(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 I			テーマコード（参考）
C23F 13/00	(2006.01)	C23F	13/00	Z	4K060

審査請求 未請求　請求項の数 23　ＯＬ　（全 25 頁）

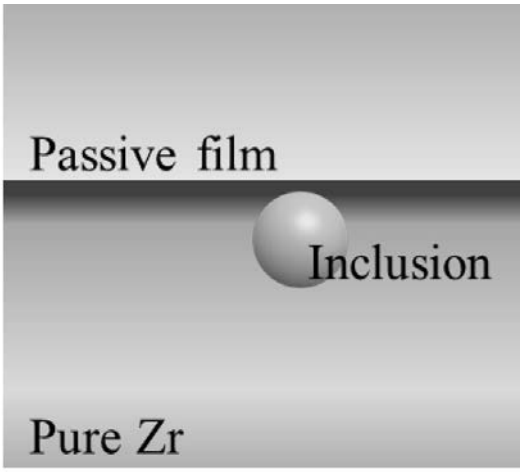
(21)出願番号　特願2020-46449(P2020-46449)
(22)出願日　令和2年3月17日(2020.3.17)

(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（＋１．０Ｖ）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、０．０１［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、－１０Ｖ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／cm^2］以上、１００００［回／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０．０１［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０．０１μＡ以上、１０００μＡ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／cm^2］以上、１０００００［回／cm^2］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

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、－１０Ｖ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／ｃｍ^{2}］以上、１００００［回／ｃｍ^{2}］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（$H_2PO_4^-$、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０．０１μＡ以上、１０００μＡ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／ｃｍ^{2}］以上、１０００［回／ｃｍ^{2}］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２２】
請求項１１乃至２０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２３】
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２１又は請求項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。

【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、表面に強固な不働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－１５Ｍｏ－５Ｚｒ－３Ａｌ合金やＺｒ基合金であるＺｒ－２．５Ｎｂ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－７ｐｐｍから－１１ｐｐｍ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ＳＵＳ３１６Ｌ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、生体内で表面の不働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

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。

腐食反応　Ｍ＋Ｏｘ→M^{n+}＋Ｒｄ

アノード反応　Ｍ→M^{n+}＋ne^{-}

カソード反応　Ｏｘ＋ne^{-}→Ｒｄ

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】塙 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、－１０Ｖ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／cm^2］以上、１００００［回／cm^2］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０．０１μＡ以上、１０００μＡ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／ｃｍ^2］以上、１００００［回／ｃｍ^2］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の表面での不働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、＋１．０Ｖ）と再不働態化電位（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、＋２．５Ｖ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／ｃｍ^2］以上、１０００００［回／ｃｍ^2］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

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０．０１μＡ以上、１０００μＡ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／cm^2］以上、１００００［回／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１Ａ】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１Ｂ】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。

【図１Ｃ】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分極曲線である。
【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。
【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後試料の分極曲線図である。
【図１０】本発明の第１類型の実施例を示す表面処理Ｂ後試料の分極曲線図である。
【図１１】本発明の比較例を示す表面処理Ｃ後試料の分極曲線図である。
【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後試料の分極曲線図である。
【図１４】本発明の第３類型の実施例を示す表面処理Ｆ後試料の分極曲線図である。
【図１５】本発明の第３類型の実施例を示す表面処理Ｇ後試料の分極曲線図である。
【図１６】本発明の第３類型の実施例を示す表面処理Ｈ後試料の分極曲線図である。
【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。
【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Ｚｒ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Ｚｒ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１Ａ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。
図１Ｂ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１Ｃ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。
【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（Ｚｒ）からなる試料１１、処理溶液１２、作用極（ＷＥ）１３、対極（ＣＥ）１４、参照電極（ＲＥ）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（ＰＣ）２４を備えている。

