

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-147636
(P2021-147636A)

(43) 公開日 令和3年9月27日(2021.9.27)

(51) Int. Cl. F 1 テーマコード (参考)
C 2 3 F 13/00 (2006.01) C 2 3 F 13/00 Z 4 K 0 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2020-46449 (P2020-46449)
(22) 出願日 令和2年3月17日(2020.3.17)

(71) 出願人 301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(72) 発明者 堤 祐介
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
研究開発法人物質・材料研究機構内
F ターム(参考) 4K060 AA07 BA13 BA24 BA39 DA03
EA01 EA04 EA06 EA11 EA20
EB10 FA03 FA10

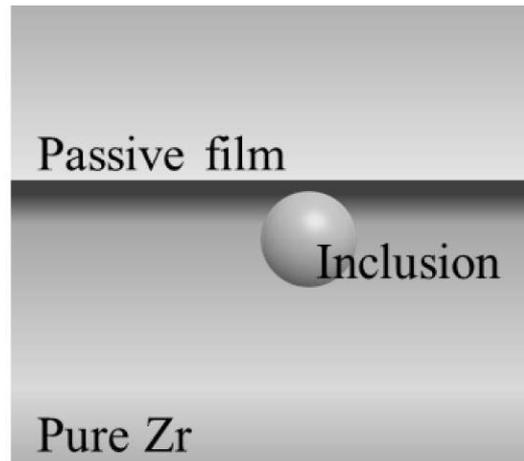
(54) 【発明の名称】 ジルコニウムの防食処理方法、ジルコニウムの防食処理装置、並びにジルコニウムを用いた医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塩化物イオンが存在する生体内環境においても、孔食のような腐食が生じることが防止できる、ジルコニウム(Zr)の防食処理方法を提供する。

【解決手段】 Zr板が浸漬される処理溶液と、処理溶液に浸された作用極及び対極と、Zr板を作用極と対極との間で保持した状態で作用極と対極との間に電位および電流を印加する通電手段と、通電手段が印加する電位および電流の処理シーケンスに従う制御を行う通電制御手段を備え、処理シーケンスに従ったアノード分極とカソード分極を繰り返すと共に、アノード分極でZr板の表面に孔食を発生させてZr板の表面に含まれる介在物の溶解除去を行い、カソード分極によりZr板の表面での不動態皮膜の修復を行い、アノード分極とカソード分極が繰り返されZr板の表面に含まれる複数の介在物が除去される。

【選択図】 図1A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジルコニウム板が浸漬される処理溶液と、前記処理溶液に浸された作用極及び対極と、前記ジルコニウム板を前記作用極と前記対極との間で保持した状態で、前記作用極と前記対極との間に電位および電流を印加する通電手段と、前記通電手段が印加する電位および電流の処理シーケンスに従う制御を行う通電制御手段とを備えるジルコニウムの防食処理装置を用いて、

前記通電制御手段の処理シーケンスに従って、前記通電手段が前記作用極と前記対極との間に印加する電位および電流により、アノード分極とカソード分極を繰り返すと共に前記アノード分極で、前記ジルコニウム板の表面に孔食を発生させ、前記ジルコニウム板の表面に含まれる介在物の溶解除去を行い、

前記カソード分極により、前記ジルコニウム板の表面での不働態皮膜の修復を行い、前記アノード分極と前記カソード分極が繰り返され、前記ジルコニウム板の表面に含まれる複数の介在物が除去されることを特徴とするジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 2】

前記処理溶液は、ハロゲン化物イオンを含有する腐食性溶液であり、

前記アノード分極とカソード分極は、ジルコニウムの腐食発生電位 (+ 1 . 0 V) と再不働態化電位 (- 0 . 3 V) が含まれる電圧範囲で、電位の走査を繰り返すことを特徴とする請求項 1 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 3】

前記腐食性溶液は、

前記ハロゲン化物イオンが、塩素イオン (Cl^-)、フッ素イオン (F^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) の少なくとも何れか一種を含み、

前記ハロゲン化物イオンは、0 . 0 1 [mol / l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれ、

前記腐食性溶液の pH は - 3 以上 7 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 4】

前記腐食性溶液は、酸化剤を含み、

前記酸化剤は、過塩素酸、過酸化水素、塩化第二鉄、硝酸の何れか一種を含み、

前記酸化剤の濃度は、0 . 1 [g / l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 5】

前記電圧走査範囲は、飽和カロメル電極基準で、- 1 0 V 以上、+ 2 . 5 V 以下であり、

前記電圧走査速度は 1 [mV / s] 以上、1 0 0 0 [mV / s] 以下であり、

前記電圧走査の繰り返し数は 1 [$\text{回} / \text{cm}^2$] 以上、1 0 0 0 0 [$\text{回} / \text{cm}^2$] 以下であることを特徴とする請求項 2 乃至 4 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 6】

前記処理溶液は、ハロゲン化物イオンを含有する中性緩衝溶液であり、

前記処理シーケンスは、前記アノード分極に対しては、前記ジルコニウム板の表面に生じた腐食孔の拡大を抑制するような電流制御であり、

前記カソード分極に対しては、直近のアノード分極時に生じた前記ジルコニウム板の表面上の孔内部の不働態皮膜が修復され、安定化する時間以上を継続する電圧制御であることを特徴とする請求項 1 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 7】

前記ハロゲン化物イオンは、塩素イオン (Cl^-)、フッ素イオン (F^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) の少なくとも何れか一種を含み、

前記ハロゲン化物イオンは 0 . 0 1 [mol / l (リットル)] 以上で、前記処理溶液

の溶解限以下の濃度で含まれることを特徴とする請求項 6 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 8】

前記中性緩衝溶液に含まれる緩衝塩はリン酸系 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-})、ホウ酸系、炭酸系、クエン酸系の少なくとも何れか一種を含み、

前記緩衝塩は 0.001 [mol/l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 9】

前記アノード分極電流は $0.01 \mu\text{A}$ 以上、 $1000 \mu\text{A}$ 以下であり、

前記カソード分極電圧は、飽和カロメル電極基準で、 -10V 以上、 0V 以下であり、

前記アノード分極時間は 0.1 秒以上、 3600 秒以下であり、

前記カソード分極時間は 1 秒以上、 3600 秒以下であり、

前記アノード分極と前記カソード分極の繰り返し数は 1 [回/cm²] 以上、 10000 [回/cm²] 以下であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 に記載のジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載のジルコニウムの防食処理方法において、さらに、前記ジルコニウムの防食処理装置は前記作用極のアノード電位を測定する参照電極を備え、

前記参照電極によって前記作用極のアノードを測定することを特徴とするジルコニウムの防食処理方法。

【請求項 11】

ジルコニウム板が浸漬される処理溶液と、

前記処理溶液に浸された作用極及び対極と、

前記ジルコニウム板を前記作用極と前記対極との間で保持した状態で、前記作用極と前記対極との間に電位および電流を印加する通電手段と、

前記通電手段が印加する電位および電流の処理シーケンスに従う制御を行う通電制御手段とを備え、

前記通電制御手段は、

前記処理シーケンスに従って、前記通電手段が前記作用極と前記対極との間に印加する電位および電流により、アノード分極とカソード分極を繰り返す繰り返し制御部と、

前記アノード分極で、前記ジルコニウム板の表面に孔食を発生させ、前記ジルコニウム板の表面に含まれる介在物の溶解除去を行なう、アノード分極制御部と、

前記カソード分極により、前記ジルコニウム板の表面での不働態皮膜の修復を行なうカソード分極制御部とを有し、

前記アノード分極と前記カソード分極が繰り返され、前記ジルコニウム板の表面に含まれる複数の介在物を除去することを特徴とするジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 12】

前記処理溶液は、ハロゲン化物イオンを含有する腐食性溶液であり、

前記通電制御手段による前記アノード分極と前記カソード分極は、ジルコニウムの腐食発生電位と再不働態化電位が含まれる電圧範囲で、電位の走査を繰り返すことを特徴とする請求項 11 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 13】

前記腐食性溶液は、

前記ハロゲン化物イオンが、塩素イオン (Cl^-)、フッ素イオン (F^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) の少なくとも何れか一種を含み、

前記ハロゲン化物イオンは、 0.01 [mol/l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれ、

前記腐食性溶液の pH は -3 以上 7 以下であることを特徴とする請求項 12 に記載のジ

10

20

30

40

50

ルコニウムの防食処理装置。

【請求項 14】

前記腐食性溶液は、酸化剤を含み、

前記酸化剤は、過塩素酸、過酸化水素、塩化第二鉄、硝酸の少なくとも何れか一種を含み、

前記酸化剤の濃度は、 0.1 [g/l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれることを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 15】

前記通電制御手段における前記処理シーケンスにおいて、

前記電圧走査範囲は、飽和カロメル電極基準で、 -10 V 以上、 $+2.5$ V 以下であり、

前記電圧走査速度は 1 [mV/s] 以上、 1000 [mV/s] 以下であり、

前記電圧走査の繰り返し数は 1 [回/cm²] 以上、 10000 [回/cm²] 以下であることを特徴とする請求項 12 乃至 14 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 16】

前記処理溶液は、ハロゲン化物イオンを含有する中性緩衝溶液であり、

前記通電制御手段による処理シーケンスは、前記アノード分極に対しては、前記ジルコニウム板の表面に生じた腐食孔の拡大を抑制するような電流制御であり、

前記カソード分極に対しては、直近のアノード分極時に生じた前記ジルコニウム板の表面上の孔内部の不働態皮膜が修復され、安定化する時間以上を継続する電圧制御であることを特徴とする請求項 11 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 17】

前記ハロゲン化物イオンは、塩素イオン (Cl⁻)、フッ素イオン (F⁻)、臭素イオン (Br⁻)、ヨウ素イオン (I⁻) の少なくとも何れか一種を含み、

前記ハロゲン化物イオンは 0.01 [mol/l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれることを特徴とする請求項 16 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 18】

前記中性緩衝溶液に含まれる緩衝塩はリン酸系 (H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻)、ホウ酸系、炭酸系、クエン酸系の少なくとも何れか一種を含み、

前記緩衝塩は 0.001 [mol/l (リットル)] 以上で、前記処理溶液の溶解限以下の濃度で含まれることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 19】

前記通電制御手段における前記処理シーケンスにおいて、

前記アノード分極電流は 0.01 μA 以上、 1000 μA 以下であり、

前記カソード分極電圧は、飽和カロメル電極基準で、 -10 V 以上、 0 V 以下であり、

前記アノード分極時間は 0.1 秒以上、 3600 秒以下であり、

前記カソード分極時間は 1 秒以上、 3600 秒以下であり、

前記アノード分極と前記カソード分極の繰り返し数は 1 [回/cm²] 以上、 10000 [回/cm²] 以下であることを特徴とする請求項 16 乃至 18 に記載のジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 20】

請求項 11 乃至 19 の何れか 1 項に記載のジルコニウムの防食処理装置において、さらに、前記作用極のアノード電位を測定する参照電極を備え、

前記参照電極によって前記作用極のアノードを測定することを特徴とするジルコニウムの防食処理装置。

【請求項 21】

請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のジルコニウムの防食処理方法を施したジルコニ

ウムを用いた医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器。

【請求項 2 2】

請求項 1 1 乃至 2 0 の何れか 1 項に記載のジルコニウムの防食処理装置による防食処理を施したジルコニウムを用いた医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器。

