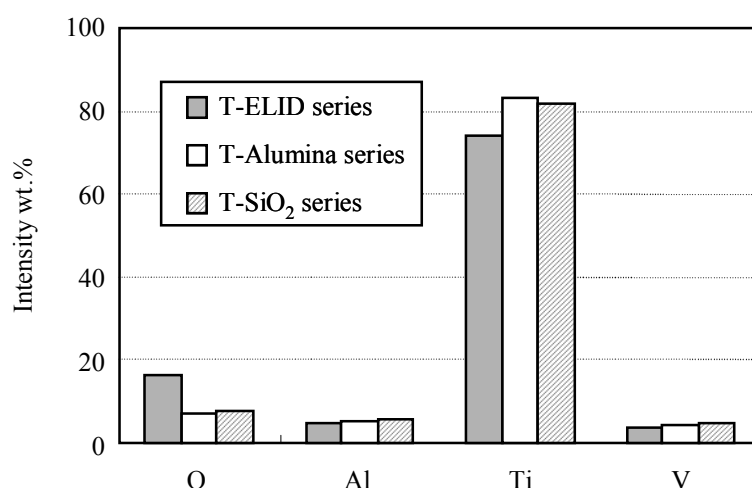


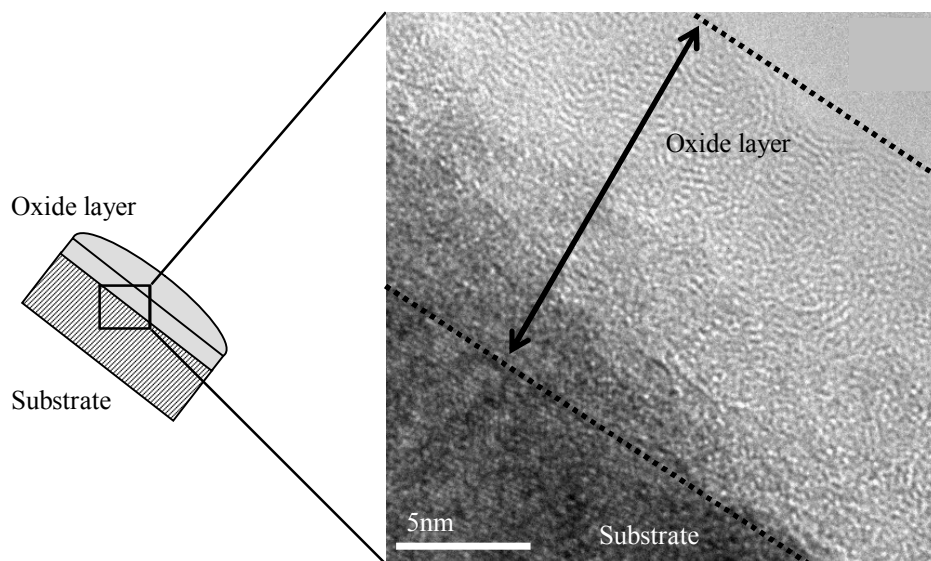
図 3-1 EDXによる元素分析結果

基材が同じであり、試験片表面に同程度の厚みを持つ酸化皮膜が形成されている場合には、検出される酸素元素の濃度は同程度の値になるものと考えられる。しかしながら、同図よりELID研削を施したT-ELID series表面では、アルミナ粉末およびSiO₂粉末を用いてバフ研磨を施したT-Alumina seriesとT-SiO₂ seriesと比較して、明らかに高濃度の酸素元素が検出されていることがわかる。このことは、ELID研削を施した試験片の表面には、研磨を施したものに比べて厚い酸化皮膜が形成されているということを示唆するものである。

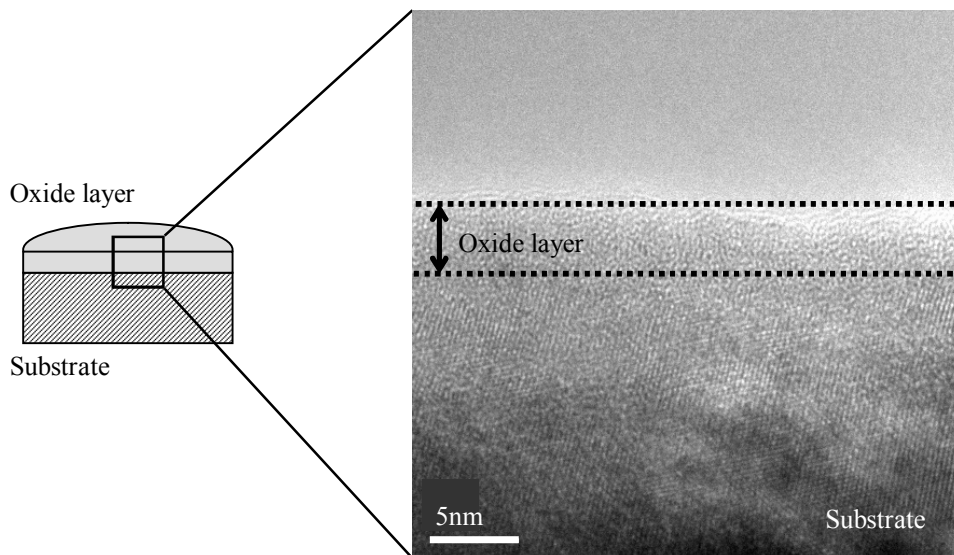
そこでELID研削を施すことにより研磨面と比較して厚い酸化皮膜が形成されているか否かを明らかとするため、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた詳細な観察を試みた。図3-2に試験片の表面近傍の縦断面を観察した結果を示す。なお同図 (a) にはELID研削を施した試験片 (T-ELID series) の表面酸化皮膜の写真、(b) にはSiO₂粉末によるバフ研磨を施した試験片 (T-SiO₂ series) の表面酸化皮膜の写真を示す。

写真の中で、線状に規則的な原子配置を示す部分が主にチタン原子から構成される基材である。また、その基材の上部に存在している非晶質 (アモルファス) の部分が、表面に形成されている酸化皮膜であると考えられる。同図より、T-SiO₂ seriesの表面に形成されている酸化皮膜の厚さは、そのスケールから3~5nm程度であることがわかる。この値は、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の厚さとほぼ一致している^{85), 86)}。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みは15nm以上になっていることがわかる。このことは、ELID研削の場合には、単に加工を行うだけで、通常のチタン表面に存在している酸化皮膜と比べて3倍以上もの厚い酸化皮膜を形成させることが可能なことを示唆している。

次に両材表面に形成されている酸化皮膜の化学組成を明らかとするために、X線光電子分光法 (XPS) を用いて化学結合状態の分析を行った。図3-3はその一例で、T-ELID seriesにおけるチタンおよび酸素元素について分析を行った結果である。同図の横軸は結合エネルギーを表しており各元素はその結合状態により固有の値を示す。すなわちその値から元素がどのような組成で存在しているかを知ることができる。同図 (a) はチタン元素の、(b) は酸素元素の結合状態を分析した結果である。同図 (a) より、チタン元素はその結合エネルギーの値から、TiO₂ という化合物を形成して存在しているものと考えられる。また同図 (b) より、酸素元素については約530eV付近に主要な



(a) T-ELID series



(b) T-SiO₂ series

図 3-2 試験片表面に存在する酸化皮膜のTEM写真

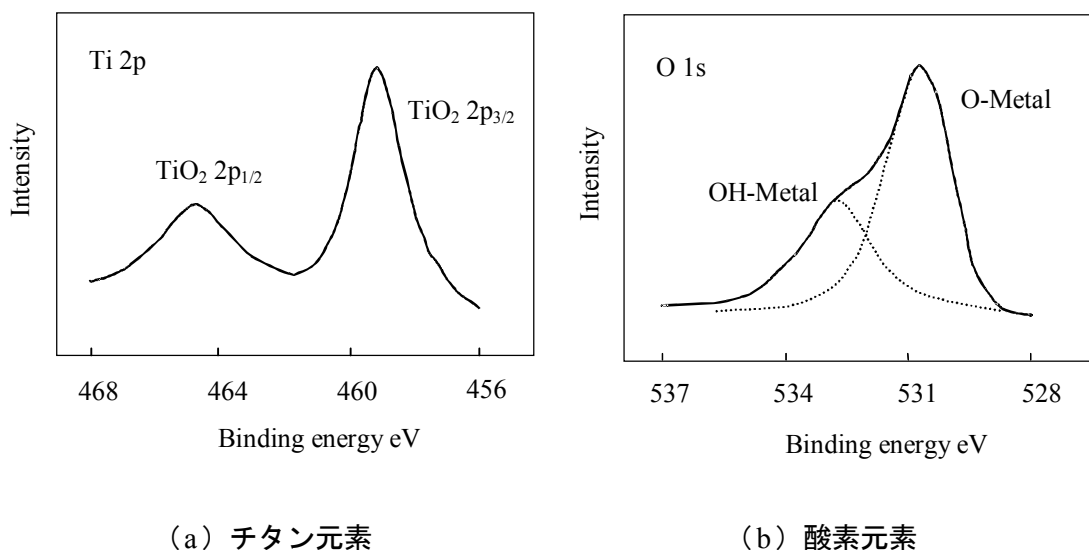


図 3-3 XPSによる酸化皮膜の化学結合状態分析

ピークが認められる。これは酸素元素が金属の酸化物を形成して存在していることを示すものであり、表面の酸素元素はTiO₂を形成するOとして存在しているといえる。

またそれ以外に、非常に緩やかではあるが、酸素元素が金属と水酸化物を形成する際に認められるピークも検出された。チタンでは図3-4に示すように水溶液中や大気中で湿分と直ちに反応し、最表面は水酸基に覆われることが知られており⁸⁷⁾、ここで検出された金属水酸化物を示すピークも同図のような過程により形成された水酸基の存在に起因するものと考えられる。なお、ここには示していないが、T-SiO₂ seriesにおいても最表面部分では同様なピークを示すスペクトルが観察された。したがって、T-ELID seriesおよびT-SiO₂ seriesの表面に形成された酸化皮膜は、化学結合状態という観点からは同様であるといえる。

図3-5に基材を構成する主な成分元素の深さ方向の濃度分布をXPSにより測定した結果を示す。縦軸は各元素の原子濃度、横軸はエッチングにより材料表面を削りとった時間を表しており、深さ方向に各元素の濃度がどのように推移しているかを把握することが可能となる。最表面部分から、チタン元素の濃度分布を示す線と酸素元素の濃度分布を示す線が交差する点までを酸化皮膜と定義すると、同図より、T-ELID seriesの表

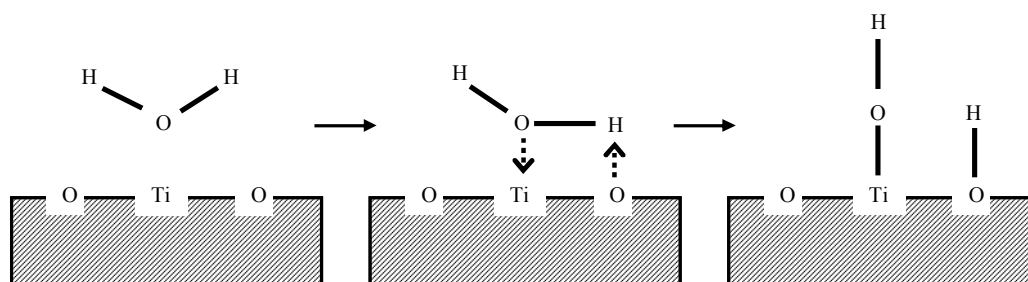
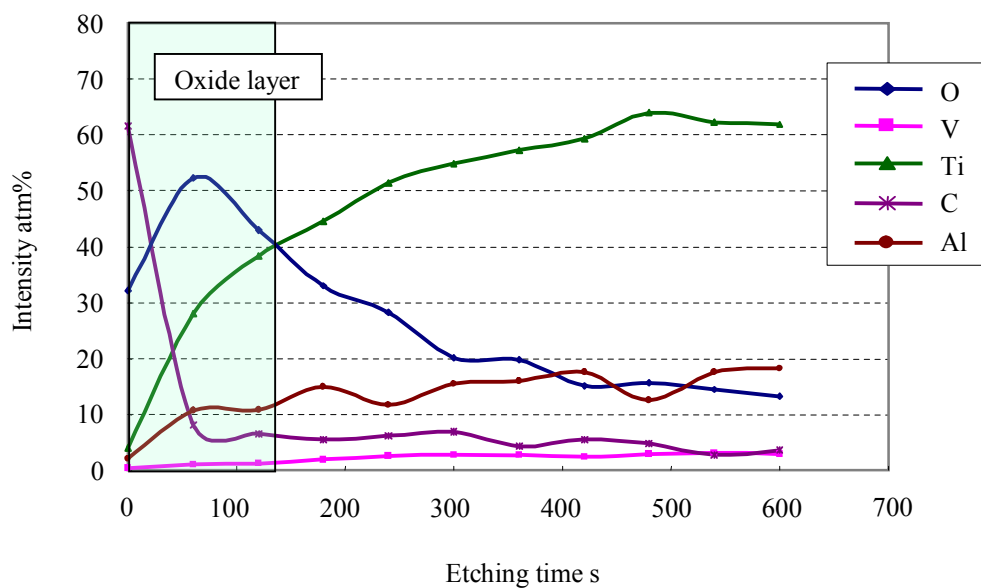


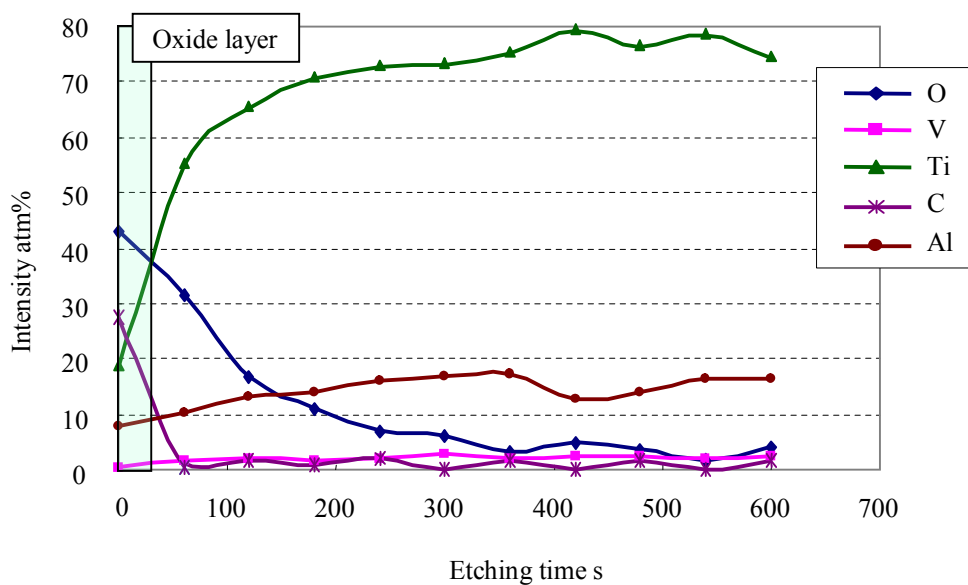
図 3-4 チタン表面の水酸基形成過程

面にはT-SiO₂ seriesに比べて厚い酸化皮膜が形成されているということがわかる。この点に関しては図3-2に示したTEMによる観察結果とよく一致するものである。さらに両試験片の酸素元素の濃度分布に注目すると、T-ELID seriesの場合T-SiO₂ seriesと比較して酸素元素濃度の減少が緩やかであり、基材部分においても高濃度の酸素が検出されていることがわかる。これは、ELID研削を施すことにより、表面に厚い酸化皮膜が形成されているだけでなく、基材内部に酸素が拡散しているためであると考えられる。

以上のように、ELID研削を施すことにより、表面に形成される酸化皮膜は従来の研磨加工を施したものに比べて厚いものとなり、さらに基材内部に酸素が拡散することにより、基材に対して傾斜的に表面改質層（酸化層）が形成されていることが明らかとなった。



(a) T-ELID series



(b) T-SiO₂ series

図 3-5 XPSによる深さ方向の元素分析結果

3.2.2 表面酸化層形成メカニズムの提案とその検証

前項では、ELID研削を施すことにより表面に厚い酸化皮膜が形成されることを明らかとした。このようなELID研削における酸化皮膜の形成メカニズムについて、図3-6の模式図を用いて説明することができると思われる。

ELID研削では砥石－電極間での電解現象を利用して常に砥石のドレッシングを行っているが、それと同時に式 (3-1) に示すような水の電気分解が起きているものと考えられる (図中 ①)。



この反応により発生した水酸イオン (OH⁻) は、導電性の研削液を介して試験片表面まで運ばれる。このとき試験片表面では、加工により基材を保護する酸化皮膜が剥がれ、活性状態となっているものと考えられる。したがって、加工面では酸化反応 (アノード反応) が起こりやすい状態となっており、加工面における酸化反応が促進され (図中 ②)、その結果、厚い酸化皮膜が形成されたものと考えられる。とくにチタンの場合に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ると考えられる。

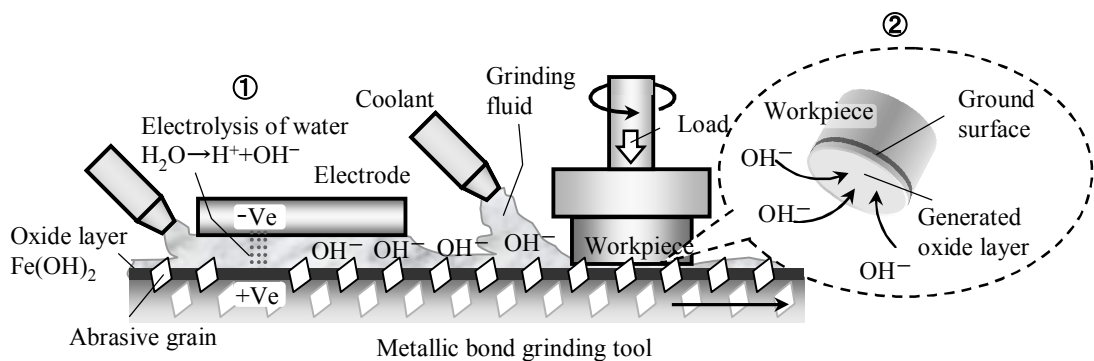


図 3-6 ELID研削による酸化皮膜の形成メカニズム

また、チタンは酸素との親和力が強いため、表面の酸化皮膜を通過した酸素が基材内部に拡散しやすいということが知られている^{85), 88)}。とくにELID研削面では、前述のような電気化学反応によりチタンと酸素との親和性が高まるため、このような酸素の拡散現象が効果的に発現しているものと考えられる。そのため、ELID研削を施すことにより形成された酸化皮膜は、基材に対して傾斜的に存在するものと考えられる。

以上に述べたように、ELID研削による酸化皮膜の形成メカニズムは、ELID研削の加工プロセスにおける電解に起因したものであると考えられる。そこで、ここで提案したメカニズムの妥当性を検証するため、ELID研削で制御しうるパラメータの中から、「ELID電源の電解電圧」、「研削液中の溶存酸素量」および「試験片へのプラス電圧の印加」に注目し、表面改質層の形成に及ぼす影響を調べた。

3.2.2.1 ELID電源の電解電圧の影響

前述の通り、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に起因するものと考えている。この提案したメカニズムが正しければ、ELID研削中の電解現象を制御することにより、研削面に形成される酸化皮膜の性状をコントロールできるものと考えられる。そこで、電解現象を制御する因子の一つであるELID電源の電解電圧を3通り（50V, 70V, 90V）に変化させて研削を施した試験片を準備し、研削面の元素分析を行うことにより、提案したメカニズムの妥当性を検証した。

図3-7に、EDXにより加工面の元素分析を行い、各試験片表面の酸素元素の原子濃度について比較した結果を示す。同図より、電解電圧を上昇させることで、試験片表面で検出される酸素元素の濃度は増加していることがわかる。このような酸素元素濃度の増加は、前項までの結果を踏まえると表面に形成される酸化皮膜が厚膜化されていることを示すものと考えられる。このことは、ELID研削の電解現象を制御する電解電圧を上昇させることにより、試験片と電極との間で起こる電解現象が促進され、加工面に形成される酸化皮膜が厚膜化されることを示すものであり、電解現象が酸化皮膜の形成に寄与するというメカニズムの妥当性を裏付けるものである。

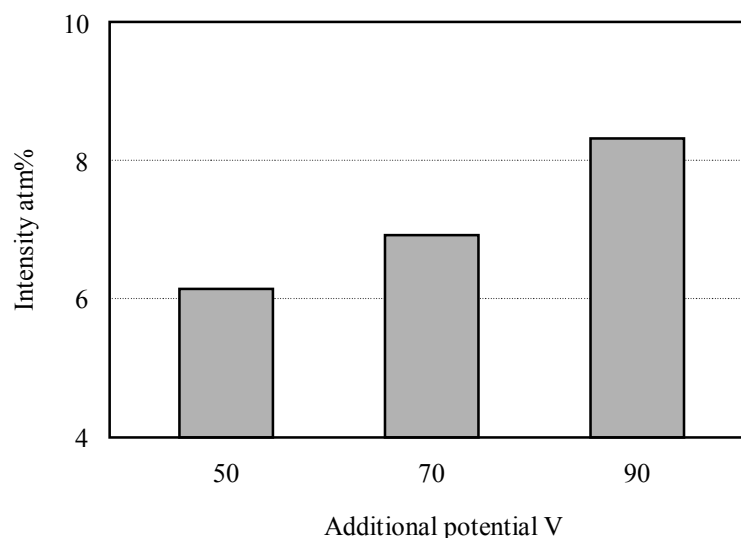


図 3-7 ELID電源の電解電圧の変更による酸素元素の濃度変化

3.2.2.2 研削液中の溶存酸素の影響

3.2.2項で述べた通り，ELID研削面に厚い酸化皮膜が形成されるメカニズムが，導電性の研削液中での酸化反応に起因するものであるならば，研削液中の溶存酸素は，そのような酸化反応に極めて重要な役割を果たすものと考えられる．そこで，ELID研削を行う際に使用する研削液中の溶存酸素量を変化させ，加工面に形成される酸化皮膜の性状がどのように変化するかについて調べた．

まず研削液中の溶存酸素量がELID研削による酸化皮膜形成に及ぼす影響について調べるため，液中に酸素ガスを注入した研削液および通常の研削液を用いてELID研削を行った2種類の試験片（それぞれ以下，T-O₂ELID seriesおよびT-ELID seriesと称する）を準備した．なお，研削液中への酸素ガスの注入は，加工中も連続的に行った．また研削液中に含まれる溶存酸素量はDOメータを用いて測定した．

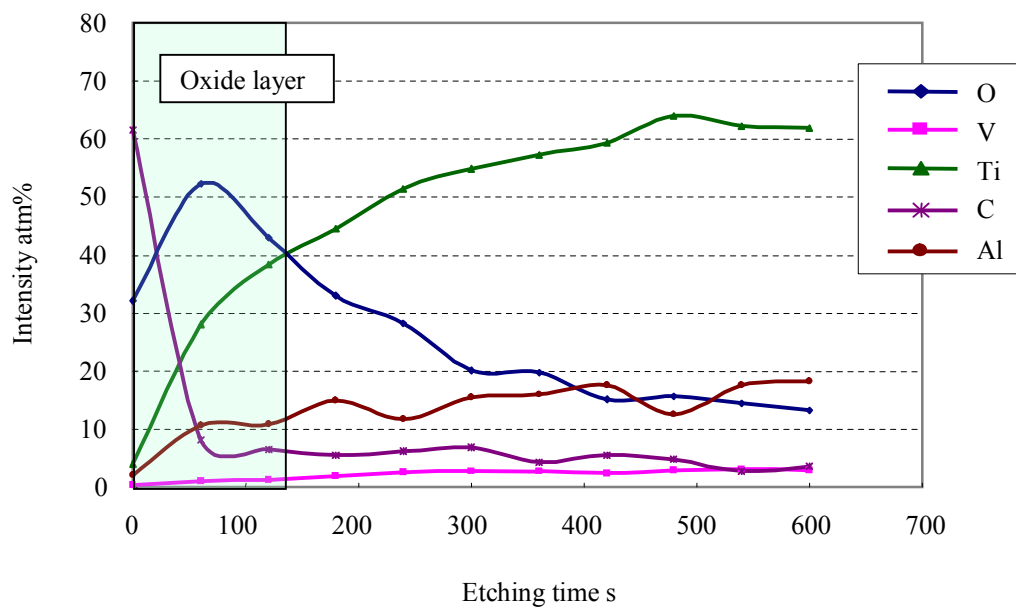
表3-1にDOメータによる各研削液中に含まれる溶存酸素量を測定した結果を示す．同表より，酸素ガスを注入することにより研削液中の溶存酸素量が増加しているということがわかる．一方，加工後の酸素濃度に注目するとT-ELID seriesの場合には加工前のそれとほぼ同程度の値であるのに対して，T-O₂ELID seriesにおいては溶存酸素量

表 3-1 研削液中の溶存酸素量

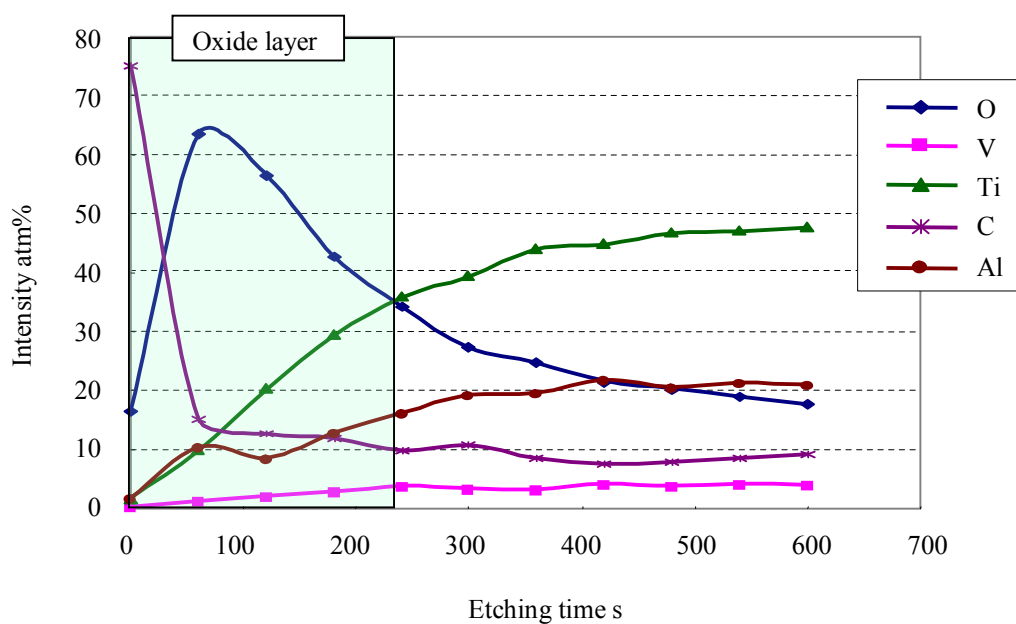
Series	Dissolved oxygen ppm	
	Before machining	After machining
T-ELID series	9.25	6.85
T-O ₂ ELID series	20.15	8.9

の値に顕著な減少傾向が認められる。これは、研削液中の溶存酸素量を増加させることにより、加工面での酸化反応が促進されたためであると考えられる。

図3-8に、XPSにより各元素の深さ方向の濃度分布を測定した結果を示す。同図より、前項と同様に、チタン元素の濃度分布を示す線と酸素元素の濃度分布を示す線が交差する点を酸化皮膜として考えると、T-ELID seriesに比べてT-O₂ELID series表面に形成される酸化皮膜が厚くなっているということがわかる。また検出される酸素のピークも全体的に高濃度となっているといえる。このことは、研削液中の溶存酸素量を増加させることにより、加工面での酸化反応が促進され、通常の研削液による加工の際に形成されるものよりも厚く安定な酸化皮膜を形成可能となることを示すものである。また、ELID研削面に厚い酸化皮膜が形成されるメカニズムが、3.2.2項で述べた通り、導電性の研削液中での酸化反応に起因するものであるということを裏付ける結果ともいえる。



(a) T-ELID series



(b) T-O₂ELID series

図 3-8 XPSによる深さ方向の元素分析結果

3.2.2.3 試験片への電圧印加の影響

3.2.2 項で提案した ELID 研削による酸化皮膜の形成メカニズムでは、電解によって発生した水酸イオンが、研削によりアノード反応が起こりやすい状態となった表面と反応することにより厚い酸化皮膜が形成されると考えた。このメカニズムが正しければ、試験片を意図的に陽極とし、その表面で積極的にアノード反応を起こさせることにより、そのような反応は加速的に進行するものと考えられる。そこで、通常砥石に与えているプラスの電圧を試験片に直接印加し、試験片自体を陽極として ELID 研削を行うことにより、加工面に形成される酸化皮膜の性状がどのように変化するかを調べ、前述のメカニズムの妥当性を検証した。

図 3-9 にそのような観点で作製した加工システムの模式図を示す。本システムでは、前述した通り通常砥石に印加しているプラスの電圧を試験片に直接印加することにより試験片を陽極として ELID 研削が行えるようになっている。電気的には同図中に矢印で示すような流れが生じているため、本システムにおいても砥石-電極間では電解現象が生じており、インプロセスドレッシングは可能となっている。このシステムを利用して

