(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/071142 A1

(51) 国際特許分類:
*C25D 9/06* (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
*H01M 8/021* (2016.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/035016

(22) 国際出願日： 2023年9月26日(26.09.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-154116 2022年9月27日(27.09.2022) JP

(71) 出願人: 学校法人東京理科大学(**TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION**) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 板垣 昌幸 (**ITAGAKI, Masayuki**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 渡辺 日香里(**WATANABE, Hikari**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 遠藤 優奈(**ENDO, Yuna**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).

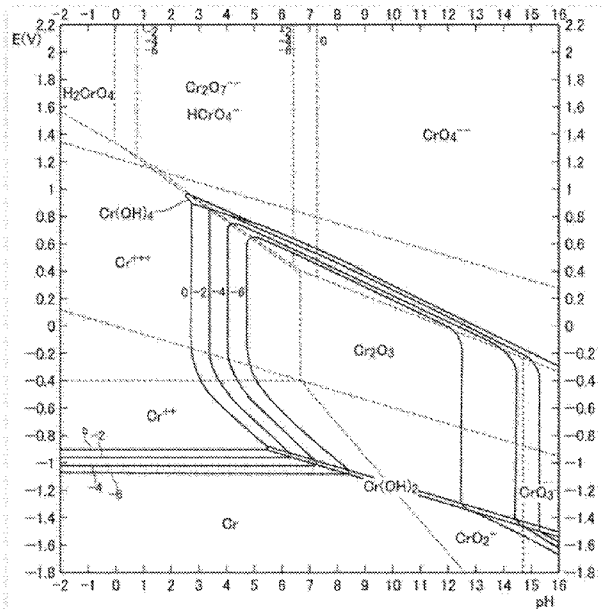
(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) **Title:** CORROSION-RESISTANT STAINLESS STEEL AND METHOD OF MANUFACTURING COOROSION-RESISTANT STAINLESS STEEL

(54) 発明の名称： 耐食性ステンレス鋼及び耐食性ステンレス鋼の製造方法

[図2]




(57) **Abstract:** Provided are: a corrosion-resistant stainless steel comprising a stainless steel substrate and a surface layer containing tungsten oxide on at least one surface of the stainless steel substrate; and a method of manufacturing the same.

(57) 要約：ステンレス鋼基材、及び、ステンレス鋼基材の少なくとも一方の面に、酸化タングステンを含む表面層を有する耐食性ステンレス鋼、及びその製造方法。

［続葉有］

WO 2024/071142 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

**(84)** 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 耐食性ステンレス鋼及び耐食性ステンレス鋼の製造方法

## 技術分野

[0001] 本開示は、耐食性ステンレス鋼及び耐食性ステンレス鋼の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素発生削減を目的とし、石油燃料からの脱却手段が求められ、自動車についても、燃料電池自動車が開発され、市販されている。燃料電池自動車は、環境負荷を軽減できる動力源による自動車として更なる普及が期待されているが、販売価格が高いこと等の課題が残されている。

燃料電池自動車に搭載される固体高分子燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell：以下、ＰＥＦＣとも称する）のセパレータとして、チタンが使用されているのが現状である。チタンは、高強度であり、耐食性が良好ではあるが、加工性に劣る、価格が高いという問題があり、現状では、ＰＥＦＣの価格の４０％を金属セパレータが占めるという報告もあり、代替技術の開発が望まれている。

一般に耐食性材料として知られるステンレス鋼は、鋼材に三価クロムの耐食性層を有しており、加工性が良好であり、価格も安価ではある。しかし、ＰＥＦＣの発電中には、カソードが０．９Ｖ程度に分極され、セパレータはカソードに接触しているために、電圧の印加に起因する過不動態溶解により三価クロムの耐食性層が高次酸化物となって溶解し、耐食性が低下するため、ステンレス鋼は、未加工の状態ではＰＥＦＣのセパレータとしての適用が困難であった。なお、上記電位は、標準水素電極を基準にして測定された値、即ち、０．９Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥである。

[0003] 図２は、クロムの電位ｐＨ図（プルベダイアグラム）を示すグラフである。図２によれば、クロムは幅広い電位域で３価の酸化物が安定であるが、高

電位、例えば、上記０．９Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥでは６価のクロムに酸化され耐食性を失うことがわかる。

[0004] ステンレス鋼等の合金の表面を保護する方法として、例えば、合金の表面に酸化タングステン又は酸化タンタルを付着させ、合金中に拡散させて、炭素含有ガスの分解環境において合金基材表面に炭素が蓄積されることを抑制する方法が提案されている（特開昭５６－１５６７７１号公報参照。）

[0005] また、高温、高濃度塩化物環境下における高耐食性ステンレス鋼材として、クロム、モリブデン及びタングステンを特定の量で含む不動態被膜を有する二相ステンレス鋼材が提案されている（特開２０１６－１６６３９４号公報）。

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 特開昭５６－１５６７７１号公報及び特開２０１６－１６６３９４号公報に記載の技術は、特定の高温条件などにおけるステンレス鋼の耐久性を上げる方法を提案するが、ステンレス鋼に電圧を印加して使用する条件におけるステンレス鋼の耐食性を向上させることについては、記載も示唆もない。

[0007] 本開示の実施形態が解決しようとする課題は、電圧が印加された条件下においても、耐食性及びその持続性が良好な耐食性ステンレス鋼を提供することにある。

また、本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、耐食性及びその持続性が良好な耐食性ステンレス鋼の製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞　ステンレス鋼基材、及び、前記ステンレス鋼基材の少なくとも一方の面に、酸化タングステンを含む表面層を有する耐食性ステンレス鋼。