【請求項 2 3】

前記医療用機器は歯科用金属製機器又は骨代替用金属製機器であり、前記原子炉用機器は燃料被覆管であり、前記化学プラント用機器はタンク又は配管である請求項 2 1 又は請求項 2 2 に記載の医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属生体材料に用いて好適なジルコニウムに関し、特にジルコニウムの防食処理方法、ジルコニウムの防食処理装置に関する。

また、本発明は本発明の防食処理をしたジルコニウムを用いた医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器に関する。

【背景技術】

【0002】

ジルコニウム (Zr) は、金属生体材料として広く使用されているチタン (Ti) と同族元素であり、Ti に類似した機械的・化学的性質を示す。Zr は、Ti と同様に熱力学的には活性な金属であるが、表面に強固な不動態皮膜を形成するため耐食性に優れ、イオンによる細胞毒性もほとんど示さない。このような特徴から、Zr は医療用金属材料としても優れた性質を兼ね備えているため、Ti をはじめとする医療用金属材料に積極的に添加することで、力学特性の改善に利用されている。近年では Zr を主元素とする材料の医療応用も行われている。代表的なものとして、 β 型 Ti 合金である Ti - 15 Mo - 5 Zr - 3 Al 合金や Zr 基合金である Zr - 2.5 Nb 合金が挙げられ、すでにインプラント材料として国内でも上市されている。

【0003】

他方、金属生体材料の課題の一つとして、MRI アーチファクトが挙げられる。近年、磁気共鳴画像 (Magnetic Resonance Imaging: MRI) 検査が広く普及している。MRI はスキャナー内の静磁場中で電磁波を照射し、磁気共鳴信号を発生させて画像化する方法であり、放射線被曝がなく正確な解剖学的診断が行える。しかし、体内に金属が埋入されている患者に対する MRI 診断は禁忌とされている。これは、MRI を使用する際の強磁場および電磁波環境下において埋入金属に起因する発熱や動揺、アーチファクトが生じる可能性があるためである。特に、アーチファクトは、インプラント周辺の臓器または組織の MR 画像に欠損や歪みが生じ、正確な診断を妨げる。アーチファクトの主因は金属の磁化率と生体組織の磁化率の差である。生体組織の磁化率は水の磁化率である -9×10^{-6} ppm に支配され、組織によって異なるが -7 ppm から -11 ppm を示す。したがって、MRI アーチファクトを低減するために、生体組織と同等な低磁化率の材料開発が求められている。

【0004】

Zr の質量磁化率は医療用に主に用いられる SUS 316 L の約 $1/30$ 、Co - Cr - Mo 合金の約 $1/7$ 、Ti や Ti 合金の約 $1/2$ と低い値を示す。また Ti は、生体内で表面の不動態皮膜が微視的に溶解と再析出を繰り返しながらカルシウム (Ca)、リン (P) および硫黄 (S) が表面酸化物皮膜内に取り込まれ、自発的に表面にリン酸カルシウムを形成することが知られている。これは、Ti は反応性が高く、活性で不安定な表面状態であることにより、リン酸カルシウム形成は、Ti が硬組織適合性を示す一因である。しかし、髄内釘や骨固定スクリューとして使用すると、仮骨を形成し骨と癒合して抜去時に再骨折することがあり、Ti の課題の一つとなっている。

一方、Zr はリン酸イオンと結合してリン酸ジルコニウムを生成する。Zr が表面に生

10

20

30

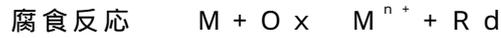
40

50

成する酸化物やリン酸化合物は緻密で保護性が高く、安定であるため反応性が低い。そのため、Zr表面ではリン酸カルシウム形成が起こらず骨癒合を抑制する。このことから、ZrはMRI対応や長期埋入後も抜去可能な新規医療用金属材料としての応用が期待されている。

【0005】

金属材料の特徴の一つに腐食反応が挙げられる。自然界の酸化物、硫化物等の鉱石から化学的還元操作によってつくられる金属材料は、一部の貴金属を除き酸化反応すなわち腐食によって劣化する。金属の腐食反応は次式で表される。



ここで、Mは金属、Oxは酸化剤、Rdは還元体を示す。

【0006】

カソード反応は、酸性溶液中では、水素発生反応、中性およびアルカリ性溶液中では溶存酸素の還元反応が発生する。アノード反応とカソード反応は互いに干渉しているため、完全に独立した反応ではないが、主にアノード反応の特性は金属材料の耐食性を、カソード反応の特性は環境の腐食性を表している。金属を水溶液に浸漬した時の電位を腐食電位といい、アノード反応とカソード反応がつり合っている状態であるため見かけ上電流は流れないが、金属の表面状態の変化によって腐食電位は変化する。さらに、電極に電位を印加し、腐食電位から動かすことを分極と言う。分極によって、アノード反応とカソード反応を分離し、電極上で起こっている反応を推定できる。この現象を基に、動電位アノード分極試験では、電位を変数として制御し電流を測定することで、材料の腐食挙動を得られる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】埴 隆夫，生体環境における金属表面状態とその制御．材料と環境2017；66:381 387

【非特許文献2】堤祐介，医療用金属材料としてのジルコニウムの耐食性．材料と環境 2014;63:360 364

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、腐食は材料の劣化や破壊の直接的な原因となるだけでなく、疲労や摩耗、医療用においては金属アレルギーなど様々な問題に複雑に関与している。金属材料自体は、アレルギーや発癌といった毒性を示すことはないが、腐食によって溶出した金属イオンやその誘導体である酸化物、水酸化物、塩、錯体などが生体分子あるいは細胞器官と結合して生体機能を阻害した場合に毒性を示すことがある。このため、一般的な材料や構造材料とは異なり、医療用金属材料として応用する場合は、その使用環境中における腐食挙動を綿密に評価し、その安全性を担保しなければならない。

【0009】

即ち、医療用金属材料は人体への安全性の観点から高い耐食性が要求される。生体内環境には約0.14mol/l(リットル)の塩化物イオンが必ず存在し、体液循環によってその濃度がほぼ一定に保たれていることから、実用時における塩化物イオンとの接触は避けることができない。そのため、Zrの塩化物イオンに対する局部腐食の感受性は生体内での使用において重大な問題になり得る。

【0010】

本発明は上述する課題を解決するもので、塩化物イオンが存在する生体内環境においても、孔食のような腐食が生じることが防止できる、ジルコニウムの防食処理方法及びジルコニウムの防食処理装置を提供することを目的とする。

また、本発明は人体への安全性の観点から高い耐食性を有する医療用機器であって、MRI対応や長期埋入後も抜去可能な防食処理がされたジルコニウムを用いた医療用機器を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、30年以上の長期の信頼性が要求される原子炉用機器又は化学プラント用機器に用いて好適な、防食処理がされたジルコニウムを用いた原子炉用機器又は化学プラント用機器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

[1] 本発明のジルコニウムの防食処理方法は、例えば図1、図2に示すように、ジルコニウム板11が浸漬される処理溶液12と、処理溶液12に浸された作用極13及び対極14と、ジルコニウム板11を作用極13と対極14との間で保持した状態で、作用極13と対極14との間に電位および電流を印加する通電手段20と、通電手段20が印加する電位および電流の処理シーケンスに従う制御を行う通電制御手段22とを備えるジルコニウムの防食処理装置を用いて、

通電制御手段22の処理シーケンスに従って、通電手段20が作用極13と対極14との間に印加する電位および電流により、アノード分極とカソード分極を繰り返すと共に、アノード分極で、ジルコニウム板11の表面に孔食を発生させ、ジルコニウム板11の表面に含まれる介在物の溶解除去を行い、カソード分極により、ジルコニウム板11の表面での不働態皮膜の修復を行い、アノード分極とカソード分極が繰り返され、ジルコニウム板11の表面に含まれる複数の介在物が除去されることを特徴とする。

【0012】

[2] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、処理溶液12は、ハロゲン化物イオンを含有する腐食性溶液であり、アノード分極とカソード分極は、ジルコニウムの腐食発生電位(+1.0V)と再不働態化電位(-0.3V)が含まれる電圧範囲で、電位の走査を繰り返すとよい。

[3] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、前記腐食性溶液は、前記ハロゲン化物イオンが、塩素イオン(Cl⁻)、フッ素イオン(F⁻)、臭素イオン(Br⁻)、ヨウ素イオン(I⁻)の少なくとも何れか一種を含み、前記ハロゲン化物イオンは、0.01[mol/l(リットル)]以上で、処理溶液12の溶解限以下の濃度で含まれ、前記腐食性溶液のpHは-3以上7以下であるとよい。

[4] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、前記腐食性溶液は、酸化剤を含み、前記酸化剤は、過塩素酸、過酸化水素、塩化第二鉄、硝酸の少なくとも何れか一種を含み、前記酸化剤の濃度は、0.1[g/l(リットル)]以上で、処理溶液12の溶解限以下の濃度で含まれるとよい。

[5] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、前記電圧走査範囲は、飽和カロメル電極基準で、-1.0V以上、+2.5V以下であり、前記電圧走査速度は1[mV/s]以上、1000[mV/s]以下であり、前記電圧走査の繰り返し数は1[回/cm²]以上、10000[回/cm²]以下であるとよい。

【0013】

[6] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、処理溶液12は、ハロゲン化物イオンを含有する中性緩衝溶液であり、前記処理シーケンスは、アノード分極に対しては、ジルコニウム板11の表面に生じた腐食孔の拡大を抑制するような電流制御であり、カソード分極に対しては、直近のアノード分極時に生じたジルコニウム板11の表面上の孔内部の不働態皮膜が修復され、安定化する時間以上を継続する電圧制御であるとよい。

[7] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、前記ハロゲン化物イオンは、塩素イオン(Cl⁻)、フッ素イオン(F⁻)、臭素イオン(Br⁻)、ヨウ素イオン(I⁻)の少なくとも何れか一種を含み、前記ハロゲン化物イオンは0.01[mol/l(リットル)]以上で、処理溶液12の溶解限以下の濃度で含まれるとよい。

[8] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、前記中性緩衝溶液に

含まれる緩衝塩はリン酸系 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-})、ホウ酸系、炭酸系、クエン酸系の少なくとも何れか一種を含み、前記緩衝塩は 0.001 [mol/l (リットル)] 以上で、処理溶液 12 の溶解限以下の濃度で含まれるとよい。

[9] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、アノード分極電流は $0.01 \mu\text{A}$ 以上、 $1000 \mu\text{A}$ 以下であり、カソード分極電圧は、飽和カロメル電極基準で、 -10V 以上、 0V 以下であり、アノード分極時間は 0.1 秒以上、 3600 秒以下であり、カソード分極時間は 1 秒以上、 3600 秒以下であり、アノード分極とカソード分極の繰り返し数は 1 [回/cm²] 以上、 10000 [回/cm²] 以下であるとよい。

[10] 本発明のジルコニウムの防食処理方法において、好ましくは、[1] 乃至 [9] の何れか 1 項に記載のジルコニウムの防食処理方法において、さらに、ジルコニウムの防食処理装置は作用極 13 のアノード電位を測定する参照電極 15 を備え、参照電極 15 によって作用極 13 のアノードを測定するとよい。