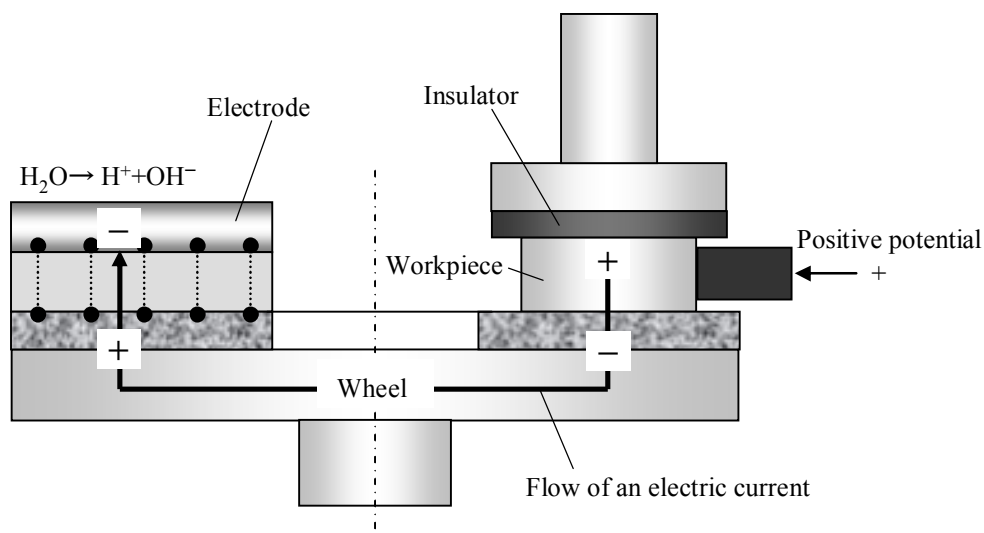


図 3-9 試験片を陽極としたELID研削システムの模式図

試験片に直接電圧を印加しながら ELID 研削を施した試験片を以下 T-ApELID series と称する。またその際の印加電圧は、T-ELID series の電解（ドレッシング）条件と同様の 90V（10A）とした。

図3-9で示した加工システムにより、試験片に直接電圧を印加しながらELID研削を行うことで形成される酸化皮膜の膜厚について調べるため、XPSによりチタンおよび酸素元素の深さ方向の濃度分布を測定した。図3-10にその結果を示す。縦軸には各元素の原子濃度、横軸にはエッチング時間を示す。同図より、エッチング時間7000秒付近でチタン元素の濃度が急激に上昇し、酸素元素の濃度が減少していることがわかる。これはこの時点でエッチングにより基材が露出したことを示すものであり、それまでに検出された高い酸素元素のピークは表面に形成されている酸化皮膜に起因するものと考えられる。このエッチング時間から酸化皮膜の厚さを換算すると150nm程度となる。

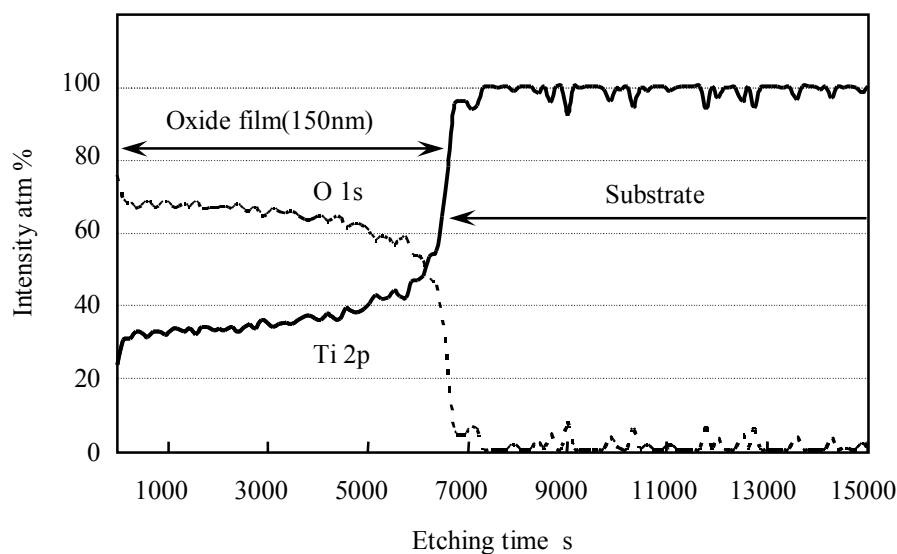


図 3-10 XPSによる深さ方向の元素分析結果（T-ApELID series）

この酸化皮膜の厚さの妥当性を検証するため、TEMを用いて酸化皮膜の観察を行った。図3-11に表面近傍の縦断面を観察した結果を示す。同図は、図3-2での観察と比較して倍率が低いため、図3-2に観察されたような基材元素の原子配列は認められなかったが、写真中で明るく見えている部分が軽元素である酸素から構成される酸化皮膜であると考えられる。その厚さはスケールから150nm程度であり、図3-10に示したXPSによる測定結果ともよく一致しているといえる。このことは、試験片に対して直接電圧（90V（10A））を印加してELID研削を施すことにより、通常のELID研削を施した加工面に形成される酸化皮膜の10倍以上もの厚さの酸化皮膜が形成されることを示しており、3.2.2項で示したELID研削による酸化皮膜の形成メカニズムが妥当であることを示すものである。

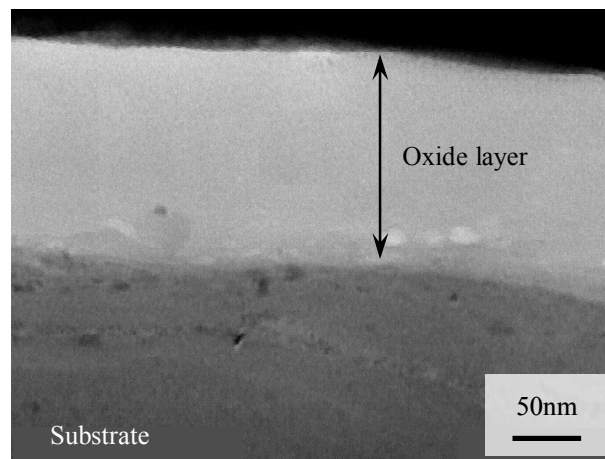


図 3-11 試験片表面に存在する酸化皮膜のTEM写真（T-ApELID series）

3.3 ELID 研削による砥粒成分拡散層の形成

3.3.1 拡散層の分析

ELID研削では、電解を利用したドレッシングをインプロセスで行うことにより、砥石面には常に新鮮な砥粒が突き出した状態で加工が行われる。そのため、突き出した砥粒と試験片は常に接触した状態にあり、その接触点では何らかの反応が起きている可能性が考えられる。また、第2章でも述べた通り、研削中加工点では極めて高い温度状態になっているものと考えられる。そのため、上記のような砥粒と試験片の接触点での化学反応は促進されるものと考えられる。そこで本項では、加工面の詳細な分析を行うことにより、砥粒と試験片の接触点での反応について明らかとすることとした。

Ti-6Al-4V合金を基材とし、ダイヤモンド砥粒を含む砥石でELID研削を施したT-ELID seriesとSiO₂粉末によるバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesに対して、XPSを用いて炭素元素の深さ方向の濃度分布を測定した。その結果を図3-12に示す。縦軸は砥粒として使用したダイヤモンドの主成分である炭素元素の原子濃度、横軸はエッチング時間を

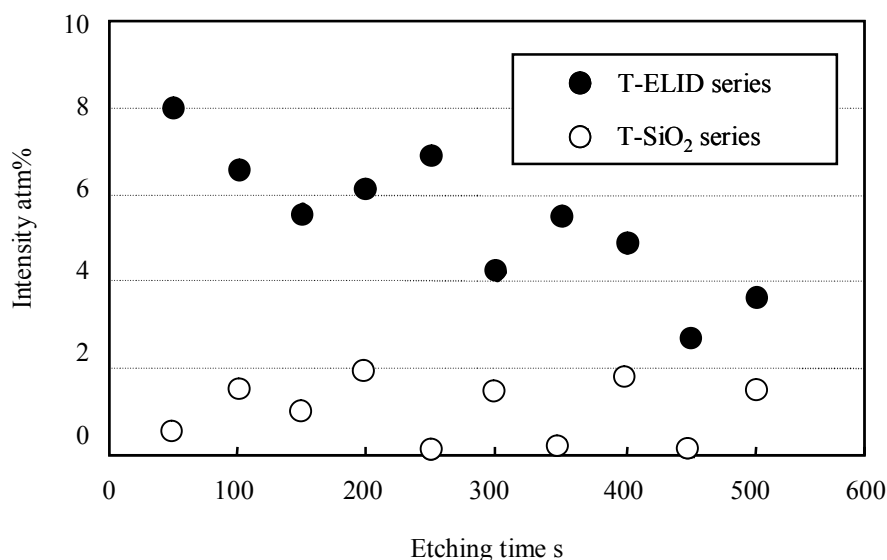


図 3-12 XPSによる炭素元素の深さ方向分析 (Ti-6Al-4V合金)

示している。同図より、T-SiO₂ seriesでは深さ方向に対して炭素元素の濃度は終始ほぼゼロ付近の値を示しているのに対して、ELID研削を施したT-ELID seriesでは、全体的に高い炭素元素濃度を示していることがわかる。このことは、ELID研削を施すことにより基材内部に、砥粒として用いたダイヤモンドの主成分である炭素が拡散しているということを示すものであると考えられる。

また図3-13に、SUS316L鋼を基材とし、ダイヤモンド砥粒を含む砥石を用いてELID研削を施したS-ELID seriesおよびSiO₂粉末によるバフ研磨を施したS-SiO₂ seriesに対して、XPSを用いて炭素元素の深さ方向の濃度分布を測定した結果を示す。縦軸には先ほどと同様に炭素元素の原子濃度、横軸にはエッチング時間を示す。同図より、チタン合金を基材とした場合と同様、ELID研削を施した試験片では基材内部で高濃度の炭素元素が存在しており、砥粒成分である炭素が拡散しているものと考えられる。

以上の結果から、本研究で使用したチタン合金およびステンレス鋼のいずれの場合においても、ダイヤモンド砥粒を含む砥石を用いてELID研削を施すことにより、砥粒成分である炭素が拡散することが明らかとなった。

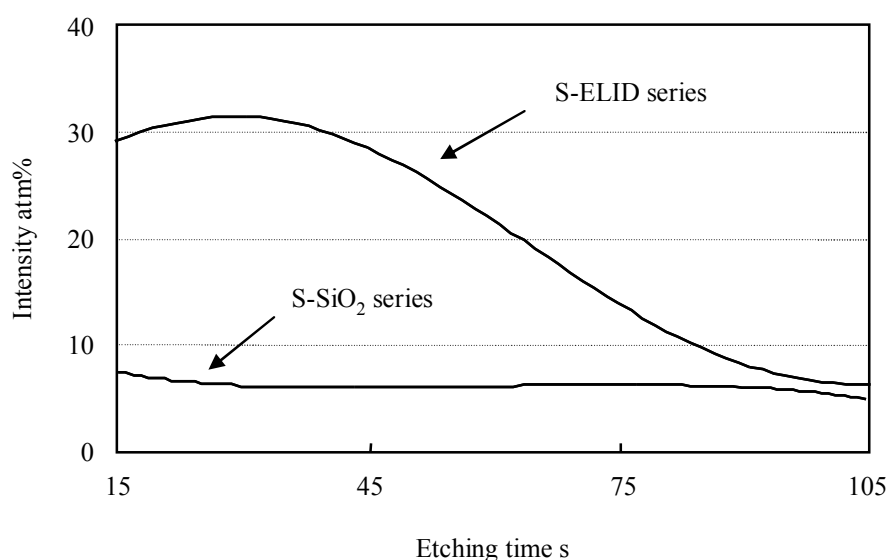


図 3-13 XPSによる炭素元素の深さ方向分析 (SUS316L鋼)

3.3.2 拡散層形成メカニズムの提案とその検証

前項で明らかとしたELID研削を施すことにより得られる砥粒成分（炭素）の拡散の原因については、まず冶金学的な観点から以下のようなメカニズムが考えられる。

2種類の元素が拡散により固溶体を形成する際の基本的な性質として、その固溶体の形成のされ方の相違により、ヘッグの法則⁸⁹⁾とヒューム・ロザリーの法則^{89), 90)}の二つが知られている。ヘッグの法則とは、基材の主成分となる元素の原子半径と比較して59%より小さい原子半径の元素は、侵入型固溶体を形成するというものである。ヒューム・ロザリーの法則は、基材の主成分となる元素の原子半径と比較して15%以内の原子半径の元素は、置換型固溶体を形成するというものである。

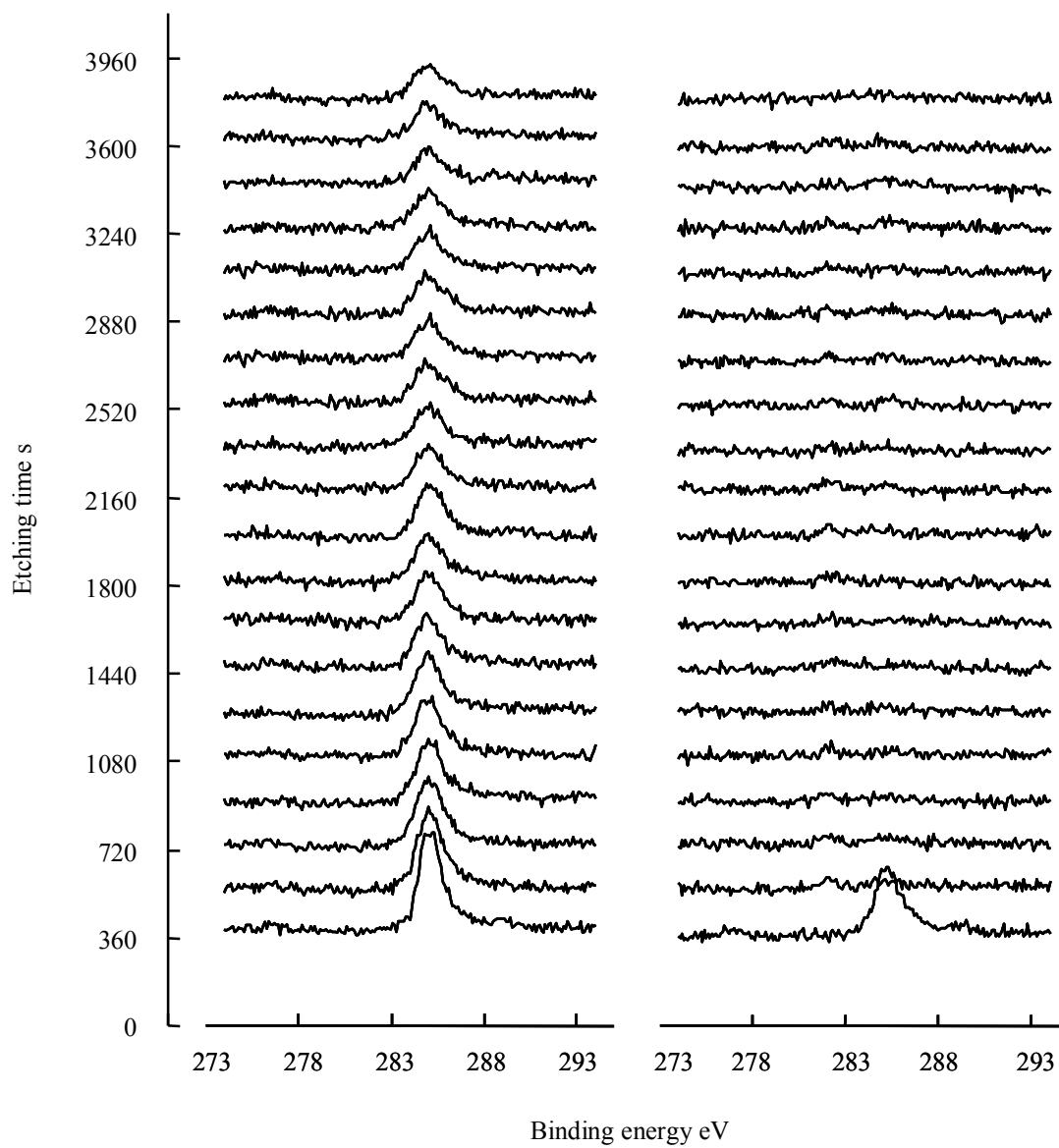
ここで、本研究では基材としてチタン合金およびステンレス鋼を用いており、砥粒としてはダイヤモンドを使用している。チタン合金を構成する主元素であるチタンの原子半径は約1.45 Å、ステンレス鋼を構成する主元素である鉄の原子半径は約1.24 Åであり、ダイヤモンドを構成する炭素の原子半径は0.72 Åであることから、砥粒成分である炭素の原子半径は、いずれの基材元素の原子半径の59%よりも小さいということがわかる。このことから、ヘッグの法則で言われているように、砥粒成分である炭素はチタン合金およびステンレス鋼に対して、侵入型固溶体として拡散したものと考えられ、ELID研削により砥粒成分の拡散が生じるか否かが冶金学的な法則に従う可能性を示唆するものである。ただしこの点に関しては、砥粒成分を変更した場合にどのような現象が起こるか等の更なる詳細な検討が必要であると考えている。

また、前項で述べた砥粒成分の拡散現象は、単に冶金学的な性質のみに依存するものではないと考えられる。前述の通り、研削中その加工点の温度は極めて高くなっていると考えられる。とくに加工中の砥粒先端の研削点温度は約1000°C以上にも昇るといった報告もされている⁹¹⁾⁻⁹³⁾。すなわち、ELID研削でも加工中に試験片と砥粒が接触する点では局所的に極めて高い温度状態であるといえ、そのような研削点での温度上昇が拡散現象の促進に寄与するものと考えられる。

以上のように、砥粒成分が基材内に拡散するメカニズムで加工点の温度が重要な因子であるならば、第2章で行ったような低温環境下でELID研削を行った場合には砥粒成分の拡散は抑制されるものと考えられる。

そこでこの点について検討するため、第2章で作製したT-ELID seriesとT-LtELID seriesの2種類の試験片に対してXPSを用いて炭素元素の深さ方向に対する拡散状態を分析した。その結果を図3-14に示す。同図より、室温でELID研削を行ったT-ELID seriesでは、炭素元素のピークは深さ方向に対して高い値を維持していることがわかる。これは基材内部に炭素元素が拡散していることを示すものであると考えられる。一方、試験片を液体窒素で冷却しながらELID研削を行ったT-LtELID seriesでは砥粒成分である炭素元素のピークはほとんど検出されないことが確認できる。このことは、加工点の温度が低下することにより、砥粒成分の拡散現象が抑制されていることを示すものである。この結果は、砥粒成分の拡散現象には前述の冶金学的な性質に起因するものだけでなく、加工点の温度も重要な役割を持つということを示すものである。

以上に述べたように、ELID研削による砥粒成分の拡散層形成メカニズムは、材料自身の冶金学的な性質に加えて、研削加工特有の加工点での温度上昇に起因したものであると考えられる。



(a) T-ELID series

(b) T-LtELID series

図 3-14 XPSによる炭素元素の拡散状態分析

3.4 結言

本章では、ELID研削面の詳細な分析を行うことにより、ELID研削により形成される表面改質層について調査した。またそのような改質層について、ELID研削の加工プロセスからその形成メカニズムを提案し、その検証を行った。その結果、以下の事柄が明らかとなった。

(1) ELID研削を施すことにより、表面に形成される酸化皮膜は従来の研磨加工を施したものに比べて厚いものとなる。これに加え、基材内部に酸素が拡散することにより、基材に対して傾斜的に表面酸化層が形成される。このような表面酸化層の形成は、ELID研削プロセス中の電解時に発生した水酸イオンが、研削により活性となり、アノード反応（酸化反応）が起こりやすい状態となった加工面と反応するというメカニズムに起因するものであると考えられる。

(2) ELID研削において、砥石－電極間での電解現象を制御する電解電圧を上昇させることにより、試験片と電極との間で起こる電解現象が促進され、加工面に形成される酸化皮膜が厚膜化される。このことは、電解現象が酸化皮膜の形成に寄与するという結言（1）に示したメカニズムの妥当性を裏付けるものである。

(3) 研削液中の溶存酸素量を増加させることにより、加工面での酸化反応が促進され、通常の研削液を用いた加工の際に形成されるものよりも厚く安定な酸化皮膜を形成させることが可能となる。このことは、ELID研削面に厚い酸化皮膜が形成されるメカニズムが、結言（1）で示した通り、導電性の研削液中での酸化反応に起因するものであるということを示しているものである。

(4) 試験片に直接電圧を印加してELID研削を施すことにより、通常のELID研削を施した加工面に形成される酸化皮膜よりも非常に厚い酸化皮膜を形成可能となる。これは試験片を陽極とすることで、その表面で積極的にアノード反応が起きるためであり、結言（1）で示したELID研削による酸化皮膜の形成メカニズムが妥当であることを示すものである。

(5) ELID研削では、その加工プロセスにおいて使用した砥粒成分を基材内部に拡散させることが可能となる。このようなELID研削による砥粒成分拡散層の形成は、材料自身の冶金学的な性質に加えて、研削加工特有の加工点での温度上昇に起因したメカニズムによるものだといえる。

(6) 試験片を液体窒素で冷却しながら ELID 研削を施した表面では、砥粒成分の拡散現象が確認されない。このことは、加工点の温度が低下することにより砥粒成分の拡散現象が抑制されていることを示すものであり、結言(5)で示した砥粒成分の拡散メカニズムに、加工点の温度が重要な役割を持つということを示すものである。

第4章

生体材料の耐食性および生体適合性に及ぼす

ELID研削の効果

4.1 緒言

体内は生体材料にとって非常に過酷な腐食環境であり，使用される材料の表面には高い耐食性が求められる．とくに材料の腐食は孔食の発生や金属イオンの溶出を導く．とくに孔食の発生は疲労特性や摩耗特性に悪影響を及ぼす．また，金属イオンの溶出は生体適合性の低下をもたらす．したがって，生体材料にとって耐食性は，具備すべき極めて重要な特性であるといえる．

前章では耐食性の向上という観点から酸化皮膜に着目し，ELID研削プロセス中の電気化学反応に起因してELID研削面には通常の研磨を施したものと比較して厚い酸化皮膜が形成されること，さらには基材内部に酸素が拡散することを明らかとした．

そこで本章ではまず，上記に示した表面改質層の存在が，試験片の耐食性にどのような影響を及ぼすかを調査することとした．その際，生体内を模擬した環境下での電気化学試験を行うことにより，自然状態における溶解性，試験片表面と腐食溶液との界面における腐食反応性，耐孔食性といった観点から明らかとした．

また，第1章でも述べた通り，生体材料の腐食には生物学的な因子も影響を及ぼす．とくに細胞が試験片表面に付着した場合には，その部分で酸素濃淡電池が形成され腐食の進行が促進される．ただし付着性の細胞の場合には，生体親和性といった観点からは，より多く付着することが望ましい．とくに人工股関節のステム部や人工歯根などの骨との結合が求められる部位では，骨芽細胞の付着を促進させることが材料と骨との早期結合に有効となる．そのため，生体親和性という観点からは細胞の付着

を促進し、かつそのような状況でも腐食せず、細胞に対して害を与えないような表面を作製することが重要となる。

そこで本章では、ELID研削面と細胞との親和性について明らかとするとともに、それにより懸念される細胞に対する毒性についても検討・考察を加えた。

4.2 供試材および実験方法

4.2.1 供試材

供試材としては第2章で使用したものと同様の化学成分を有するステンレス鋼（SUS316L鋼）およびチタン合金（Ti-6Al-4V合金）を使用した。試験片の形状も第2章と同様である。SUS316L鋼を供試材とした試験片には、通常のELID研削を施した試験片（S-ELID series）とアルミナ粉末によるバフ研磨を施した試験片（S-Alumina series）の2種類を準備した。また、Ti-6Al-4V合金を供試材とした試験片には、通常のELID研削を施した試験片（T-ELID series）、試験片に直接電圧を印加してELID研削を施した試験片（T-ApELID series）、および比較材としてSiO₂粉末によるバフ研磨を施した試験片（T-SiO₂ series）の3種類を準備した。なおELID研削の加工条件については第2章と同様とした。

腐食試験には、電気化学試験を行う上で試験片の端面から優先的に腐食が起ることを避けるため、供試面積が0.785cm²となるように表面を露出させ、その周辺部は絶縁塗料と防水テープにより被覆した試験片を用いた。

4.2.2 腐食試験方法

図4-1に腐食試験セルとポテンショスタット（北斗電工社製、HZ-3000）からなる腐食試験システムの模式図を示す。各試験片の耐食性は、自然電位の測定、交流インピーダンス法による分極抵抗の測定およびアノード分極試験により評価した。

交流インピーダンス法^{94), 95)}とは、電解液と金属電極からなる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、その際の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。試験は印加交流電圧を20mVとし1mHzから100kHzの周波数範囲で行い、その結果より試験片表面の腐食反応性を表す分極抵抗 R_p を求めた。

アノード分極試験⁹⁶⁾⁹⁹⁾は、作用電極^{*1}と参照電極^{*2}との電位差を走査し、その際に対極^{*3}との間に流れた電流値を検出することにより耐食性を評価する方法である。図4-2に、この試験結果として得られる分極曲線の模式図を示す。同図は、一般的な金属のアノード分極曲線の模式図である。まず、自然電位より貴側に電位を走査すると電流密度が急激に上昇し、金属表面では不動態皮膜が形成する。この領域を活性域と呼ぶ。その後、電位を走査しても電流密度が変化しない不動態域が現れる。このときの電流密度の値を不動態保持電流密度と呼んでおり、耐食性の比較をする際にその指標の一つとしてよく用いられる。さらに電位を走査すると不動態皮膜の破壊が起こり、電流密度が上昇する過不動態域が現れる。なお、純チタンやチタン合金、あるいはステンレス鋼のような不動態合金と呼ばれる金属の場合、自然電位の値がすでに不動態電位にあるため、同図に示されているような電流密度の値が一時的に上昇する活性域は存在せず、浸漬した状態で試験片は通常不動態域にある。

アノード分極試験は、SUS316L鋼とTi-6Al-4V合金では以下に示すようにそれぞれ別の条件で行った。

SUS316L鋼の場合は、試験片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°C に保持した3%NaCl溶液を用いた。腐食溶液については、ステンレス鋼特有の塩化物イオン(Cl⁻)による孔食発生をより顕著に起こさせることを意図とし選定した。

*1 作用電極

作用電極は、検討する反応が起きる電気伝導体あるいは半導体であり、固体-電解液界面において電荷伝導、イオン伝導の相互変換を行う機能を有するものである。

*2 参照電極

参照電極は、測定中の電位の基準を与える電極である。

*3 対極

対極は、作用電極をある電位に設定するとき、その電位で電流が支障なく流れるように、作用電極に直列につながれたもう一つの電極のことである。

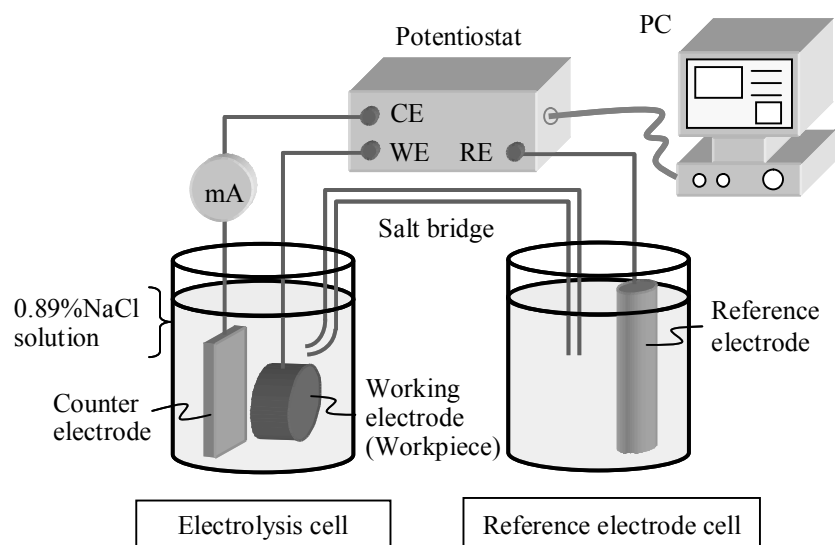


図 4-1 腐食試験システムの模式図

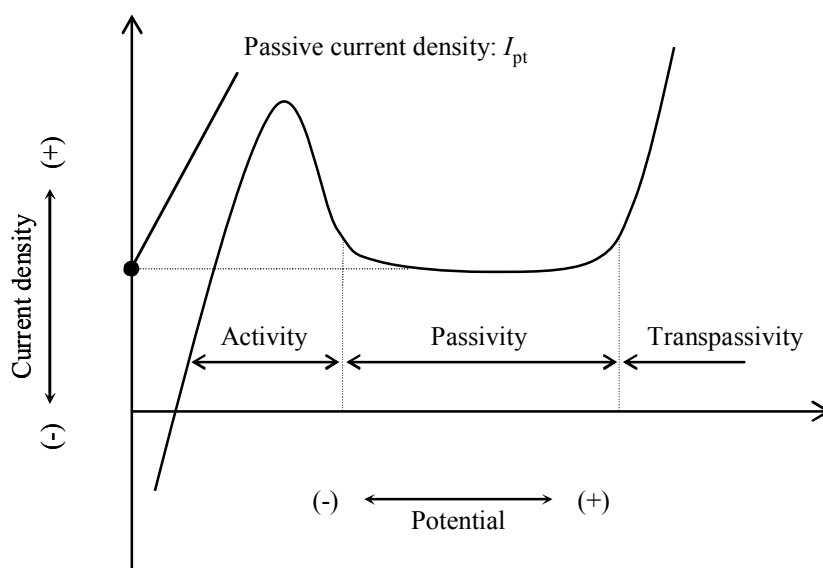


図 4-2 分極曲線の模式図

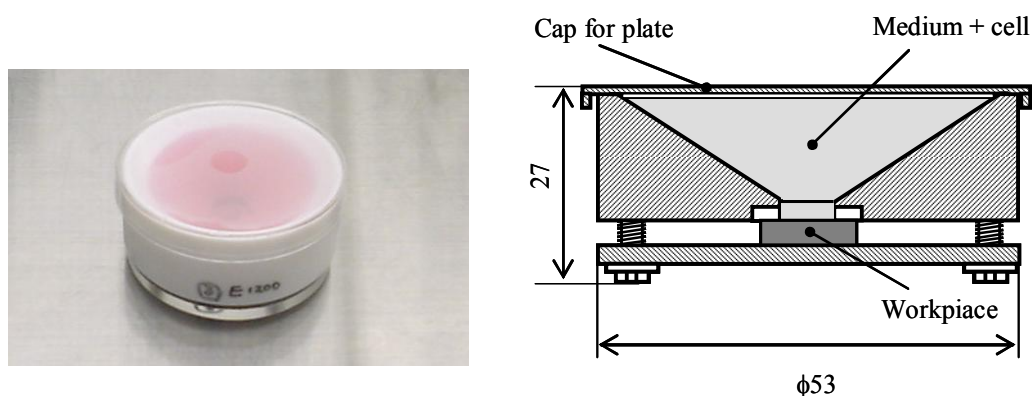
また、Ti-6Al-4V合金の場合には、自然電位から電位走査速度10mV/minでアノード方向に分極させ、0.1mA/cm²または4Vを検知した時点で測定を終了とした。腐食溶液には生体内を模擬するため、37°Cに保持した0.89%NaCl溶液を用いた。