【００２３】
試料１１は、ジルコニウム板１１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・楕円形のものが用いられる。
処理溶液１２は、ジルコニウム板１１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。
【００２４】
作用極（ＷＥ）１３は、ジルコニウム板１１が保持されると共に、通電手段２０と接続される電線を有する。作用極（ＷＥ）１３ではジルコニウム板１１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（ＣＥ）１４は、作用極（ＷＥ）１３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。
【００２５】
参照電極（ＲＥ）１５は、作用極（ＷＥ）１３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１５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（ＲＥ）１５は、金属電極（銀、水銀、白金など）、内部電解質（例えば飽和ＫＣｌ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１７は、参照電極（ＲＥ）１５と処理溶液１２・作用極（ＷＥ）１３との電気的導通をとるもので、例えばＫＣｌ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。
【００２６】
通電手段２０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（ＷＥ）１３と対極（ＣＥ）１４の二電極間に電圧を印加し、作用極（ＷＥ）１３と参照電極（ＲＥ）１５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（ＷＥ）１３と対極（ＣＥ）１４の間を任意に定電流制御し、そのときの作用極（ＷＥ）１３と参照電極（ＲＥ）１５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。
【００２７】
通電制御手段２２は、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２２は、繰返し制御部２２２、アノード分極制御部２２４、及びカソード分極制御部２２６を有する。
繰返し制御部２２２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機能を有する。アノード分極制御部２２４は、アノード分極の制御を行うもので、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。カソード分極制御部２２６は、カソード分極の制御を行うもので、ジルコニウム板１１の表面での不働態皮膜の修復を行なう。
【００２８】
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（ＷＥ）１３は、電線１３１、セルホルダ１３２、スペーサ１３４、Ｏリング１３６、キャップ１３８及び試料としてのジルコニウム板１１を有している。
セルホルダ１３２は、例えばアクリルやポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製の試料ホルダーで、筒状の貫通孔の内部には電線１３１が貫通している。スペーサ１３４は、セルホルダ１３２の一方の先端部と試料１１との間に設けられる。Ｏリング１３６は、試料１１とキャップ１３８の間に設置される。キャップ１３８は、例えばポリテトラフル

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】

Ｏ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０．３５３ｃｍ^2（６．７０ｍｍφ）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、シリコーンオイルコンパウンド（信越シリコーン製）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（Ｃｏｕｎｔｅ

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ョスタット（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に、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／ｃｍ^{2}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／ｃｍ^{2}を最後に上回る電位として定義した。

【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、不働態（passivity or passivation）領域であって、腐食速度は極めて遅い。

電位Ｅが孔食電位E_{pit}よりも高電位側になると、不働態皮膜の一部が破壊され、局所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、不働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）をポテンショスタット（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に、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／ｃｍ^{2}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／ｃｍ^{2}を最後に上回る電位として定義した。

【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。

【００３７】

＜再不働態化電位測定＞

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

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。各電極をポテンショスタット（ＨＡＢＦ－５０１Ａ、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に、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＋２０ｍＶ／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１ｍＡ／ｃｍ^{2}に達した直後または５分間定電位保持後、電位を－２０ｍＶ／分で掃引し、再不働態化を促した。

【００３８】

再不働態電位測定結果を図５に示す。いずれの試料も約１．０Ｖ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０．８Ｖから０．２Ｖの範囲で約０．０５Ａ／ｃｍ^{2}の一定値に収束し、その後急激に減少し、約０．１Ｖ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Ｚｒは腐食性溶液中において０．１Ｖで再不働態化する。

【００３９】

＜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/cm2) ※小数点以下の場合は最低1回	50～100	10～1000	1～10000

【００４０】

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、０．０１［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０．０１［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

る。
【００４１】
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１～５０［ｇ／ｌ］がよく、最も好ましくは５～１５［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。
【００４２】
電圧走査範囲は、飽和カロメル電極基準で、－１０Ｖ以上、＋２．５Ｖ以下が好ましく、さらに好ましくは－５Ｖ以上、＋１．５Ｖ以下がよく、最も好ましくは－０．５Ｖ以上、＋１．０Ｖ以下がよい。電圧走査範囲が、飽和カロメル電極基準で－１０Ｖ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＋２．５Ｖ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。
【００４３】
＜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（ＨＡＢＦ－５０１Ａ、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３０秒とし、１００サイクル行った（図６）。
【００４４】
＜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０ｍＡ／ｃｍ^{2}で推移し、カソード分極時は０～－０．５ｍＡ／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。
【００４５】
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。