【 0014 】

[11] 本発明のジルコニウムの防食処理装置は、例えば図 2 に示すように、ジルコニウム板が浸漬される処理溶液 12 と、処理溶液 12 に浸された作用極 13 及び対極 14 と、ジルコニウム板 11 を作用極 13 と対極 14 との間で保持した状態で、作用極 13 と対極 14 との間に電位および電流を印加する通電手段 20 と、通電手段 20 が印加する電位および電流の処理シーケンスに従う制御を行う通電制御手段 22 とを備え、

通電制御手段 22 は、通電制御手段 22 の処理シーケンスに従って、通電手段 20 が作用極 13 と対極 14 との間に印加する電位および電流により、アノード分極とカソード分極を繰り返す繰り返し制御部 222 と、アノード分極で、ジルコニウム板 11 の表面に孔食を発生させ、ジルコニウム板 11 の表面に含まれる介在物の溶解除去を行なう、アノード分極制御部 224 と、カソード分極により、ジルコニウム板 11 の表面での不動態皮膜の修復を行なうカソード分極制御部 226 とを有し、アノード分極とカソード分極が繰り返され、ジルコニウム板 11 の表面に含まれる複数の介在物を除去することを特徴とする。

【 0015 】

[12] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、処理溶液は、ハロゲン化物イオンを含有する腐食性溶液であり、通電制御手段 22 によるアノード分極とカソード分極は、ジルコニウムの腐食発生電位 (例えば、 $+1.0\text{V}$) と再不動態化電位 (例えば、 -0.3V) が含まれる電圧範囲で、電位の走査を繰り返すとよい。

[13] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、腐食性溶液は、前記ハロゲン化物イオンが、塩素イオン (Cl^-)、フッ素イオン (F^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) の少なくとも何れか一種を含み、前記ハロゲン化物イオンは、 0.01 [mol/l (リットル)] 以上で、処理溶液 12 の溶解限以下の濃度で含まれ、前記腐食性溶液の pH は -3 以上 7 以下であるとよい。

[14] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、腐食性溶液は、酸化剤を含み、前記酸化剤は、過塩素酸、過酸化水素、塩化第二鉄、硝酸の少なくとも何れか一種を含み、前記酸化剤の濃度は、 0.1 [g/l (リットル)] 以上で、処理溶液 12 の溶解限以下の濃度で含まれるとよい。

[15] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、通電制御手段 22 における前記処理シーケンスにおいて、前記電圧走査範囲は、飽和カロメル電極基準で、 -10V 以上、 $+2.5\text{V}$ 以下であり、前記電圧走査速度は 1 [mV/s] 以上、 1000 [mV/s] 以下であり、前記電圧走査の繰り返し数は 1 [回/cm²] 以上、 10000 [回/cm²] 以下であるとよい。

【 0016 】

[16] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、処理溶液 12 は、ハロゲン化物イオンを含有する中性緩衝溶液であり、通電制御手段 22 による処理シーケンスは、アノード分極に対しては、ジルコニウム板 11 の表面に生じた腐食孔の拡大を抑制するような電流制御であり、カソード分極に対しては、直近のアノード分極時に生じた

10

20

30

40

50

ジルコニウム板 11 の表面上の孔内部の不働態皮膜が修復され、安定化する時間以上を継続する電圧制御であるとよい。

[17] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、前記ハロゲン化物イオンは、塩素イオン (Cl^-)、フッ素イオン (F^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) の少なくとも何れか一種を含み、前記ハロゲン化物イオンは 0.01 [mol/l (リットル)] 以上で、処理溶液 12 の溶解限以下の濃度で含まれるとよい。

[18] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、前記中性緩衝溶液に含まれる緩衝塩はリン酸系 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-})、ホウ酸系、炭酸系、クエン酸系の少なくとも何れか一種を含み、前記緩衝塩は 0.001 [mol/l (リットル)] 以上で、処理溶液 12 の溶解限以下の濃度で含まれるとよい。

[19] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、通電制御手段 22 における前記処理シーケンスにおいて、アノード分極電流は $0.01 \mu\text{A}$ 以上、 $1000 \mu\text{A}$ 以下であり、カソード分極電圧は、飽和カロメル電極基準で、 -10V 以上、 0V 以下であり、アノード分極時間は 0.1 秒以上、 3600 秒以下であり、カソード分極時間は 1 秒以上、 3600 秒以下であり、アノード分極とカソード分極の繰り返し数は 1 [$\text{回}/\text{cm}^2$] 以上、 10000 [$\text{回}/\text{cm}^2$] 以下であるとよい。

[20] 本発明のジルコニウムの防食処理装置において、好ましくは、さらに、作用極 13 のアノード電位を測定する参照電極 15 を備え、参照電極 15 によって作用極 13 のアノードを測定するとよい。

【 0017 】

[21] 本発明の医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器は、[1] 乃至 [10] の何れか 1 に記載のジルコニウムの防食処理方法を施したジルコニウムを用いているとよい。

[22] 本発明の医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器は、[11] 乃至 [20] の何れか 1 に記載のジルコニウムの防食処理装置による防食処理を施したジルコニウムを用いているとよい。

[23] [21] 又は [22] に記載の医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器において、医療用機器は歯科用金属製機器又は骨代替用金属製機器であり、原子炉用機器は燃料被覆管であり、化学プラント用機器はタンク又は配管であるとよい。

【 発明の効果 】

【 0018 】

本発明のジルコニウムの防食処理方法及びジルコニウムの防食処理装置においては、アノード分極過程で介在物の除去を行い、カソード分極過程で直近のアノード分極過程で生じた孔の拡大抑制、確実な再不働態化を行うことで、ジルコニウム板の表面に存在する低電位での孔食発生因子となる致命的な介在物を除却処理し、短時間かつ効率的に耐食性の向上が行える。

本発明の防食処理を施したジルコニウムを用いた医療用機器は、生体内に存在する塩化物イオンによるジルコニウムの局部腐食を防止することができる。そこで、本発明の医療用機器は、ジルコニウムの腐食によって溶出した金属イオンやその誘導体である酸化物、水酸化物、塩、錯体などが生体分子あるいは細胞器官と結合して生体機能を阻害することが防止されており、安全性が高い。

さらに、本発明の防食処理がされたジルコニウムは本質的に高い防食性を内在しており、30年以上の長期の信頼性が要求される原子炉用機器又は化学プラント用機器に用いて好適である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0019 】

【 図 1 A 】 本発明の一実施例を示す表面処理の模式図で、表面処理前のジルコニウム板で、介在物が内部に存在する状態を示している。

【 図 1 B 】 本発明の一実施例を示す表面処理の模式図で、アノード分極による孔食発生により、母材と同時に介在物も溶解する状態を示している。

10

20

30

40

50

【図 1 C】本発明の一実施例を示す表面処理の模式図で、カソード分極により孔食表面には再び不働態皮膜が生成する状態を示している。

【図 2】ジルコニウムの防食処理装置およびアノード分極試験の計測システム全体の構成図である。

【図 3】図 2 の計測システムにおける作用極の構造を説明する組み立て状態の構造図で、(A) は側面図、(B) は正面図を示している。

【図 4】アノード分極試験によって得られる分極曲線の模式図である。

【図 5】本発明の一実施例を示す再不働態化電位測定の方極曲線である。

【図 6】本発明の一実施例を示す表面処理 A 時の電流密度変化を示す図である。

【図 7】本発明の一実施例を示す表面処理 B 時の電流密度変化を示す図である。

10

【図 8】本発明の比較例を示す表面処理 C 時の電流密度変化を示す図である。

【図 9】本発明の第 1 類型の実施例を示す表面処理 A 後試料の方極曲線図である。

【図 10】本発明の第 1 類型の実施例を示す表面処理 B 後試料の方極曲線図である。

【図 11】本発明の比較例を示す表面処理 C 後試料の方極曲線図である。

【図 12】本発明の比較例を示す表面処理 D 時の電圧変化を示す図である。

【図 13】本発明の第 2 類型の実施例を示す表面処理 E 後試料の方極曲線図である。

【図 14】本発明の第 3 類型の実施例を示す表面処理 F 後試料の方極曲線図である。

【図 15】本発明の第 3 類型の実施例を示す表面処理 G 後試料の方極曲線図である。

【図 16】本発明の第 3 類型の実施例を示す表面処理 H 後試料の方極曲線図である。

【図 17】本発明の第 3 類型の実施例を示す表面処理 G 後試料の OM (a、b)、LM (c) および SEM (d) 画像である。

20

【図 18】本発明の第 3 類型の実施例を示す表面処理 H 後試料の OM (e、f)、LM (g) 画像である。

【図 19】各表面処理前後純 Z r の孔食電位を示す図である。

【図 20】表面処理前後の試料表面の介在物分布イメージを示す図である。

【図 21】純 Z r 板材の各露出面に対する分極曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、図面を用いて本発明を説明する。

図 1 は本発明の一実施例を示す表面処理の模式図で、図 1 A は表面処理前のジルコニウム板で、介在物が内部に存在する状態を示している。

30

図 1 B は、表面処理の一段階であるアノード分極による孔食が発生により、母材と同時に介在物も溶解する状態を示している。試料である表面処理前のジルコニウム板をアノードに分極するとアノード反応が促進され、介在物が存在する点において孔食が発生し、母材と同時に介在物も溶解する。

【0021】

図 1 C は、表面処理の一段階であるカソード分極により孔食表面には再び不働態皮膜が生成する状態を示している。試料をカソードに分極するとアノード反応による母材の溶解は停止し、孔食によって生じた孔の表面には再び不働態皮膜が生成する。

このことから、アノード分極とカソード分極を繰り返すことで、意図的な孔食の発生による介在物の溶解除去と不働態皮膜の修復が繰り返され、複数の介在物が除去できるのではないかと考えた。

40

【0022】

次に、動電位アノード分極試験の詳細について説明する。図 2 は、ジルコニウムの防食処理装置およびアノード分極試験の計測システム全体の構成図で、三電極法の場合を示している。

図において、アノード分極試験の計測システムは、筐体 10、ジルコニウム板 (Z r) からなる試料 11、処理溶液 12、作用極 (W E) 13、対極 (C E) 14、参照電極 (R E) 15、塩橋 17、通電手段 (ポテンショ・ガルバノスタット) 20、通電制御条件設定部 (関数発生器) 22、信号演算処理装置 (P C) 24 を備えている。

50

【 0 0 2 3 】

試料 1 1 は、ジルコニウム板 1 1 からなるもので、例えば電極を兼ねることから、平板状の板材を用いるのが良く、例えば矩形や円形・楕円形のもので用いられる。

処理溶液 1 2 は、ジルコニウム板 1 1 が浸漬されるもので、ハロゲン化物イオンを含有する腐食性溶液やハロゲン化物イオンを含有する中性緩衝溶液が用いられる。

【 0 0 2 4 】

作用極 (W E) 1 3 は、ジルコニウム板 1 1 が保持されると共に、通電手段 2 0 と接続される電線を有する。作用極 (W E) 1 3 ではジルコニウム板 1 1 のアノード分極とカソード分極に対応する電気化学反応が行われる。