なお両試験ともに、各試験片に対しアセトン中での超音波洗浄後に行った。なお、電気化学試験を行う際には、参照電極として飽和カロメル電極（S.C.E, Saturated Calomel Electrode）、対極としては白金電極（Pt）を使用した。

4.2.3 生体適合性評価

試験片表面の生体適合性評価は、マウス線維芽細胞由来の付着性細胞であるL929細胞^{100),101)}を用いて行った。線維芽細胞とは、動物の結合組織を構成する細胞のことで、生体内に広く分布しており、*in vitro*での生体適合性評価によく用いられる。これを用いて細胞培養液中への各試験片の浸漬試験を行い、その際の付着細胞数の変化とLDH活性値の測定を行った。以下にその具体的な方法を示す。

まず、準備した試験片に対してアルコールによる超音波洗浄後、オートクレーブを用いて高圧蒸気による滅菌を行い供試状態とし、図4-3に示すテフロン製のセル¹⁰²⁾に設置した。これにL929細胞を含む培地を加え、試験片表面に細胞が接する状態とし、



(a) 外観図

(b) 模式図

図 4-3 細胞培養試験システムの外観図と模式図

5%CO₂, 湿度100%の環境下で4日間細胞培養しながら浸漬試験を行った。その際、培地にはEagle's MEM(抗生物質としてカナマイシンを含む)に10%FBS(ウシ胎児血清), L-グルタミン, 重炭酸水素ナトリウムを加えたものを用いた。また試験初期の細胞数は, 細胞の増殖に関する予備実験の結果を踏まえ, SUS316L鋼を基材とした場合には 4×10^4 個とし, Ti-6Al-4V合金を基材とした場合には 5×10^5 個とした。

付着細胞数の測定は以下のような手順により行った。まず, 浸漬試験後は上澄み液を回収し, トリプシン1mlを用いて試験片に付着した細胞を剥がし, それに培地3mlを加えて攪拌してできた細胞懸濁液を測定の対象とした。この懸濁液を血球計算盤とカバーガラスの間に少量注入して倒立位相差顕微鏡を用いて細胞数を計測した。

また, LDH(乳酸脱水素酵素, Lactate dehydrogenase)活性の測定は浸漬試験後に回収した上澄み液を測定対象として行った。この溶液0.05mlにLDH活性測定用試薬0.5mlを加え, 分光光度計を用いて吸光度を測定した結果をもとにLDH活性値を算出した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ELID研削を施したステンレス鋼 (SUS316L鋼) の耐食性

SUS316L鋼を供試材として, #600番, #8000番の砥石を用いてELID研削を施した試験片(それぞれ, S-ELID600 series, S-ELID8000 series)およびアルミナ粉末によるバフ研磨を施したS-Alumina seriesに対して, アノード分極試験を行った結果を図4-4に示す。同図は, 参照電極に対する電極電位と, その際に対極との間に流れる電流密度の関係を表す, いわゆる分極曲線と呼ばれるものである。本研究では試験片の耐食性を評価する上で以下の二つの値に注目した。

一つ目は不動態域が保持されている状態で不動態皮膜に対して微小に流れる不動態保持電流密度の値である。この不動態保持電流密度は, 物理的にはその電位における表面の不動態皮膜(酸化皮膜)の部分的な溶解と再析出に必要な電流密度のことである。すなわち, 不動態皮膜を通しての金属の溶解の起こりやすさを示すパラメータである。この不動態保持電流密度の値が低い場合, その試験片は電気化学的に安定であることを示しており, 腐食に対する感受性が低く耐食性が高いといえることができる。

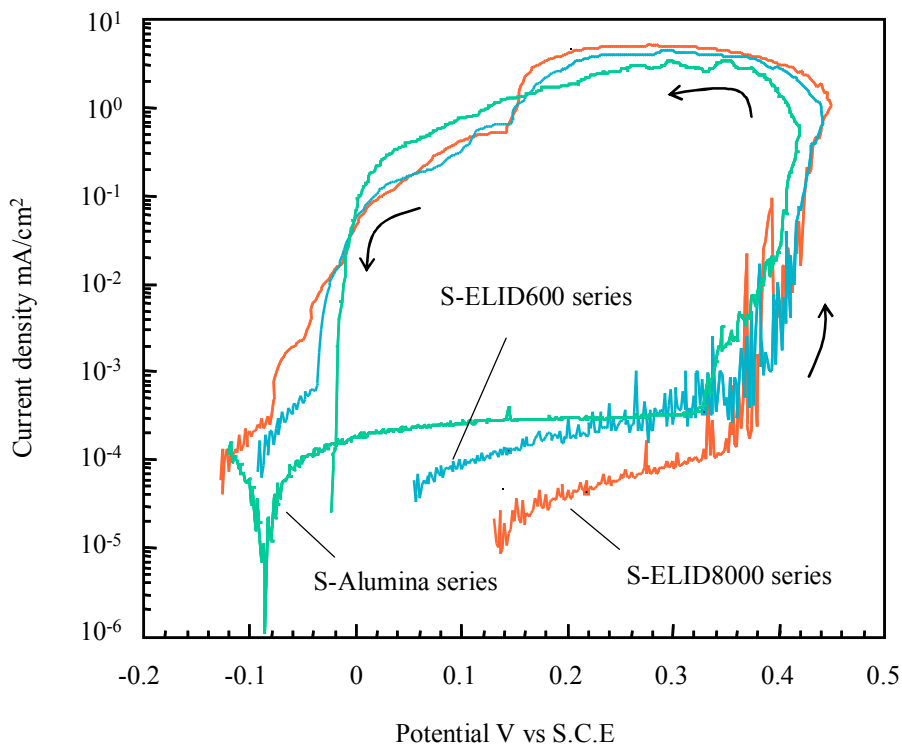


図 4-4 アノード分極曲線

二つ目は、電位の掃引によって不動態皮膜の安定が崩れ、電流密度の値が急激に立ち上がるときの電位の値である。一般的にその値を孔食電位と称している。この孔食電位の値が高いほど、不動態皮膜が広い電位域において安定に存在することを示しており、耐孔食性に優れるということを意味している。

以上のことをふまえ図4-4に示した分極曲線について考える。まず、不動態保持電流密度の値に注目すると、アルミナ粉末によるバフ研磨を施したS-Alumina seriesに比べてELID研削を施した試験片の不動態保持電流密度の値は、仕上げに用いた砥粒の番手に関わらず低い値を示していることがわかる。これはELID研削を施すことにより、試験片と腐食溶液との電気化学的な反応が抑制され、金属の溶解が起こりにくくなることを示すものである。

次に孔食電位の値に注目する。本項では便宜上、電流密度が $1\text{mA}/\text{cm}^2$ を検知したときの電位 (mV vs S.C.E) の値を孔食電位と定義し、それらの値を比較することとした。図4-5に孔食電位を比較した結果を示す。同図より、S-ELID600 seriesとS-ELID8000 seriesの孔食電位は、S-Alumina seriesと比較して大きい値となっており、貴側にシフトしていることがわかる。このことは、ELID研削を施すことにより材料の孔食の発生が抑制されることを示唆するものである。

さらに上記二つの評価項目において注目すべきは、S-ELID600 seriesとS-Alumina seriesの差である。通常表面粗さが異なる2種類の試験片を比較した場合、その値が高いものの方が試験面の表面積が大きくなり不動態保持電流密度の値は高くなる。それに加え、表面に凹凸が存在する場合には局所的な電池が形成され易くなり、その部分から腐食が進行し孔食電位の値も低下するということが考えられる。しかしながら第2章の図2-5で示したように、S-Alumina seriesに比べてS-ELID600 seriesでは表面粗さの値が大きいにも関わらず、後者の方がいずれの評価項目においても高い耐食性を示している。これらの結果は、ELID研削を施すことにより耐食性が向上することを裏付けるものである。この原因については以下のようなことが考えられる。

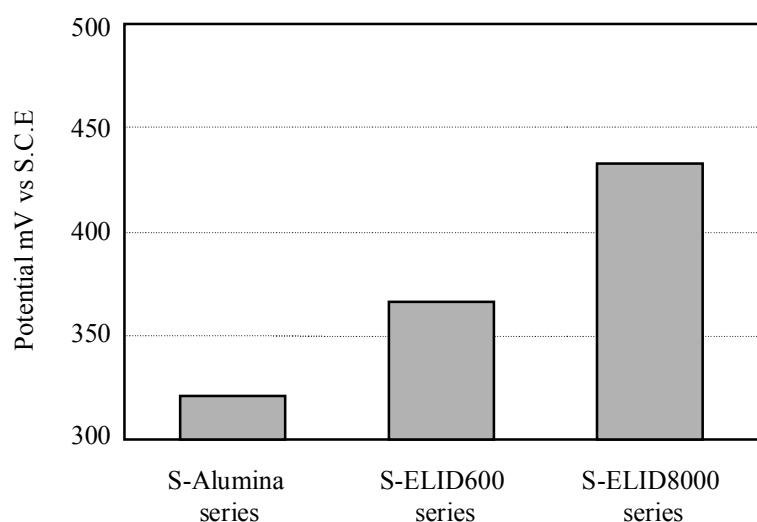
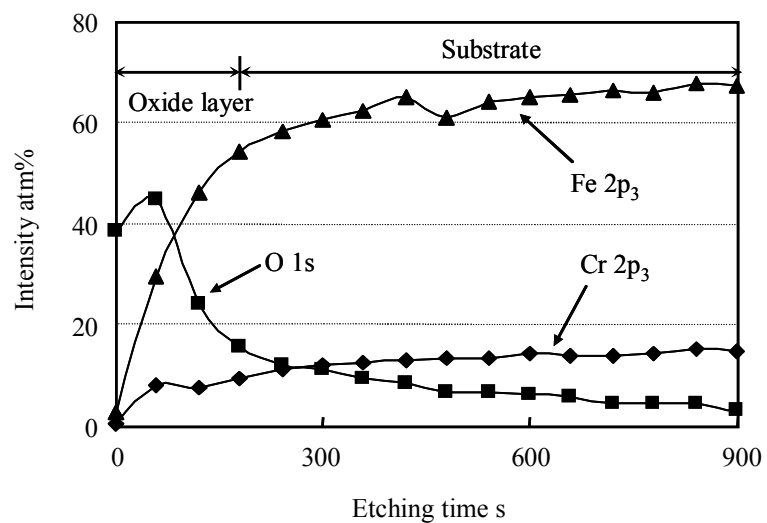


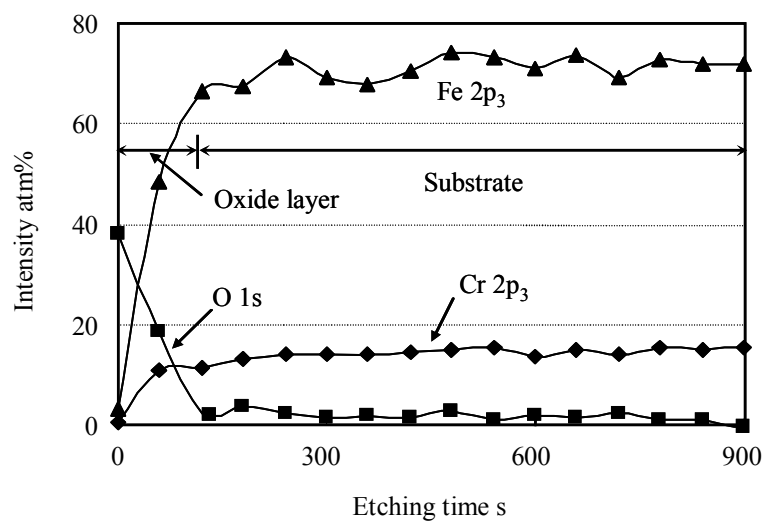
図 4-5 孔食電位の比較

前章で、Ti-6Al-4V合金に対してELID研削を施すことで、加工面に厚い酸化皮膜と酸素の拡散層が形成されるということを明らかとしたが、このようなELID研削による表面改質層の形成は、本項で使用したSUS316L鋼にも同様に生じていることが考えられる。このことがELID研削による耐食性の向上に関与しているものと推測される。そこでこの点を確認するために、各試験片に対してXPSを用いて各元素の深さ方向の濃度分布を測定した。その結果を図4-6に示す。ステンレス鋼の表面に形成されている酸化皮膜は、鉄とクロムの酸化物が混合したものであるため、同図において、SUS316L鋼を構成する主元素である鉄のピークが安定し、基材の露出を示すところまでを本論文では酸化皮膜と定義した。このように定義した場合、S-ELID seriesではS-Alumina seriesに比べて厚い酸化皮膜が形成されているといえる。さらに、酸素元素と基材を構成する鉄とクロム元素の濃度分布に注目すると、S-Alumina series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は急激に減少しているのに対して、S-ELID series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濃度は非常に緩やかに減少していることがわかる。このことはTi-6Al-4V合金の場合と同様に基材内部にも高濃度の酸素元素が存在していることを示すものである。

以上のことから、ELID研削を施した試験片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膜が形成され、さらに酸素元素が基材内部に拡散するという表面改質層の存在により、表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。



(a) S-ELID series



(b) S-Alumina series

図 4-6 XPSによる深さ方向の元素分析結果

4.3.2 ELID研削を施したチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) の耐食性

前項では、ELID研削を施すことにより形成される表面改質層の存在により、SUS316L鋼の耐食性が著しく向上することを明らかとした。本項では、Ti-6Al-4V合金を対象とし、その耐食性について、自然電位測定による金属の溶解性、交流インピーダンス法による試験片表面-腐食溶液界面の腐食反応性、およびアノード分極試験による材料の安定性と耐孔食性という観点から検討を加えた。

4.3.2.1 自然状態における金属の溶解性

図4-7に、通常のELID研削を施したT-ELID series、試験片に直接電圧を印加させてELID研削を施すことにより加工面に形成される酸化皮膜を厚膜化させたT-ApELID series、およびSiO₂によるバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesについて自然電位を測定した結果を示す。自然電位とは試験片を溶液中に浸漬した際にその材料が持つ電位のことであり、具体的には、試験片を溶液に浸漬しただけの安定状態における作用極と参照電極との間の電位差のことである。このとき電流は流れておらず、試験片は使用した水溶液中で平衡状態にある。同図より、T-ELID seriesとT-ApELID seriesの自然電位はSiO₂によるバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesと比較して、その値が貴側にシフトしていることがわかる。

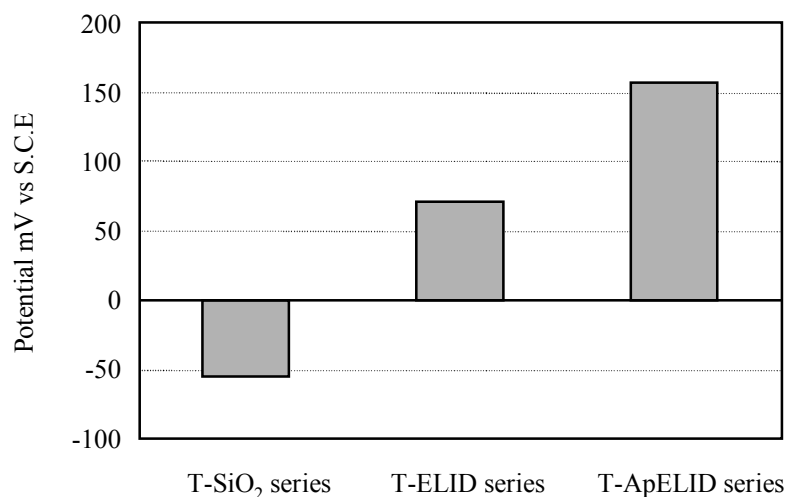


図 4-7 自然電位測定結果

とくにT-ApELID seriesではこの傾向が顕著に表れている。この原因としては各試験片表面に形成している酸化皮膜の厚さの相違が考えられる。通常チタンは非常に活性であることから、その表面は酸化皮膜で覆われ不動態化している。SiO₂によるバフ研磨を施した表面では、一般的にチタン表面に存在するべき数nmの厚さの酸化皮膜で覆われ^{85), 86)}不動態化しており、その耐食性は本来チタンが持つものに相当するといえる。それに対して第3章でも明らかとしたように、ELID研削を施したチタン表面は、通常チタンを覆っている酸化皮膜に比べて厚い酸化皮膜で覆われている。これにより材料の不動態化が促進され、化学的な安定性を示す自然電位の値が貴な方向へシフトしたものと考えられる。さらに、試験片に直接電圧を印加させてELID研削を行ったT-ApELID seriesでは、図3-11に示したように、より厚い酸化皮膜が形成されているため、自然電位が上昇する傾向が顕著に現れたものと考えられる。このようなT-ApELID seriesおよびT-ELID seriesに認められる自然電位の上昇は以下のような効果をもたらすと考えられる。

自然状態における腐食の進行、すなわち、材料表面でアノード反応とカソード反応が電子の過不足を生じることなく自発的に反応が進行するかどうかは、その反応におけるGibbs自由エネルギー ΔG の大ききさで示される。ある金属が水溶液中に存在するとき、酸化体O_xと還元体R_{cd}が平衡状態にあるときの金属電極の電位は、平衡電位あるいは酸化還元電位E_{eq}と呼ばれ、*a*を活量（濃度）とすると、ネルンストの式より

$$E_{eq} = E^0(O_x/R_{cd}) + (RT/nF)\ln\{a(O_x)/a(R_{cd})\} \quad (4-1)$$

R: 気体定数

F: ファラデー定数

E⁰: 標準電極電位（水素の標準電極電位を0としたときの電極電位）

で示される。このとき、標準電極電位E⁰の値が小さいほど ΔG の値が負で絶対値が大きくなるということが知られており、金属の溶解あるいは酸化反応が起こりやすいことになる。すなわち自然状態における腐食の自発的な進行は、標準電極電位の値に

よって決定されるといえる。この標準電極電位の値は、式(4-2)を用いることにより自然電位の値 (E (S.C.E)) と対応させることができる。

$$E = E^0 - 0.2444 \quad (4-2)$$

つまり、T-ELID seriesおよびT-ApELID seriesに認められた自然電位の上昇は、 ΔG の値の上昇をもたらし、それに伴う自然状態における腐食の自発的な進行の抑制、および金属の溶解の防止に寄与するものと考えられる。

4.3.2.2 交流インピーダンス法による試験片表面—腐食溶液界面の腐食反応性

交流インピーダンス測定により得られたインピーダンス挙動のうち、その代表例としてT-SiO₂ seriesの測定結果を図4-8示す。図の縦軸は得られたインピーダンスの実数成分、横軸はその虚数成分を示しており、同図のことをCole-Coleプロットと呼んでいる。なお、ここには示していないが、T-ELID seriesとT-ApELID seriesのインピーダンス挙動についても図4-8とほぼ同様な形状を示した。また本測定では、試験片表面が不動態域にある状態での腐食反応性を調べるため、測定時の設定電位は1Vとした。

本測定では低周波領域でのノイズの影響によりその形状ははっきりと表れていないが、同図で得られたインピーダンス挙動は図4-9に模式的に示した形状に似た形を示している。このようなインピーダンスの挙動は、試験片と溶液の界面に皮膜が存在する場合によく見られるものであり、この場合、表面と腐食溶液界面の電気回路は、図4-10のように表すことができる。なお、これらの図の中で R_p と R_s はそれぞれ試験片—腐食溶液界面の分極抵抗および溶液抵抗を表し、また C_d は電気二重層容量を表している。これらの図から、各試験片表面の腐食反応の度合いを表す分極抵抗 R_p は、図4-8に示すような試験片のインピーダンス挙動から近似的に得られる円弧の直径部分として算出できることがわかる。

図4-11は上記のような方法により各試験片の分極抵抗 R_p を計算し、比較したグラフである。同図よりT-SiO₂ seriesと比較してT-ELID seriesではその値が増加しており、さらにT-ApELID seriesでは、その増加傾向がより顕著に表れていることがわかる。この点に関してもELID研削による表面改質層の存在が影響を及ぼしているものと考えられる。

本測定は測定時に試験片に与える電位を1Vと設定している。したがって、試験片表面では酸化皮膜の破壊と再生が繰り返り起きている状態にある。その際、T-SiO₂ seriesの表面には数nm程度の膜厚の酸化皮膜しか存在していないため、試験片表面では分極反応が起こりやすくなっているといえる。それに対して、T-ELID seriesは、酸化皮膜の膜厚がT-SiO₂ seriesと比べて厚くなっていることに加えて、基材内部における酸素の拡散層の存在により、破壊された酸化皮膜の再生が起こりやすくなっていると考えられる。これにより金属の溶出を示す分極反応はT-SiO₂ seriesに比べて抑制される傾向にあるものと考えられる。またT-ApELID seriesの場合は、試験片表面の酸化皮膜は他の2シリーズと比較しても極めて厚く、T-ELID seriesと同様に酸素の拡散層も存在しているため、試験片表面の分極反応に対する抵抗は極めて大きくなるものと考えられる。そのため、T-ApELID seriesにおいて図4-11に認められたような分極抵抗の顕著な上昇が得られたものと考えられる。

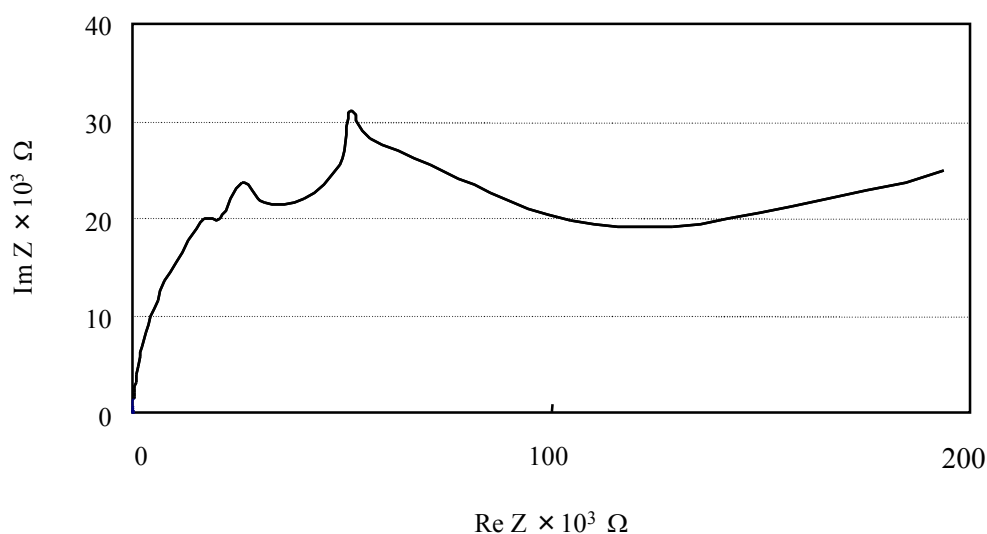


図 4-8 Cole-Coleプロット (T-SiO₂ series)

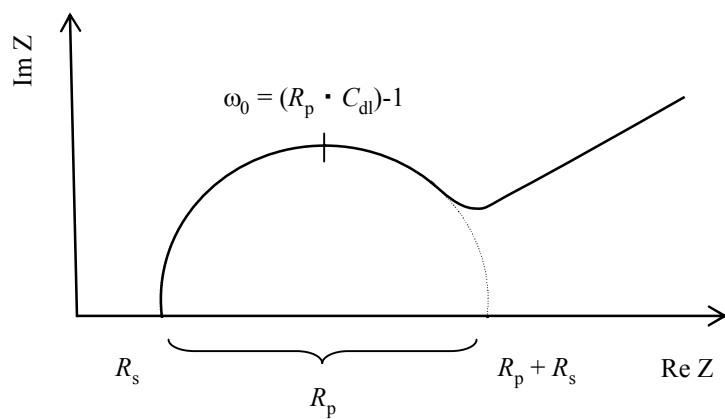


図 4-9 インピーダンス挙動の模式図

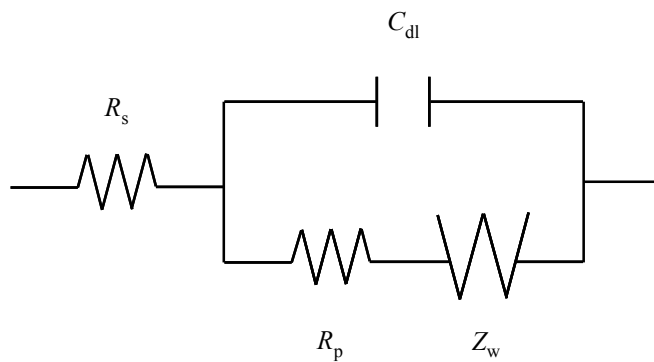
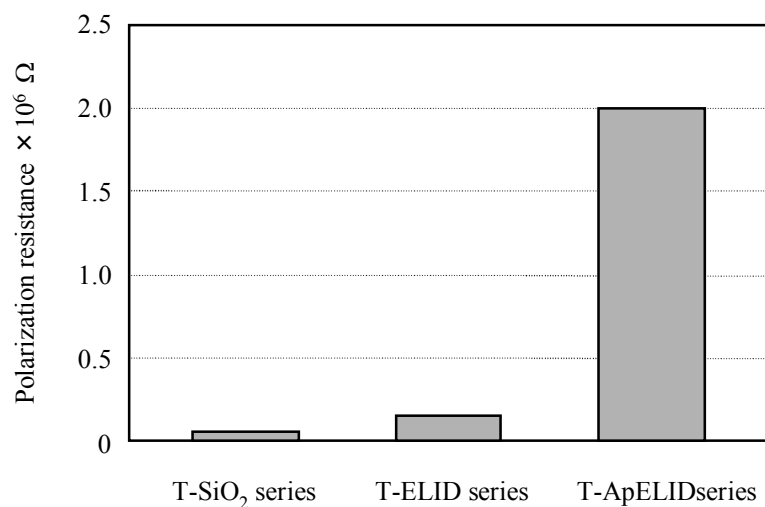


図 4-10 試験片表面－腐食溶液界面の電気回路の模式図

図 4-11 分極抵抗 (R_p) の比較

4.3.2.3 材料の安定性および耐孔食性

図4-12に各試験片に対してアノード分極試験を行った結果を示す。前述した通りアノード分極試験は材料を加速的に腐食させ、その耐食性を評価する方法である。ここではまず、材料表面の安定性を示す不動態域に注目した。この領域では、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する。この点をふまえた上で各試験片を比較してみると、1.0Vから2.0V付近の、各試験片の電流密度が安定している領域では、T-ELID series, T-ApELID series, T-SiO₂ seriesの順で電流密度が低い値を示していることがわかる。つまりこの結果からは、最も酸化皮膜の厚いT-ApELID seriesよりもT-ELID seriesの方が安定しているということがいえる。この原因としては両材の表面粗さの違いが考えられる。図4-13に触針式粗さ計を用いて各試験片の表面粗さを測定した結果を示す。同図より、算術平均表面粗さを示す R_a の値はT-SiO₂ series, T-ELID series, T-ApELID seriesの順で低くなっていることがわかる。ここでとくに注目すべきは、T-ELID seriesとT-ApELID seriesの両者が同じ砥石を用いて加工を行っているにもかかわらず、表面粗さに差が認められたということである。この原因としては以下のようなことが考えられる。

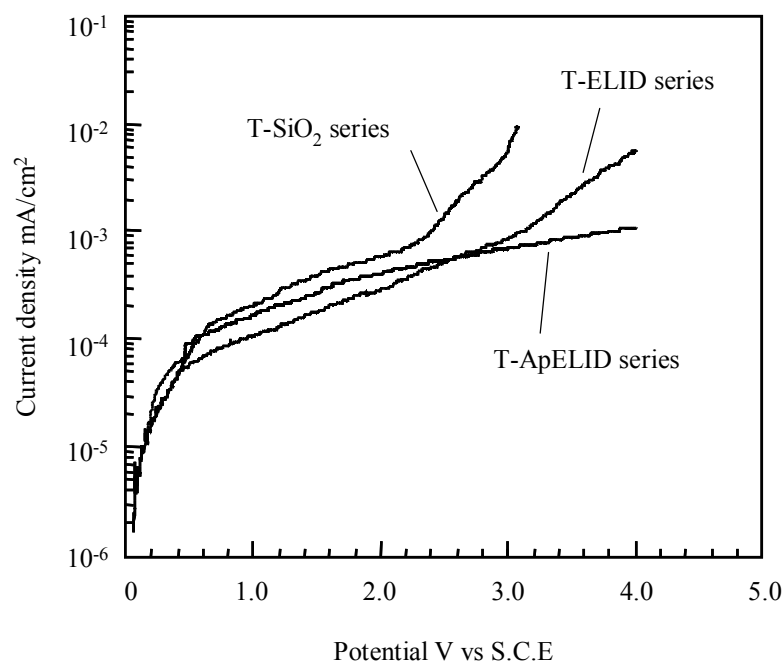


図 4-12 アノード分極曲線

前章でも示した通り，T-ApELID seriesでは砥石に与えるべき電圧を試験片に直接印加しながらELID研削を行っている．そのため，加工面での酸化反応は積極的に起こるが，一方で砥石と電極間での電解は起きにくくなる．その結果，砥石のドレッシングの効率が通常の加工時に比べて低下し，砥粒の突出や切り屑の排除に悪影響を及ぼしたため，通常のELID研削面と比較して表面粗さの値が上昇したものと考えられる．T-ApELID seriesの場合，このような表面粗さの上昇により電気化学測定時の試験面の表面積が大きくなり電流密度が増加したため，T-ELID seriesと比較して不動態保持電流密度が上昇するという結果に繋がったものと考えられる．ただしこの点に関しては，例えば砥石のドレッシング用に別の電源を使用することにより解決可能であると考えられる．