＜２＞　高分子固体燃料電池のセパレータである、＜１＞に記載の耐食性ステンレス鋼。

[0009] ＜３＞　タングステンの酸化物イオン及び水を含み、ｐＨが２～６である溶

液中において、ステンレス鋼基材を０．９Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ以上の電位にてアノード分極して、ステンレス鋼基材表面に酸化タングステンを含む表面層を形成する工程を含む、耐食性ステンレス鋼の製造方法。

＜４＞　前記溶液は、めっき液である、＜３＞に記載の耐食性ステンレス鋼の製造方法。

[0010]　以下、本開示の好ましい態様を記載する。

＜５＞　表面層における酸化タングステンの含有量が、表面層全質量に対し、タングステン換算で４．５ａｔｏｍ％以上である、＜１＞又は＜２＞に記載の耐食性ステンレス鋼。＜６＞　前記めっき液が、酸化タングステンイオンを含む、＜４＞に記載の耐食性ステンレス鋼の製造方法。

＜７＞　前記めっき液が、酸化タングステンを金属錯体の形態で含む、＜４＞に記載の耐食性ステンレス鋼の製造方法。

## 発明の効果

[0011]　本開示に係る一実施形態によれば、電圧が印加された条件下においても、耐食性及びその持続性が良好な耐食性ステンレス鋼が提供される。

また、本開示に係る他の実施形態によれば、耐食性及びその持続性が良好な耐食性ステンレス鋼の製造方法が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、タングステンの電位ｐＨ図（プルベダイアグラム）を示すグラフである。

[図2]図２は、クロムの電位ｐＨ図（プルベダイアグラム）を示すグラフである。

[図3]図３は、実施例１の耐食性ステンレス鋼及び比較例１の耐食性ステンレス鋼の電位電流曲線を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0013]　以下に、本開示に係る内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示に係る代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

本開示において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。

また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

以下、本開示では、標準水素電極を基準として測定された値は「ｖｓ．ＳＨＥ」を付加して表記する。ここで「ＳＨＥ」とは、Standard Hydrogen Electrodeの略であり、基準電極の１つである。ＳＨＥは、ＮＨＥ（Normal Hydrogen Electrode）とも記載される。

以下、特に断らない限り、本開示における電位は、「ｖｓ．ＳＨＥ」を示す。

[0014]（耐食性ステンレス鋼）

本開示の耐食性ステンレス鋼は、ステンレス鋼基材、及び、前記ステンレス鋼基材の少なくとも一方の面に、酸化タングステンを含む表面層を有する。

本開示の耐食性ステンレス鋼は上記構成を有することで、電圧を印加した環境下においても、耐食性が良好であり、且つ、良好な耐食性が長期間維持される。

[0015] 本開示の耐食性ステンレス鋼は、ステンレス鋼基材の少なくとも一方の面に、酸化タングステンを含む表面層を、ステンレス鋼基材とは別の層として有する。従って、特開昭５６－１５６７７１号公報に記載の如き、合金基材にタングステン又はタンタルを蒸着させ、高温にて加熱することで、基材にタングステン等が浸透、拡散することにより、炭素体積を防止する技術とは異なる。

好適な、酸化タングステンを含む表面層の形成方法については、耐食性ステンレス鋼の製造方法の項にて詳述する。

[0016]（表面層）

表面層は、少なくとも酸化タングステンを含む。

酸化タングステンは、後述の図１に示すように、$WO_2$、$WO_3$、$W_2O_5$、$WO_4^{--}$、$WO_5^{--}$等の様々な価数の態様を取りうるが、本開示における「酸化タングステン」とは、これらの変形例のいずれをも包含する意味で用いられる。

[0017] 表面層の厚みには特に制限はなく、１ｎｍ～１μｍの範囲としてもよい。

表面層は、ステンレス鋼基材の少なくとも一方の面を被覆し、被覆された少なくとも一方の面は、ステンレス鋼基材が露出しない状態で表面層に被覆されていることが好ましい。

本開示における表面層は、通常、ステンレス鋼基材が有する不動態膜のうち、三価クロムが溶出し、酸化タングステンに置き換わることで生成されてもよい。

[0018] ステンレス鋼基材の面を表面層が被覆していることは、例えば、レーザ誘起ブレークダウン分光法（Laser Induced Breakdown Spectroscopy、以下、ＬＩＢＳ法とも称する）を用いて確認することができる。ＬＩＢＳ法では、レーザーパルスによって対象物表面をプラズマ化し、発行色を広帯域（深紫外線～近赤外線）にて、高分解能の分光器で検出することで、レーザ照射場所の元素を検出して確認することができる。ＬＩＢＳ法により、表面にタングステンが存在することで、酸化タングステンを含む表面層の形成を確認できる。

本開示においては、ＬＩＢＳ分析は、レーザ誘起ブレークダウン分光装置（ＥＡ－３００、株式会社キーエンス）を用いて行う。

[0019] 表面層における酸化タングステンの含有量は、表面層全質量に対し、タングステン換算で４．５ａｔｏｍ％以上であることが好ましく、５．０ａｔｏｍ％以上であることがより好ましい。