対極 (C E) 1 4 は、作用極 (W E) 1 3 に流れる電流の経路となる電極で、例えば白金黒付白金電極を用いる。

10

【 0 0 2 5 】

参照電極 (R E) 1 5 は、作用極 (W E) 1 3 の電位を正確に知るための電気基準を与えるもので、例えば水素電極、飽和カロメル電極、銀塩化銀電極などが用いられる。参照電極 1 5 には電流を流さないことが望ましいので、ポテンショスタットのような、高入力インピーダンス回路に接続される。参照電極 (R E) 1 5 は、金属電極 (銀、水銀、白金など)、内部電解質 (例えば飽和 K C l 溶液等)、塩橋としての液絡部と、これら 3 つを内部にまとめる容器からなっている。容器には、例えば筒状のガラスが用いられる。

塩橋 1 7 は、参照電極 (R E) 1 5 と処理溶液 1 2 ・作用極 (W E) 1 3 との電氣的導通をとるもので、例えば K C l を含有する寒天と、この寒天を保持するポーラスな耐熱ガラスやセラミックが用いられる。

20

【 0 0 2 6 】

通電手段 2 0 には、例えばポテンショスタット、ガルバノスタット、ポテンショ・ガルバノスタット等が用いられる。ポテンショスタットは、作用極 (W E) 1 3 と対極 (C E) 1 4 の二電極間に電圧を印加し、作用極 (W E) 1 3 と参照電極 (R E) 1 5 の電位が所望の電位になるように制御する。ガルバノスタットは、作用極 (W E) 1 3 と対極 (C E) 1 4 の間を任意に定電流制御し、そのときの作用極 (W E) 1 3 と参照電極 (R E) 1 5 の間の電位を測定する。ポテンショ・ガルバノスタットは、一定電位・電流に制御する装置であるが、外部入力端子が用意されており、関数発生器等が発生した信号波形を加算できる。

30

【 0 0 2 7 】

通電制御手段 2 2 は、通電手段 2 0 が印加する電位および電流の処理シーケンスに従う制御を行うもので、例えば関数発生器 (ファンクションジェネレーター) が用いられる。通電制御手段 2 2 は、繰返し制御部 2 2 2、アノード分極制御部 2 2 4、及びカソード分極制御部 2 2 6 を有する。

繰返し制御部 2 2 2 は、通電制御手段 2 2 の処理シーケンスに従って、通電手段 2 0 が作用極 1 3 と対極 1 4 との間に印加する電位および電流により、アノード分極とカソード分極を繰り返す機能を有する。アノード分極制御部 2 2 4 は、アノード分極の制御を行うもので、ジルコニウム板 1 1 の表面に孔食を発生させ、ジルコニウム板 1 1 の表面に含まれる介在物の溶解除去を行なう。カソード分極制御部 2 2 6 は、カソード分極の制御を行うもので、ジルコニウム板 1 1 の表面での不働態皮膜の修復を行なう。

40

【 0 0 2 8 】

図 3 は図 2 の計測システムに用いられる作用極の構造の一例を説明する構成組立図である。図において、作用極 (W E) 1 3 は、電線 1 3 1、セルホルダ 1 3 2、スペーサ 1 3 4、リング 1 3 6、キャップ 1 3 8 及び試料としてのジルコニウム板 1 1 を有している。

セルホルダ 1 3 2 は、例えばアクリルやポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 製の試料ホルダーで、筒状の貫通孔の内部には電線 1 3 1 が貫通している。スペーサ 1 3 4 は、セルホルダ 1 3 2 の一方の先端部と試料 1 1 との間に設けられる。リング 1 3 6 は、試料 1 1 とキャップ 1 3 8 の間に設置される。キャップ 1 3 8 は、例えばポリテトラフル

50

オロエチレン（PTFE）製のもので、内部に試料 11 がセットされる。試料 11 は、作用極（Working Electrode：WE）として作用する。なお、キャップ 138 と試料ホルダー 132 が接触するねじ部には、例えば液漏れ防止用のグリースやオイルコンパウンドを塗るとよい。

【0029】

このように構成された装置において、アノード分極試験の計測システムとしては、ジルコニウム板の表面に含まれる複数の介在物を除去するのに適した、アノード分極とカソード分極を繰り返す電流や電圧条件の探求がなされ、ジルコニウムの防食処理装置に必要な処理シーケンスが求められる。

ジルコニウムの防食処理装置としては、求めた処理シーケンスに従って、ジルコニウム板の表面に含まれる複数の介在物を除去する。この実施例においては、ジルコニウムの防食処理装置として参照電極を必要とする 3 電極式のアノード分極試験の計測システムに準じて 3 電極式の場合を示しているが、参照電極を省いた 2 電極式（作用極と対極のみ）としてもよい。

【実施例】

【0030】

次に、図 2、図 3 に示すアノード分極試験の計測システムを用いた、ジルコニウム板の防食処理の実施例について説明する。

ジルコニウム板（Zr）からなる試料 11 は、例えば、次のように作製される。まず、試料 11 を作製するための供試材として、純 Zr（>99.5%、ニラコ）の板材（100mm×100mm×10mm）を用いて実験を行った。この試料の組成を表 1 に示す。Zr の板材は露出面によって耐食性が異なることが知られている。本実施例では表面処理の効果を調査するため、最も耐食性が劣る、圧延加工方向に対して垂直な面（RD）を用いた。ファインカッターを用いて RD 面が露出するように 10mm×10mm×1mm に切断後、試験対象面を SiC 耐水研磨紙（KOVAX）#150、#320、#600、#800 の順で自動研磨機（IM-P2 SP-L1、IMT）を用いて湿式研磨をした。各試料をアセトン中で 2 回、イソプロパノール中で 1 回、超音波洗浄を行った。洗浄時間はそれぞれ 600s とした。洗浄時間はそれぞれ 600 秒とした。試料表面の不働態皮膜を安定化させるために、試料を超純水中に 24 時間浸漬した。

【0031】

【表 1】

表 1 99.5%Zr の組成

[ppm]

Element	Zr+Hf	Al	Fe	Cr	Ni
Concentration	>99.5	21	45	6	3.8
Element	Cl	C	N	O	H
Concentration	46	4.1	3.8	72	3.9

【0032】

リング 136 には、P-6（JIS B2401）型の Oリングを用いた。キャップ 138 は、試験対象面のみが処理溶液に露出するように設計されたもので、例えば実試験面積は 0.353 cm^2 （ 6.70 mm ）とする。試料 11 はキャップ 138 とセルホルダ 132 によって固定される。

PTFE 製のキャップ 138 とアクリル製の試料ホルダー 132 が接触するねじ部には、シリコンオイルコンパウンド（信越シリコン製）を塗り、潤滑性の確保と側面部からの溶液の浸入による液漏れ、それによる誤測定を防止するとよい。処理溶液 12 としての試験溶液には、最も単純な組成の擬似体液である生理食塩水（0.9mass% NaCl 水溶液）を用いた。処理溶液 12 の溶液温度は 310K とした。対極（Counter

10

20

30

50

r Electrode : CE)には白金黒付白金電極、参照電極 (Reference Electrode : RE)には飽和カロメル電極 (Saturated Calomel Electrode : SCE)を用いた。

【0033】

図2のように各電極をポテンシostat (HABF-501A、北斗電工) (HZ-7000、北斗電工)に接続し、浸漬後600秒の開回路電位測定の後、腐食電位 (E_{corr})の最終値より100mV卑な電位から掃引を開始した。電位掃引速度は+1mV/sとし、孔食の発生に伴う電流の急激な増加を確認後、電流密度が約10mA/cm²に達した時点で測定を終了した。各条件において、5回測定を行い、再現性を確認した。得られた分極曲線より、孔食電位 (E_{pit})を決定した。孔食電位はステンレス鋼における「ステンレス鋼の孔食電位測定方法 (JIS G0577)」を参考に、電流密度が100μA/cm²を最後に上回る電位として定義した。

10

【0034】

図4にアノード分極試験から得られる分極曲線と腐食電位、孔食電位との関連の模式図を示す。横軸の電位 (Potential) Eには、孔食電位 (Pitting potential) E_{pit} と腐食電位 (Corrosion potential) E_{corr} が示されている。電位 E が腐食電位 E_{corr} よりも低電位側の領域は、カソード防食域であって、非通電の状態と比較して金属の腐食が電気化学的に抑制される領域である。反対に、電位 E が腐食電位 E_{corr} よりも高電位側の領域は、腐食が促進される領域であるが、電位 E が腐食電位 E_{corr} と孔食電位 E_{pit} との間の領域では、不動態 (passivity or passivation) 領域であって、腐食速度は極めて遅い。

20

電位 E が孔食電位 E_{pit} よりも高電位側になると、不動態皮膜の一部が破壊され、局部的に溶解を開始した凹みは臨界サイズを超えて成長を継続することができる。孔食は、不動態化した金属表面の一部で凹み状の金属溶解箇所が拡大してゆく局部腐食形態のひとつで、塩化物イオンを含む水環境での事例が多い。

【0035】

<耐食性評価>

表面処理を施した試料について動電位アノード分極試験を行い、耐食性を評価した。

動電位アノード分極試験では、図2、図3に示すアノード分極試験の計測システムを用いた。作用極 (WE)、対極 (CE)、及び参照電極 (RE)をポテンシostat (HABF-501A、北斗電工) (HZ-7000、北斗電工)に接続し、アナログ接続したファンクションジェネレーター (HB-111、北斗電工)の制御により、浸漬後600秒の開回路電位測定の後、腐食電位 (E_{corr})の最終値より100mV卑な電位から掃引を開始した。電位掃引速度は+1mV/秒とした。孔食の発生に伴う電流の急激な増加を確認後、電流密度が約10mA/cm²に達した時点で測定を終了した。各条件において、5~10回の測定を行い、再現性を確認した。得られた分極曲線より、孔食電位 (E_{pit})を決定した。孔食電位はステンレス鋼における「ステンレス鋼の孔食電位測定方法 (JIS G0577)」を参考に、電流密度が100μA/cm²を最後に上回る電位として定義した。

30

【0036】

<表面観察>

表面処理を施した試料についてアセトン中で10分の超音波洗浄後、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM, S-3400NX、日立ハイテク)、光学顕微鏡およびレーザー顕微鏡 (Optical microscope/Laser microscope, OM/LM, LEXT OLS4000、オリンパス)で表面形状の観察を行った。

40

【0037】

<再不動態化電位測定>

表面処理において孔食を短時間で発生させるためには腐食性の溶液が有効であると考えた。そこで、表面処理時の電圧電流制御条件を検討するため、腐食性溶液中における再不

50

働態化電位測定を行った。試料は、動電位アノード分極試験と同様の試料ホルダーにセットした。対極には白金黒付白金電極、参照電極には飽和カロメル電極を用い、試験温度は室温とした。各電極をポテンシostat (H A B F - 5 0 1 A、北斗電工) に接続し、アナログ接続したファンクションジェネレーター (H B - 1 1 1、北斗電工) の制御により、浸漬後 6 0 0 秒の開回路電位測定の後に、腐食電位 (E_{corr}) の最終値より 1 0 0 m V 卑な電位から掃引を開始した。電位掃引速度は + 2 0 m V / 分とした。孔食の発生に伴う電流の急激な増加を確認後、電流密度が $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達した直後または 5 分間定電位保持後、電位を - 2 0 m V / 分で掃引し、再不働態化を促した。