【００４６】

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。

【００４７】

図９－図１１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２１より板材ＲＤ面の孔食電位は平均０．６６０Ｖ（±０．１０４Ｖ）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１．３７１Ｖ（±０．２５０Ｖ）、表面処理Ｂを施した試料の孔食電位は平均１．２８２Ｖ（±０．２０５Ｖ）、表面処理Ｃを施した試料の孔食電位は０．５９６Ｖ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。

【００４８】

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。

【００４９】

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。

【００５０】

【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_{pit}/·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_{pit} / 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_{pit} / 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０Ｖ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。

【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($H_2PO_4^-$/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/cm2) ※小数点以下の場合は最低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．

０１［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。

【００５５】

アノード分極電流は０．０１μＡ以上、１０００μＡ以下が好ましく、さらに好ましくは１μＡ以上、２００μＡ以下がよく、最も好ましくは２０μＡ以上、８０μＡ以下がよい。アノード分極電流が０．０１μＡ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１０００μＡ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。

【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。

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、処理時間が掛かりすぎ、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／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。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／cm^2］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。

【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

の維持によって孔の拡大を抑制と再不働態化促進を目指し、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（ＩｖｉｕｍＳｔａｔ．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）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（±０．０９１Ｖ）、表面処理Ｆを施した試料の孔食電位は平均１．６７１Ｖ（±０．２８９Ｖ）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。

【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よる表面処理方法＞

＜実施例Ｇ・Ｈ＞

＜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（ＩｖｉｕｍＳｔａｔ．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サイクル行った。

【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。

【００６２】
図１５－図１６および表９－表１０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２．１９１Ｖ（±０．１０４Ｖ）、表面処理Ｈを施した試料の孔食電位は平均２．０３３Ｖ（±０．３４２Ｖ）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１．５Ｖ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。

【００６３】
【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_{pit} / V vs. SCE	2.032	2.155	2.210	2.288	2.272	2.191

【表１０】

表10　表面処理H後試料の孔食電位

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

【００６４】
＜表面観察＞
図１７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４０μｍ、深さが約１０μｍ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（０．０６５ｃｍ^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（０．３５３ｃｍ^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。

【００６５】
図１８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８μｍ、深さが約３μｍ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。

【００６６】

＜小括＞

表１１および図１９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２０）。

【００６７】

【表１１】

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

【００６８】

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まれば、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。

【産業上の利用可能性】

【００６９】

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

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。

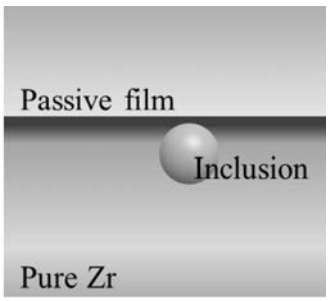
そこで、本発明のジルコニウムの防食処理方法を施したジルコニウム板を用いた医療用金属材料は腐食の虞がなく、歯科用金属製機器又は骨代替用金属製機器に用いるのに適している。さらに、本発明のジルコニウムの防食処理方法を施したジルコニウム板を用いた金属材料は腐食の虞がなく、燃料被覆管のような原子炉用機器や、タンク又は配管のような化学プラント用機器に用いるのに適している。