例えば、後述の実施例１において形成された表面層は、ＬＩＢＳ法による分析で、以下の組成を有する。

（実施例１における表面層の組成）

Ｎｉ：６６．８ａｔｏｍ％

Ｏ：２７．２ａｔｏｍ％

Ｗ：６．０ａｔｏｍ％

[0020] 一方、未処理のステンレス鋼基材（例えば、ＳＵＳ３０４）の表面を同様に分析すると、以下の組成を有する。

（未処理ステンレス鋼基材の表面の組成）

Ｆｅ：７５．３ａｔｏｍ％

Ｃｒ：１８．５ａｔｏｍ％

Ｎｉ：６．２ａｔｏｍ％

上述の如く、ＬＩＢＳ法により、表面層に酸化タングステンを含むことが確認できる。

[0021] 本開示のステンレス鋼が耐食性を発現する作用は明確ではないが、以下のように推定される。

例えば、図２に示すように、クロムは幅広い電位域で３価の酸化物が安定であるが、ＰＥＦＣの駆動中における電位である０．９Ｖ ｖｓ．ＳＨＥ付近では６価のクロムに酸化され耐食性を失う。

図１は、タングステンの電位ｐＨ図（プルベダイアグラム）を示すグラフである。図１のグラフから明らかなように、タングステンの場合には、０．９Ｖ ｖｓ．ＳＨＥ以上の電位においても、酸化タングステンは安定性を維持しており、このため、酸化タングステンを含む表面層がステンレス鋼基材を被覆することで、０．９Ｖ ｖｓ．ＳＨＥ以上の電圧の印加条件下においても、酸化タングステンを含む表面層の耐食性が維持されるものと考えられる。

[0022] また、酸化タングステンを含む表面層の機能として、例えば、酸化タングステンを含む表面層に何らかの物理的作用により微細な傷が発生した場合において、表面層に含まれる酸化タングステンが溶出して傷が充填され、表面

層の下層に位置するステンレス鋼からの鉄、クロムなどの所望されない溶出が抑制されることも期待されると考えられる。

[0023]（ステンレス鋼基材）

本開示の耐食性ステンレス鋼に用いられるステンレス鋼基材には特に制限はなく、公知のステンレス鋼を任意に使用することができる。

ステンレス鋼基材に用いられるステンレスは、鉄（Ｆｅ）に対するニッケル（Ｎｉ）、クロム（Ｃｒ）の含有量に拘わらず使用することができる。ステンレス鋼としては、汎用のＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ４３０等が挙げられるが、上記ステンレス鋼の例には制限されず、耐食性ステンレス鋼の用途に応じて、種々の材料を用いることができる。

[0024] 本開示の耐食性ステンレス鋼は、加工性が良好なステンレス鋼基材を、耐食性が良好な表面層で被覆しているため、種々の用途に使用することができる。

耐食性ステンレス鋼は、ステンレス鋼基材を任意の形状に加工した後、表面層を形成してもよく、まず、耐食性ステンレス鋼を製造し、目的に応じた形状に成形加工してもよい。

耐食性ステンレス鋼の用途としては、例えば、高温条件下、電圧を印加した条件下等においても、耐食性が長期間にわたり維持されるため、高分子固体燃料電池のセパレータ、各種エネルギーデバイスのバイポーラープレート等が挙げられる。

[0025] 本開示の耐食性ステンレス鋼は、高分子固体燃料電池のセパレータとして好適である。

既述のように、本開示の耐食性ステンレス鋼は、０．９Ｖ ｖｓ．ＳＨＥ以上の電圧を印加した条件においても、安定な表面層を有し、基材となるステンレス鋼の耐食性が維持される。従って、カソードと接触する位置に配置され、長期間に亘り使用されるＰＥＦＣのセパレータとして適用されることで、その効果が著しいといえる。

即ち、本開示の耐食性ステンレス鋼を適用したＰＥＦＣのセパレータは、

耐食性及びその維持性が良好であり、長期間の使用にも耐えるという優れた効果を奏する。

ステンレス鋼基材は加工性が良好であり、且つ、安価である。本開示の耐食性ステンレス鋼によれば、従来、ステンレス鋼をＰＥＦＣに使用する際に問題であった、加工の困難性、電圧が印加された状態における過不動態溶解等の問題が生じず、優れた耐食性が維持され、その応用範囲は広く、ＰＥＦＣの価格の低減にも有用である。

[0026] 本開示の耐食性ステンレス鋼の製造方法には特に制限はないが、以下に述べる本開示の耐食性ステンレス鋼の製造方法により製造されることが好ましい。

[0027] ＜耐食性ステンレス鋼の製造方法＞

本開示の耐食性ステンレス鋼の製造方法（以下、単に、本開示の製造方法と称することがある）は、タングステンの酸化物イオン及び水を含み、ｐＨが２～６である溶液中において、ステンレス鋼基材を０．９Ｖ ｖｓ．ＳＨＥ以上の電位にてアノード分極して、ステンレス鋼基材表面に酸化タングステンを含む表面層を形成する工程を含む。

[0028] 具体的には、タングステンの酸化物イオン及び水を含み、ｐＨが２～６の溶液である電解液に、アノードとしてのステンレス鋼基材及びカソード（対極）を浸漬し、クロムの過不動態溶解電位域である０．９Ｖ ｖｓ．ＳＨＥ以上の電位にて電圧を印加し、アノード分極して、ステンレス鋼基材の面上に、酸化タングステンを含む表面層を形成する。

[0029] （アノード）

アノードは、ステンレス鋼基材を用いる。ステンレス鋼基材は、本開示の耐食性ステンレス鋼において説明したステンレス鋼基材を、同様に用いることができる。

[0030] （カソード）

カソードとしては、表面層の耐食性向上の観点から、酸化タングステンと併存して耐食性表面層を形成し得る金属を含む金属板を用いることが好まし

い。そのような観点からは、カソードとしては、例えば、金属ニッケル板、金属タングステン板等を用いることが好ましく、なかでも、金属ニッケル板を用いることが好ましい。

[0031]（タングステンの酸化物イオン及び水を含み、ｐＨが２～６である溶液）

本開示の製造方法には、タングステンの酸化物イオン及び水を含み、ｐＨが２～６である溶液（以下、単に溶液と称することがある）を用いる。

溶液の調製には、不純物の含有量が少ない水を用いることが好ましい。溶液の調製に用いる水としては、イオン交換水、純水などが好ましく挙げられる。

[0032] タングステンの酸化物イオンの調製には、水に溶解して酸化タングステンイオン、例えば、$WO_4^{2-}$等を生成する酸化タングステンの塩を用いることが好ましい。