【 0 0 3 8 】

再不働態電位測定結果を図 5 に示す。いずれの試料も約 1 . 0 V で孔食を発生し、電流密度が上昇した。孔食発生後に電位走査を反転させたところ、電流密度は 0 . 8 V から 0 . 2 V の範囲で約 $0 . 0 5 \text{ A} / \text{cm}^2$ の一定値に収束し、その後急激に減少し、約 0 . 1 V で再び緩やかな減少に転じた。孔食発生直後および 5 分間定電位保持後に電位走査を反転させた両試料について電位走査反転後の挙動がほぼ一致したことから、純 Z r は腐食性溶液中において 0 . 1 V で再不働態化する。

【 0 0 3 9 】

< 腐食性溶液中の電圧制御による表面処理法 >

表 2 は腐食性溶液を用いて、電圧処理により防食処理を行う場合の各種パラメータの範囲を説明している。

【 表 2 】

腐食性溶液を用いて電圧走査により処理を行う場合

項目	最適範囲	広い範囲	最大範囲
pH	0~2	-1~4	-3~7
ハロゲン化物イオン濃度(mol/L) (Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)	1~3	0.1~5	0.01~溶解限
酸化剤濃度(g/L) (過塩素酸、過酸化水素、塩化第二鉄、硝酸など)	5~15	1~50	0.1~溶解限
電圧走査範囲(V)※飽和カロメル電極(SCE)基準	-0.5~1	-5~1.5	-10~2.5
電圧走査速度(mV/s)	50~200	20~500	1~1000
サイクル数 単位処理面積当たり数(回/cm ²) ※小数点以下の場合は最低1回	50~100	10~1000	1~10000

【 0 0 4 0 】

腐食性溶液は、ハロゲン化物イオンを含み、例えば、塩素イオン (Cl⁻)、フッ素イオン (F⁻)、臭素イオン (Br⁻)、ヨウ素イオン (I⁻) の少なくとも何れか一種を含むとよい。ハロゲン化物イオンの濃度は、0 . 0 1 [mol / l (リットル)] 以上で処理溶液の溶解限以下の濃度が好ましく、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 5 [mol / l] がよく、最も好ましくは 1 ~ 3 [mol / l] がよい。ハロゲン化物イオンの濃度が 0 . 0 1 [mol / l] 未満の場合は、ジルコニウムに対して腐食性を有しないためである。ハロゲン化物イオンの濃度が処理溶液の溶解限を超えるのは、過飽和溶液となって工業的に実用性がないからである。

腐食性溶液の pH は - 3 以上 7 以下であることが好ましく、さらに好ましくは - 1 以上 4 以下がよく、最も好ましくは 0 以上 2 以下がよい。硝酸、塩酸、硫酸等の強酸原液およびこれらの混合で実現しうる pH 値を参考に、pH の下限値を - 3 とした。pH の上限値は 7 で、これ以上はアルカリ性となり、ジルコニウムに対して腐食性溶液でないからであ

10

20

40

50

る。

【 0 0 4 1 】

腐食性溶液は、酸化剤を含み、この酸化剤には、過塩素酸、過酸化水素、塩化第二鉄、硝酸の少なくとも何れか一種が含まれる。酸化剤の濃度は、 0.1 [g / l] 以上で処理溶液の溶解限以下の濃度が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 50$ [g / l] がよく、最も好ましくは $5 \sim 15$ [g / l] がよい。酸化剤の濃度が 0.1 [g / l] 未満の場合は、ジルコニウムに対して腐食性を有しないためである。

【 0 0 4 2 】

電圧走査範囲は、飽和カロメル電極基準で、 -10 V 以上、 $+2.5$ V 以下が好ましく、さらに好ましくは -5 V 以上、 $+1.5$ V 以下がよく、最も好ましくは -0.5 V 以上、 $+1.0$ V 以下がよい。電圧走査範囲が、飽和カロメル電極基準で -10 V 未満の場合は、このような低電圧を供給する動電位アノード分極試験機が一般的ではないため、また、水素ガス発生による障害が大きいためである。飽和カロメル電極基準で $+2.5$ V を超える場合は、ジルコニウムの孔食を過剰に生じさせてしまうためである。

電圧走査速度は 1 [mV / s] 以上、 1000 [mV / s] 以下が好ましく、さらに好ましくは 20 [mV / s] 以上、 500 [mV / s] 以下がよく、最も好ましくは 50 [mV / s] 以上、 200 [mV / s] 以下がよい。電圧走査速度が 1 [mV / s] 未満の場合は防食処理までにかかる時間が大きく腐食を過剰に進行させてしまうため、および全体の処理時間が掛りすぎ工業的に実用的でないためであり、 1000 [mV / s] を超える場合は電気化学的な応答速度を超えて、効果が得られないからである。

電圧走査の繰り返し数は 1 [回 / cm^2] 以上、 10000 [回 / cm^2] 以下が好ましく、さらに好ましくは 10 [回 / cm^2] 以上、 1000 [回 / cm^2] 以下がよく、最も好ましくは 50 [回 / cm^2] 以上、 100 [回 / cm^2] 以下がよい。電圧走査の繰り返し数が 10000 [回 / cm^2] を超えると、防食処理に時間が掛りすぎ工業的に実用的でないからである。

【 0 0 4 3 】

< 実施例 A >

アノード反応とカソード反応を繰り返すため、腐食溶液中で電位を連続的に変化させた。試料は、動電位アノード分極曲線と同様の試料ホルダーにセットし作用極とした。対極には白金黒付白金電極、参照電極には飽和カロメル電極を用い、表面処理温度は室温とした。各電極をポテンショスタット (H A B F - 5 0 1 A 、 北 斗 電 工) に 接 続 し 、 ア ナ ロ グ 接 続 し た フ ァ ン ク シ ョ ン ジ ェ ネ レ ー タ ー (H B - 1 1 1 、 北 斗 電 工) の 制 御 に よ り 電 位 を 走 査 し た 。 再 不 働 態 化 電 位 測 定 よ り 、 表 面 処 理 に お け る 電 位 の 走 査 は 孔 食 発 生 電 位 お よ び 再 不 働 態 化 電 位 が 含 ま れ る 範 囲 と し た 。 表 面 処 理 A で は 1 サ イ ク ル あ た り の 処 理 時 間 は 3 0 秒 と し 、 1 0 0 サ イ ク ル 行 っ た (図 6) 。

【 0 0 4 4 】

< 実施例 B ・ 比較例 C >

また、高電位で孔食を発生する介在物を除去するため、表面処理 B を行った。表面処理 A と等しい走査速度で 20 サイクル毎にアノード分極の電位走査範囲を拡大し計 100 サイクル行った (図 7) 。 さらに、表面処理 B と同様の電位走査範囲を各 100 サイクル行う表面処理 C を行った (図 8) 。

図 6 - 図 8 より、全てのサイクルでアノード分極時に電流密度の上昇がみられた。電位をマイナス方向に走査するに伴い電流密度はほぼ 0 mA / cm^2 で推移し、カソード分極時は $0 \sim -0.5$ mA / cm^2 まで減少するという傾向がみられた。試料表面に孔食が発生すると金属イオンの溶出によって電流密度が上昇することから、表面処理によってアノード分極時に孔食が発生し介在物が除去されたと言える。また、初期サイクルにおいてアノード分極時の電流密度の大幅な上昇がみられたが、回数を重ねるにつれて上昇率は低下した。

【 0 0 4 5 】

表面処理 B および C において電流走査範囲の拡大直後のアノード分極では電流密度の上

昇がみられた。これは、表面処理において低電位で孔食を発生する介在物が優先的に除去されたことによると考えられる。初期サイクルでは低電位で孔食が発生したことによる電流密度の急激な立ち上がりがみられ、次のサイクルではより高電位で孔食が発生したため、高電位側での電流密度の立ち上がりがみられた。一定の電位走査範囲で表面処理を繰り返すと、電位走査範囲内で孔食を発生する介在物がすべて除去され孔食が発生しないため、電流密度の上昇はみられなくなる。一方、電位走査範囲を拡大すると再び孔食を発生するため電流密度が上昇する。

【 0 0 4 6 】

表面処理 C では、電位走査を拡大した際に電流密度の乱れがみられた。これは、多くの介在物が除去されたことで生じた窪みが多く、隣接する窪みとの結合や孔食の拡大によって、カソード分極時に十分な再不働態化が起こらなかったためである。

10

【 0 0 4 7 】

図 9 - 図 1 1 および表 3 - 表 5 に、表面処理 A - C を施した試料のアノード試験結果を示す。図 2 1 より板材 R D 面の孔食電位は平均 $0.660 \text{ V} (\pm 0.104 \text{ V})$ であった。一方、表面処理 A を施した試料の孔食電位は平均 $1.371 \text{ V} (\pm 0.250 \text{ V})$ 、表面処理 B を施した試料の孔食電位は平均 $1.282 \text{ V} (\pm 0.205 \text{ V})$ 、表面処理 C を施した試料の孔食電位は 0.596 V であった。統計解析 (t - 検定) の結果、表面処理 A および B を施した試料間の孔食電位について、危険率 5 % 未満の有意な差は認められなかった。

【 0 0 4 8 】

表面処理 A および B を施した試料は、表面処理を施していない試料と比較して孔食電位は上昇し、有意な差が認められた。このことから、表面処理を施すことで孔食発生因子となる介在物が除去されたと考えられる。表面処理 B の分極曲線では腐食電位からの電流密度の傾きが緩やかであった。これはアノード分極時間が長時間になったことで酸化被膜が成長したことによる。

20

【 0 0 4 9 】

表面処理 C を施した試料の分極曲線では、ほとんど不働態域を示さず孔食を発生した。これは、アノード分極サイクルが多いことで、表面の凹凸が大きくなったことや、生じた窪みを通じて内部に存在していた介在物から孔食が進行したことによると考えられる。

【 0 0 5 0 】

30

【 表 3 】

表 3 表面処理 A 後試料の孔食電位

Specimen	1	2	3	4	5	Ave.
$E_{\text{pit}} / \text{V vs. SCE}$	1.358	0.977	1.256	1.477	1.653	1.371

【 表 4 】

表 4 表面処理 B 後試料面の孔食電位

Specimen	1	2	3	4	5	Ave.
$E_{\text{pit}} / \text{V vs. SCE}$	1.493	1.124	1.415	1.005	1.253	1.282

【表 5】

表 5 表面処理 C 後試料の孔食電位

Specimen	1
$E_{\text{pit}} / \text{V vs. SCE}$	0.596

【0051】

< 比較例 D >

孔食発生時の孔の拡大抑制のため、アノード分極時の電流制御が有効であると考えた。アノード反応とカソード反応を繰り返すため、腐食溶液中で電流を連続的に変化させた。電圧制御による表面処理と同様な装置にセットし、電流を走査した。1 サイクルあたりの表面処理時間は 220 秒とした(図 12)。アノード分極では電流値の上昇とともに電位は上昇し、その後急降下し、約 0 V の一定値を示した。一方、3 サイクル以降においてカソード分極移行直後の電圧値は急降下した。過度なカソード分極は、金属カチオンを含む溶液中において試料表面上への金属めっきのリスクがある。また、金属カチオンを含まない溶液中においても、水素発生による水素脆化のリスクがある。そのため、電流制御による表面処理は、過度なカソード分極に達する可能性があるため、不適である。