次に材料表面に孔食が発生するときの電位である孔食電位の値に注目する．チタンはもともと耐食性に優れるため，明瞭な孔食電位は存在しないことが明らかとなっているが，T-SiO₂ seriesは2.5V付近，T-ELID seriesは3.0V付近で若干の電流密度の立ち上がりが見られる．それに対してT-ApELID seriesでは本研究で定めた測定終了電位である4Vま

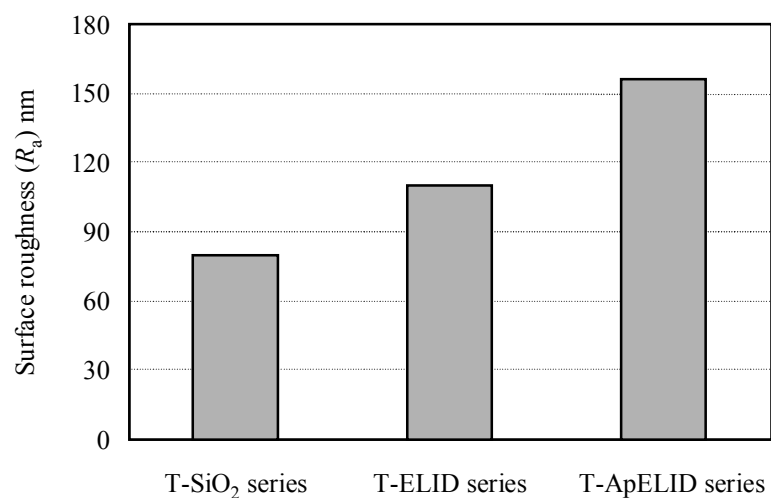


図 4-13 表面粗さ測定結果

で電流密度の立ち上がりがまったく認められず電流密度が終始安定していることがわかる。すなわち、電圧を印加しながらELID研削を行うことにより、材料の孔食の発生を抑制可能になるものと考えられる。

通常、材料の表面が粗い場合にはその凹凸が電気化学的に弱部となり孔食が発生しやすくなるため孔食電位の値は低下する。しかしながらT-ApELID seriesにおいては、不動態保持電流密度の値は比較的高い値を示すものの、孔食電位は認められなかった。これはT-ApELID series表面の腐食反応性が影響しているものと考えられる。前述した通り、アノード分極試験は材料を加速的に腐食させ、その挙動により耐食性を評価する方法である。電位を上昇させることであえて表面の酸化皮膜を破壊させており、試験中の試験片表面では酸化皮膜の破壊と再生が繰り返しているといえる。ただし、T-ApELID seriesの場合、4.3.2.2でも明らかとしたように表面の腐食反応性は極めて低くなっている。とくにかかる試験片の腐食反応性の低下は、単に酸化皮膜が厚膜化されることのみならず、基材内部へ酸素が拡散することにより、一度破壊された酸化皮膜が瞬時に再生されることによりもたらされる。これと同様に、材料を加速的に腐食させる本試験においても高い耐食性を維持することが可能となり、孔食が抑制されたものと考えられる。

4.3.3 ELID研削面の生体適合性

生体材料を体内で使用する際、最も重要な問題となるのは生体との適合性である。すなわち、材料の生体組織に対する親和性、また、材料自身の細胞に対する毒性について調べることは極めて重要であるといえる。そこで本項では、前項までにその耐食性について明らかとしてきた試験片に対して生体適合性という観点から検討を加えた。

4.3.3.1 生体親和性

SUS316L鋼に対してELID研削を施したS-ELID seriesおよびSiO₂粉末によるバフ研磨を施したS-SiO₂ seriesの生体親和性について調べるため、各試験片表面の付着細胞数を計測した。その結果を図4-14に示す。ここで付着細胞数とは、付着性の細胞が存在する培地に試験片を浸漬した際に、その試験片表面に接着する細胞の個数であり、その数が多いほど細胞との親和性が高い表面であるということがいえる。この点を踏まえた上で各試験片を比較すると、S-SiO₂ seriesと比較してS-ELID seriesでは付着細胞数が高くなっていることがわかる。

また、Ti-6Al-4V合金を基材とした場合にも同様の現象が確認できる。図4-15は、Ti-6Al-4V合金を基材とし、通常のELID研削を施したT-ELID series、試験片に直接電圧を印加してELID研削を施したT-ApELID seriesおよびSiO₂粉末によりバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesの試験片表面の付着細胞数を測定した結果である。同図よりSUS316L鋼を基材とした場合と同様、T-SiO₂ seriesに比べてT-ELID seriesの付着細胞数は高い傾向が認められる。さらにT-ApELID seriesではその傾向が顕著に表れていることが確認できる。すなわち、ELID研削を施すことにより、Ti-6Al-4V合金の表面は通常の研磨を施したものと比較して生体組織に対する親和性が向上するものと考えられる。

材料に対する細胞の接着性は、以下に示す三つの因子の影響を受ける。一つ目は材料表面の親・疎水性、二つ目は材料表面の静電氣的性質、三つ目は材料表面に吸着する細胞接着因子によるものである。この中で注目すべきは、材料表面の静電氣的性質である。ELID研削では加工中の表面で絶えず電気化学的な反応が起きている。そのため、加工面の静電氣的な性質は、もともと基材が持つべき性質に対して何らかの変化が生じている可能性が考えられる。これが細胞の付着を促進させるものであり、ELID研削面において付着細胞数の増加が認められたのではないかと考えられる。

このような材料表面の静電的な性質を調べるための手法として、材料表面のゼータ電位を測定する方法がある。このゼータ電位を測定することにより、材料表面が正・負どちらの電荷をどの程度持つかが知ることができる。しかしながら、一般的に金属単体の表面のゼータ電位を測定することは極めて難しく、現時点では測定するに至っていない。この点については今後検討すべき課題であると考えている。

4.3.3.2 細胞毒性

4.3.3.1の結果から、ELID研削を施すことにより、細胞の付着を促進させ、高い生体親和性が得られることが明らかとなった。そこで次に、各試験片の細胞に対する毒性について調べるため、その指標となるLDH活性値を測定した。LDHとは、ピルビン酸と乳酸との間の酸化還元反応に関する酵素のことで、腎、心筋、骨格筋、脾、肝などの組織に分布しているものである。これらの臓器に対して何らかの障害が起きると、その細胞膜が破壊され、細胞膜内のLDHが逸脱するため、血清中のLDH活性が増加する。したがって、LDHの活性値を定量することにより、細胞膜の破綻や細胞死の度合いを知ることが可能となる。*in vitro*での実験でも同様に、細胞が試験片から何らかの刺激を受けるとLDHの活性が増加し、その値を定量することにより細胞毒性を知ることができる。なお、LDH活性値はその値が大きいほど細胞に対する毒性が高いことを示すものである。

図4-16にSUS316L鋼を基材としてLDH活性値の測定を行った結果、および図4-17にTi-6Al-4V合金を基材としてLDH活性値の測定を行った結果を示す。これらの図より、基材としてSUS316L鋼およびTi-6Al-4V合金のいずれを用いた場合においても、SiO₂粉末によるバフ研磨を施した試験片に比べてELID研削を施した試験片のLDH活性値は低い値を示しており、毒性が低いということがいえる。またとくにTi-6Al-4V合金を基材とした場合には、試験片に直接電圧を印加してELID研削を施したT-ApELID seriesにおいて減少傾向が認められた。

本章の緒言でも述べたが、材料に対して細胞が付着した場合、その直下で電池が形成され、それにより腐食が促進することが知られている。すなわち、加工面での付着細胞数が多いELID研削面では、SiO₂粉末によるバフ研磨を施した表面に比べて腐食しやすく、金属イオンの溶出が起りやすいことが推測される。このようなイオンの

溶出により、細胞に対しては毒性を与える可能性も高くなる。それにも関わらず、ELID研削面では研磨を施した表面と比較して細胞毒性の低下が認められた。したがって、このような細胞毒性の低下の原因は、ELID研削を施すことにより試験片表面の化学的な安定性が向上することに起因するものと考えられる。

前項までの結果から、ELID研削を施すことにより、その表面に厚く安定な酸化層が形成され、その表面は腐食反応性が極めて低く、耐孔食性に優れるということを明らかとした。すなわち、この耐食性に優れる厚い酸化層の存在により、細胞の付着による材料の腐食を抑制し、細胞に対するダメージを低減させたものと考えられる。とくにT-ApELID seriesでは、そのような効果をもたらす酸化層が非常に厚く安定な状態で存在しているため、より顕著な細胞毒性の低下が得られたものと考えられる。

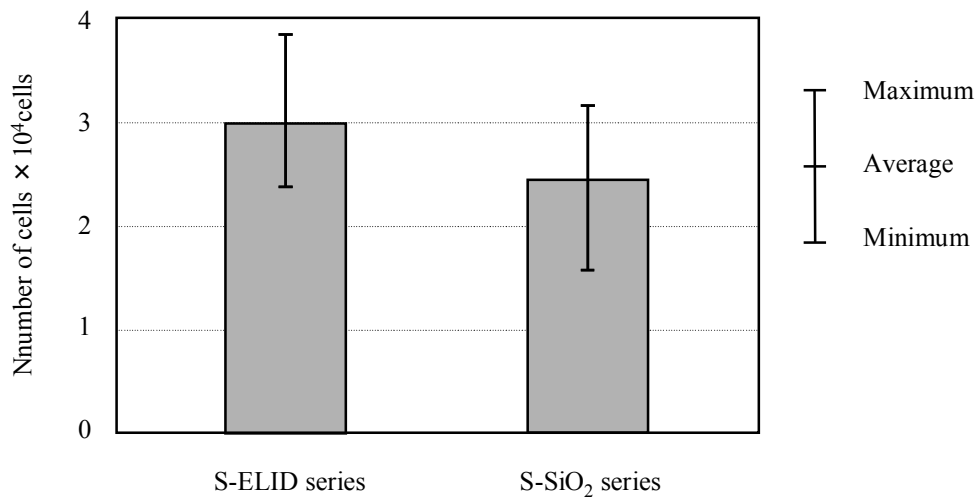


図 4-14 付着細胞数の測定結果 (SUS316L鋼)

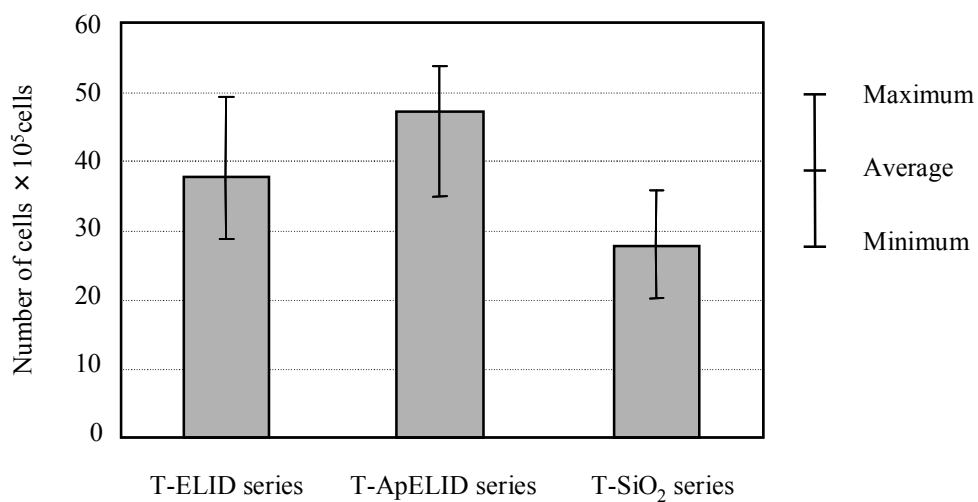


図 4-15 付着細胞数の測定結果 (Ti-6Al-4V合金)

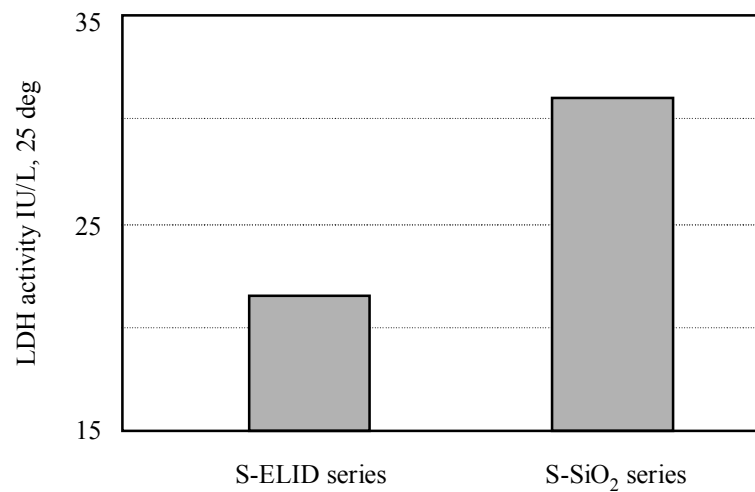


図 4-16 LDH活性値の測定結果 (SUS316L鋼)

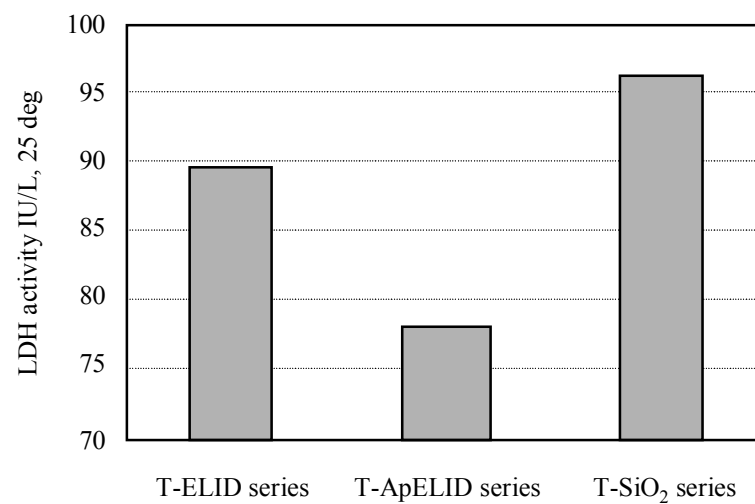


図 4-17 LDH活性値の測定結果 (Ti-6Al-4V合金)

4.4 結 言

本章では、電気化学的手法を用いることにより、ELID研削を施した試験片の耐食性について、自然状態における溶解性、試験片表面と腐食溶液との界面における腐食反応性、耐孔食性など複数の観点から検討を加えた。

また、*in vitro*で細胞を用いた浸漬試験を行い、試験片表面に付着する細胞数を測定することにより試験片表面と細胞との親和性について明らかとした。また試験片に細胞が付着することにより懸念される細胞毒性についても検討を加えた。その結果、以下の事柄が明らかとなった。

(1) ステンレス鋼 (SUS316L鋼) に対してELID研削を施した試験片表面の耐食性は、アルミナ粉末により鏡面状に仕上げた試験片と比較して、著しく良好なものとなる。これは、ELID研削を施すことで試験片表面に安定な酸化皮膜が形成され、さらに基材内に酸素元素の拡散層が形成されることにより、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。

(2) チタン合金 (Ti-6Al-4V合金) に対してELID研削を施すことにより、SiO₂粉末によるバフ研磨を施した試験片に比べて自然電位が貴側にシフトする。また、この傾向は、試験片に直接電圧を印加してELID研削を施したT-ApELID seriesにおいてより顕著となる。これは材料表面に形成される酸化皮膜の厚膜化に伴い、化学的な安定性が向上することに起因するものである。またこのような自然電位の上昇は、自然状態における腐食の自発的な進行を抑制し、金属の溶解の防止に寄与するといえる。

(3) ELID研削を施した2シリーズ (T-ApELID series, T-ELID series) は、SiO₂によるバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesと比較して、加工面と腐食溶液界面の腐食反応性が低下する。これはELID研削を施すことにより、酸化皮膜が厚膜化されるだけでなく、基材内部への酸素の拡散層の存在により、破壊された酸化皮膜の再生が促進されるためと考えられる。

(4) ELID研削を施した2シリーズ(T-ApELID series, T-ELID series)は、 SiO_2 によるバフ研磨を施したT- SiO_2 seriesと比較して不動態保持電流密度が低下し、孔食電位の値が上昇する。とくに試験片に直接電圧を印加しながらELID研削を施したT-ApELID seriesでは全く孔食が起こらない。これは結言(3)の腐食反応性が低下するメカニズムと同様、ELID研削を施すことにより形成される酸素の拡散層の存在により、破壊された酸化皮膜が短時間で再生することに起因するものであるといえる。さらに、試験片に直接電圧を印加してELID研削を行うことにより、材料の孔食を抑制しうる十分な安定性と厚みを持つ改質層を形成可能であるといえる。

(5) ELID研削を施した表面では、 SiO_2 粉末によるバフ研磨を施した表面に比べて生体親和性が向上する。これはELID研削では常に電気化学的な反応を起こさせながら加工を行っているため、加工面の静電的な性質が変化したことにより起因するものだと考えられる。またそのような反応により形成される厚く安定な酸化層の存在により、細胞の付着による腐食を抑制し、細胞毒性を低下させることが可能となるといえる。

第5章

生体材料の機械的特性に及ぼすELID研削の効果

5.1 緒言

生体内に一度埋め込まれた材料が、必要な期間破壊することなく、十分にその機能を発揮するという事は非常に重要なことである。例えば人工股関節や人工歯根のようなインプラントの場合、必要な期間というのは、生体材料が体内に埋め込まれた時点からの患者の余寿命に相当する場合が多い。すなわちその期間は数十年を越えるということも考えられる。

第1章でも述べた通り、金属系生体材料の多くは、人工股関節のステム部や骨折治療用のボーンプレートなど比較的大荷重が作用する部位に使用されるため、その材料には高い強度が必要となる。また、人工股関節の骨頭部などの摺動部分では摩耗による材料の損傷や摩耗粉の発生などが起こるため、高い摺動性（摩耗特性）が必要となる。そのため、生体材料にとって耐食性のみならず疲労特性や摩耗特性などの機械的特性を評価することはその材料の耐久性を知る上で非常に重要であると考えられる。

とくに、これらの機械的特性を向上させるためには、材料表面を硬化させることが有効である。そのような観点から、第3章で提案したELID研削による表面改質層形成は、機械的特性の向上に対しても効果的に作用するものと推測される。

そこで本章では、ELID研削を施した試験片の疲労特性および摩耗特性について明らかとし、かかる研削により形成される改質層がそれらの特性に対してもたらす効果について検討・考察を行った。

5.2 供試材および実験方法

供試材としては前章までと同様のチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) およびステンレス鋼 (SUS316L鋼) を使用した。本章では後述する通り、疲労試験と摩耗試験を行うが、以下に示す通り試験内容ごとに異なる形状の試験片を使用した。

疲労試験片には、厚さ1.5mmのSUS316L鋼の板材を図5-1に示す形状にワイヤー放電加工機で機械加工したものを使用した。なお、R部のエッジが応力集中部となることを避けるため、その部分に対しては研磨による面取りを行った。試験片には、通常のELID研削を施した試験片 (S-ELID series) に加え、比較材としてアルミナ粉末によるバフ研磨を施した試験片 (S-Alumina series) の2種類を準備した。

摩擦・摩耗試験は $\phi 25\text{mm}$ 、厚さ4mmのTi-6Al-4V合金を用いて行った。このディスク状の試験片の一方の端面に対して、通常のELID研削を施した試験片 (T-ELID series) , 試験片に直接電圧を印加してELID研削を施した試験片 (T-ApELID series) , および比較材として SiO_2 粉末によるバフ研磨を施した試験片 (T-SiO₂ series) の3種類を準備した。

ELID研削による最終仕上げ条件については第2章と同様とした。

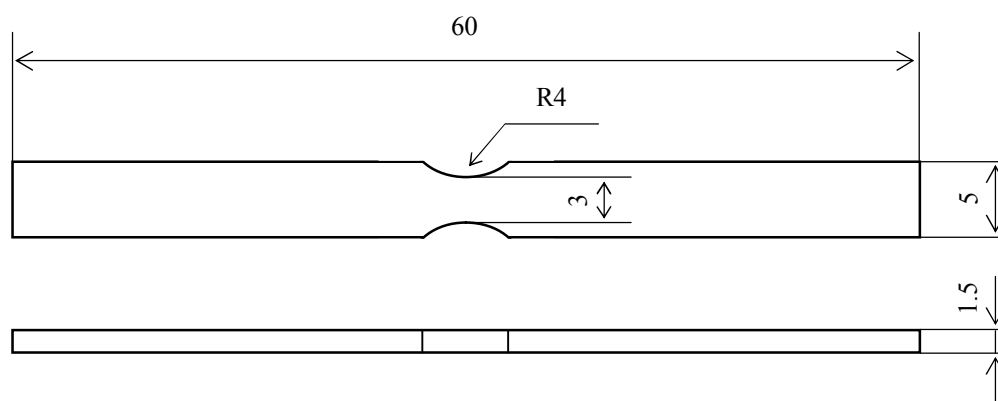


図 5-1 疲労試験片の形状

このようにして作製した試験片について、ナノハードネステスターおよびマイクロビッカース硬さ計を用いて硬さ測定を行った。その際の測定荷重はそれぞれ2mNおよび2.94Nとした。各試験片に存在する残留応力の測定にはX線応力測定装置（CrK α 、測定ビーム径 ϕ 2mm）を用いた。なお、X線検出器の走査線方向は試験片長手方向とした。

疲労試験は図5-2、図5-3に示すような小型卓上疲労試験機¹⁰³⁾⁻¹⁰⁵⁾を用いて行い、疲労寿命（S-N）曲線を求めた。測定条件は繰返し周波数: 30Hz, 荷重波形: 正弦波, 応力比: $R=0.1$ とし、常温大気中において平面曲げ疲労試験を行った。なお、本研究では繰返し数 10^7 回に至っても破断しなかった最大の応力を疲労強度と定義することとした。

摩擦・摩耗試験はボール・オン・ディスクタイプの往復摺動式摩耗試験機を用いて行った。摺動速度は300mm/min, 摺動距離は15mm, 試験荷重は0.98N, 繰返し数は1000往復とした。本試験では試験面の基本的な摩擦・摩耗特性に着目するため、室温、大気中、無潤滑下で試験を行った。なお、試験片の相手材にはビッカース硬さ2380HV, ヤング率120GPaのアルミナボール（直径約10mm）を用いた。



図 5-2 小型卓上疲労試験機の外観図

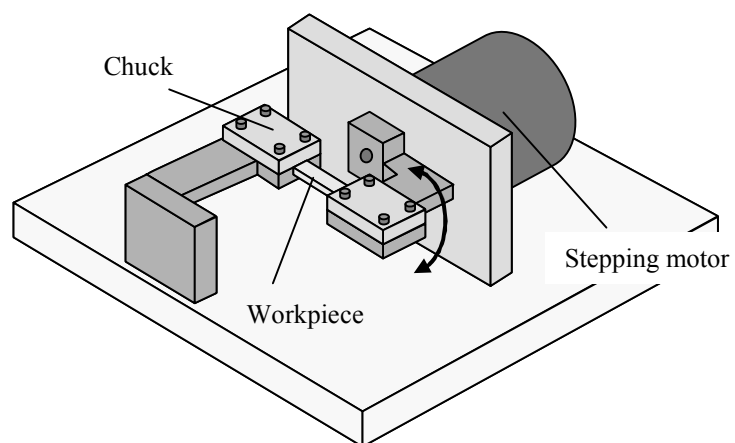


図 5-3 小型卓上疲労試験機の模式図

5.3 実験結果および考察

5.3.1 ELID研削を施したステンレス鋼（SUS316L鋼）の疲労特性

SUS316L鋼に対してELID研削を施したS-ELID seriesおよびアルミナ粉末によるバフ研磨を施したS-Alumina seriesの表面近傍の硬さを測定するためにナノハードネステスターを用いたナノインデンテーション試験を行った。本試験は、押し込み荷重と押し込み深さの曲線から試験荷重における圧子の接触断面積を求め硬さを得る方法である。そのため測定荷重が極めて小さい場合には測定試料の表面粗さや均質性により、得られる曲線が不安定となり正確な測定が出来ないことがある。ただし、本実験結果で得られた曲線はS-ELID series, S-Alumina seriesともにほぼ安定した曲線を描いていたことから、数百nmという極最表面の硬さが高精度に測定できているといえる。

図5-4に、S-ELID seriesとS-Alumina seriesで得られた押し込み荷重と押し込み深さ曲線の一例を示す。同図より、押し込み荷重2mNで圧子を押し込んだときの押し込み深さは約150nmであり、表面から150nm付近までの硬さを表しているということになる。また、荷重と深さの関係について見てみると、ELID研削を施したS-ELID seriesは、アルミナ粉末によりバフ研磨を施したS-Alumina seriesに比べて深さに対する荷重の値が高く、変形抵抗が大きいということがわかる。

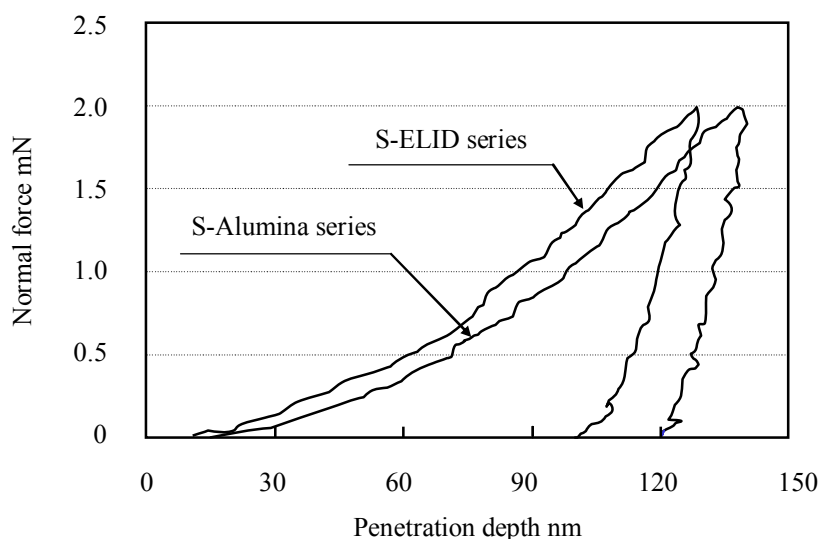


図 5-4 押し込み荷重と押し込み深さの関係（SUS316L鋼）

図5-4の結果をもとに両試験片の表面近傍のビッカース硬さの値を算出した結果を図5-5に示す。同図より、S-Alumina seriesと比較してS-ELID seriesのビッカース硬さは高い値を示しており、ELID研削を施すことにより研磨を施したものと比較して表面が硬化していることがわかる。

次に、基材の深部での硬さを調べるため、マイクロビッカース硬さ計を用いた測定を行った。その結果を図5-6に示す。同図より、表面からある程度の深さになると図5-5で認められたような表面の硬さの変化は認められないということがわかる。このことから、SUS316L鋼に対してELID研削を施すことにより、深さ数百nm付近において表面が硬化しているということがいえる。このようなELID研削を施した試験片の表面近傍での硬さの向上については、Ti-6Al-4V合金でも同様に認められる。図5-7に押し込み荷重と深さの関係、および図5-8に各試験片のビッカース硬さを算出した結果を示す。これらの図より、試験片としてTi-6Al-4V合金を用いた場合でも、ELID研削を施すことにより表面から約150nm付近において表面が硬化していることがわかる。また、図5-9に示すようにマイクロビッカース硬さ計を用いた測定の結果からは、各試験片の硬さには顕著な差が認められなかった。

以上の結果から、SUS316L鋼およびTi-6Al-4V合金ともにELID研削を施すことで表面近傍の硬化が生じるということが明らかとなった。このような表面近傍の硬化現象に関しては、第3章で明らかとしたELID研削による砥粒成分の拡散に起因するものであると考えられる。すなわち、砥粒成分として使用したダイヤモンドの成分である炭素が第3章の図3-12、図3-13で示したように基材内部に拡散し、侵入型固溶体を形成することにより表面近傍部分の硬化が生じたものと考えられる。

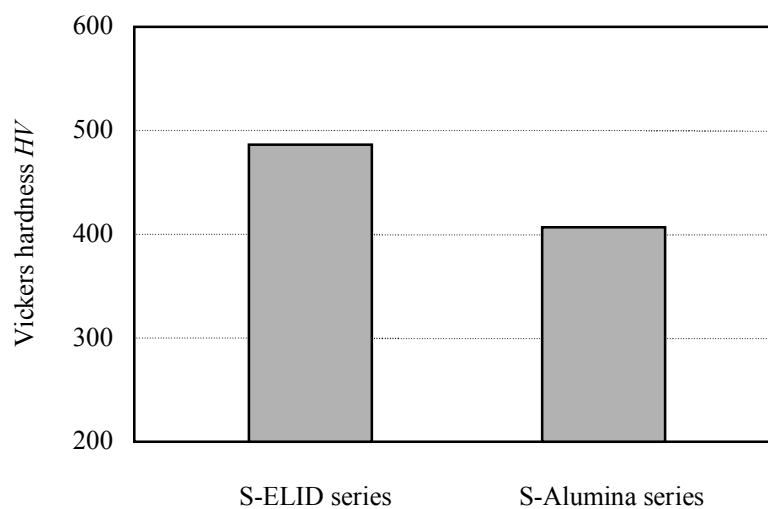


図 5-5 ナノハードネステスターによる表面近傍の硬さ測定結果 (SUS316L鋼)