酸化タングステンイオンの原料としては、タングステン酸の塩が好ましく、例えば、酸化タングステンのナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。具体的には、例えば、$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$、$K_2WO_4$、$Li_2WO_4$等を用いることができる。

溶液における酸化タングステンの塩化合物の含有量は、目的に応じて選択することができる。例えば、酸化タングステンの塩化合物の含有量は溶液に対し、０．１Ｍ（モル）～３Ｍの範囲とすることができる。

[0033] 前記溶液は、ｐＨが２～６であることが好ましく、４～５であることがより好ましい。溶液のｐＨを上記範囲に維持することで、表面層の形成性が良好となる。

めっき液のｐＨは、ｐＨメーター（ＨＭ－４１Ｘ、東亜ディーケーケー株式会社）にて測定することができる。本開示におけるｐＨは室温（２５℃）にて測定した値である。

[0034] 前記溶液には、水、酸化タングステンイオンの原料、所望により含有させる錯形成化合物に加え、目的に応じて、例えば、めっき液に用いられる公知の添加剤をさらに含んでいてもよい。

公知の添加剤としては、例えば、ｐＨ調整剤などが挙げられる。

ｐＨ調整剤としては、例えば、アンモニア等のアルカリ剤が挙げられる。

[0035] 前記溶液は、カソードを形成する金属板に含まれる金属イオンを含むことができる。例えば、カソードとして金属ニッケル板を用いる場合、溶液には、さらに、ニッケルイオンを含むことができる。ニッケルイオンは、錯イオンの状態で含まれていてもよい。

ニッケルイオンの原料としては、公知のニッケル化合物を用いることができる。ニッケル化合物としては、例えば、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$などが挙げられる。

溶液におけるニッケルイオン原料の含有量は、目的に応じて選択することができる。例えば、溶液にニッケルイオン原料を含有させる場合のニッケルイオン原料の含有量は、溶液に対し、前記酸化タングステンイオン原料と等モル程度である０．１Ｍ～３Ｍの範囲とすることができる。

[0036] ニッケルイオンは、錯イオンの状態で存在してもよい。

溶液の調製に際しては、錯形成化合物を、ニッケルイオンの含有量に応じて、さらに添加することができる。

[0037] 前記溶液は、めっき液であることが好ましい。

耐食性ステンレス鋼の製造に用いる溶液は、酸化タングステンイオン（タングステン酸イオンとも称する）を含むめっき液であることが、表面層の形成性をより効率的に行い得るという観点から好ましい。

[0038] また、カソードとして金属ニッケル板を用いる場合、めっき液には、ニッケルイオンを含むことが好ましい。ニッケルイオンは、例えば、ニッケルイオンと錯形成化合物とのモル比で１：１の反応生成物である錯イオンの状態で含まれることができる。

[0039] 具体的な例を挙げれば、めっき液の調製方法としては、０．１Ｍ～３Ｍの$NiSO_4 \cdot 6H_2O$と、前記$NiSO_4 \cdot 6H_2O$と等モル量である０．１Ｍ～３Ｍの$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$と、前記$NiSO_4 \cdot 6H_2O$と前記$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$との総量との等モル量である０．２Ｍ～６Ｍのクエン酸と、をイ

オン交換水に加え、ｐＨ２～６、好ましくは、ｐＨ３～５に調整してめっき液を得る方法が挙げられる。

[0040] 次に、電解液であるめっき液にアノード電極としてのステンレス鋼基材と、カソード電極、例えば、金属ニッケル板とを浸漬し、めっき液の温度を５０℃～８０℃に維持しながら、クロムの過不動態溶解電位域である０．９Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ以上の電圧を印加する。この処理をアノード分極処理と称することがある。

[0041] 溶液の温度を上記範囲に維持する手段としては、温度センサー、及び温度センサーからのデータにより駆動するヒーターを備えた温度調整装置、恒温槽などが挙げられる。

[0042] アノード分極処理において印加する電位は、０．９Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ以上であり、１．５Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ以上が好ましい。電位の上限には特に制限はないが、表面層の形成性の観点から、３．０Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ以下とすることができる。

電流密度は、＋１００ｍＡ／ｃｍ$^2$～＋１５０ｍＡ／ｃｍ$^2$が好ましく、＋１１０ｍＡ／ｃｍ$^2$～＋１３０ｍＡ／ｃｍ$^2$がより好ましい。

処理時間は３分～１０分が好ましく、４分～８分がより好ましい。

ステンレス鋼基材上に表面層を形成する際には、上記の諸条件下で、アノード分極処理を行うことが好ましい。

[0043] 上記条件で処理することで、アノード電極としてのステンレス鋼基材表面に酸化タングステンを含む表面層が形成される。表面層形成の確認方法は、既述の通りである。

[0044] アノード分極処理中は、溶液、好ましくはめっき液を撹拌してもよい。撹拌により、表面層の形成性がより良好となる。撹拌は公知の方法で行うことができる。撹拌の方法としては、例えば、溶液を満たした浴に、ポンプを備えた流路を連結し、溶液を循環させる方法、撹拌翼を備えた撹拌装置、スターラー等の撹拌装置を用いる方法などが挙げられる。