20

【0052】

< 中性緩衝溶液中の電流および電位制御による表面処理方法 >

表 6 は中性緩衝溶液を用いて、電圧処理により防食処理を行う場合の各種パラメータの範囲を説明している。

【表 6】

中性緩衝溶液を用いて定電流・定電圧の組み合わせにより処理を行う場合

項目	最適範囲	広い範囲	最大範囲
ハロゲン化物イオン濃度 (mol/L) (Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)	0.3~0.8	0.1~1.5	0.01~溶解限
緩衝塩濃度 (mol/L) リン酸系 (H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻)、ホウ酸系、炭酸系、クエン酸系、ほか	0.03~0.07	0.01~0.15	0.001~溶解限
アノード分極電流 (μA)	20~80	1~200	0.01~1000
カソード分極電圧 (V) ※ 飽和カロメル電極 (SCE) 基準	-3~-1.5	-5~-0.5	-10~0
アノード分極時間 (s)	5~15	1~60	0.1~3600
カソード分極時間 (s)	10~60	5~600	1~3600
サイクル数 単位処理面積当たり数 (回/cm ²) ※ 小数点以下の場合には最低 1 回	50~100	10~1000	1~10000

【0053】

中性緩衝溶液は、ハロゲン化物イオンを含み、例えば、塩素イオン (Cl⁻)、フッ素イオン (F⁻)、臭素イオン (Br⁻)、ヨウ素イオン (I⁻) の少なくとも何れか一種を含むとよい。ハロゲン化物イオンの濃度は、0.01 [mol/l] 以上で処理溶液の溶解限以下の濃度が好ましく、さらに好ましくは 0.1~1.5 [mol/l] がよく、最も好ましくは 0.3~0.8 [mol/l] がよい。ハロゲン化物イオンの濃度が 0.

50

0.1 [mol/l] 未満の場合は、ジルコニウムに対して孔食性を有しないためである。ハロゲン化物イオンの濃度が処理溶液の溶解限を超えるのは、過飽和溶液となって工業的に実用性がないからである。

【0054】

中性緩衝溶液に含まれる緩衝塩はリン酸系 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-})、ホウ酸系、炭酸系、クエン酸系の少なくとも何れか一種を含むとよい。緩衝塩の濃度は、0.001 [mol/l] 以上で処理溶液の溶解限以下の濃度が好ましく、さらに好ましくは0.01~0.15 [mol/l] がよく、最も好ましくは0.03~0.07 [mol/l] がよい。緩衝塩の濃度が0.001 [mol/l] (リットル) 未満の場合は、ジルコニウムに対して孔食性を有しないためである。緩衝塩の濃度が処理溶液の溶解限を超えるのは、過飽和溶液となって工業的に実用性がないからである。

10

【0055】

アノード分極電流は0.01 μA 以上、1000 μA 以下が好ましく、さらに好ましくは1 μA 以上、200 μA 以下がよく、最も好ましくは20 μA 以上、80 μA 以下がよい。アノード分極電流が0.01 μA 未満の場合は、ジルコニウムに対して孔食を発生させ、介在物を溶解除去しうるのに時間およびサイクル数が掛りすぎ、工業的に実用性がないからである。アノード分極電流が1000 μA を超えると、ジルコニウムに生じる孔食が大きくなりすぎて、防食処理として好ましくないためである。

カソード分極電圧は、飽和カロメル電極基準で、-10V以上、0V以下が好ましく、さらに好ましくは-5V以上、-0.5V以下がよく、最も好ましくは-3V以上、-1.5V以下がよい。カソード分極電圧は、飽和カロメル電極基準で-10V以下の場合には、このような低電圧を供給するカソード分極試験機が一般的ではないため、また、水素ガス発生による障害が大きいためである。飽和カロメル電極基準で0Vを超える場合は、ジルコニウムに生じる孔食壁の不働態膜による修復がなされないためである。

20

【0056】

アノード分極時間は0.1秒以上、3600秒以下が好ましく、さらに好ましくは1秒以上、60秒以下がよく、最も好ましくは5秒以上、15秒以下がよい。アノード分極時間が0.1秒未満の場合は、ジルコニウムに孔食を発生させ、介在物を溶解除去しうるには時間およびサイクル数が掛りすぎ、工業的に実用性がないからである。アノード分極時間が3600秒を超えると、ジルコニウムに生じる孔食が大きくなりすぎて、防食処理として好ましくないためである。

30

カソード分極時間は1秒以上、3600秒以下が好ましく、さらに好ましくは5秒以上、600秒以下がよく、最も好ましくは10秒以上、60秒以下がよい。カソード分極時間が1秒未満の場合は、ジルコニウムに生じる孔食の再不働態化がなされないためである。カソード分極時間が3600秒を超えると、処理時間が掛りすぎ、工業的に実用性がないからである。

アノード分極とカソード分極の繰り返し数は1 [回/cm²] 以上、10000 [回/cm²] 以下が好ましく、さらに好ましくは10 [回/cm²] 以上、1000 [回/cm²] 以下がよく、最も好ましくは50 [回/cm²] 以上、100 [回/cm²] 以下がよい。アノード分極とカソード分極の繰り返し数は、自然数を単位とするから、小数点以下の場合は切り上げて1回とする。10000 [回/cm²] を超えると、工業的な防食処理として過剰な繰り返し数となり、好ましくないためである。

40

【0057】

<実施例 E・F>

<再不働態化電位測定>の項の記載より、アノード分極は生じた腐食孔の拡大を抑制するために電流制御が有効であり、カソード分極は不要なカソード反応を抑制するために電圧制御が有効である。そこで、定電流制御および定電位制御を一定時間毎に切り替えることでアノード分極とカソード分極を繰り返した。試料は、動電位アノード分極試験と同様の試料ホルダーにセットし作用極とした。対極には白金黒付白金電極、参照電極には飽和カロメル電極を用い、表面処理温度は室温とした。溶液には、生じた孔の内部の中性環境

50

の維持によって孔の拡大を抑制と再不動態化促進を目指し、塩化物イオンを含む中性緩衝溶液を用いた。各電極を高性能ポテンショスタット/ガルバノスタット (Ivium Stat.h、Ivium Technologies) に接続した。1サイクルあたりのアノード分極時間を10秒、カソード分極時間を30秒とし、100サイクル(表面処理E)または200サイクル(表面処理F)を行った。

【0058】

図13 - 図14および表7 - 表8に、表面処理EおよびFを施した試料のアノード試験結果を示す。表面処理Eを施した試料の孔食電位は平均1.735V (± 0.091 V)、表面処理Fを施した試料の孔食電位は平均1.671V (± 0.289 V)であった。表面処理Eと表面処理Fを施した試料の孔食電位に有意な差は認められなかった。一方、表面処理を施していない試料との比較では有意に上昇したことが確認された。以上より、定電流制御と定電位制御を組み合わせた表面処理によって孔食発生因子となる介在物が除去されたと考えられる。しかし、施した表面処理サイクル数によって孔食電位が変わらなかったことから、1.7V付近で孔食を発生させる介在物は多く存在する。

10

【0059】

【表7】

表7 表面処理E後試料の孔食電位

Specimen	1	2	3	4	5	Ave.
E_{pit}/V vs. SCE	1.744	1.759	1.817	1.579	1.777	1.735

【表8】

表8 表面処理F後試料の孔食電位

Specimen	1	2	3	4	5	Ave.
E_{pit}/V vs. SCE	1.181	1.865	1.838	1.679	1.841	1.681

【0060】

<高濃度中性緩衝溶液中の電流および電位制による表面処理方法>

<実施例G・H>

30

<実施例E・F>で用いた中性緩衝溶液を数倍に濃縮した溶液中で表面処理を行い、溶液中の塩化物イオン濃度と表面処理効果について検討した。試料は、動電位アノード分極試験と同様の試料ホルダーにセットし作用極とした。対極には白金黒付白金電極、参照電極には飽和カロメル電極を用い、表面処理温度は室温とした。各電極を高性能ポテンショスタット/ガルバノスタット (Ivium Stat.h、Ivium Technologies) に接続した。表面処理Gとして1サイクルあたりのアノード分極時間を10秒、カソード分極時間を30秒とし、100サイクルを行った。また、孔食発生時の孔の拡大抑制を目指しアノード分極時間を短縮した表面処理Hを行った。表面処理Eより、15サイクル程度で孔食が発生することが予想されるため、初期の20サイクルのアノード分極時間を10秒、孔食発生後の21サイクル以降のアノード分極時間を3秒とし、計100サイクルを行った。

40

【0061】

表面処理G・Hにおいては、表面処理Eと同様に、初期サイクルにおけるアノード分極ではサイクル数および印加時間に従って電圧が上昇し、13サイクル以降でアノード分極に移行し数秒経過後に電圧が降下した。表面処理Eと比較して早いサイクルで電圧が降下したことから、溶液中の塩化物イオン濃度が高濃度であるほど孔食が発生しやすく、より多くの介在物が除去できると考えられる。表面処理H時の、21サイクル以降の3秒のアノード分極も全てのサイクルで電圧が降下した。このことから、一定サイクル以降では、アノード分極移行直後の電位が高く、瞬時に孔食が発生するため、アノード分極時間が短時間であっても介在物の除去が可能である。

50

【 0 0 6 2 】

図 1 5 - 図 1 6 および表 9 - 表 1 0 に、表面処理 G および H を施した試料のアノード試験結果を示す。表面処理 G を施した試料の孔食電位は平均 $2.191 \text{ V} (\pm 0.104 \text{ V})$ 、表面処理 H を施した試料の孔食電位は平均 $2.033 \text{ V} (\pm 0.342 \text{ V})$ であった。表面処理 G および H を施した試料は、表面処理を施していない試料と比較して孔食電位は有意に上昇したことから、表面処理によって孔食発生因子となる介在物が除去されたと考えられる。さらに、表面処理 E を施した試料と表面処理 G を施した試料と比較して、溶液の高濃度化によって孔食電位が上昇したことから、1 サイクルあたりに除去できる介在物が多いことが考えられる。表面処理 G および H を施した試料間の孔食電位について、有意な差は認められなかったものの、表面処理 H 後試料ではばらつきが大きく、約 1.5 V と比較的低電位で孔食を発生した試料も存在した。アノード分極時間が短かったことから、介在物が完全に溶解する前に再不働態化し、試料表面に残存したためである。以上より、表面処理時のアノード分極時間が孔食電位に及ぼす影響は小さいが、アノード分極時間が短いことで除去できない介在物も存在する可能性がある。

10

【 0 0 6 3 】

【表 9】

表 9 表面処理 G 後試料の孔食電位

Specimen	1	2	3	4	5	Ave.
$E_{\text{pit}} / \text{V vs. SCE}$	2.032	2.155	2.210	2.288	2.272	2.191

【表 1 0】

表 10 表面処理 H 後試料の孔食電位

Specimen	1	2	3	4	5	Ave.
$E_{\text{pit}} / \text{V vs. SCE}$	2.233	2.300	1.568	2.298	1.768	2.033