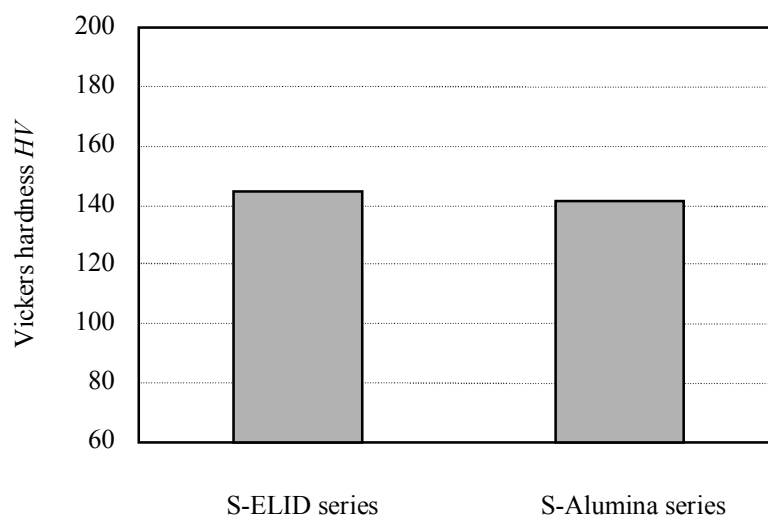


図 5-6 マイクロビッカース硬さ計による硬さ測定結果 (SUS316L鋼)

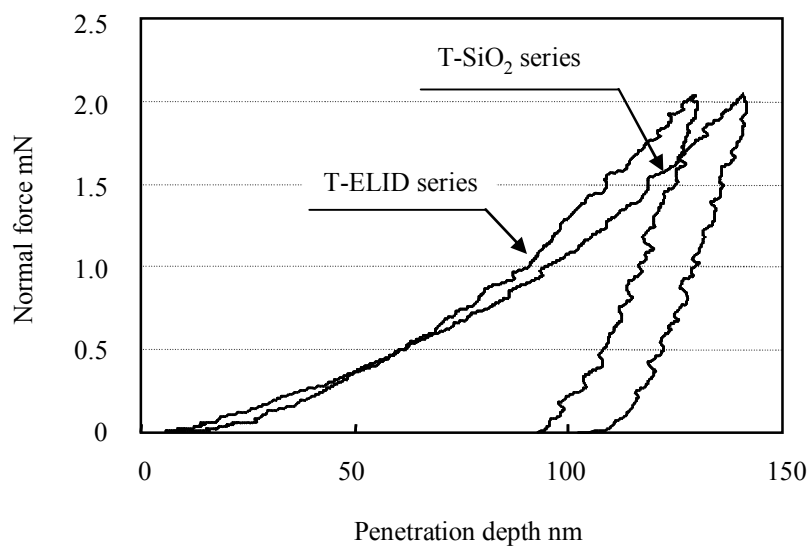


図 5-7 押し込み荷重と押し込み深さの関係 (Ti-6Al-4V合金)

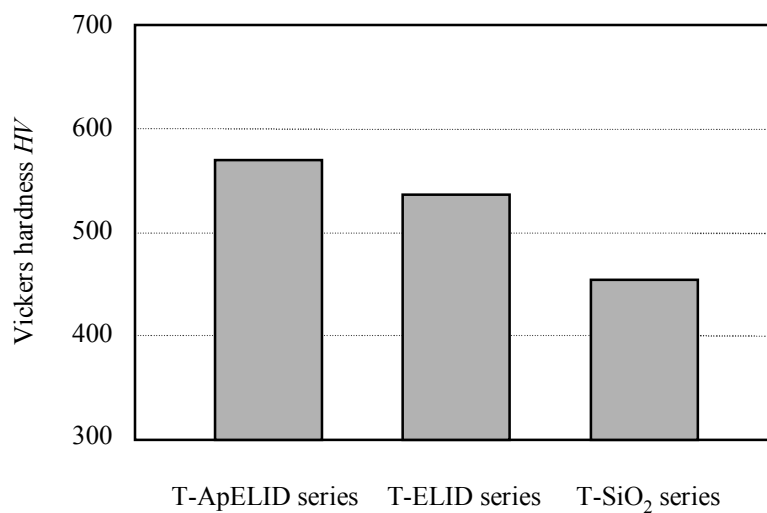


図 5-8 ナノハードネステスターによる表面近傍の硬さ測定結果 (Ti-6Al-4V合金)

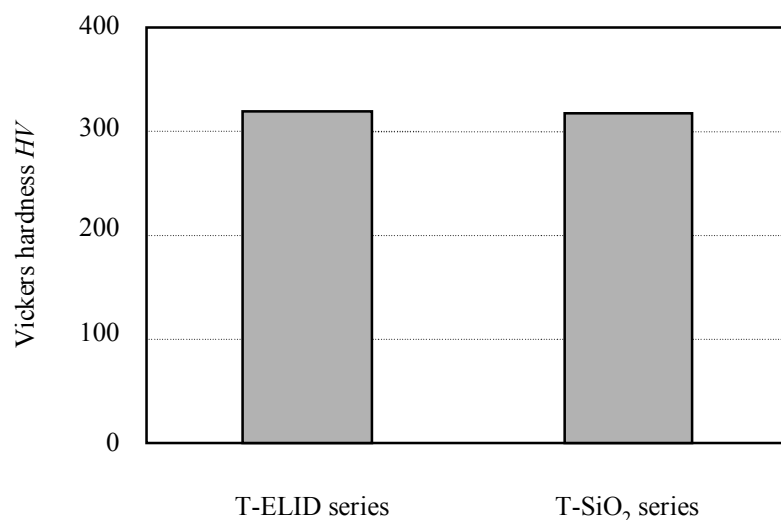


図 5-9 マイクロビッカース硬さ計による硬さ測定結果 (Ti-6Al-4V合金)

次に、ELID研削を施したS-ELID seriesおよびアルミナ粉末によるバフ研磨を施したS-Alumina series表面に対し、X線残留応力測定装置を用いて残留応力の測定を行った。その結果を図5-10に示す。同図よりS-ELID series表面ではS-Alumina series表面と比較して高い圧縮の残留応力が生起していることがわかる。一般に、研削に使用する砥石において、含有する個々の砥粒は大きな負のすくい角をもつ切れ刃と考えることができる。したがって、加工面はその形態から摩擦、塑性変形、掘起こし、切削の4通りに分類できる。このような現象のうち、切削作用は加工面表面層に引張残留応力をもたらし、摩擦作用と塑性変形は圧縮残留応力を生成することが知られている¹⁰⁶⁾。ここで第2章でも述べたが、SUS316L鋼を対象とした際のELID研削面では、砥粒がしっかり研削面に接触し、加工面を塑性流動させながらすくいとることにより得られたような研削痕が確認されている。すなわち上記の残留応力の生成機構のうち塑性変形の影響が優越して圧縮の残留応力が形成されたものと考えられる。

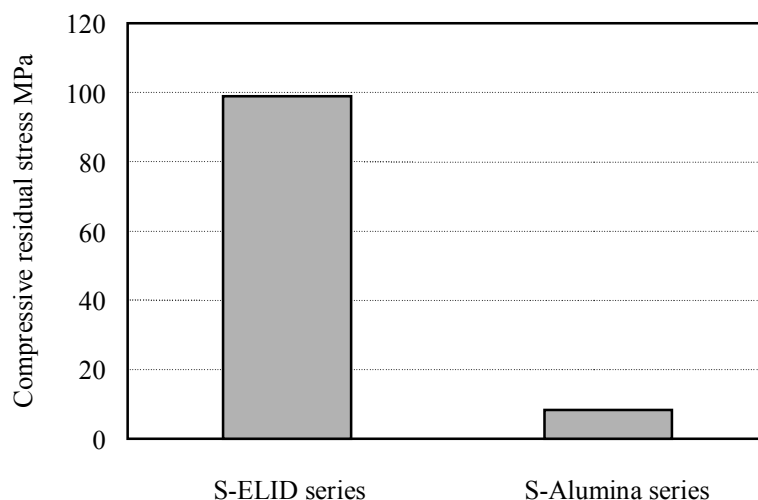


図 5-10 残留応力測定結果

図5-11にS-ELID seriesとS-Alumina seriesの両試験片に対して疲労試験を行った結果を示す。同図より、本研究で定義した 10^7 回疲労強度はS-Alumina seriesで約210MPa、S-ELID seriesの場合には約225MPaとなり、ELID研削を施すことにより疲労強度が向上していることがわかる。このような疲労特性の向上要因についてこれまでの結果を踏まえて考察をする。

まず、疲労強度が向上した原因の一つとして表面の硬化が考えられる。通常、金属材料の疲労破壊過程は、材料表面におけるき裂の発生、進展および最終破断の段階に分けられて説明される¹⁰⁷⁾⁻¹¹²⁾。中でも、材料表面の初期のき裂形成を支配する要因は、材料表面に生じる微視的なすべり変形であることが知られている。すなわち、すべりを生じにくくさせることが材料表面でのき裂の発生を抑制し、疲労強度の向上をもたらすものと考えられる。金属材料のすべり変形は塑性変形により生じるものであることから、それを抑制するためには引張強さや硬さなどの静的強度を高めることが有効であるといえる。このような観点から考えると、ELID研削を施した表面では前述した通り表面近傍が硬化するということが明らかとなっており、その結果、き裂の発生が抑制され、疲労強度が向上したものと考えられる。

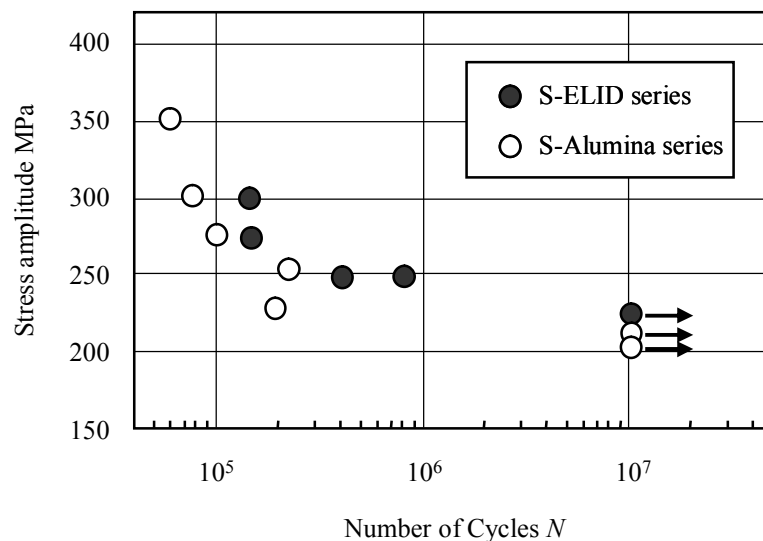


図 5-11 疲労試験結果

さらに、有限寿命域においても、S-Alumina seriesと比較してS-ELID seriesでは試験結果が長寿命となっていることがわかる。これについては残留応力の影響が考えられる。すなわち、図5-10に示した通り、S-ELID seriesには表面に圧縮側の残留応力が付与されている。そのため、表面にき裂が発生したとしても、そのき裂の開口点には圧縮の応力が作用するため、その進展が抑制されているといえる。その結果、高い応力が作用し、き裂の進展が起りやすい有限寿命域においても材料の長寿命化を得ることができたのではないかと考えられる。

5.3.2 ELID研削を施したチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) の摩擦・摩耗特性

Ti-6Al-4V合金に対して通常のELID研削を施したT-ELID series, 試験片に直接電圧を印加してELID研削を施したT-ApELID series, およびSiO₂粉末によるバフ研磨を施したT-SiO₂ seriesの三つの試験片の摩耗特性について明らかにするため、往復摺動型摩耗試験機を用いて摩擦・摩耗試験を行った。図5-12にその結果を示す。なお、本試験は往復摺動形式で行っているため、往路では正の値の摩擦係数が、復路では負の値の

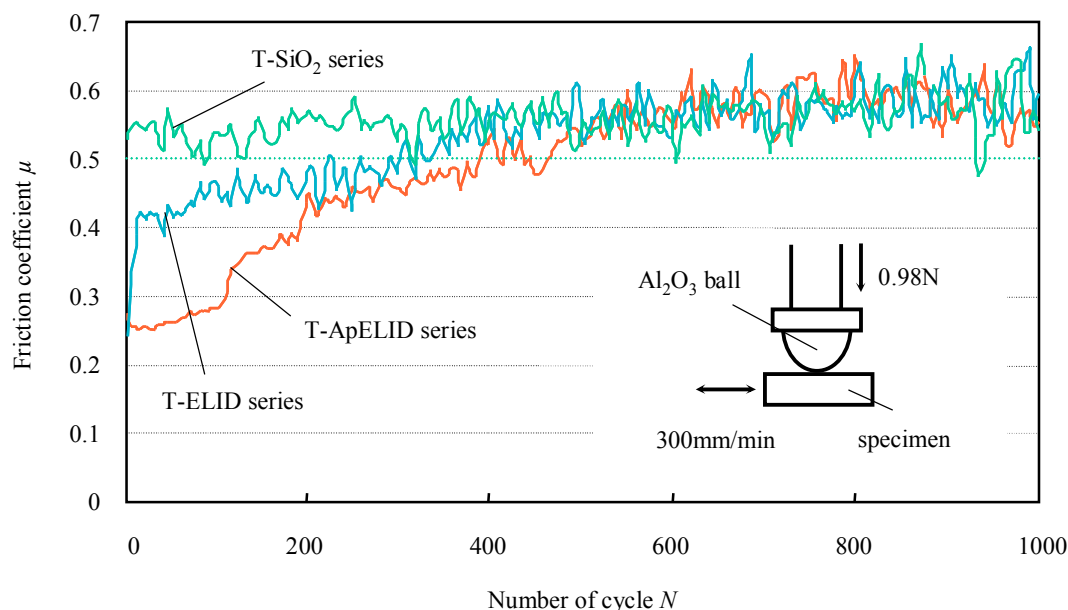


図 5-12 摩擦・摩耗試験結果

摩擦係数がそれぞれ測定されている。そこで摩擦係数のプロットには、往路にて測定された値のみを用いた。同図より、T-SiO₂ seriesの摩擦係数に関しては試験開始から終了まで一定の値を示しているのに対して、T-ELID seriesおよびT-ApELID seriesでは摩耗の初期段階において摩擦係数の低下が認められる。とくに、通常のELID研削を施した試験片ではそのような摩擦係数の低下は数回で失われているのに対し、試験片に直接電圧を印加してELID研削を施したT-ApELID seriesでは比較的長期間維持されているということがわかる。この原因については以下のように考えられる。

本研究では、試験片表面の基本的な摩擦・摩耗特性に着目するため無潤滑環境下で試験を行っているが、その場合、摩擦面に形成される表面膜の存在によりその特性は大きく変化する¹¹³⁾。例えば、摩擦する固体の接触面間に何らかの厚い膜を介在させ、接触面でのせん断強さを低減させることは、摩耗の低減策として有効な手段となる。そのような観点から本試験に使用した3シリーズについて考える。T-SiO₂ seriesでは、摩耗の低減に寄与する表面膜として存在する酸化層の厚みは、図3-2で示した

通り5nm程度と非常に薄いものである。そのため、そのような膜は摩擦により瞬時に破壊され、摩耗の低減にはほとんど寄与しないため、T-SiO₂ seriesの場合には基材そのものが持つ摩擦係数が摩耗開始と同時に表れているものと考えられる。それに対して、ELID研削を施した二つの試験片、とくにT-ApELID seriesでは、摩耗低減に寄与する酸化層は極めて厚く、安定な状態で存在しているため、そのような膜の存在により得られる摩耗低減の効果を長く維持できたものと考えられる。

次に、上述の酸化層が破壊された後の摩擦係数の挙動に着目する。SiO₂粉末によるバフ研磨を施した T-SiO₂ series については、前述の通り、摩擦係数は常に一定の値を示していることから、摩耗の初期から基材そのものの持つ特性が現れているものと考えられる。それに対して、通常の ELID 研削を施した T-ELID series および試験片に直接電圧を印加して ELID 研削を施した T-ApELID series では酸化層の破壊により摩擦係数の値が急激に上昇した後に、摩擦係数 0.4 付近からその値が緩やかに上昇する領域が存在している。このような ELID 研削を施した二つの試験片にのみ確認される領域の存在については、表面の硬さの影響によるものだと考えられる。一般的に材料の摩耗は、その表面が硬いほど少ないといえる。すなわち、図 5-5、図 5-8 に示したような ELID 研削を施すことにより得られる表面近傍の硬化により、表面酸化層の破壊による摩擦係数の急激な上昇を抑制可能となったものと考えられる。

以上の結果から、ELID 研削を施すことにより形成される表面改質層の存在は、摩擦・摩耗特性の向上に寄与するものであり、通常の研磨を施した表面と比べて優れた特性を示すことが明らかとなった。とくに試験片に直接電圧を印加して ELID 研削を施すことにより得られる厚い酸化層の存在は、そのような特性の大幅な改善に寄与するといえる。ただし本研究は、ELID 研削を施すことにより形成される表面改質層が摩耗特性に及ぼす影響について、基礎的な知見を得るために行ったものであり、今後本技術を実用するためには、生体内環境を模擬し、実アプリケーションを想定した実験を行うことが重要であると考えている。

5.4 結 言

本章では金属系生体材料として広く用いられているステンレス鋼（SUS316L鋼）とチタン合金（Ti-6Al-4V合金）に対してELID研削を施し，その研削面の疲労特性および摩耗特性について明らかとした．その結果，以下の事柄が明らかとなった．

（1）ステンレス鋼（SUS316L鋼）に対してELID研削を施すことにより，試験片の疲労強度を改善することが可能となる．これは，i）ELID研削プロセスにおける砥粒成分の拡散による固溶体の形成に起因して表面近傍が硬化すること，ii）砥粒がしっかりと研削面に接触し，加工面を塑性流動させながら少しずつつくっていくというELID研削の加工形態により，加工面に圧縮残留応力が生起されることにより，き裂の発生と進展が抑制されることに起因するものと考えられる．

（2）チタン合金（Ti-6Al-4V合金）に対してELID研削を施すことにより，大気中，無潤滑環境下における摩耗特性が改善される．これは，i）ELID研削を施すことにより形成される厚い酸化層が潤滑剤として作用し，摩耗初期の摩擦係数が低下すること，ii）摩耗の進行により酸化層が削りとられた場合にも，表面の硬化層の存在により摩擦係数の急激な上昇を抑制可能となることに起因するものと考えられる．とくに試験片に直接電圧を印加してELID研削を行い加工面の酸化層を厚膜化させることにより，上記i）の効果が顕著に表れ，摩耗特性の大幅な改善が可能となる．

第 6 章

ELID研削による表面改質効果の応用

6.1 緒 言

第 3 章において、ELID 研削の加工プロセスで、チタン合金を基材とする試験片に対して直接電圧を印加しながら加工を行うことにより、加工面に形成される酸化皮膜を厚膜化させることが可能となることを明らかにした。また、そのような改質層の存在により ELID 研削を施した表面では、耐食性や生体適合性が向上するということが明らかとなった。ただし実際に使用されるインプラントには、上記のような特性に加えて、使用される部位に応じて特有の特性を持たせることが重要となる場合がある。中でも加工面の酸化現象を利用してそのような特性を持たせる方法もある。

例えば、チタンは表面に形成される酸化皮膜がある厚さ以上になると光の干渉作用により、その厚みによって表面の色調が変化することが知られている⁸⁵⁾。このような現象を利用して、骨折治療に使用するボーンプレートを固定するためのスクリューなどでは、製品の誤使用を防ぎ、手技を効率的に進行させるという目的から、製品の規格ごとに表面の色調を変えるという方法が行われることがある。

また、人工歯根などの骨との強固な結合が必要となるような部位では、骨芽細胞の付着を促進させるという観点から、酸化反応を利用して表面に微細な凹凸を作製し、骨との結合を促すという方法が行われることがある。

そこで本章ではまず、第 3 章で明らかにした ELID 研削による表面改質効果を応用し、上記のような特性を付与することを試みた。

一方、ステンレス鋼はチタンなどと比べ安価で手に入りやすく、生体材料としても広く用いられている。しかしながらステンレス鋼を使用する場合、チタンなどで行われているような酸化処理などの比較的簡便な手法による表面改質の適応が難しく、イ

オン注入法など大掛かりな装置により表面改質を行う場合にはコスト増に繋がるため、素材自体をそのまま埋入することが多い。そのため長期間の埋入を必要とする部位への使用が年々減少しているといえる。

そこで本章では、ステンレス鋼に対する新たな表面処理手法として、比較的簡便な表面処理手法である大気酸化処理とELID研削を組み合わせた新しい表面改質手法を提案することとした。

6.2 酸化層の膜厚制御による加工面の色調制御

前述した通り、チタンは表面に形成される酸化皮膜がある厚さ以上になると光の干渉作用により、その厚みによって表面の色調が変化することが知られており、そのような現象を利用して、インプラント表面の色調を製品の規格により変化させる方法が行われる。本節では、そのような処理にELID研削による表面改質効果を利用することの可能性について明らかとすることとした。

まず、加工面の色調制御を行うための加工装置として図6-1に示すようなデスクトップ型ELID研削機（トライダー）を使用した。加工の際には試験片は固定されており、砥石軸（X, Y, Z）を制御することにより加工を行った。表6-1に加工条件を示す。また、本節では試験片の色調を制御するため、試験片で起こる酸化反応を制御する必要があるが、その際にはELID電源の電解条件を変更することにより行った。なお、具体的な電解条件については表6-1中に示している。

図6-2に、実際に電解条件を変えながらTi-6Al-4V合金の加工を行い、色調の制御を行った一例を示す。同図より、砥石の送りごとに電解条件を変更することにより、表面の色調が変化していることがわかる。すなわち、ELID研削の表面改質効果を応用することにより、加工面の色調を制御可能となることが明らかとなった。このことは、前述したような製品の色調を制御する手法としてELID研削を利用することの有効性を示すものである。

次に、図6-2で得られた表面の色調から、試験片表面に形成される酸化皮膜の膜厚を推定し^{85), 114)}、試験片に対して与える電解条件との関係についてまとめたものを表6-2に示す。同表より、試験片に対して与える電解条件を変化させることにより、加工面に形成される酸化皮膜の膜厚も変化していることがわかる。またその膜厚は、電解時の電圧

値と電流値を大きくするにしたがって厚くなっていることがわかる。このことは、ELID研削を施すことにより加工面の酸化皮膜を単に厚膜化させるだけでなく、その膜厚を制御可能となることを示唆するものであり、様々なスケールのインプラントに対してELID研削の表面改質効果を適用することが可能となることを示すものである。

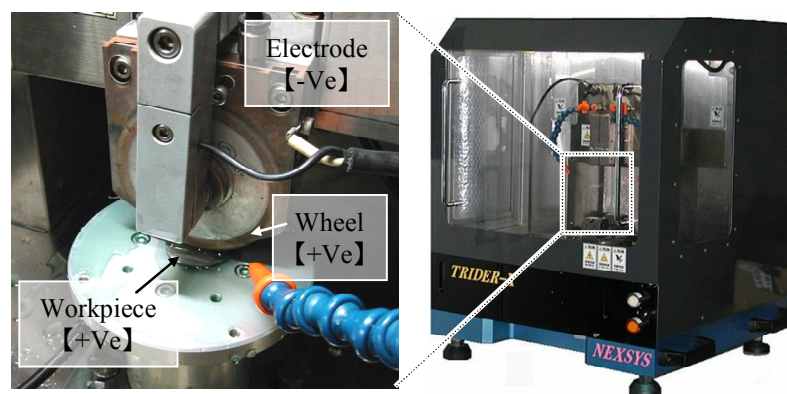


図 6-1 デスクトップ型ELID研削機（トライダー）の外観図

表 6-1 ELID研削による最終仕上げ条件

Workpiece	Ti-6Al-4V alloy
Grinding machine	Compact desktop-type 3-axis grinding machine
Grinding wheel	Cast iron bond diamond wheel : #4000
Electrical condition	Open Voltage (E_o) : 60V, Open Current (I_p) : 1A Open Voltage (E_o) : 60V, Open Current (I_p) : 2A Open Voltage (E_o) : 90V, Open Current (I_p) : 10A Open Voltage (E_o) : 150V, Open Current (I_p) : 1A Open Voltage (E_o) : 150V, Open Current (I_p) : 2A $\tau_{on} / \tau_{off} : 2\mu s$
Grinding condition	Wheel rotation: 4000rpm, Feed rate: 200mm/min, Depth of cut: 1 μ m

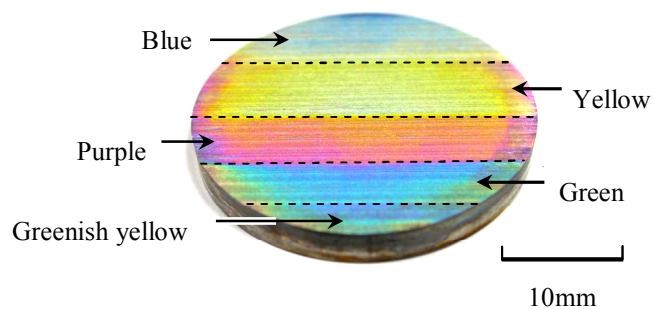


図 6-2 色調制御を行ったTi-6Al-4V合金のマクロ観察写真

表 6-2 色調から推定した酸化皮膜の膜厚と電解条件との関係

Electrical condition	60V (1A)	60V (2A)	90V (10A)	150V (1A)	150V (2A)
Color	Blue	Yellow	Purple	Green	Greenish yellow
Thickness of Oxide nm	50	110	150	180	200

6.3 酸化層の厚膜化によるチタン合金(Ti-6Al-4V合金)の生体親和性向上

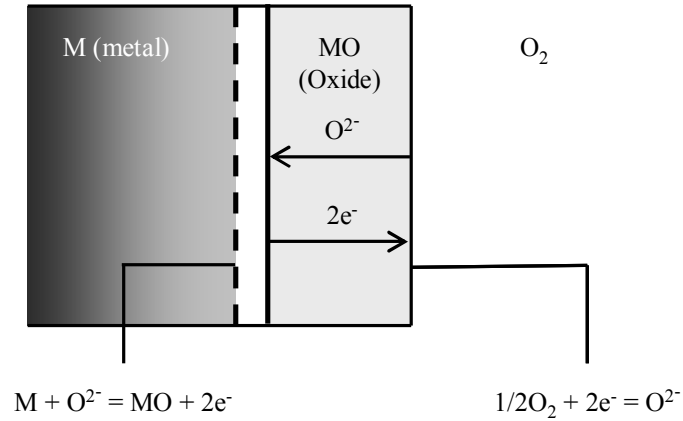
人工股関節のステム部や人工歯根などの骨との強固な結合が必要となるような部位では、材料の表面と生体骨とを、いかに早く強固に結合させるかという点が重要となる。第4章でも述べた通り、骨との結合には骨芽細胞の付着を促進させることが有効となる。そのような細胞との付着性を向上させるため、材料表面に微細な凹凸を作製するという方法が用いられることがある¹¹⁵⁾。これは、表面に微細な凹凸が存在すると、細胞付着の原因となるタンパク質の吸着が促進されるという性質を利用したものである。実際にブラスト処理等を用いて表面を粗化させるといった処理は、インプラントの表面処理として、とくに骨と接合する部位にすでに実用されている。またそれ以外にも、陽極酸化法により表面に微細な凹凸を作製し、それにより細胞の付着を促進させるといった研究^{116), 117)}も行われている。

材料が酸化し、酸化皮膜が成長する過程は、イオンの拡散に基づき二つの機構に分類される¹¹⁸⁾。一つ目は、酸素イオンが高い移動度を有し、それが内方へ拡散する場合、また二つ目は金属イオンが相対的に高い移動度を有し、それが外方へ拡散する場合である。図6-3(a), (b)にこれら二つの酸化膜の成長機構を模式的に示したものを示す。同図は、酸素雰囲気中で金属が酸化する際のイオンの動きを模式的に示したものである。

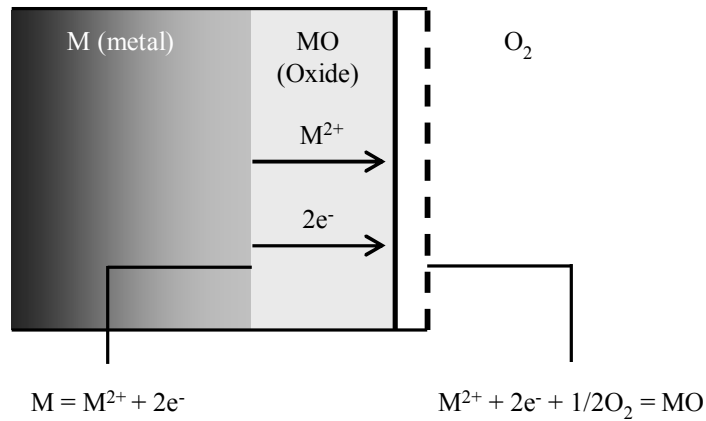
同図(a)の場合では、金属原子(M)は2個の電子を放出するが、電子のみが酸化物(MO)と酸素(O₂)の界面へ移動し、そこで酸素分子と結合して酸素イオン(O²⁻)を生成する。このイオンが酸化物内を移動し金属と酸化物界面へ到達し、そこに存在する金属イオン(M²⁺)と反応して新たな酸化物を生成する。この場合、新しい酸化物は皮膜の内側に生成するという、いわゆる内部酸化反応が起こる。

一方、同図(b)の場合では酸化物を形成する金属原子は酸化物に2個の電子を与えて金属イオンを生成する。金属イオンと電子は酸化物内を移動して酸化物と酸素の界面に到達する。そこで酸素分子は電子を受け取り、酸素イオンとなる。そして、金属イオンと酸素イオンはすでに存在する酸化物層の外側に新しい酸化物を形成する。このことを外部酸化といい、このような機構で酸化物が成長した場合には、新しい酸化物の形成に伴いその表面には微細な凹凸が形成され、表面は粗化する。

本研究で使用しているチタン合金の酸化膜形成の場合、通常は内部酸化反応が支配的となる。ただし、電気的な反応や温度などの影響により、ある一定以上の酸化反応が進行すると、内部酸化反応のみならず外部酸化反応も同時に進行し、酸化皮膜の膜厚は増大する。この場合には前述した通り、その表面は粗化する。