[0045] 表面層が酸化タングステンを含むことで、表面層は、０．９Ｖ　ｖｓ．Ｓ

ＨＥの電圧を印加した場合においても、耐食性が良好となり、耐食性が長時間に亘り維持され、基材であるステンレス鋼が保護され、耐食性が良好となる。

[0046] 本開示の製造方法によれば、例えば、酸化タングステンを含む膜を蒸着法などにて形成する場合に比較して、高エネルギーを必要とせず、公知の簡易な装置で実施することができ、電圧を印加した場合においても耐食性が良好な耐食性ステンレス鋼を効率よく製造することができる。また、不動態溶解電位域におけるアノード分極処理により形成された酸化タングステンを含む表面層は、ステンレス鋼基材との密着性が良好であり、耐久性も良好である。

[0047] 本開示の製造方法は、必要に応じて上記工程以外の工程（その他の工程）を含んでいてもよい。

その他の工程としては、原料となるステンレス鋼基材の研磨工程、ステンレス鋼基材の洗浄工程、得られた耐食性ステンレス鋼の洗浄工程及び乾燥工程等が挙げられる。

## 実施例

[0048] 以下、本開示を実施例により具体的に説明する。なお、本開示は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0049]（実施例１）

（１）電極の準備

アノード電極（作用極）に適用するステンレス鋼基材として、ＳＵＳ３０４板（長さ５ｃｍ、幅２ｃｍ、厚さ０．１ｍｍ）を用意した。

ＳＵＳ３０４板は、ダイヤモンドペーストにより研磨して表面の不純物を除去した。

カソード電極（対極）としては、金属ニッケル板（長さ５ｃｍ、幅２ｃｍ、厚さ１ｍｍ、株式会社ニラコ製）を用意した。

[0050]（２）電解液の調製

イオン交換水に、０．１５Ｍの$NiSO_4 \cdot 6H_2O$と、０．１５Ｍの$Na_2$

$WO_4 \cdot 2H_2O$と、０．３Ｍのクエン酸とを加え、十分に撹拌して電解液を調製した。電解液のｐＨ（２５℃）を、ｐＨメーター（ＨＭ－４１Ｘ、東亜ディーケーケー株式会社）にて測定したところ、ｐＨは５であった。

[0051]（３）アノード分極処理

得られた電解液に、研磨して表面の不純物を除去したＳＵＳ３０４板と金属ニッケル板とを浸漬し、電解液の温度を６０℃に維持しながら、電流密度＋１２０ｍＡ／ｃｍ$^2$で、５分間アノード分極処理を行った。５分後に、表面層が形成されたＳＵＳ３０４板を電解液から取り出し、イオン交換水で洗浄し、乾燥して実施例１の耐食性ステンレス鋼を得た。

[0052]（実施例２）

実施例１で用いた電解液において、イオン交換水に加える成分を以下に変更した以外は同様にして電解液を調製し、以下の条件でアノード分極処理を行い、実施例２の耐食性ステンレス鋼を得た。

０．１５Ｍの$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$、及び０．３Ｍのクエン酸

調製した電解液のｐＨの測定値は５であった。

[0053]（実施例２～実施例４のアノード分極処理）

得られた電解液に、研磨して表面の不純物を除去したＳＵＳ３０４板と金属ニッケル板とを浸漬し、電解液の温度、即ち、浴温を室温（２５℃）に維持しながら、電流密度＋１２０ｍＡ／ｃｍ$^2$で、５分間アノード分極処理を行った。５分後に、表面層が形成されたＳＵＳ３０４板を電解液から取り出し、イオン交換水で洗浄し、乾燥して実施例２の耐食性ステンレス鋼を得た。

[0054]（実施例３）

実施例１で用いた電解液において、イオン交換水に加える成分を以下に変更した以外は同様にして電解液を調製し、実施例２と同様にしてアノード分極処理を行い、実施例３の耐食性ステンレス鋼を得た。

０．１５Ｍの$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$、及び０．３Ｍのクエン酸

調製した電解液のｐＨの測定値は２．３であった。

[0055]（実施例４）

実施例１で用いた電解液において、イオン交換水に加える成分を以下に変更した以外は同様にして電解液を調製し、実施例２と同様にしてアノード分極処理を行い、実施例４の耐食性ステンレス鋼を得た。

０．４０Ｍの$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$、及び０．３Ｍのクエン酸

調製した電解液のｐＨの測定値は４．５であった。

[0056]（比較例１）

比較例１として、実施例１で原料として用いた、表面層を形成していないＳＵＳ３０４板を準備し、比較例１とした。

[0057]（耐食性ステンレス鋼の評価）

（４－１）　アノード分極曲線

ＰＥＦＣ模擬溶液として、３ｐｐｍのＮａＦを含む硫酸溶液（ｐＨ３）を準備した。

ＰＥＦＣ模擬溶液中に、実施例１で得た耐食性ステンレス鋼と、比較例１で準備した未処理のＳＵＳ３０４板を浸漬し、電圧を印加してアノード分極曲線を得た。

結果を図３に示す。

図３に明らかなように、実施例１の耐食性ステンレス鋼の分極曲線は明確な過不動態溶解を示さず、特にＰＥＦＣ駆動時の電位である０．７Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ～０．９Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ近傍では、電流密度が極めて低いことが分かる。

なお、図３の横軸に記載の「ＳＳＥ」とは、飽和ＫＣｌ／銀・塩化銀電極を意味し、２５℃では、ＳＨＥに対して０．１９９Ｖの電位差を持つ参照電極である。

他方、表面層を有しない比較例１のＳＵＳ３０４板は、過不動態溶解が観察され、電位０．５Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥを超えた領域では、実施例１の耐食性ステンレス鋼に比較して電流密度が高く、耐食性が期待できないことが分かる。