【 0 0 6 4 】

< 表面観察 >

図 1 7 に表面処理 G 後試料の表面観察結果を示す。(a) より試料の全面に黒点がみられ、(b)、(c) および (d) から一つ一つの黒点は凹形状であることが確認された。試料全面に窪みが確認されたことから、表面処理の各サイクルでは異なる点で孔食が発生し、異なる場所に存在した介在物が除去されたと考えられる。また、アノード分極時に生じた孔食は、カソード分極時に十分に再不働態化し、孔食が発生しない表面に修復されたと考えられる。(c) よりいずれの窪みも幅が約 $40 \mu\text{m}$ 、深さが約 $10 \mu\text{m}$ と浅い形状であった。このことから、アノード分極時に生じた孔食は内部まで進行しておらず、介在物と同時に溶解した Zr は微量である。OM 像 (a) 内 (0.065 cm^2) に窪みは、61 か所確認された。よって、1 サイクルで複数個所同時に孔食が発生し、100 サイクル行うことで対象試料全面 (0.353 cm^2) の約 330 か所において介在物が除去されたと考えられる。

30

40

【 0 0 6 5 】

図 1 8 に表面処理 H 後試料の表面観察結果を示す。(e) より (a) と同様に試料の全面に黒点がみられ、(f) および (g) から凹形状であることが確認された。このことから、アノード分極時間を短縮した条件においても孔食が発生し介在物が除去されたと考えられる。また、いずれの窪みも幅が約 $8 \mu\text{m}$ 、深さが約 $3 \mu\text{m}$ であった。アノード分極時間を短縮することで生じる介在物の溶解と同時に生じる Zr の溶解が抑制されたことによると考えられる。よって、表面の凹凸を小さくするためには、アノード分極時間の短縮が有効である。

【 0 0 6 6 】

50

< 小括 >

表 1 1 および図 1 9 に本実施例で行った表面処理条件および表面処理後試料の孔食電位を示す。表面処理 C、D を除き、本表面処理を施すことで、孔食電位は上昇した。表面処理 G を施した試料で最も高い孔食電位を示し、処理溶液は腐食性溶液、中性緩衝溶液、高濃度中性緩衝溶液の順で孔食電位が上昇した。腐食性溶液は孔食発生を促進し、初期サイクルから介在物が除去されるものの、孔食の拡大スピードが速く、その制御が困難であった。また、電圧走査であることからカソード分極が短時間であり、再不働態化が不十分であった。一方、中性緩衝溶液は介在物の除去までに一定のサイクルを要したが、その後は短時間で介在物が除去され、電流制御によって孔の拡大が抑制された。さらに、高濃度中性緩衝溶液は、塩化物イオンが高濃度化したことで介在物除去が開始する前の初期サイクルが短く、より多くの介在物を除去することができた。本表面処理法において、介在物の除去と、生じた孔の拡大抑制、確実な再不働態化が重要であり、それらを兼備した表面処理 G で最も耐食性が向上したと考えられる。Zr の低電位での孔食発生因子となる致命的な介在物は表面にごく稀にしか存在しないものの、これが課題となっている。本表面処理法は、低電位で孔食を発生する致命的な介在物から優先的に除去できるため、短時間かつ効率的に耐食性の向上が可能であったと考えられる (図 2 0)。

10

【 0 0 6 7 】

【表 1 1】

表 11 各表面処理条件

	溶液	電気化学制御条件		サイクル数
A	腐食性溶液	電圧走査	一定範囲	100
B	腐食性溶液	電圧走査	20 サイクル毎に高電位側に走査範囲拡大	100
C	腐食性溶液	電圧走査	100 サイクル毎に高電位側に走査範囲拡大	500
D	腐食性溶液	電流走査	一定範囲	10
E	中性溶液	アノード分極：定電流 カソード分極：定電位		100
F	中性溶液	アノード分極：定電流 カソード分極：定電位		200
G	高濃度中性溶液	アノード分極：定電流 カソード分極：定電位		100
H	高濃度中性溶液	アノード分極：定電流 カソード分極：定電位	アノード分極時間： 10 s, 20 サイクル 3 s, 80 サイクル	100

【 0 0 6 8 】

なお、本発明の一実施例として、図 2 に示すジルコニウムの防食処理装置においては、参照電極を必要とする 3 電極式のアノード分極試験の計測システムを用いて試験を行っているが、本発明はこれに限定されるものではない。即ち、参照電極を必要とする 3 電極式のアノード分極試験の計測システムにより、ジルコニウムの防食処理条件の最適範囲や許容される処理条件の範囲が定めれば、参照電極を省いた 2 電極式 (作用極と対極のみ) のジルコニウムの防食処理装置でもよい。

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 9 】

本発明のジルコニウムの防食処理方法においては、局部腐食発生因子となる介在物を電気化学的な手法で除去しており、ハロゲン化物イオンを分有する処理溶液のハロゲン化物

50

イオン濃度や電流電圧印加条件を調整することで、ジルコニウム板の表面に位置する介在物が除去されたジルコニウム板を提供できる。

そこで、本発明のジルコニウムの防食処理方法を施したジルコニウム板を用いた医療用金属材料は腐食の虞がなく、歯科用金属製機器又は骨代替用金属製機器に用いるのに適している。さらに、本発明のジルコニウムの防食処理方法を施したジルコニウム板を用いた金属材料は腐食の虞がなく、燃料被覆管のような原子炉用機器や、タンク又は配管のような化学プラント用機器に用いるのに適している。

【符号の説明】

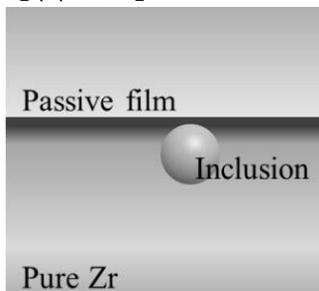
【 0 0 7 0 】

- 1 0 筐体
- 1 1 ジルコニウム板 (Z r)
- 1 2 処理溶液
- 1 3 作用極 (W E)
- 1 4 対極 (C E)
- 1 5 参照電極 (R E)
- 1 7 塩橋
- 2 0 通電手段 (ポテンショスタット)
- 2 2 通電制御手段 (関数発生器)
- 2 2 2 繰返し制御部
- 2 2 4 アノード分極制御部
- 2 2 6 カソード分極制御部
- 2 4 信号演算処理装置 (P C)