【符号の説明】

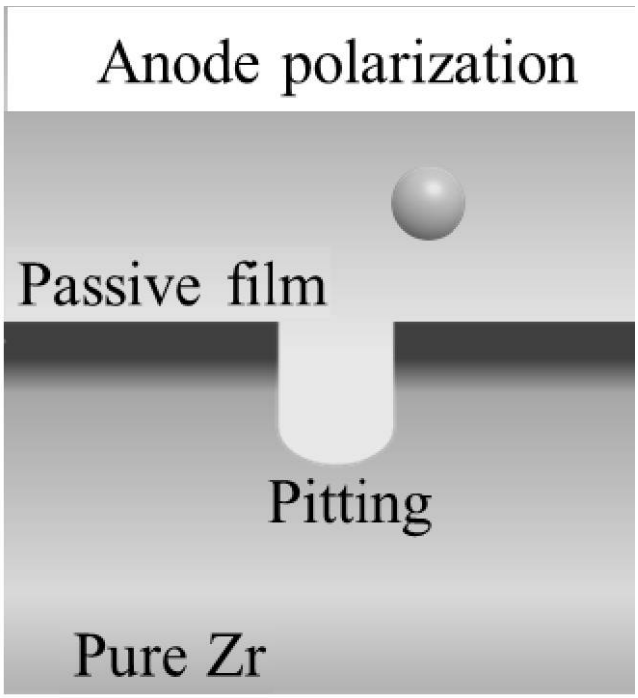
【００７０】

１０　筐体
１１　ジルコニウム板（Ｚｒ）
１２　処理溶液
１３　作用極（ＷＥ）
１４　対極（ＣＥ）
１５　参照電極（ＲＥ）
１７　塩橋
２０　通電手段（ポテンショスタット）
２２　通電制御手段（関数発生器）
２２２　繰返し制御部
２２４　アノード分極制御部
２２６　カソード分極制御部
２４　信号演算処理装置（ＰＣ）