また、同様にして、実施例２、実施例３及び実施例４の耐食ステンレス鋼

に関して、ＰＥＦＣ駆動時のカソード電位である０．７Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥにおける電流密度を測定したところ、それぞれ、－３．５　ｌｏｇ［ｉ（ｍＡｃｍ$^{-2}$）］（実施例２）、－３．０　ｌｏｇ［ｉ（ｍＡｃｍ$^{-2}$）］（実施例３）及び－４．０　ｌｏｇ［ｉ（ｍＡｃｍ$^{-2}$）］（実施例４）であり、電流密度が極めて低いことが確認された。

[0058] （４－２）ＬＩＢＳ分析

実施例１～実施例４の耐食性ステンレス鋼及び比較例１のＳＵＳ３０４板の表面を、レーザ誘起ブレークダウン分光装置（ＥＡ－３００、株式会社キーエンス）を用い、レーザ照射場所の元素を検出した。

結果を以下に示す。

実施例１の耐食性ステンレス鋼における表面層で検出された元素

Ｎｉ：６６．８ａｔｏｍ％、Ｏ：２７．２ａｔｏｍ％、Ｗ：６．０ａｔｏｍ％

[0059] 実施例２の耐食性ステンレス鋼における表面層で検出された元素

Ｎｉ：４．３ａｔｏｍ％、Ｏ：２６．８ａｔｏｍ％、Ｗ：７．８ａｔｏｍ％

実施例３の耐食性ステンレス鋼における表面層で検出された元素

Ｎｉ：３．５ａｔｏｍ％、Ｏ：３４．４ａｔｏｍ％、Ｗ：６．２ａｔｏｍ％

実施例４の耐食性ステンレス鋼における表面層で検出された元素

Ｎｉ：７．１ａｔｏｍ％、Ｏ：２０．２ａｔｏｍ％、Ｗ：９．０ａｔｏｍ％

[0060] 比較例１：ＳＵＳ３０４板の表面で検出された元素

Ｆｅ：７５．３ａｔｏｍ％、Ｃｒ：１８．５ａｔｏｍ％、Ｎｉ：６．２ａｔｏｍ％

[0061] 以上の結果より、実施例１～実施例４の表面層は、ニッケル及びタングステンを含むことが確認できた。また、表面層には、耐食性に劣るクロム及び鉄は検出されず、表面層は、ステンレス鋼基材全面に亘り形成されているこ

とが分かる。

実施例２～実施例４の耐食ステンレス鋼の評価結果より、同水準の評価では、酸化タングステンの含有量がより多い電解液を用いることで、電流密度がより小さくなり、耐食性がより向上することがわかる。

[0062] ２０２２年９月２７日に出願された日本国特許出願２０２２－１５４１１６の開示は参照により本開示に取り込まれる。

本開示に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本開示中に参照により取り込まれる。

# 請求の範囲

[請求項1] ステンレス鋼基材、及び、

前記ステンレス鋼基材の少なくとも一方の面に、酸化タングステンを含む表面層を有する耐食性ステンレス鋼。

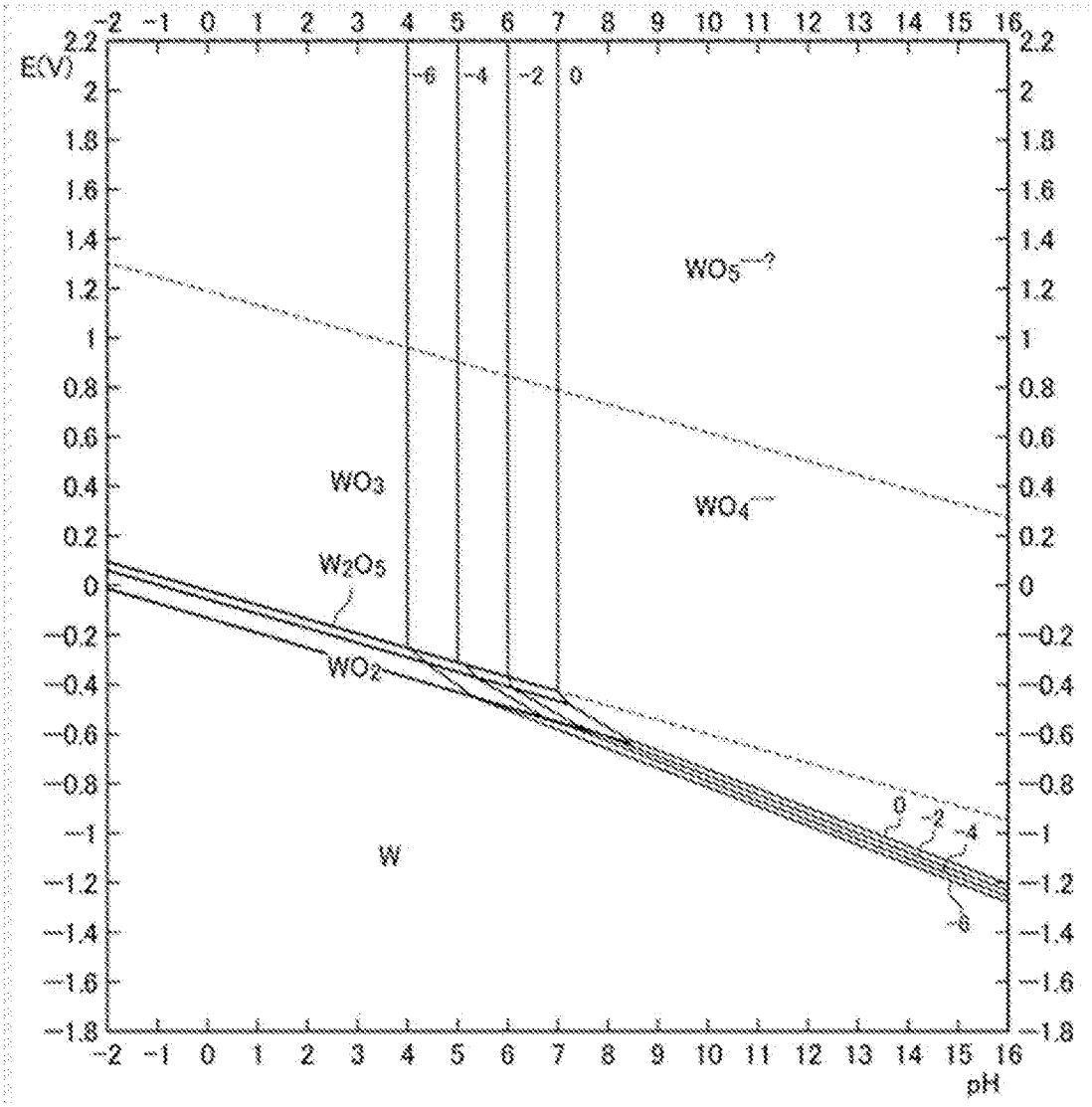
[請求項2] 高分子固体燃料電池のセパレータである、請求項１に記載の耐食性ステンレス鋼。