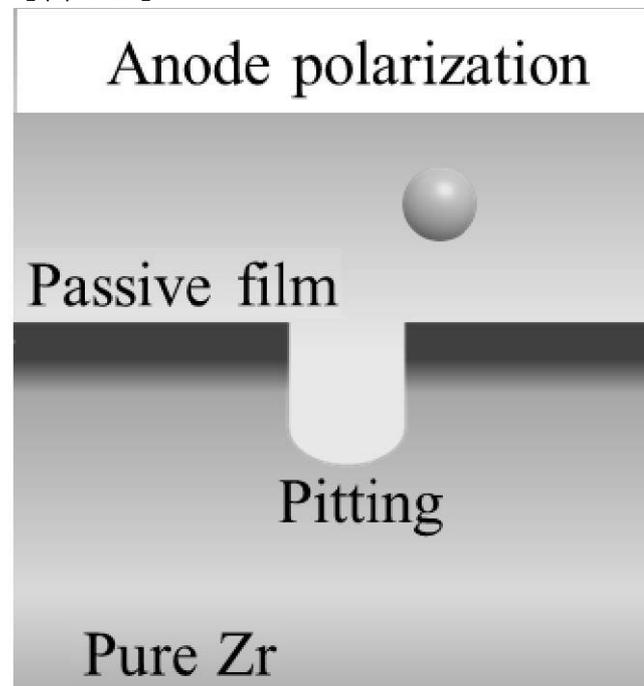
10

20

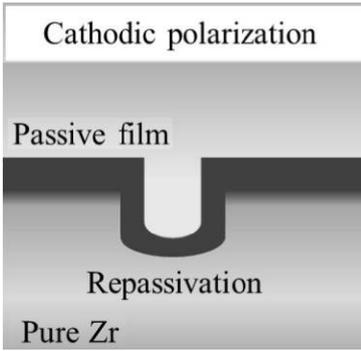
【 図 1 A 】



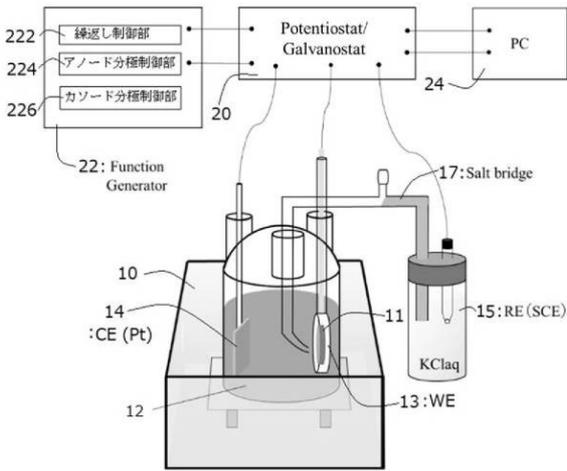
【 図 1 B 】



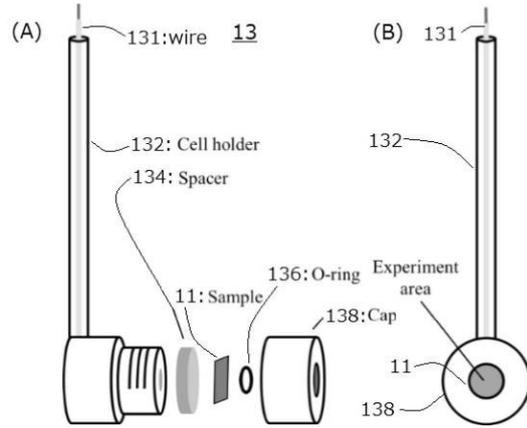
【 図 1 C 】



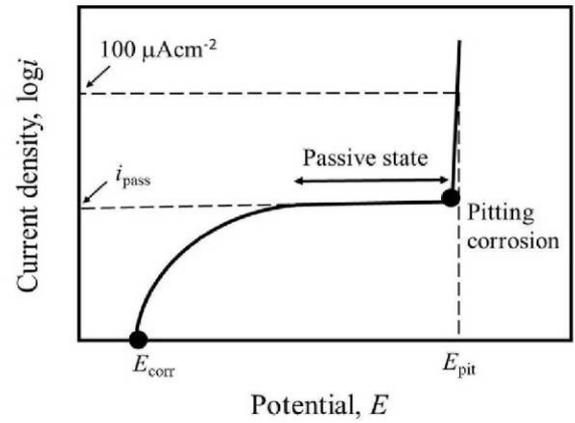
【 図 2 】



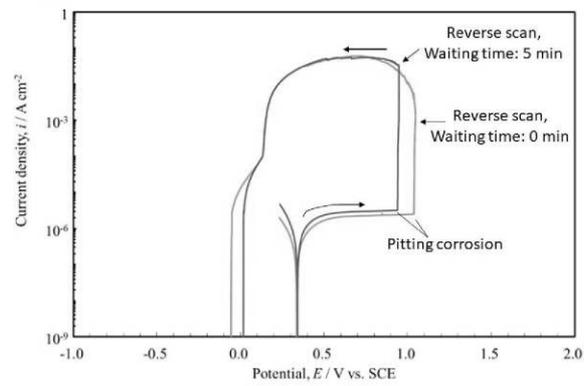
【 図 3 】



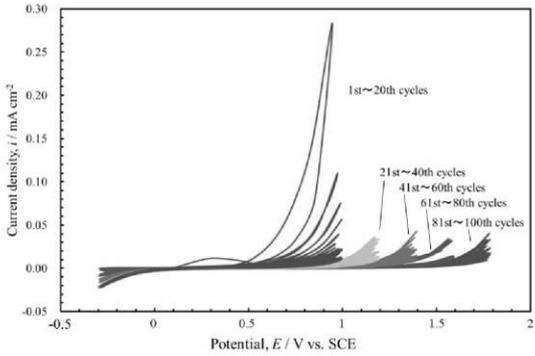
【 図 4 】



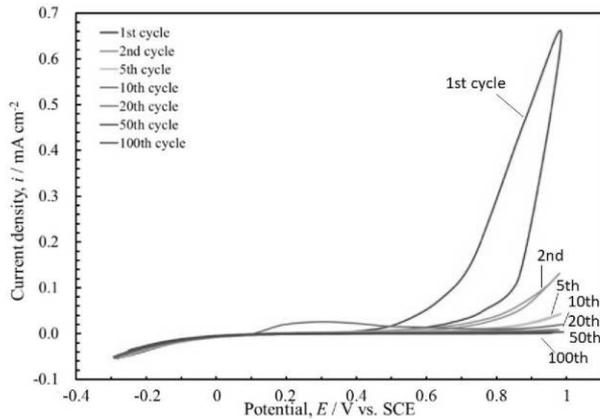
【 図 5 】



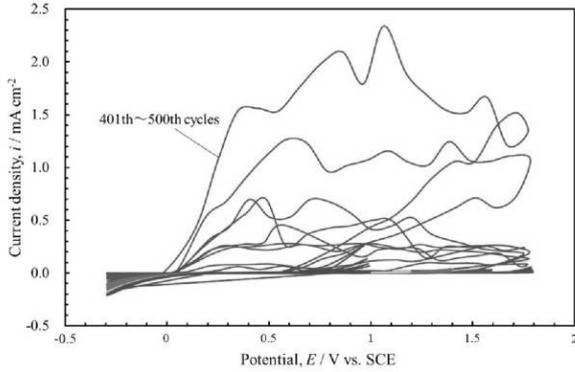
【 図 7 】



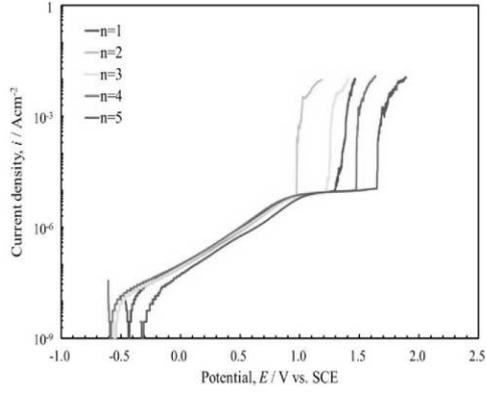
【 図 6 】



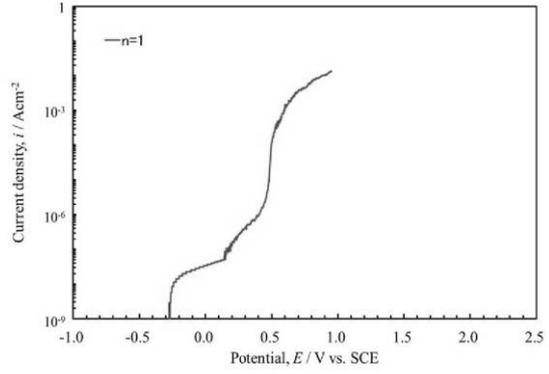
【 図 8 】



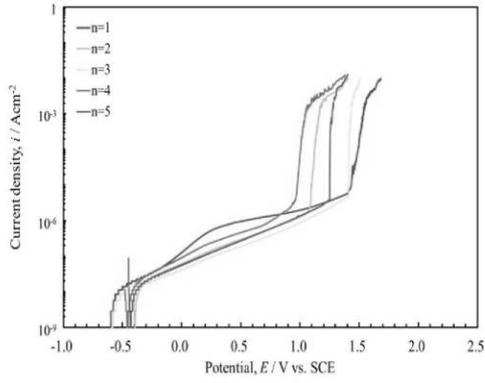
【 9 】



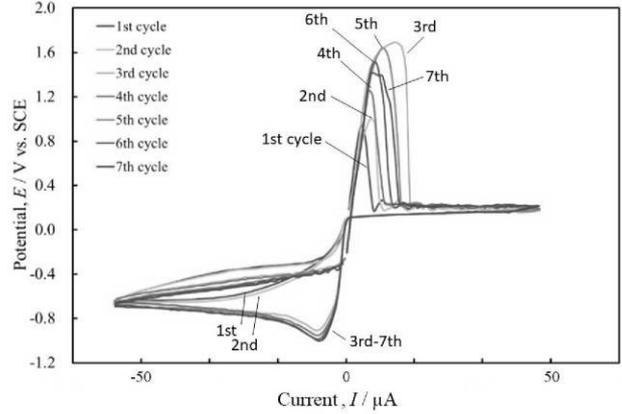
【 1 1 】



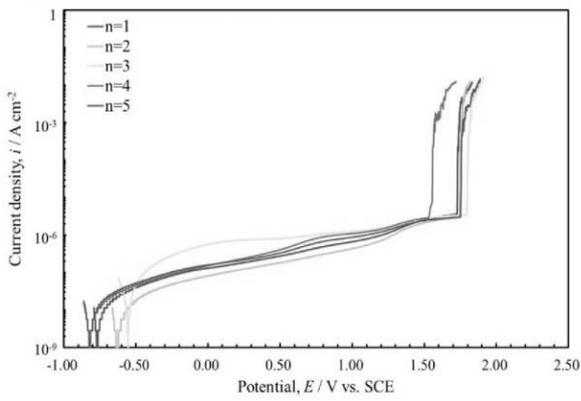
【 1 0 】



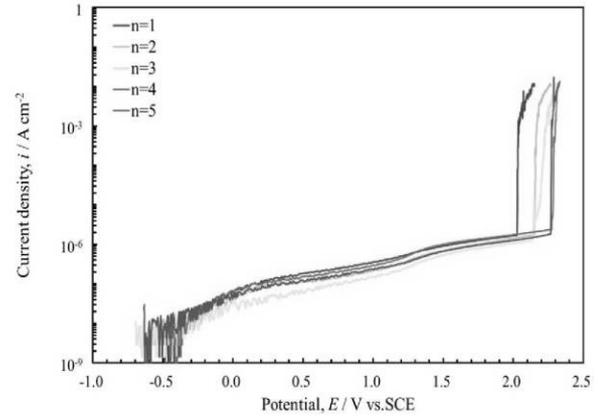
【 1 2 】



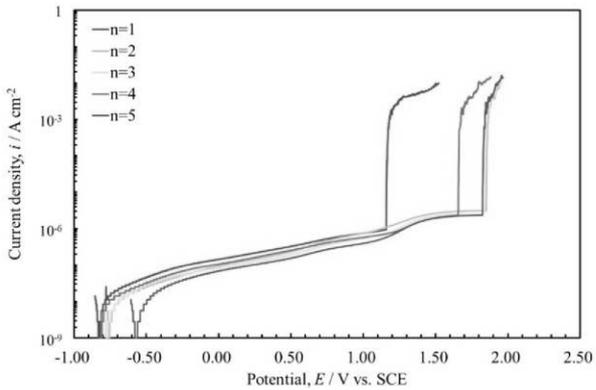
【 1 3 】



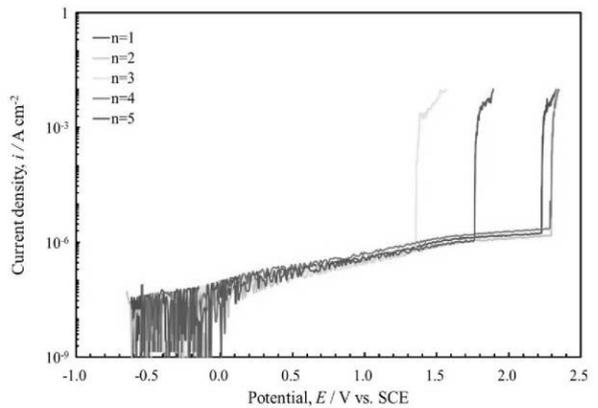
【 1 5 】



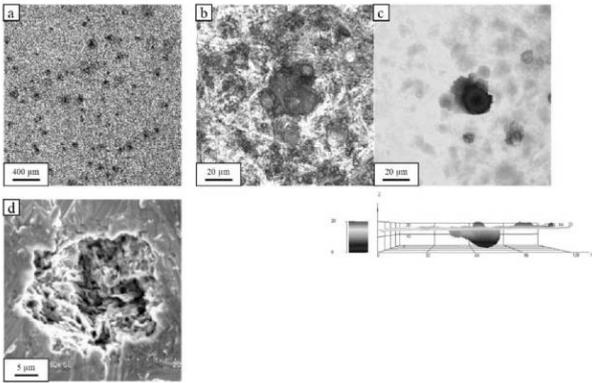
【 1 4 】



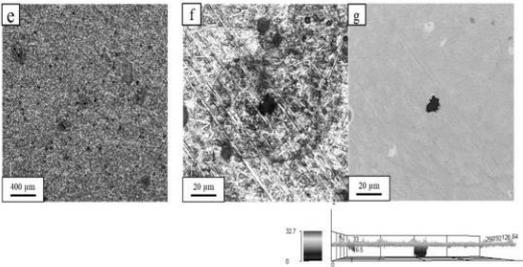
【 1 6 】



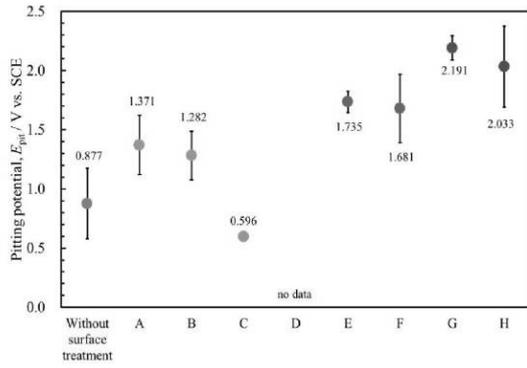
【 図 17 】



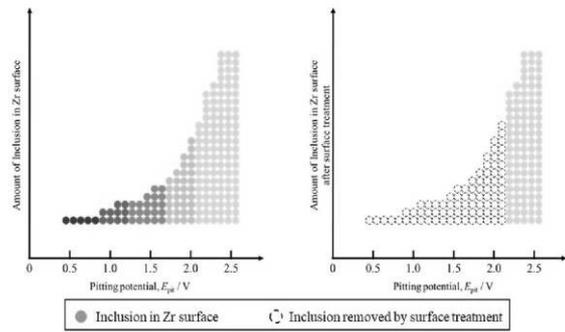
【 図 18 】



【 図 19 】



【 図 20 】



【 図 21 】