(a) 内部酸化反応



(b) 外部酸化反応

図 6-3 酸化膜の成長機構の模式図

本節ではこのような現象を利用し、試験片に直接電圧を印加してELID研削を行う際の電圧値を、これまでの90V (10A) から、150V (10A) に上昇させ、さらに砥石と試験片との間で起こる酸化反応時間を前章までよりも長く設定することにより酸化反応を促進させ、加工面の外部酸化反応を利用して微細凹凸を作製することを試みた。また、そのような表面の生体親和性について、第4章で行った付着細胞数という観点から検討・考察を行った。なお、印加電圧の150Vは本研究で使用したELID電源では最も高い電圧値である。このようにして作製した試験片をT-Ap₁₅₀ELID seriesと称する。

図6-4, 6-5にT-Ap₁₅₀ELID seriesに対してFE-SEMによる表面観察およびAFMによる表面の3次元観察を行った結果を示す。これらの図より、T-Ap₁₅₀ELID seriesの表面には無数の孔が存在しており、約2 μ m程度の高さの凹凸が形成されていることがわかる。これは、前述の通り本試験片を作製する際に酸化反応を促進させたことにより、加工面の酸化反応が外部酸化反応を伴う機構へと変化したことに起因するものと考えられる。

このように作製された微細な凹凸が生体親和性に及ぼす影響について調べるため、第4章と同様の条件で付着細胞数の測定を行った。その際比較材として、第4章で最も高い付着細胞数の値を示したT-ApELID series (ELID研削プロセスで試験片に直接90V (10A) の電圧を印加して研削を行った試験片) を準備した。

図6-6に各試験片の付着細胞数測定の結果を示す。同図より、T-ApELID seriesと比較して、T-Ap₁₅₀ELID seriesの付着細胞数は明らかに高い値を示していることがわかる。このことは、ELID研削による厚い酸化層形成を応用し、表面に微細な凹凸を作製することで、極めて高い生体親和性を得ることが可能となることを示すものであり、骨との早期結合を目的とした改質技術としてその可能性を示唆するものである。ただし本測定結果は、データのばらつきが大きく、また比較材としてT-ApELID seriesを用いたのみであるため、今後は試験数を増やし、現在実用されているブラスト処理を施した面と比較するなど、より詳細な分析を行う必要があると考えられる。また、本研究で得られた凹凸の形状についても、現時点ではその寸法や形状等を制御するには至っていない。この点についても、電解条件を検討する等の更なる検討が必要であると考えている。

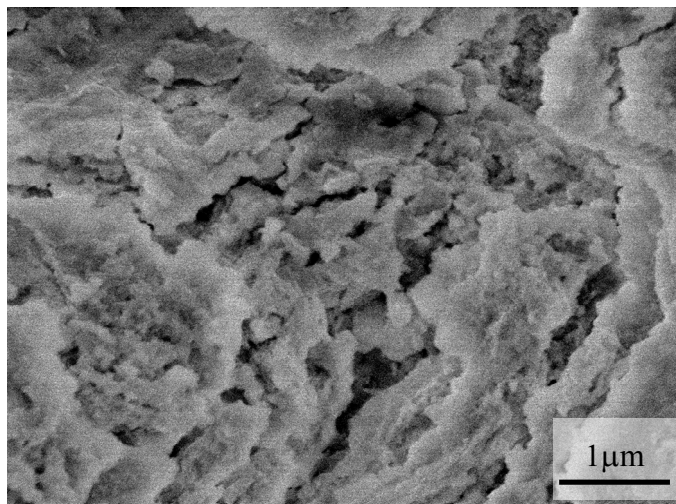


図 6-4 FE-SEMによる表面観察 (T-Ap₁₅₀ELID series)

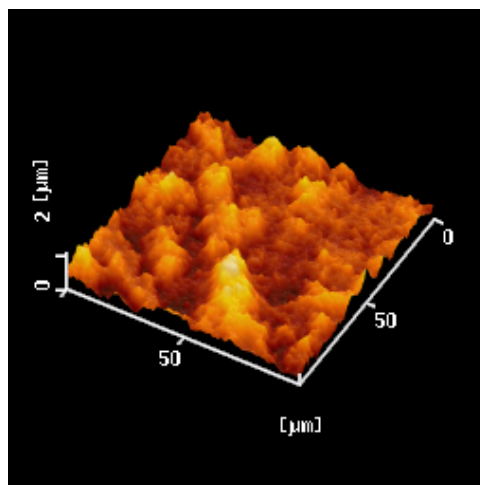


図 6-5 AFMによる表面の 3次元観察 (T-Ap₁₅₀ELID series)

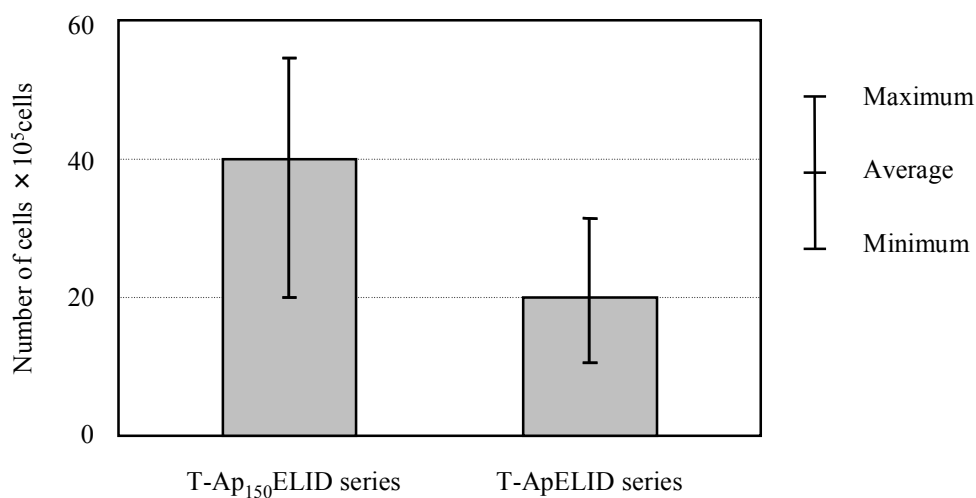


図 6-6 付着細胞数の測定結果

6.4 ELID研削と大気酸化処理を組み合わせたハイブリッド表面改質

緒言でも述べた通り、ステンレス鋼は生体材料の中では比較的安価で手に入りやすいため、生体材料として広く用いられている。しかしながら、ステンレス鋼はチタンと比べると材料の性質やコストの問題等により、従来の表面改質法を適用することが難しく、長期間の埋入を必要とする部位への使用が年々減少しているといえる。

そこで本節では、ステンレス鋼に対する新たな表面処理手法として、比較的簡便な表面処理手法である大気酸化処理とELID研削を組み合わせた新しい表面改質手法を提案することとした。

6.4.1 ハイブリッド処理による表面改質層の形成およびその構造解析

供試材としては第2章で使用したものと同様のSUS316L鋼を使用した。この試験片の一方の端面に対し、ELID研削加工を施した試験片 (S-ELID series) を準備した。なお、ELID研削の加工条件については第2章と同様とした。また比較材として、アルミナ粉末によるバフ研磨を施した試験片 (S-Alumina series) を準備した。

これらの試験片に対して、小型の大気炉を用いて600℃の温度で10分保持した後、常温まで自然冷却する大気酸化処理を施して供試状態とした。処理後の試験片をそれぞれ、S-TOELID series, S-TOAlumina seriesと称する。

まず、ELID 研削およびアルミナ粉末によるバフ研磨を施した後、それぞれ 600°C、10分保持の大気酸化処理を施した S-TOELID series および S-TOAlumina series に対して、マクロ観察を行った。その結果、S-TOELID series の表面は青紫色を呈しているのに対して S-TOAlumina series の表面は茶褐色を呈していた。このことから、大気酸化処理前に ELID 研削を行うことにより、通常、表面仕上げとして用いられる研磨を行ったものとは明らかに異なる表面状態を有する表面改質層（酸化層）が形成されているものと考えられる。

次にそれらの試験片の大気酸化処理前後の表面粗さを測定した結果を図 6-7 に示す。同図より、大気酸化処理前には、ELID 研削を施した試験片はアルミナ粉末によるバフ研磨を施した試験片と比較して表面粗さの値が若干高い値を示していることがわかる。しかしながら、大気酸化処理後の表面粗さは研磨により表面仕上げを行った試験片の場合、その値が著しく上昇していることがわかる。これは、ステンレス鋼に対して陽極酸化や大気酸化などの酸化処理を行う際に一般的に見られる現象であり、このことがステンレス鋼に対して酸化処理を適用できない理由の一つでもある。それに対して ELID 研削により表面仕上げを行った後に大気酸化処理を行った試験片に関しては、研磨後に大気酸化処理を行った試験片で見られた表面粗さの上昇が抑制されており、表面粗さの大きさが逆転していることがわかる。このことから、大気酸化処理前に ELID 研削を施す

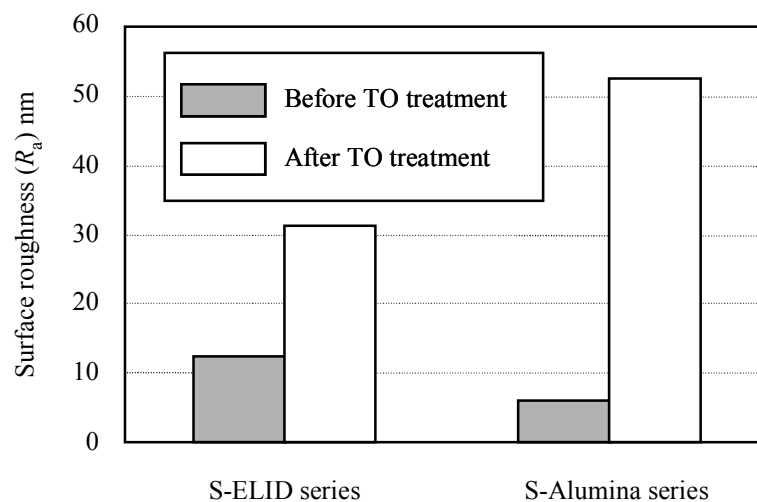


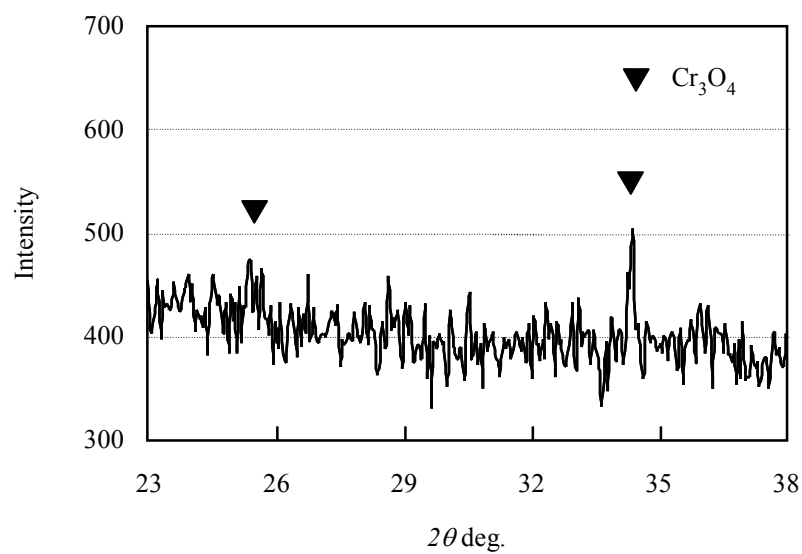
図 6-7 表面粗さ測定結果

ことにより、大気酸化処理後の表面の粗化を抑制し、良好な表面粗さを有する改質層を形成可能になるといえる。

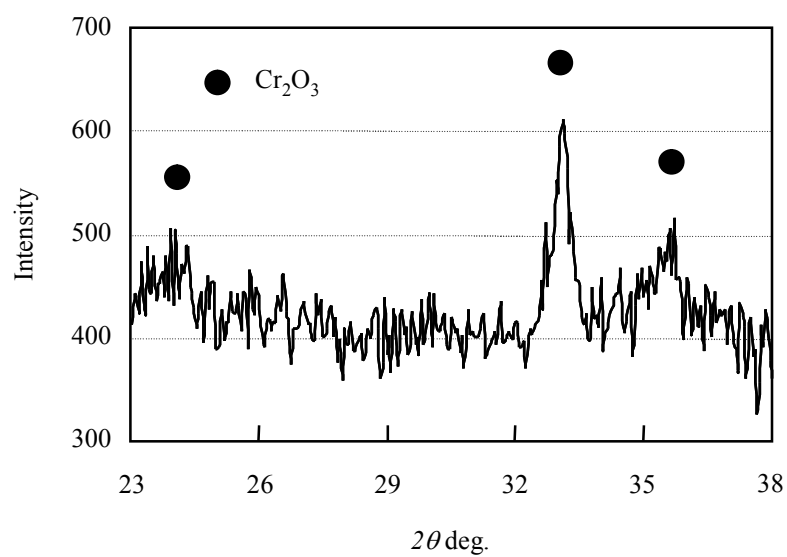
図6-8にS-TOELID seriesとS-TOAlumina series表面の結晶構造をXRDを用いて分析した結果を示す。同図(a)より、S-TOAlumina seriesの表面に形成された酸化皮膜は Cr_3O_4 の結晶構造を有していることが確認できる。それに対して同図(b)より、S-TOELID seriesの表面に形成された酸化皮膜はそれとは異なり、 Cr_2O_3 の結晶構造を有していることがわかる。すなわち両試験片の表面には異なる組成を有する酸化皮膜が形成されていることになる。S-TOAlumina seriesの表面で検出された Cr_3O_4 は、安定な三価クロム(Cr^{3+})と不安定な二価クロム(Cr^{2+})が混在して形成される酸化物であり、これらは酸化物としては不安定な状態で存在する¹¹⁸⁾。それに対し、S-TOELID seriesの表面で検出されたような Cr_2O_3 は、酸化物として極めて安定な状態であるということが知られている。したがって表面改質層としては効果的であると考えられる。

そこでこれらの改質層が具体的にどのような効果をもたらすかを検討するため、本研究では改質層の摩耗特性を調べた。具体的には、ELID研削を施した後に大気酸化処理を行ったS-TOELID seriesとアルミナ粉末によるバフ研磨を施した後に大気酸化処理を行ったS-TOAlumina seriesを準備し、これらに対して摩擦・摩耗試験を行った。本試験でも第5章と同様に試験面の基本的な摩擦・摩耗特性に着目するため、室温、大気中、無潤滑下で試験を行った。試験条件は、摺動速度: 5mm/s, 摺動距離: 15mm, 試験荷重: 0.1N, 繰返し数: 100往復とした。なお、試験片の相手材にはステンレスボール(直径約10mm)を用いた。得られた結果を図6-9に示す。同図より、S-TOELID seriesの摩擦係数は、S-TOAlumina seriesのそれに比べて低い値を維持していることがわかる。これは前述したように、S-TOELID seriesはS-TOAlumina seriesに比べて良好な表面粗さを有すること、また形成された改質層が極めて安定な状態で存在していることに起因するものと考えられる。

以上のことから、ELID研削と大気酸化を組み合わせたハイブリッド処理を行うことにより、大気酸化処理を行うことによる材料表面の粗化を抑制し、極めて安定な改質層を得ることが可能となり、高い摩耗特性を示すことが明らかとなった。



(a) S-TOAlumina series



(b) S-TOELID series

図 6-8 XRDによる表面の構造分析

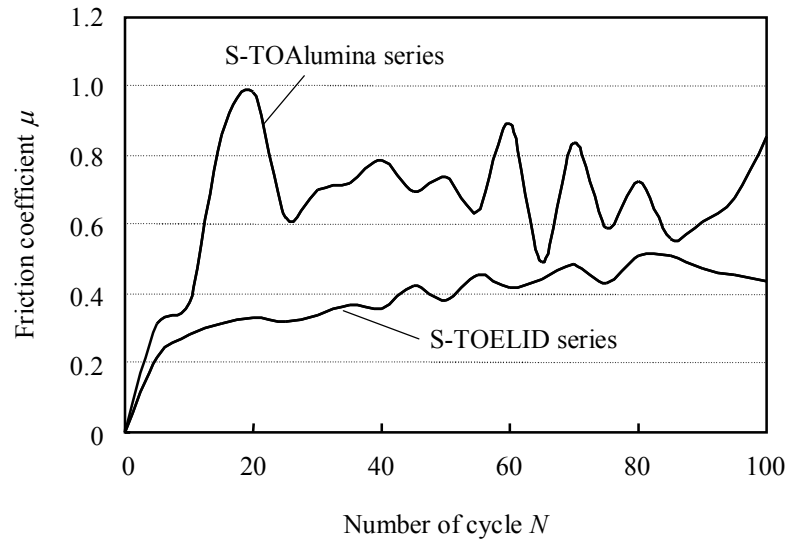


図 6-9 摩擦・摩耗試験結果

6.4.2 ハイブリッド処理による表面改質層の形成メカニズム

本項では前項で述べた改質層が形成されるメカニズムについて、表面の化学分析結果に基づき検討することとした。

図6-10および図6-11は、EDXを用いて高温酸化処理前後の表面の元素分析を行った結果である。図6-10の中でとくに注目すべき箇所を矢印で示すが、大気酸化処理前の研磨を施したのみの試験片 (S-Alumina series) からは酸素元素のピークが全く検出されない。それに対してELID研削を施した試験片 (S-ELID series) からは高い酸素元素のピークが検出されていることがわかる。これについては第3章で明らかとしたELID研削の表面改質効果により加工面に厚い酸化層が形成されたことに起因するものであると考えられる。

次に図6-11に着目すると、大気酸化処理の影響で処理前に研磨を施したS-TOAlumina seriesにおいても酸素元素のピークが確認されるが、そのピークは処理前にELID研削を施したS-TOELID seriesに比べて小さいことがわかる。すなわち、両材に施した大気酸化処理条件は全く同じであるにもかかわらず、処理後の酸素含有率は大きく異なるといえる。

そこで両試験片に形成される改質層の詳細について明らかとするため、XPS を用いた表面分析を行った。図 6-12 (a), (b) に、大気酸化処理前の ELID 研削を施したのみの試験片 (S-ELID series) とアルミナ粉末によるバフ研磨を施したのみの試験片 (S-Alumina series) に対して XPS により表面から内部深さ方向に、鉄、クロム、酸素元素の濃度分布を測定した結果を示す。なお、本試験における深さ方向へのエッチングレートは約 5nm/s である。同図より、ELID 研削を施すことにより、研磨を施したものと比較して酸化皮膜の厚膜化が促進され、さらに表面付近の酸素の拡散濃度が高くなっていることがわかる。これは前述の EDX の測定結果ともよく一致しており、ELID 研削を施すことにより形成される酸化層の存在が大気酸化処理中の酸化皮膜形成に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

図 6-13 (a), (b) に 600°C, 10 分の大気酸化処理を施した S-TOELID series と S-TOAlumina series に対して XPS を用いて表面から内部深さ方向に、鉄、クロム、酸素元素の濃度分布を測定した結果を示す。同図より、とくにエッチング時間 25s 付近、すなわち表面から深さ 100nm 程度までの領域内において、両試験片の鉄、クロム元素の挙動が全く異なることがわかる。そこで、これらの元素の挙動の相違から両試験片表面に形成される改質層について以下のように考える。

図 6-13 (a) において、S-TOELID series 表面の領域 I ではクロム元素よりも鉄元素が多く検出されている。このことから S-TOELID series の最表面には FeCr_2O_4 のスピネル型複酸化物が形成されていると考えられる¹¹⁹⁾⁻¹²¹⁾。この酸化物は極めて緻密で均一な構造であるため、外層酸化物として高い保護性を有する。この外層酸化物に覆われた領域内部では、粒界から Cr_2O_3 が内部酸化物として発生し、合金中を横方向、内部方向へと拡散し連続的な Cr_2O_3 層として安定な状態で形成される。領域 II は FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 が混在しており、領域 III に至っては、ほぼ Cr_2O_3 であると考えられる。

一方、図 6-13 (b) より、S-TOAlumina series 表面の鉄、クロム元素は S-TOELID series に見られたような大きな変動は見られない。XRD の結果を踏まえると、この領域は、 Cr_3O_4 を主成分として、一部 Cr_2O_3 が混在しているものと考えられる。すなわち、S-TOELID series とは異なり、アルミナ粉末によりバフ研磨を施した試験片に対して大気酸化処理を施した場合には、 FeCr_2O_4 のスピネル型複酸化物のような保護性のある外層酸化物が形成されないため、酸化層の成長挙動は不安定になると考えられ

る。さらに前述したように、 Cr_3O_4 はその化学組成から、安定な三価クロム (Cr^{3+}) と不安定な二価クロム (Cr^{2+}) が混在している状態にあるため、酸化挙動はより一層不安定となる。

以上の分析結果より、それぞれELID研削と研磨を施した後に大気酸化処理を行うことで得られる改質層の形成メカニズムは以下のように考えることができる。図6-14にそのメカニズムを模式的に示す。

大気酸化処理前にELID研削を施した試験片における特徴的な酸化皮膜形成挙動は、大気酸化処理前のELID研削プロセスにおいて、試験片表面に酸素を多く含む拡散層を形成させていたことが要因と考えられる。すなわち、ELID研削により試験片表面に酸素を多く拡散させておくことにより、大気酸化処理後はスピネル型複酸化物 (FeCr_2O_4) を保護層として最外層に瞬時に形成させ、優先的に内部酸化を促進させることができたものと考えられる。

一般的に、酸化物の成長が金属イオンの外方拡散により、酸化物/酸素界面で進行する場合には、皮膜と金属素地との接触が失われる可能性が大きく、一方酸素イオンの内方拡散により、金属/酸化物界面での皮膜の成長が行われる場合には、皮膜の密着性は比較的良好であると報告されている¹¹⁹⁾。このことから、大気酸化処理前にELID研削を施した試験片の場合、後者の金属/酸化物界面での皮膜の成長が支配的であるため、酸化皮膜は良好な密着性を有すると考えられる。一方、大気酸化処理前に研磨を施した試験片の場合、前者のように皮膜の成長が酸化物/酸素界面で進行するため、酸化皮膜の密着性が悪く剥がれやすくなり、その表面の損傷は激しくなるものと考えられる。

また、スピネル型複酸化物は、コバルト (Co) やチタン (Ti) とも形成させることが可能であるため、ステンレス鋼以外の合金においても、ELID研削を施すことにより上述したような効果は期待できる。すなわち、ELID研削と大気酸化処理の複合プロセスによる表面改質加工法は、耐食性、耐摩耗性を必要とする様々な素材へ適用できる可能性を有していると考えられる。

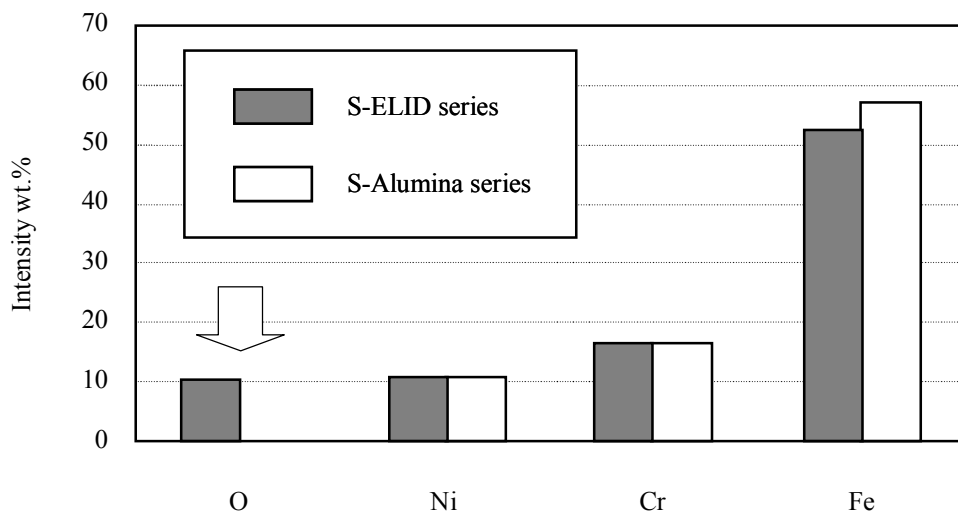


図 6-10 EDXによる元素分析結果（大気酸化処理前）

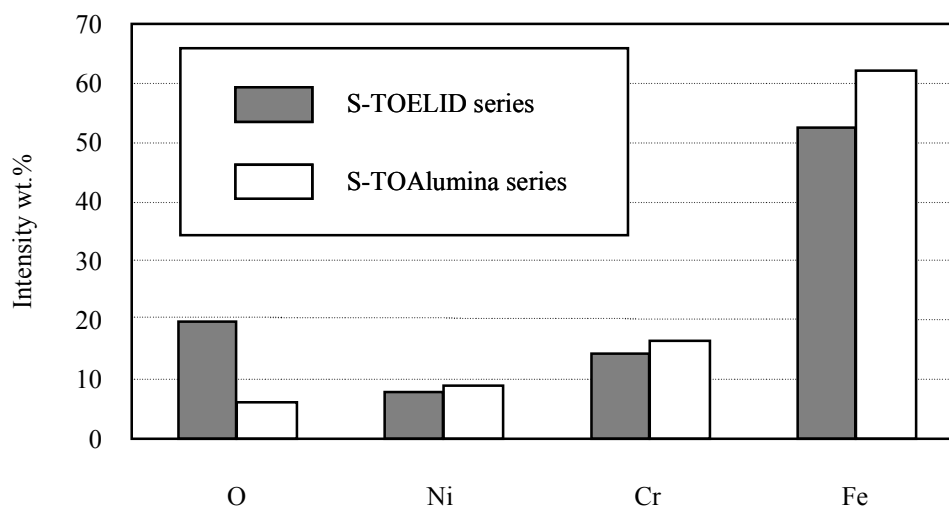
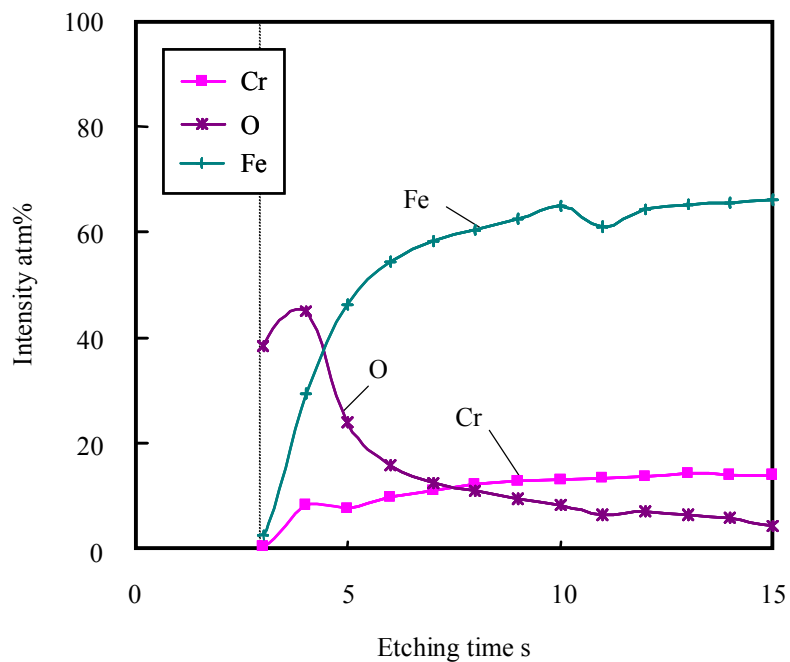
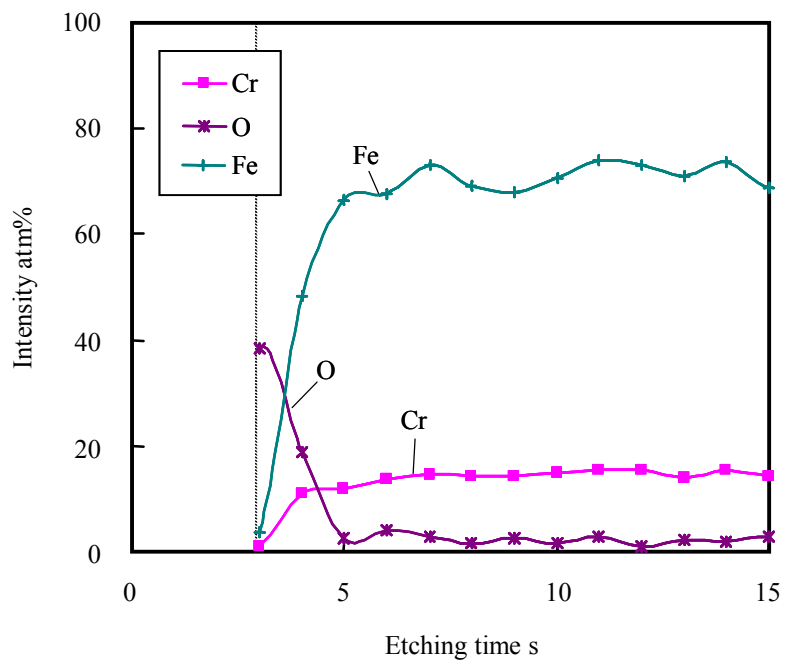