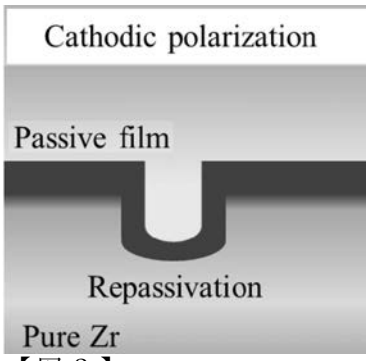
【図１Ａ】



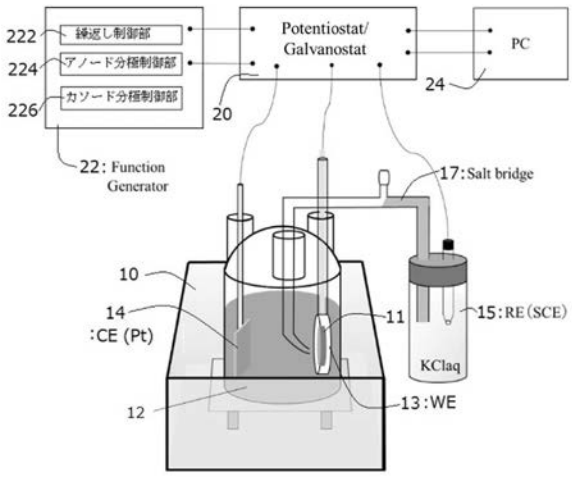
【図１Ｂ】



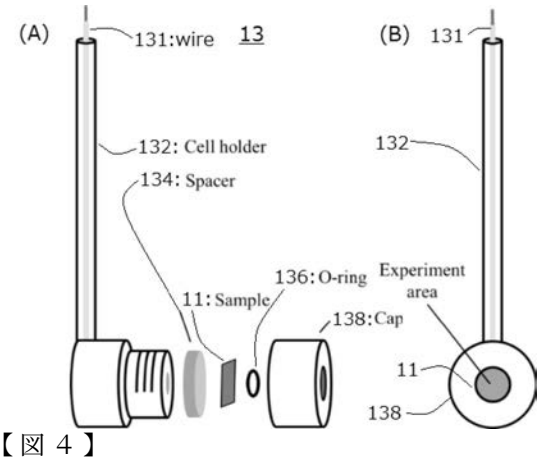
【図１Ｃ】



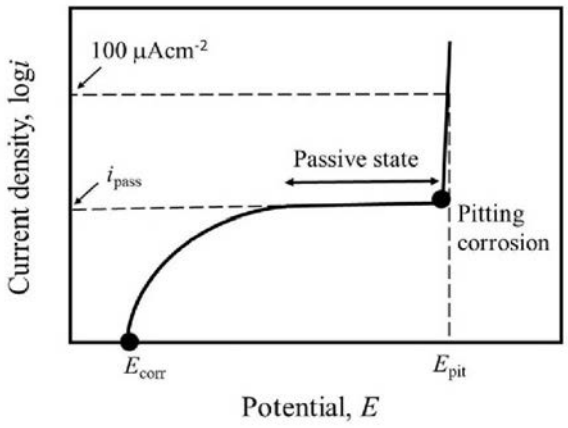
【図２】



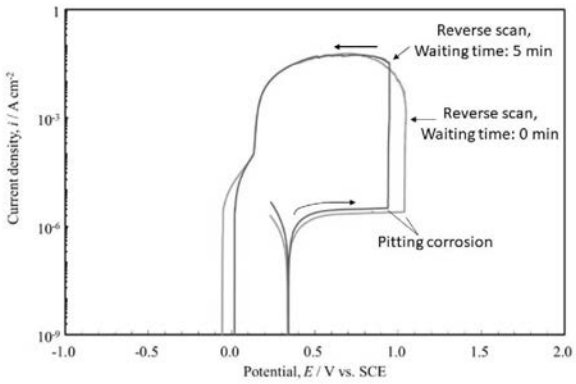
【図３】



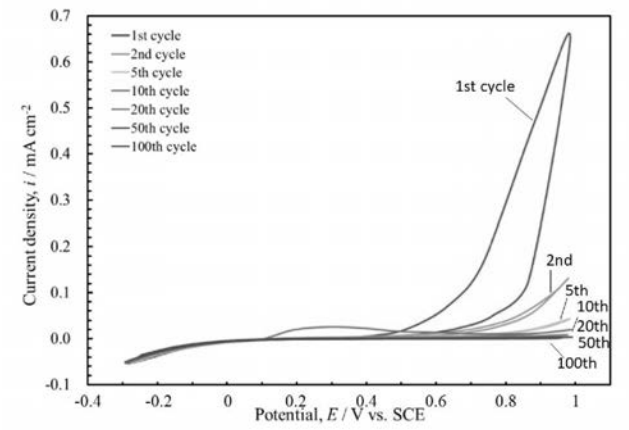
【図４】



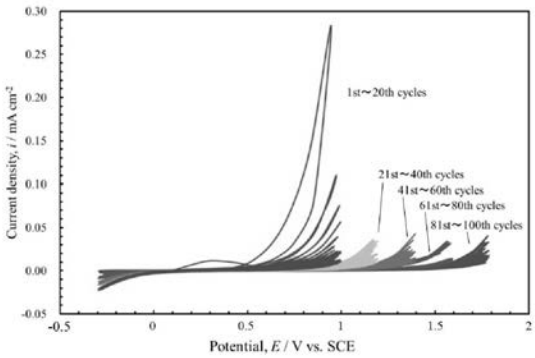