[請求項3] タングステンの酸化物イオン及び水を含み、ｐＨが２～６である溶液中において、

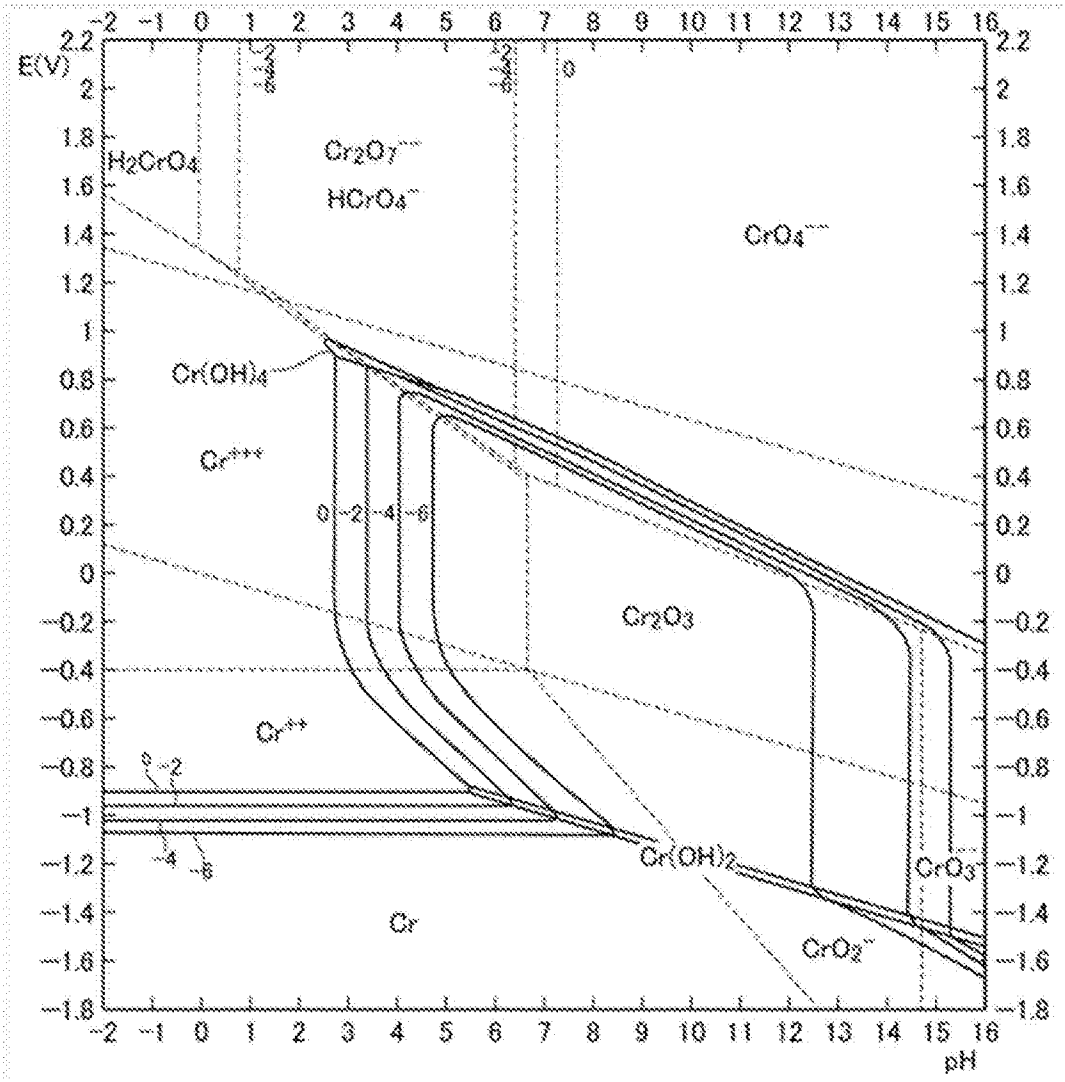
ステンレス鋼基材を０．９Ｖ以上の電位にてアノード分極して、ステンレス鋼基材表面に酸化タングステンを含む表面層を形成する工程を含む、耐食性ステンレス鋼の製造方法。上記電位は、標準水素電極を基準にして測定された値を表す。