図 6-11 EDXによる元素分析結果（大気酸化処理後）

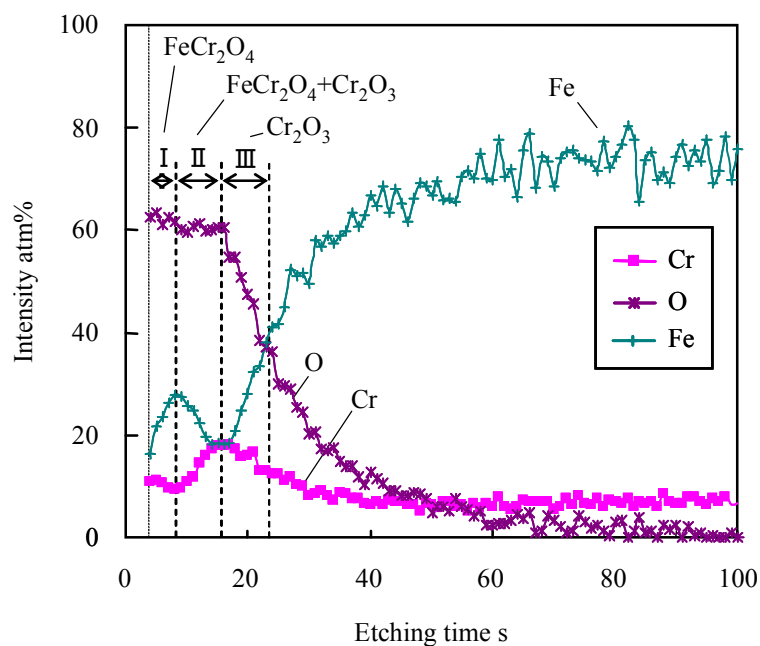


(a) S-ELID series

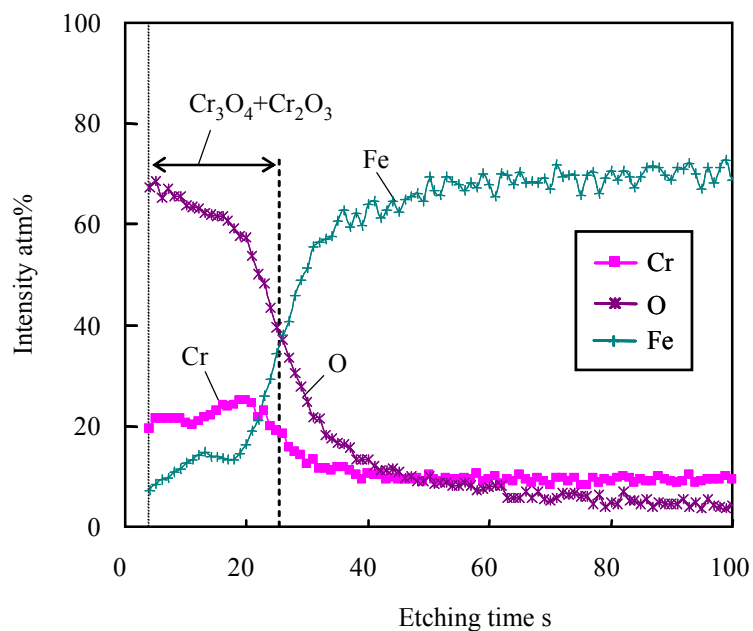


(b) S-Alumina series

図 6-12 XPSによる深さ方向の元素分析結果 (大気酸化処理前)



(a) S-TOELID series



(b) S-TOAlumina series

図 6-13 XPSによる深さ方向の元素分析結果 (大気酸化処理後)

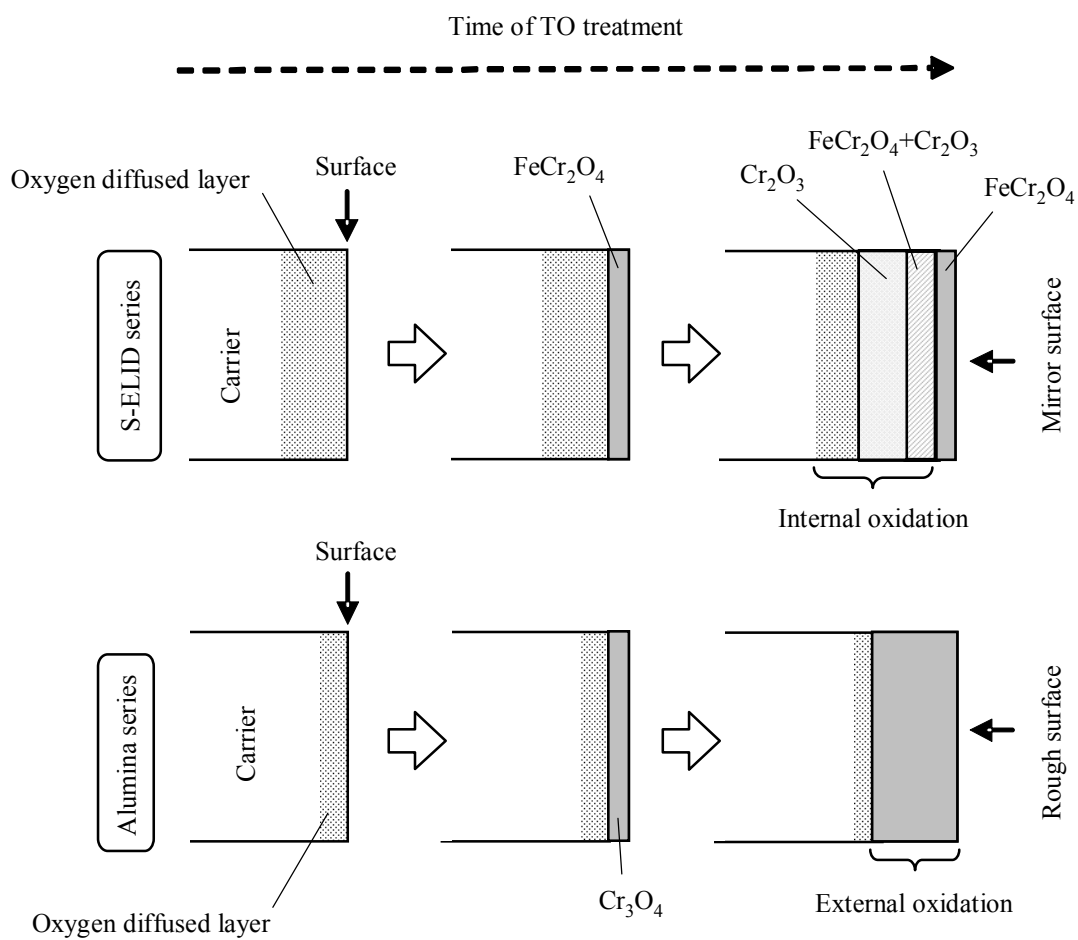


図 6-14 ハイブリッド処理による表面改質層形成メカニズム

6.5 結 言

本章では、前章までに明らかとしてきた ELID 研削による表面改質効果を応用した改質手法を提案し、その実用性について検討・考察を行った。その結果、以下の事柄が明らかとなった。

(1) チタン合金 (Ti-6Al-4V合金) を基材とし、試験片に直接電圧を印加してELID研削を行う方法を利用することにより、加工面に形成される酸化皮膜の膜厚を制御することが可能となり、それに伴う色調の制御も可能となる。

(2) 結言 (1) で述べたものと同様の方法で、試験片に印加する電圧値を高くし、加工面での酸化反応を促進させることにより、加工面で外部酸化反応に伴う微細凹凸を作製することが可能となる。このことにより、材料表面への細胞の付着を促進させることが可能となる。

(3) 結言 (1), (2) は、ELID 研削による表面改質効果を応用した手法を、i) インプラントの色調制御手法、ii) インプラントと骨との早期結合を目的とした表面改質手法として実用することの可能性を示すものである。

(4) ステンレス鋼に対してELID研削を施すことにより得られる酸素の拡散層の影響により、その後の大気酸化挙動が通常と異なり、非常に安定な酸化層を形成可能となる。また、研磨を施した後に大気酸化処理を行った試験片に比べてELID研削を施した後に処理を行った試験片は表面の粗化が抑制され、さらに優れた摩耗特性を示す。このことは、大気酸化処理前にELID研削を施すことにより、大気酸化処理時に極めて緻密かつ均一な構造を有するスピネル型複酸化物 (FeCr_2O_4 および Cr_2O_3) が形成されることに起因するものである。

以上のことは、ELID研削と大気酸化処理を組み合わせたハイブリッド処理が、ステンレス鋼に対する新しい表面改質手法として有効であることを示すものである。

第 7 章

結 論

本研究では、超精密鏡面研削技術であるELID (Electrolytic In-process Dressing) 研削を利用することにより、バイオインプラントに対する高精度の形状加工と表面改質処理とを同時に行うことが可能な「表面改質加工」ともいうべきプロセスを構築し、新たなインプラント作製技術としての可能性を見出した。第2章では、ELID研削を生体材料に対する鏡面加工法として適用することの可能性について述べ、第3章では、ELID研削を施すことにより得られる表面改質層の形成メカニズムの提案とその検証を行った結果について述べた。第4章および第5章では、ELID研削により得られる表面改質層が耐食性・生体適合性・機械的特性に及ぼす影響について述べた。さらに第6章では、具体的なアプリケーションを想定し、ELID研削の表面改質効果を応用することの可能性について述べた。以下、本研究により得られた結論をまとめる。

(1) ELID研削による生体材料の鏡面加工

ELID研削を生体材料に対する鏡面加工法として適用することを想定し、金属系生体材料として広く用いられているチタン合金 (Ti-6Al-4V合金) およびステンレス鋼 (SUS316L鋼) の鏡面加工を試みた。得られた結論を以下に示す。

SUS316L鋼に対してELID研削を施すことにより、平均表面粗さ R_a で10nm以下の極めて良好な表面粗さを得ることが可能となる。これは、ELID研削の特徴でもあるインプロセスでのドレッシングにより、常に砥粒の突き出しを一定に保つことが可能となり、それが加工プロセスにおいて効果的に作用しているためであると考えられる。

一方、Ti-6Al-4V合金に対してELID研削を施した場合には、部分的に鏡面仕上げが可能となるものの、所々に非常に大きな研削痕の残留が確認される。これは研削時の温度上昇等に起因して、砥石または試験片に切り屑等が凝着し、それが切れ刃として作用するなどの悪影響を及ぼすためだと考えられる。

ただし、加工点の温度上昇を考慮し、試験片を冷却しながらELID研削を行うことにより、砥石や試験片への切り屑等の凝着現象を抑制可能となり、前述のような大きな研削痕の残留のない極めて良好な表面を作製することが可能となる。

以上の結果は、ELID研削時の加工条件を適切に設定することにより、生体材料の鏡面加工法としてELID研削を適用可能であることを示すものである。

(2) ELID研削による表面改質層形成とそのメカニズムの提案

ELID研削を施した表面について詳細な分析を行うことにより、ELID研削により形成される表面改質層について調べた。またそのような改質層について、ELID研削の加工プロセスを考慮して、その形成メカニズムを提案し、さらに提案したメカニズムの検証を行った。得られた結論を以下に示す。

ELID研削を施した表面には、通常の研磨を施したものに比べて厚い酸化皮膜が形成され、また同時に基材内部に酸素の拡散層が形成される。このような表面改質層（酸化層）の形成は、ELID研削プロセス中の電解時に発生した水酸イオンが、研削により活性となりアノード反応（酸化反応）が起こりやすい状態となった加工面と反応するというメカニズムに起因するものと考えられる。

上述のELID研削による表面改質層の形成メカニズムについては、i) ELID研削の電解現象を制御する電解電圧を上昇させることにより、試験片と電極との間で起こる電解現象が促進され、加工面に形成される酸化皮膜が厚膜化されること、ii) 研削液中の溶存酸素量を増加させることにより、加工面での酸化反応が促進され、通常の研削液による加工の際に形成されるものよりも厚く安定な酸化層を形成させることが可能となること、iii) 試験片に直接電圧を印加し、その表面で積極的にアノード反応を起こさせながらELID研削を施すことにより、通常のELID研削を施した加工面に形成される酸化皮膜よりも厚い酸化皮膜を形成可能となるという検証結果からもその妥当性を示すことができる。

また、ELID研削では、その加工プロセスにおいて使用した砥粒成分の拡散層が形成される。このような砥粒成分拡散層の形成は、材料自身の冶金学的な性質に加えて、ELID研削加工特有の加工点での温度上昇に起因したメカニズムによるものと考えられる。

このことに関しては、低温環境下でELID研削を行うことで砥粒成分の拡散現象が確認されないことからその妥当性を示すことができる。

(3) 生体材料の耐食性および生体適合性に及ぼすELID研削の効果

結論(2)で述べたELID研削を施すことにより得られる表面改質層の存在が、生体材料の耐食性および生体適合性に及ぼす影響について検討を行った。耐食性については電気化学的手法を用いることにより、自然状態における溶解性、試験片表面と腐食溶液との界面における腐食反応性、耐孔食性といった観点から明らかとした。また生体適合性については、*in vitro*で細胞を用いた浸漬試験を行い、材料表面と細胞との親和性および細胞毒性を評価することにより明らかとした。得られた結論を以下に示す。

ステンレス鋼(SUS316L鋼)に対してELID研削を施した試験片表面の耐食性は、アルミナ砥粒により鏡面状に仕上げた試験片と比較して著しく良好となる。これはELID研削を行う際、試験片表面に安定な酸化皮膜が形成され、さらに酸素元素の拡散層が形成されることにより、加工面の化学的な安定性が向上することに起因するものであると考えられる。

またチタン合金(Ti-6Al-4V合金)に対してELID研削を施した試験片は、SiO₂粉末によるバフ研磨を施した試験片に比べて自然電位、腐食反応性および耐孔食性の観点から高い耐食性を示す。またその傾向は、試験片に直接電圧を印加してELID研削を行った試験片において顕著に認められる。これはELID研削を施すことによりもたらされる酸化皮膜の厚膜化および酸素の拡散に起因するものだと考えられる。

ELID研削を施した表面では、SiO₂粉末によるバフ研磨を施した表面に比べて細胞の付着数が増加する。これは、ELID研削では常に電気化学的な反応を起こさせながら加工を行っているため、加工面の静電的な性質が変化したことに起因するものだと考えられる。また、そのような反応により形成される厚く安定な酸化層の存在により、細胞の付着による腐食を抑制し、細胞毒性を低下させることが可能となる。

(4) 生体材料の機械的特性に及ぼすELID研削の効果

結論(2)で述べたELID研削を施すことにより得られる表面改質層の機械的特性について、試験片の疲労強度および摩耗特性の観点から検討を行った。得られた結論を以下に示す。

ステンレス鋼(SUS316L鋼)に対してELID研削を施すことにより、試験片の疲労強度が向上する。これは、i) ELID研削プロセスにおける砥粒成分の拡散による固溶体の形成に起因して表面近傍が硬化しき裂の発生が抑制されること、ii) 砥粒がしっかりと研削面に接触し加工面を塑性流動させながら少しずつすくいとるというELID研削の加工形態により加工面に圧縮残留応力が生起され、き裂の進展が抑制されることに起因するものと考えられる。

またチタン合金(Ti-6Al-4V合金)に対してELID研削を施すことにより、大気中、無潤滑環境下における摩耗特性が改善された。これは、i) ELID研削を施すことにより形成される厚い酸化層が潤滑剤として作用し、摩耗初期の摩擦係数が低下すること、ii) 摩耗の進行により酸化層が削りとられた場合にも、表面の硬化層の存在により摩擦係数の急激な上昇を抑制可能となることに起因するものと考えられる。とくに試験片に直接電圧を印加してELID研削を行い加工面の酸化層を厚膜化させることにより、上記 i) の効果が顕著に表れ、摩耗特性の大幅な改善が可能となる。

(5) ELID研削による表面改質効果の応用

まず、ELID 研削による表面改質効果を応用して、インプラントの色調制御技術およびインプラントと骨との早期結合を目的とした改質技術として実用することの可能性について検討を行った。得られた結論を以下に示す。

試験片に直接電圧を印加して ELID 研削を行う方法を利用することにより、加工面に形成される酸化皮膜の膜厚を制御することが可能となり、それに伴う色調の制御も可能となる。また、そのような酸化反応をさらに促進させることにより、表面に微細な凹凸が形成され、生体親和性を向上させることが可能となる。以上のことは、ELID 研削を、i) インプラントの色調制御技術、ii) インプラントと骨との早期結合を目的とした改質技術として実用することの可能性を示すものである。

次に、ステンレス鋼に対する新たな表面処理手法として、比較的簡便な表面処理手法である大気酸化処理とELID研削の表面改質効果を組み合わせた新しい表面改質手法の提案を行った。得られた結論を以下に示す。

大気酸化処理前にELID研削を施すことにより、大気酸化処理時に極めて緻密かつ均一な構造を有するスピネル型複酸化物 (FeCr_2O_4 および Cr_2O_3) を形成可能となる。また、そのような安定な複酸化物の存在により、大気酸化処理前に研磨を施した表面に比べて表面粗さの上昇を抑制し、摩耗特性が向上する。以上のことは、ELID研削と大気酸化処理を組み合わせたハイブリッド処理が、ステンレス鋼に対する新しい表面改質手法として有効であることを示すものである。

以上の研究結果は、ELID研削が鏡面加工技術としてのみならず、それと同時に表面改質層を形成することが可能となる「表面改質加工」法として有効であり、生体材料の耐食性、機械的特性、生体適合性改善に役立つことを示すものである。

本論文で示した知見は、学術的観点では加工の分野における新たな知見として、材料と工具との界面で起きる現象の解明に貢献できるものと考えられる。また、インプラントの新しい製造技術としての可能性も期待でき、工業的にも極めて重要な役割を果たすと考える。

ただし本研究で明らかとしたのは、インプラントを使用する上で極めて基礎的な内容であり、具体的なアプリケーションを想定して行ったものではない。とくにインプラントの場合、その使用部位によって求められる特性が大きく異なるため、実用性といった観点から考えると課題は多く残されているといえる。そのため、今後は具体的なアプリケーションを想定した条件で実験を行い、本研究で得た基礎的な知見をもとに、更なる詳細な検討を行う必要があるといえる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、最後まで親身に御指導、御鞭撻を戴きました慶應義塾大学理工学部 小茂鳥潤 助教授に深く感謝の意を表します。また、小茂鳥助教授には、研究者への道を勧めて戴き、その在り方を御指導戴きました。心より御礼申し上げます。

本塾理工学部 清水真佐男 名誉教授には、研究室配属当初から研究遂行に関して多くの貴重な御指導、御助言を戴きました。厚く御礼申し上げます。

本塾理工学部 青山藤詞郎 教授、飯田訓正 教授、宗宮詮 教授には、本論文の執筆にあたり大変貴重な御指導、御助言を戴きました。深く感謝の意を表します。

また本塾理工学部ライフデザイン工学専修の諸先生方には、ドクターフォーラムや公聴会において本論文の構成から内容に至るまで、数多くの貴重な御指導、御助言を戴きました。厚く御礼申し上げます。

独立行政法人 理化学研究所大森素形材工学研究室 主任研究員 大森整氏には、研究の方向性に関して大変貴重な御指導、御助言を戴きました。厚く御礼申し上げます。また非常に丁寧に御指導戴く中で、研究の面白さ、難しさなど様々なことを学ばせて戴きました。それらは今後研究者として進む上で大変貴重な財産になると思います。改めて深く感謝の意を表します。

独立行政法人 理化学研究所 研究員 片平和俊氏には、本研究を開始した当初から常に親身になって御指導戴きました。厚く御礼申し上げます。また研究を通じて、研究者としてだけでなく、一社会人としてあるべき姿勢についても御指導戴きました。改めて深く感謝の意を表します。

謝 辞

上智大学理工学部 久森紀之氏には、筆者の研究について常に気にかけて戴き、ときには優しく、ときには厳しく御指導、御助言を戴きました。また学会参加の際にはいつも優しく声をかけて戴き、貴重な経験をさせて戴きました。心より御礼申し上げます。

茨城大学工学部 伊藤伸英氏、独立行政法人 理化学研究所 研究員 上原嘉宏氏、渡邊裕氏、新世代加工システム株式会社 取締役 深谷易史氏をはじめ同研究所および同社の皆様には、本研究を遂行する上で加工や種々の分析を行うのに際し、数多くの貴重な御指導、御助言を戴きました。心より御礼申し上げます。

独立行政法人 理化学研究所先端技術開発支援センター センター長 岩木正哉氏、同研究員 小林知洋氏、中尾愛子氏、橋爪大輔氏には、各種測定を行う際に装置の使用を御快諾戴き、御多忙であるにも関わらず非常に丁寧に御指導、御助言を戴きました。深く感謝の意を表します。

慶應義塾大学理工学部 中央試験所 技術職員 三谷智明氏には、TEM 観察をはじめ種々の測定に御協力戴きました。得られたデータは本研究の遂行に欠かせないものであります。心より御礼申し上げます。

深沢剣吾氏（現 高周波熱錬株式会社）、野田淳二氏（現 金沢工業大学）、曙紘之氏（現 茨城大学）には、本研究の遂行にあたり数多くの貴重な御指導、御助言を戴きました。また同先輩方には常に研究の状況を気にかけて励まして戴きました。心より御礼申し上げます。

また永田仁氏（現 東レ株式会社）には、筆者が研究室に配属された当初から何も分からない私に対して優しく御指導戴き、研究の楽しさを教えて戴きました。厚く御礼申し上げます。

さらに前濱文人氏（現 トヨタ自動車株式会社）とは、本研究を進める上で何度も熱く議論を交わし、研究の内容を深めることができました。また彼のバイタリティー溢れる発想や行動力は本研究の遂行に欠かせないものでした。改めて感謝の意を表します。

謝 辞

亀山雄高氏（慶應義塾大学大学院理工学研究科 博士課程）とは，研究室配属から現在まで，お互いに切磋琢磨しながら研究を進めて参りました．ときには遅くまでお互いの研究について議論を交わすこともありました．非常に充実した研究生活を共に過ごせたことを心から感謝致します．

慶應義塾大学工学部機械工学科小茂鳥研究室および清水研究室の諸先輩方，同輩，および後輩諸君とは，公私共に深いお付き合いをさせて戴き，かけがえのない研究生活を送ることが出来ました．心より感謝の意を表します．

最後に，本研究を遂行するにあたり影ながら支え励ましてくれた家族に感謝致します．筆者の進む道を理解し，常に支え励ましてくれた父 英雄，常に筆者の健康を気遣い，明るく応援してくれた母 裕美，いつも温かく見守ってくれた妹 仁美に深く感謝の意を表したいと思います．ありがとうございました．

2006年2月

参考文献

- 1) Y. Okazaki and E. Gotoh, *Materials Transactions*, 43, 12, (2002), 2943.
- 2) 角田方衛, 筏義人, 立石哲也, *金属系バイオマテリアルの基礎と応用, アイピーシー*, (2000).
- 3) 岡崎義光, *まてりあ*, 43, 3, (2004), 182.
- 4) 松田精吾, 松島巖, *腐食反応とその制御, 産業図書*, (1989).
- 5) 山本玲子, *材料科学*, 35, 6, (1998), 264.
- 6) G. C. F. Clark and D. F. Williams, *J. Biomed. Mater. Res.*, 16, (1982), 125.
- 7) K. E. Healy and P. Ducheyne, *J. Biomed. Mater. Res.*, 26, (1992), 319.
- 8) 米山隆之, 土居寿, 浜中人士, *生体材料*, 11, 2, (1993), 71.
- 9) 岡崎義光, 伊藤敦夫, 立石哲也ほか, *生体材料*, 11, 6, (1993), 338.
- 10) G. Meachim and D. F. Williams, *J. Biomed. Mater. Res.*, 7, (1973), 555.
- 11) H. J. Agins, N. W. Alock, M. Banasal et al, *J. Bone and Joint Surg.*, 70-A, 3, (1988), 347.
- 12) A. M. Ektessabi, T. Otsuka, Y. Tsubio, K. Yokoyama, T. Albrektsson, L. Semmerby and C. Johansson, *Int. J. PIXE.*, 4, 2&3, (1994), 81.
- 13) J. F. Osborn, P. Willich and N. Meenen, *Adv. Biomaterials*, 9, (1990), 75.
- 14) K. Bessho, K. Fujimura and T. Iizuka, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29, (1995), 901.
- 15) P. D. Bianco, P. Ducheyne and J. M. Cukler, *J. Biomed. Mater. Res.*, 31, (1996), 227.
- 16) P. D. Bianco, P. Ducheyne and J. M. Cukler, *Biomaterials*, 17, (1996), 1937.
- 17) P. D. Bianco, P. Ducheyne and J. M. Cukler, *J. Material Science: Materials in Medicine*, 8, (1997), 525.
- 18) 慕鷹, *整形外科*, 50, (1999), 50.
- 19) 慕鷹, 小林剛, 角田方衛, *日本整形外科学会雑誌*, 70, 8, (1996), S148.
- 20) 角田方衛, *生体材料*, 15, 5, (1997), 240.
- 21) 遠藤一彦, 松田浩一, 安彦善裕, 大野弘機, 賀来亨, *Zairyo-to-Kankyo*, 46, (1997), 682.
- 22) 前田澄満, 小茂鳥潤, 山田健人, *バイオマテリアル*, 21, 4, (2003), 319.

- 23) 尾島朋宏, 金沢大学十全医学学会雑誌, 108, 3, (1999), 371.
- 24) Y. Mu, T. Kobayashi, M. Sumita, A. Yamamoto, T Hanawa, *J. Biomed. Mater. Res.*, 49, (2000), 238.
- 25) 松本晃一, 松永康夫, 中川精和, *Zairyo-to-Kankyo*, 47, (1998), 104.
- 26) 山本玲子, 小林剛, 丸山典夫, 中沢興三, 角田方衛, *日本金属学会誌*, 59, 4, (1995), 463.
- 27) 丸山典夫, 角田方衛, 中沢興三, *鉄と鋼*, 77, 2, (1991), 290.
- 28) 丸山典夫, 小林剛, 角田方衛, *生体材料*, 13, 1, (1995), 14.
- 29) 丸山典夫, 中沢興三, 角田方衛, 佐藤充典, *生体材料*, 18, 1, (2000), 17.
- 30) K. Hayashi, I. Noda, K. Uenoyama and Y. Sugioka, *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, (1991), 515.
- 31) 木村博, 莊村泰治, *齒科材料・器械*, 7, 1, (1988), 106.
- 32) A. M. Ektessabi, *Surf. Coat. Technol.*, 68/69, (1994), 208.
- 33) J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry D. and A. M. Ektessabi, *J. Biomed. Mater. Res.*, 35, (1997), 309.
- 34) R. A. Buchanan, I. S. Lee and J. M. Williams, *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, (1990), 309.
- 35) I. S. Lee, R. A. Buchanan and J. M. Williams, *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, (1991), 1039.
- 36) 伊藤由彦, 伊藤明生, 東博純, *日置辰視, 表面技術*, 47, 4, (1996), 345.
- 37) P. R. Mezger and N. H. J. Creugers, *J. Dent.*, 20, (1992), 342.
- 38) T. Rostlund, P. Thomsen, L. M. Bjursten and L.E. Ericson, *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, (1990), 847.
- 39) R. A. Buchanann, E. D. Rigney Jr. and J. M. Williams, *J. Biomed. Mater. Res.*, 21, (1987), 355.
- 40) 久森紀之, 小茂鳥潤, 李秉濬, P.A. Dearnley, *生体材料*, 19, 4, (2001), 121.
- 41) H. Dong, A. Bloyce, P. H. Morton and T. Bell, *Surface Engineering*, 13, 5, (1997), 402.
- 42) H. Dong, A. Bloyce, P. H. Morton and T. Bell, In *Titanium '95, Science and Technology*, vol. III (Eds. P. A. Blenkinsop and W. J. Evans), (1996), 1999.
- 43) H. Dong, A. Bloyce, P. H. Morton and T. Bell, In *Titanium '95, Science and Technology*, vol. III (Eds. P. A. Blenkinsop and W. J. Evans), (1996), 2007.
- 44) M. Browne and P. J. Gregson, *Biomaterials*, 15, (1994), 894.
- 45) M. Semlitsch, H. Weber and R. Steger, In *Titanium '95, Science and Technology*, vol. I (Eds. P. A. Blenkinsop and W. J. Evans), (1996), 1742.

- 46) Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, Schon R, *Biomaterials*, 13, (1992), 781.
- 47) Robert M, Streicher, Hinz Weber, Rolf Schon and Manfred Semlisch, *Biomaterials*, 12, (1991), 125.
- 48) I. M. O. Kangasniemi, C. C. P. M Verheyen, E. A. van der Velde and K. deGot, *J. Biomed. Mater. Res.*, 28, (1994), 563.
- 49) M. Yoshinari, Y. Ohtsuka and T. Derand, *Biomaterials*, 15, (1994), 529.
- 50) M. Yoshinari, T. Hayakawa, J C. G. Wolke, K. Nemoto and J. A. Jansen, *J. Biomed. Mater. Res.*, 37, (1997), 60.
- 51) C. K. Wang, J. H. Lin, C. P. Ju, H. C. Ong, R. P. H. Chang, *Biomaterials*, 18, (1997), 1331.
- 52) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, 32, (1996), 409.
- 53) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, 8, (1997), 341.
- 54) H. M. Kim, H. Takadama, F. Miyaji, T. Kokubo, S.Nishiguchi and T. Nakamura, *J. Material Science: Materials in Medicine*, 11, (2000), 555.
- 55) H. M. Kim, Y. Sasaki, J. Suzuki, S. Fujibayashi, T. Kokubo, T. Matsushita and T. Nakamura, *Bioceramics* 13, Ed. By S. Giannini and A. Moroni, Trans Tech Pub., Switzerland, (2000), 227.
- 56) H. M. Kim, F.Miyaji, T.Kokubo, S.Nishiguchi and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, 45, (1999), 100.
- 57) W.Q. Yan, T.Nakamura, M.Kobayashi, H.M. Kim, F. Miyaji and T. Kokubo, *J. Biomed. Mater. Res.*, 37, (1997), 265.
- 58) T. Kokubo, B.C. Yang, M. Uchida, H. M. Kim, B.J. Liang, S. Fjibayasi, T. Nakamura. J. Suzuki and T. Matsushita, *Proc. 17th Euro. Conf. Biomaterials*, Ed. By Euro. Soc. Biomaterials, (2002), T6.
- 59) B. Liang, S. Fujibayashi, J. Tamura, M. Neo, H. M. Kim, M. Uchida, T. Kokubo and T. Nakamura, *Bioceramics* 15, (2002).
- 60) C. Ohtsuki, H. Iida, S. Hayakawa and A. Osaka, *J. Biomed. Mater. Res.* 35, (1997), 39.
- 61) S. Kaneko, H. Inoue, K. Kobayashi, C. Ohtsuki and A. Osaka, *Bioceramics* 11, Ed. By R. G. Legeros & J. P. Legeros, New York, (1998), 667.
- 62) T. Hanawa, M. Kon, H. Ukai, K. Murakami, Y. Miyamoto and K. Asaoka, *J. Biomed. Mater. Res.*, 34, (1997), 273.