【図５】



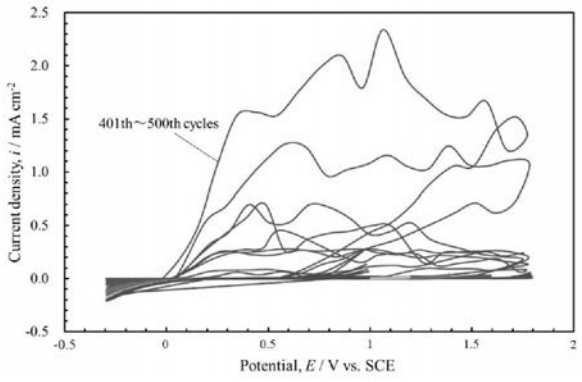
【図６】



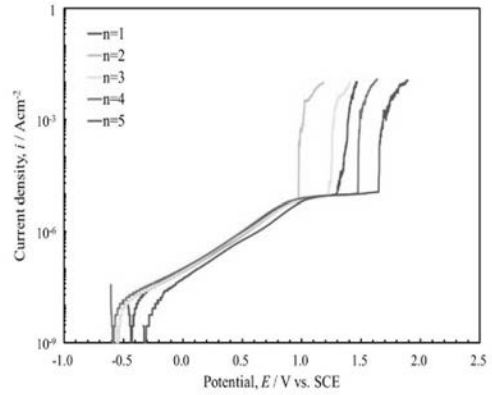
【図７】



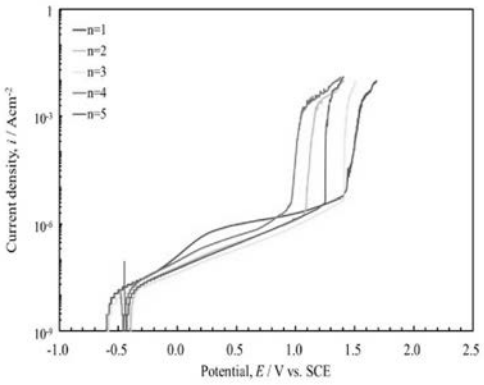
【図８】



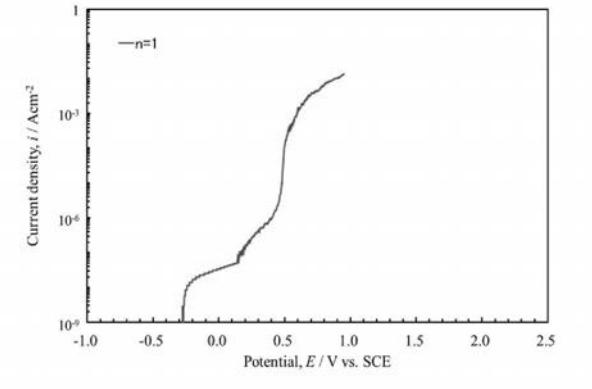
【図９】



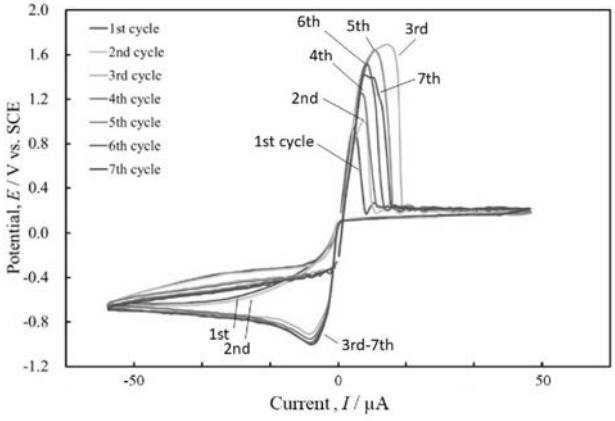
【図１０】



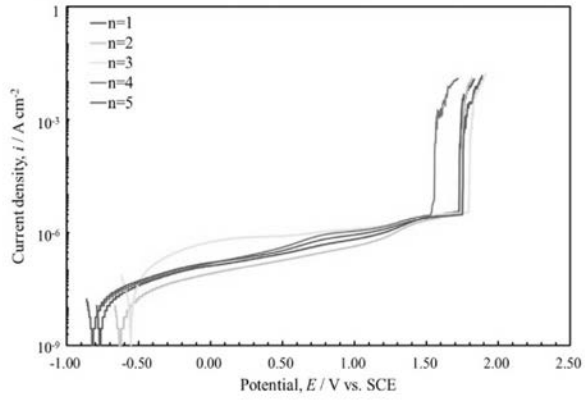
【図１１】



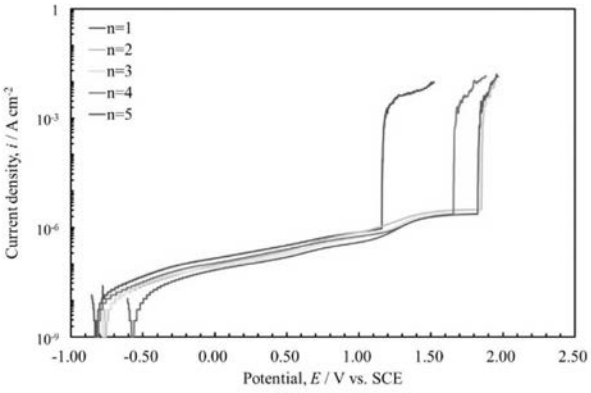