- 63) T. Hanawa, Y. Kamiura, S. Yamamoto, T. Kohgo, A. Amemiya, H. Ukai, K. Murakami and K. Asaoka, *J. Biomed. Mater. Res.*, 36, (1997), 131.
- 64) T. Hanasaw, K. Asami and K. Asaoka, *Corr. Sci.*, 38, (1996), 1579.
- 65) T. Hanasaw, K. Asami and K. Asaoka, *Corr. Sci.*, 38, (1996), 2061.
- 66) 増井清徳, 南久, *精密工学会誌*, 64, 12, (1998), 1723.
- 67) 南久, 増井清徳, 塚原秀和, 萩野秀樹, *電気加工学会誌*, 36, 83, (2002), 62.
- 68) 塚原秀和, 南久, 出水敬, 増井清徳, 曾根匠, *熱処理*, 43, 1, (2003), 31.
- 69) ASTM F138, Specification for Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Impants (Special Quality).
- 70) 大森整, *ELID研削加工技術*, 工業調査会, (2000).
- 71) 大森整, *精密工学会誌*, 59, 3, (1993), 43.
- 72) H. Ohmori and T. Nakagawa, *Annals of the CIRP*, 39, 1, (1990), 320.
- 73) H. Ohmori, *Int. Journal of JSPE*, 26, 4 (1992), 273.
- 74) 大森整, *NIKKEI MECHANICAL*, 10, (1999), 541.
- 75) 大森整, *表面科学*, 22, 3, (2001), 167.
- 76) 埴隆夫, *粒子線技術開発研究会*.
- 77) R. Komanduri, *Wear*, 76, (1982), 15.
- 78) 芦浦保之, 本西英, *チタン加工技術シリーズ 1 -機械加工変-, チタニウム・ジルコニウム*, 35, 3, (1987), 131.
- 79) 田中善衛, 小関隆博, 金田亮, 菅野幹男, *砥粒加工学会誌*, 46, 6, (2002), 301.
- 80) 宮川修, *補綴誌 (J. Jpn. Prosthodont Soc.)*, 42, (1998), 540.
- 81) B. Zhu, F. H. Zhang and H. Niu, *Key Engineering Materials*, 202-203, (2001), 309.
- 82) 河本末久, 矢野秋也, 樋口誠光, 杉田忠明, *研削加工と砥粒加工*, 共立出版, (1996).
- 83) 埴隆夫, *工業材料*, 50, 2, (2002), 26.
- 84) 角田方衛, *まてりあ*, 37, 10, (1998), 859.
- 85) *チタニウム協会*, *チタンの加工技術*, 日刊工業新聞社, (1992).
- 86) 埴隆夫, *表面*, 39, 12, (2001), 504.
- 87) 岡崎進, *日本接着協会誌*, 21, (1985), 24.
- 88) T. D. Mckinley, *J. Electrochem. Soc.* 103, 10, (1956), 561.

- 89) 深井有, 拡散現象の物理, 朝倉書店, (1988).
- 90) W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Charnel Evans, Phil. Trans. Roy. Soc. A, 233, (1934), 1.
- 91) Z.A. Zoya, R. Krishnamurthy, Journal of Materials Processing Technology, 100, (2000), 80.
- 92) Shane Y. Hong, Yucheng Ding, International Journal of Machine Tools & Manufacture 41, (2001). 1417.
- 93) Mustafizur RAHMAN, Yoke San WONG and A. Rahmath ZAREENA, JSME International Journal, Series C, 46, 1, (2003), 107.
- 94) 松本晃一, 松永康夫, 中川精和, Zairyo-to-Kankyo, 47, (1998), 104.
- 95) 腐食防食協会編, 腐食防食ハンドブック, 丸善株式会社, (2000).
- 96) JIS G0577, Method of Pitting Potential Measurement for Stainless Steels.
- 97) JIS G0577, Method for Making Anodic Polarization Measurement for Stainless Steels.
- 98) ASTM G3-74, Standard Recommended Practice for Conventions Applicable Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- 99) ASTM G5-72, Standard Recommended Practice for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- 100) 丹波章ほか, 組織培養の技術 基礎編 日本組織培養学会編, 朝倉書店, (1982).
- 101) 山科正平, 細胞を読む 電子顕微鏡で見る生命の姿, 講談社, (1985).
- 102) S. Hiromoto, K. Noda and T. Hanawa, Corrosion Science, 44, 5, (2002), 955.
- 103) 鈴木秀人, 西野創一郎, 横田正二, 市川忠明, 伊藤吉保, 日本機械学会論文集(A編), 62, 593, (1996), 68.
- 104) 横田正二, 市川忠明, 西野創一郎, 鈴木秀人, 日本機械学会論文集(A編), 63, 608, (1997), 27.
- 105) 渡邊裕, 片平和俊, 大森整, 鈴木秀人, 2002年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2002), 529.
- 106) 田中義信, 津和秀夫, 井川直哉, 精密工作法, 共立出版, (1984).
- 107) 山田邦博, 国尾武, 高橋秀雄, 日本機械学会論文集, 35, 276, (1969), 1653.
- 108) P. J. E. Forsyth, J. Iron Steel, 83, (1954), 173.
- 109) P. J. E. Forsyth, J. Iron Steel, 83, (1954), 395.
- 110) P. J. E. Forsyth, J. Iron Steel, 85, (1956), 339.

参考文献

- 111) P. J. E. Forsyth, Proc. Crack Propagation Symp, 1, (1962), 76.
- 112) P. J. E. Forsyth, Act. Metallurg, 11, (1962), 703.
- 113) 山本雄, 兼田楨宏, トライボロジー, 理工学社, (1999).
- 114) 南久, 増井清徳, チタン, 48, 3, (2000), 216.
- 115) J. C. Keller, C. M. Stanford, J. P. Wightman, R. A. Draughn, and R. Zaharial, J. Biomed. Mater. Res., 28, (1994), 939.
- 116) C. Larsson, P. Thomsen, J. Lausmaa, M. Rodahl, B. Kasemo and L. E. Ericson, Biomaterials, 15, 13, (1994), 1062.
- 117) C. Larsson, P. Thomsen, B. -O. Aronsson, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo and L. E. Ericson, Biomaterials, 17, 6, (1996), 605.
- 118) 齋藤安俊, 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, (1986).
- 119) Holmes D. R., Whitlow W. H., Werkst u. Korros, 23, (1972), 741.
- 120) Stringer J., Werkst u. Korros, 23, (1972), 747.
- 121) 山本修二, 市村博司, セラミックコーティング膜の密着力の評価, 資源と材料, 107, 8, (1991), 576.

著者論文目録

1. 原著論文

- [1] Masayoshi Mizutani, Kazutoshi Katahira, Jun Komotori, Jin Nagata, and Hitoshi Ohmori: Surface finishing for biomaterials -Application of the ELID grinding method-, International Journal of Modern Physics B, 17, 8&9, (2003), 1395-1400.
- [2] 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 渡邊裕, 大森整: 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, 精密工学会誌, 69, 12, (2003), 1744-1748.
- [3] Masayoshi Mizutani, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, Hitoshi Ohmori, and Yutaka Watanabe: Improvement of Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Biomaterial (Ti-6Al-4V alloy) by ELID grinding, Journal of Key Engineering Materials, Vols. 257-258, (2003), 473-476.
- [4] 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 伊藤伸英, 大森整, 根本昭彦: 電気化学反応を利用した表面改質加工技術に関する研究 ~被加工物に対する電流印加の影響~, 砥粒加工学会誌, 48, 7, (2004), 387-391.
- [5] 水谷正義, 小茂鳥潤, 永田仁, 片平和俊, 大森整: ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす電解インプロセスドレッシング研削の効果, 材料, 54, 11, (2005), 1178-1183.
- [6] Masayoshi Mizutani, Kazutoshi Katahira, Jun Komotori, and Hitoshi Ohmori: Control of surface modified layer on metallic biomaterials by an advanced ELID grinding system (EG-X), International Journal of Modern Physics B.

2. その他の原著論文

- [1] Fumihito Maehama, Masayoshi Mizutani, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, Yutaka Watanabe, and Hitoshi Ohmori: Effect of ELID grinding on fatigue properties of stainless steel, Journal of Material Testing Research Association of Japan, 48, 4, (2003), 129-132.
- [2] Kazutoshi Katahira, Hitoshi Ohmori, Yoshihiro Uehara, Weimin Lin, Jun Komotori, and Masayoshi Mizutani: Fabrication of High-quality Surface on Micro-tool by ELID Grinding Technique, Journal of Key Engineering Materials, Vols. 257-258, (2003), 441-446.

- [3] Jun Komotori, Masayoshi Mizutani, Kazutoshi Katahira, and Hitoshi Ohmori: Surface Treatment for Metallic Biomaterials by ELID Grinding, International Progress on Advanced Optics and Sensors, (2003), 49-55.
- [4] 片平和俊, 前濱文人, 小茂鳥潤, 水谷正義, 大森整, 西口晃, 岩木正哉, 進藤久宜, 島崎景正: DLC皮膜と超精密金型の密着性向上に果たす表面改質加工面の効果, 砥粒加工学会誌, 49, 3, (2005), 152-156.
- [5] 片平和俊, 水谷正義, 齋藤智之, 小茂鳥潤, 上原嘉宏, 大森整: 耐食金属材料の高温酸化挙動に及ぼす表面改質加工の効果, 砥粒加工学会誌, 50, 3, (2006), 124-129.

3. 国際会議論文

- [1] Hitoshi Ohmori*, Kazutoshi Katahira, Jin Nagata, Masayoshi Mizutani, and Jun Komotori: Improvement of Corrosion Resistance in Metallic Biomaterials by a New Electrical Grinding Technique, Annals of the CIRP, 51, 1, (2002), 491-494.
- [2] Masayoshi Mizutani*, Kazutoshi Katahira, Jun Komotori, Jin Nagata, and Hitoshi Ohmori: Surface finishing for biomaterials -Application of the ELID grinding method-, International Journal of Modern Physics B, 17, 8&9, (2003), 1395-1400. (原著論文[1]と同一内容)
- [3] Masayoshi Mizutani*, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, Hitoshi Ohmori, and Yutaka Watanabe: Improvement of Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Biomaterial (Ti-6Al-4V alloy) by ELID grinding, Journal of Key Engineering Materials, Vols. 257-258, (2003), 473-476. (原著論文[3]と同一内容)
- [4] Hitoshi Ohmori*, Kazutoshi Katahira, Masayoshi Mizutani, and Jun Komotori: Investigation on Color Finishing Process Conditions for Titanium Alloy Applying a New Electrical Grinding, Annals of the CIRP, 53, 1, (2004), 455-458.
- [5] Masayoshi Mizutani*, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, and Hitoshi Ohmori: Improvement of Tribological Properties of Ti-6Al-4V Alloy by An New ELID Grinding, 12th International Conference on Experimental Mechanics, Bari, Italy, August, (2004).
- [6] Hitoshi Ohmori*, Kazutoshi Katahira, Jun Komotori, Masayoshi Mizutani, Fumihito Maehama, and Masaya Iwaki: Investigation of Substrate Finishing Conditions to Improve Adhesive Strength of DLC Films, Annals of the CIRP, 54, 1, (2005), 511-514.

- [7] Masayoshi Mizutani*, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, and Hitoshi Ohmori: Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy Finished by An Advanced ELID Grinding System, 11th International Conference on Fracture, Turin, Italy, March, (2005), Published by CD-ROM.
- [8] Masayoshi Mizutani*, Kazutoshi Katahira, Jun Komotori, and Hitoshi Ohmori: Control of surface modified layer on metallic biomaterials by an advanced ELID grinding system (EG-X), International Journal of Modern Physics B. (原著論文[6]と同一内容)
- [9] Masayoshi Mizutani*, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, and Hitoshi Ohmori: Surface Properties of Biomaterials (Ti-6Al-4V alloy) Finished by a New ELID Grinding System, The 3rd International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21 century, Nagoya, Japan, October, (2005), 213-218.
- [10] Kazutoshi Katahira*, Hitoshi Ohmori, Jun Komotori, Masayoshi Mizutani, Fumihito Maehama and Masaya Iwaki: Improvement of Adhesive Strength of DLC film coated on Metallic Substrate by Finishing Condition Selection, The 3rd International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21 century, Nagoya, Japan, October, (2005), 219-224.

4. その他の国際会議発表

- [1] Kazutoshi Katahira*, Hitoshi Ohmori, Jin Nagata, Masayoshi Mizutani, Jun Komotori, and Yutaka Watanabe: Fabrication of high-quality surfaces on biomaterials by a new electrical grinding technique, 3rd euspen international conference, Eindhoven, The Netherlands, May, (2002).
- [2] Masayoshi Mizutani*, Kazutoshi Katahira, Jin Nagata, Jun Komotori, and Hitoshi Ohmori: Effects of ELID grinding condition on corrosion response of metallic biomaterials (Ti-6Al-4V alloy), 6th International conference on progress of machining technology, Xian, China, September, (2002).
- [3] Masayoshi Mizutani*, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, Hitoshi Ohmori, and Yutaka Watanabe: Effect of ELID (Electrolytic In-process Dressing) grinding method on corrosion resistance and micro-hardness of metallic biomaterials (Ti-6Al-4V alloy), euspen international topical conference, Aachen, The Germany, May, (2003).

- [4] Masayoshi Mizutani*, Milano Haneda, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, and Hitoshi Ohmori: Corrosion Resistance and Biocompatibility of Stainless Steel Modified by ELID (Electrolytic In-process Dressing) Grinding, 7th World Biomaterial Congress, Sydney, Australia, May, (2004).
- [5] Masayoshi Mizutani*, Jun Komotori, Kazutoshi Katahira, and Hitoshi Ohmori: Precision Finishing for Biomaterial (Ti-6Al-4V alloy) by ELID (Electrolytic In-process Dressing) Grinding, 4th euspen international conference and 6th annual general meeting, Glasgow, Scotland, May, (2004).
- [6] Kazutoshi Katahira*, Hitoshi Ohmori, Masanobu Azuma, Nobuhide Ito, Yuuta Aimoto, and Masayoshi Mizutani: ELID Grinding Characteristics of Aluminum Nitride (AlN) Ceramics, 4th euspen international conference and 6th annual general meeting, Glasgow, Scotland, May, (2004).
- [7] Kazutoshi Katahira*, Hitoshi Ohmori, Masayoshi Mizutani, Jun Komotori: Color Finishing of Titanium Alloy using a New Electrical Grinding Technique, 7th International conference on progress of machining technology, Suzuo, China, December. (2004).

5. 国内学会発表

- [1] 片平和俊*, 大森 整, 小茂鳥潤, 永田仁, 水谷正義: ELID研削による表面機能性の改善 (ステンレス鋼の腐食特性に及ぼすELID研削の効果), 2001年度精密工学会秋季大会学術講演会, 大阪, 9月 (2001).
- [2] 水谷正義*, 永田仁, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 金属系生体材料 (Ti-6Al-4V) の腐食特性に及ぼすELID研削の影響, 2002年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2002).
- [3] 片平和俊*, 大森整, 渡邊裕, 水谷正義, 永田仁, 小茂鳥潤: ELID研削による耐食金属材料の表面機能改善, 型技術者会議, 蒲田, 6月 (2002).
- [4] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 渡邊裕, 大森整: 金属系生体材料(Ti-6Al-4V合金)の表面安定化に及ぼすELID研削条件の影響, 2002年度精密工学会秋季大会学術講演会, 熊本, 10月 (2002).
- [5] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 渡邊裕, 片平和俊, 大森整: ELID研削を施したステンレス鋼(SUS316L)の疲労特性, 2002年度精密工学会秋季大会学術講演会, 熊本, 10月 (2002).

- [6] 片平和俊*, 水谷正義, 渡邊裕, 前濱文人, 小茂鳥潤, 大森整: ELID研削による表面改質効果のナノレベル解析, 2002年度精密工学会秋季大会学術講演会, 熊本, 10月 (2002).
- [7] 渡邊裕*, 片平和俊, 大森整, 水谷正義, 小茂鳥潤: 電気化学反応援用による耐食金属材料の表面改質加工, 2002年度電気加工学会全国大会, 宮代(埼玉), 11月 (2002).
- [8] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 渡邊裕, 大森整: ELID研削による金属系生体材料の表面特性の改善 ～耐食性および表面硬さの評価～, 2003年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2003).
- [9] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整, 渡邊裕, 清水智行: ELID研削を施した超硬合金の機械特性の評価, 2003年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2003).
- [10] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 伊藤伸英, 大森整: ELID研削による金属系生体材料(Ti-6Al-4V合金)の表面改質 ～機械的特性に及ぼす影響～, M&M2003 材料力学部門講演会, 富山, 9月 (2003).
- [11] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 伊藤伸英, 大森整, 根本昭彦: 電気化学反応を利用した表面改質加工技術に関する研究 ～被加工物に対する電流印加の影響～, 2003年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2003), 東京, 9月 (2003).
- [12] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: ELID研削による超精密成形用金型材の表面性状評価, 2003年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2003), 東京, 9月 (2003).
- [13] 片平和俊*, 水谷正義, 大森整, 岩木正哉, 渡邊裕, 小茂鳥潤: 硬質皮膜特性改善のためのELID研削による基材加工, 2003年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2003), 東京, 9月 (2003).
- [14] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 伊藤伸英, 大森整, 根本昭彦: ELID研削を施したワーク表面に形成される酸化皮膜の性状制御, 2003年度精密工学会秋季大会学術講演会, 富山, 10月 (2003).
- [15] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: ELID研削を施した超精密成形用金型材の耐食性評価, 2003年度精密工学会秋季大会学術講演会, 富山, 10月 (2003).

- [16] 片平和俊*, 水谷正義, 大森整, 小茂鳥潤, 渡邊裕: ELID研削を施した金型材料の表面機能評価, 2003年度精密工学会秋季大会学術講演会, 富山, 10月 (2003).
- [17] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 伊藤伸英, 大森整, 根本昭彦: ELID研削により創製した着色チタンの表面機能評価, 日本機械学会鹿児島地方講演会, 鹿児島, 10月 (2003).
- [18] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: ステンレス鋼のELID研削特性および表面性状評価, 日本機械学会鹿児島地方講演会, 鹿児島, 10月 (2003).
- [19] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 超精密ELID研削を施したチタン系生体材料(Ti-6Al-4V合金)の表面機能評価, 2004年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2004).
- [20] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: ELID研削における砥粒成分と被削材の表面改質層の関係, 2004年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2004).
- [21] 片平和俊*, 大森整, 上原嘉宏, 東正信, 相本雄太, 佐々木哲夫, 水谷正義, 小茂鳥潤: セラミックス基板のELID研削特性と表面改質加工効果の検討, 2004年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2004).
- [22] 水谷正義*, 山田藍, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整, 森田真史: ELID研削を施した金属系生体材料の細胞毒性評価, 第53期通常総会・学術講演会, 岡山, 5月 (2004).
- [23] 片平和俊*, 前濱文人, 小茂鳥潤, 水谷正義, 大森整, 西口晃, 岩木正哉, 進藤久宜, 島崎景正: DLC皮膜と超精密金型の密着性向上に果たす表面改質加工面の効果, 2004年度砥粒加工学会学術講演会, 草津, 9月 (2004).
- [24] 水谷正義*, 前濱文人, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: ELID研削によるステンレス鋼の機械的特性の向上, 2004年度日本機械学会年次大会, 北海道, 9月 (2004).
- [25] 水谷正義*, 秋濃裕香子, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 生体用Co-Cr合金のELID研削特性および表面分析, 2004年度精密工学会秋季大会学術講演会, 島根, 9月 (2004).
- [26] 前濱文人*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: Si系砥粒を用いたELID研削金型材の表面性状評価, 2004年度精密工学会秋季大会学術講演会, 島根, 9月 (2004).

- [27] 片平和俊*, 前濱文人, 小茂鳥潤, 水谷正義, 大森整, 西口晃, 岩木正哉, 進藤久宜, 島崎景正: ダイヤモンドライクカーボン皮膜の密着性向上に関わる表面改質加工技術の開発, 2004年度精密工学会秋季大会学術講演会, 島根, 9月 (2004).
- [28] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整, 渡邊裕: 電圧印加複合型ELID研削システムの構築および表面機能評価, 電気加工学会全国大会2004, 名古屋, 11月 (2004).
- [29] 片平和俊*, 水谷正義, 秋濃裕香子, 小茂鳥潤, 大森整: 人工骨頭用材料のELID研削による高機能表面の創製, 2004年度日本機械学会生産加工・工作機械部門講演会, 大阪, 11月 (2004).
- [30] 片平和俊*, 大森整, 上原嘉宏, 林偉民, 渡邊裕, 小茂鳥潤, 水谷正義, 前濱文人, 秋濃裕香子: ナノ表面品質と機能を実現するELID研削の効果, 日本溶接協会第3回表面改質技術委員会, 東京, 1月 (2005).
- [31] 水谷正義*, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 電圧印加型ELID研削によるチタン酸化皮膜の性状制御, 2005年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2005).
- [32] 前濱文人*, 片平和俊, 水谷正義, 小茂鳥潤, 大森整, 上原嘉宏, 岩木正哉: ステンレス鋼の高温酸化挙動に及ぼすELID研削の影響, 2005年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2005).
- [33] 秋濃裕香子*, 鶴見博照, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整, 玉内秀一: ELID法により鏡面仕上げを施した人工骨頭材料(Co-Cr合金)の細胞毒性評価, 2005年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2005).
- [34] 片平和俊*, 前濱文人, 小茂鳥潤, 水谷正義, 大森整, 西口晃, 岩木正哉, 進藤久宜, 島崎景正: DLC薄膜と金型との密着性向上を目的とした表面改質加工面の創製, 2005年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 3月 (2005).
- [35] 水谷正義*, 片平和俊, 小茂鳥潤, 大森整, 林偉民: ナノ表面加工における改質効果の発現について, ナノ学会第3回大会, 仙台, 5月 (2005).
- [36] 水谷正義*, 秋濃裕香子, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 電解インプロセス表面改質加工を施した生体用Co-Cr合金の腐食挙動, 材料と環境2005, 東京, 5月 (2005).
- [37] 秋濃裕香子*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 人工骨頭材料(Co-Cr合金)の細胞毒性に及ぼすELID研削液の影響, 2005年度精密工学会秋季大会学術講演会, 京都, 9月 (2005).

- [38] 水谷正義*, 秋濃裕香子, 青木馨吾, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: 表面改質加工により創製されたチタン酸化皮膜の生体親和性評価, 2005年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2005), 仙台, 9月 (2005).
- [39] 齋藤智之*, 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整, 上原嘉宏, 山本幸治, 岡田真行: 表面改質加工における拡散層形成に及ぼす加工温度の影響, 2005年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2005), 仙台, 9月 (2005).
- [40] 片平和俊*, 水谷正義, 齋藤智之, 小茂鳥潤, 上原嘉宏, 大森整: 耐食金属材料の高温酸化挙動に及ぼす表面改質加工の効果, 2005年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2005), 仙台, 9月 (2005).

6. その他

- [1] 社団法人 精密工学会 2004年度精密工学会春季大会学術講演会 ベストプレゼンテーション賞.
- [2] 財団法人 マザック財団 若手研究者を対象とする工作機械関連の優秀論文賞.
- [3] 片平和俊, 小茂鳥潤, 水谷正義, 前濱文人, 上原嘉宏, 大森整: 被加工物の表面仕上げ方法および加工品, 特願 2005-35804.

付録：ELID（電解インプロセスドレッシング）研削

電子部品や光学部品などを始めとし、鏡面仕上げを必要とする材料に対する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。しかしながらこの方法は、加工効率が悪く、また面だれや、加工面に砥粒が食い込むなど形状精度の問題も有しており、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による表面仕上げが有効となる。ただし従来の固定砥粒による研削では、砥粒の固定に使用するボンド材として、剛性の低い樹脂系の材料を使用するため、仕上げ加工に用いるような微細な砥粒を強固に保持することが困難となる。そのため、脱落砥粒によるスクラッチの発生や、砥石の切れ味の不安定性などの問題が懸念される。また、そのような問題を回避するため、砥粒保持力および強度の高い金属系のボンド材で砥粒を保持するメタルボンド砥石を使用することが有効となると考えられるが、その場合にはツルーイング*1 やドレッシング（目立て）に要する時間とその方式に課題が残され、実用化は難しいとされている。

本研究で注目した ELID（電解インプロセスドレッシング，Electrolytic In-process Dressing）研削は、その名の通り、上述のようなメタルボンド砥石のドレッシングを、電解を利用することにより加工中にインプロセスで行うことが可能な研削技術である。このドレッシングのメカニズムについては後述するが、電解によるドレッシングをインプロセスで行うことにより、微細な固定砥粒を有するメタルボンド砥石面上の砥粒の突き出しを安定的に確保することができるため、前述のような問題点を解消し加工面を高効率に鏡面状に仕上げることができる。

ELID研削の標準的な構成要素は、i）金属系（メタル）ボンド砥石、ii）直流パルス電源、iii）水溶性研削液（弱導電性研削液）である。これらの要素を適切に組み合わせることにより、電解現象に基づくインプロセスドレッシングを実現することを可能としている。

*1 ツルーイング

摩耗した砥石の加工面を平滑にして所望の形状に成形すること。

図 A-1 に平面研削盤に対して ELID 法の原理を適用した加工機の模式図を示す。ELID 研削では、直流パルス電源により砥石を陽極、砥石上に設置した電極を陰極としてその間で砥石のドレッシングを行う。両極間に 0.1mm ~ 0.3mm 程度の間隔を設けることにより、その間に研削液が供給され電圧が印加されると電解現象が起こり砥石のドレッシングを行うことができる。

図 A-2 に ELID 研削中のドレッシングメカニズムを模式的に表したものを示す。まずツルーイングにより砥石面をフラットな状態にした後、砥石-電極間に電解現象を起こさせると、式 (1)、(2) に示すような砥石中のメタルボンドの溶解（以下、ボンド材として鋳鉄 (Fe) を使用した場合を例として挙げる）が起きる。これにより砥石に含まれる砥粒が突出した状態になる（図 A-2 ①）。



次に、研削液中に溶け出した Fe 成分は、研削液中の水の電気分解（式 (3)）によって生じた水酸基 (OH⁻) や溶存酸素などと反応することにより、式 (4)、(5) に示

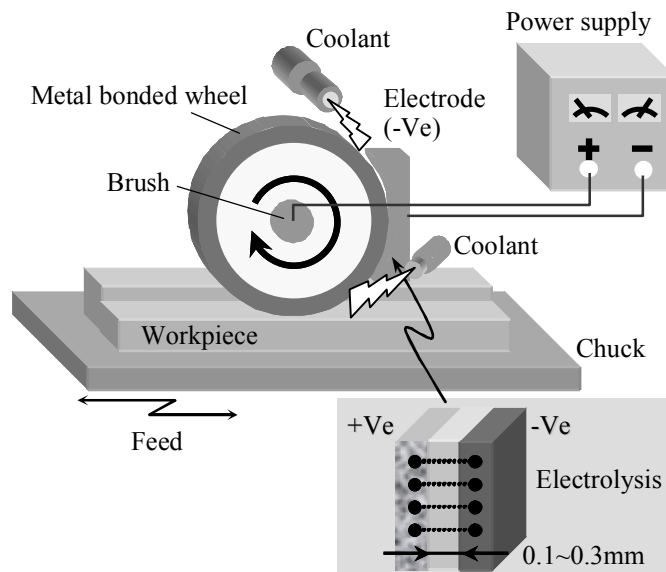


図 A-1 平面研削盤にELID法を原理を適用した加工機の模式図

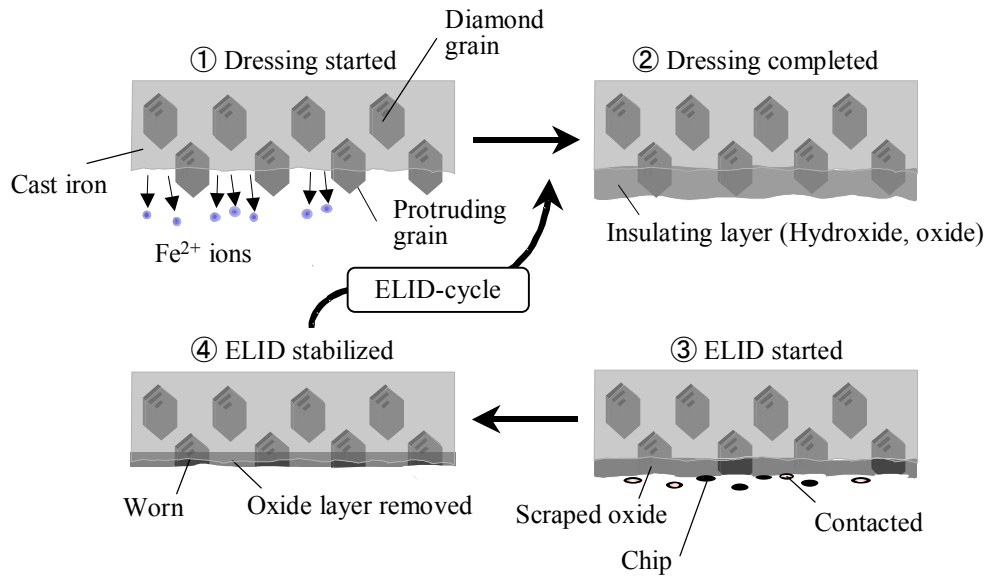


図 A-2 ELID研削におけるドレッシングメカニズム

すような化学反応が生じ、砥石の加工表面に水酸化鉄と酸化鉄から成る不動態皮膜が形成される（図 A-2 ②）。この不動態皮膜は導電性がないため、メタルボンドの溶出はこの時点で止まる。



この状態から研削を開始すると加工に伴って砥粒が摩耗し、不動態皮膜は削り取られ（図A-2 ③）、砥石表面はツルーイング直後のような状態となる（図A-2 ④）。

ただし、ELID研削では加工中常に電解現象を起こさせているため、再び図A-2 ①からのサイクルを繰り返すことになる。すなわち、この一連の作業により砥石面に対して常に必要量の切れ刃を確保できるということがかかる研削の特徴である。