【図１２】



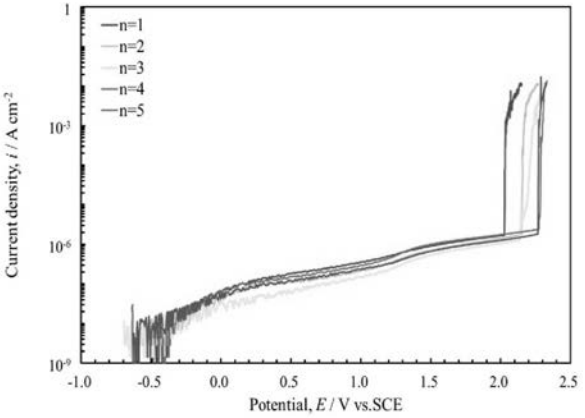
【図１３】



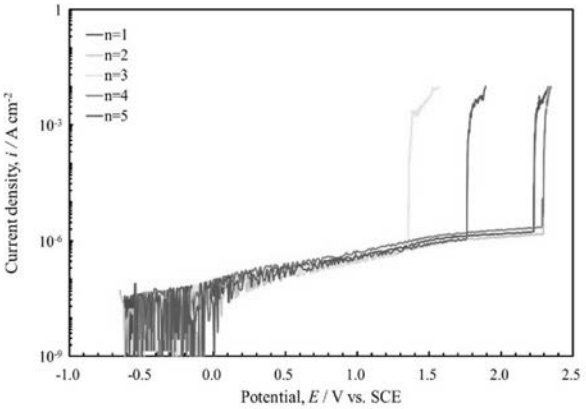
【図１４】



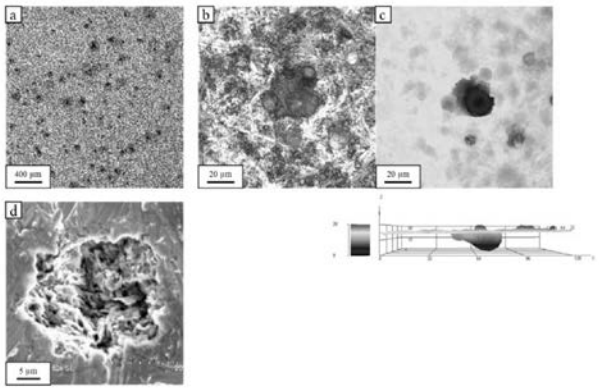
【図１５】



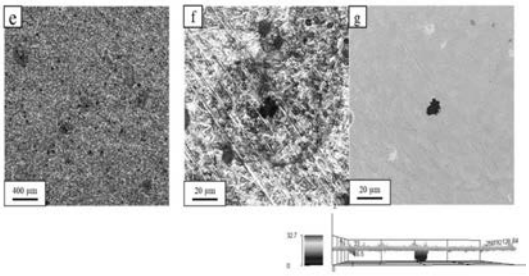
【図１６】



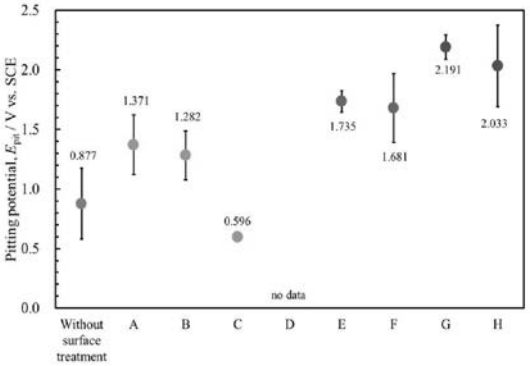
【図１７】



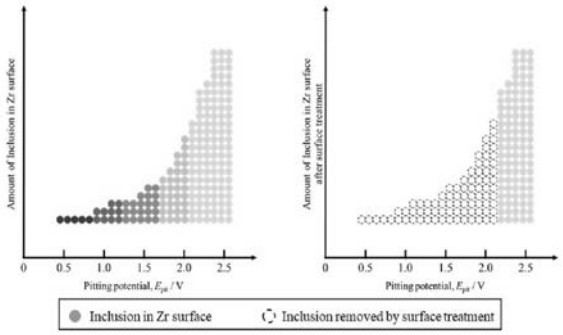
【図１８】



【図１９】



【図２０】



【図２１】