[請求項4] 前記溶液は、めっき液である、請求項３に記載の耐食性ステンレス鋼の製造方法。

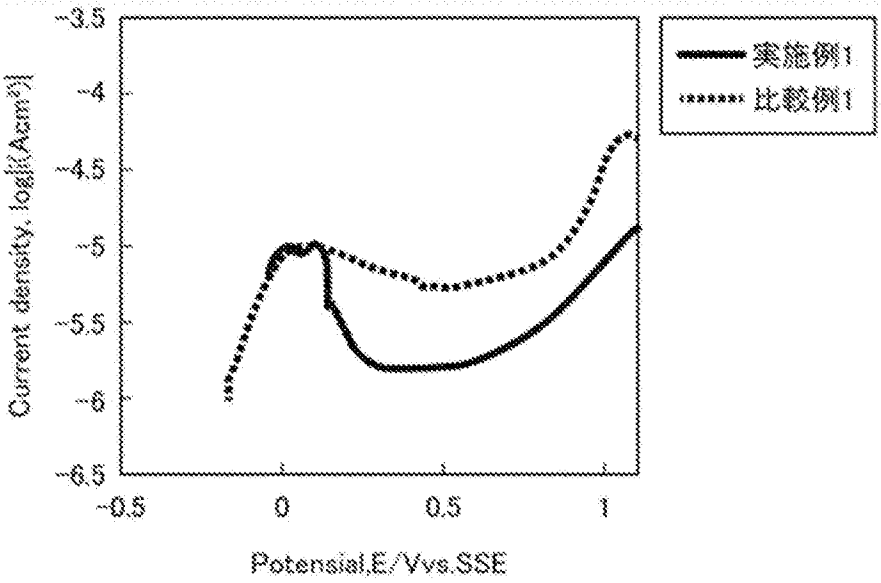
[図1]



[図2]


E(V)
pH
H2CrO4
Cr2O7---
HCrO4-
CrO4---
Cr(OH)4
Cr+++
Cr2O3
Cr++
Cr(OH)2
CrO3
Cr
CrO2-

[図3]


実施例1
比較例1
Current density, log|i/Acm-2|
Potensial,E/Vvs.SSE

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2023/035016**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C25D 9/06***(2006.01)i; ***H01M 8/021***(2016.01)i; ***H01M 8/10***(2016.01)i
FI: C25D9/06; H01M8/10 101; H01M8/021

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D9/06; H01M8/021; H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2005-298939 A (JFE STEEL CORP.) 27 October 2005 (2005-10-27)<br>paragraphs [0001], [0051]-[0058], fig. 3 | 1–2 |
| A | | 3–4 |
| X | JP 2022-096547 A (JFE STEEL CORP.) 29 June 2022 (2022-06-29)<br>paragraphs [0001]-[0014], [0060], [0062] | 1-2 |
| Y | | 2 |
| A | | 3-4 |
| X | JP 2013-165018 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 22 August 2013 (2013-08-22)<br>claims, paragraph [0032], table 3 | 1 |
| Y | | 2-4 |
| X | JP 4-107284 A (NKK CORP.) 08 April 1992 (1992-04-08)<br>claims, p. 2, lower right column, lines 4-11 | 1 |
| Y | | 2 |
| A | | 3-4 |

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **11 December 2023** | **19 December 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2023/035016**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 56-033495 A (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) 03 April 1981 (1981-04-03) claims | 3-4 |
| A | | 1-2 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2023/035016**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2005-298939 A | 27 October 2005 | (Family: none) | |
| JP 2022-096547 A | 29 June 2022 | (Family: none) | |
| JP 2013-165018 A | 22 August 2013 | (Family: none) | |
| JP 4-107284 A | 08 April 1992 | (Family: none) | |
| JP 56-033495 A | 03 April 1981 | US 4273625 A<br>claims<br>EP 24760 A1 | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/035016

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25D 9/06(2006.01)i; H01M 8/021(2016.01)i; H01M 8/10(2016.01)i
FI: C25D9/06; H01M8/10 101; H01M8/021

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25D9/06; H01M8/021; H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２３年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2005-298939 A（ＪＦＥスチール株式会社）27.10.2005（2005-10-27）<br>【0001】【0051】-【0058】【図3】 | 1-2 |
| A | | 3-4 |
| X | JP 2022-096547 A（ＪＦＥスチール株式会社）29.06.2022（2022-06-29）<br>【0001】-【0014】【0060】【0062】 | 1-2 |
| Y | | 2 |
| A | | 3-4 |
| X | JP 2013-165018 A（新日鐵住金株式会社）22.08.2013（2013-08-22）<br>【特許請求の範囲】【0032】【表3】 | 1 |
| Y | | 2-4 |
| X | JP 4-107284 A（日本鋼管株式会社）08.04.1992（1992-04-08）<br>特許請求の範囲、第2頁右下欄第4行-同欄第11行 | 1 |
| Y | | 2 |
| A | | 3-4 |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 11.12.2023 | 19.12.2023 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
菅原　愛 4E 5372
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C.　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 56-033495 A (エヌ・ベー・フイリツプス・フルーイランペンフアブリケン) 03.04.1981 (1981-04-03)<br>特許請求の範囲 | 3-4 |
| A | | 1-2 |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/035016

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2005-298939 A | 27.10.2005 | （ファミリーなし） | |
| JP 2022-096547 A | 29.06.2022 | （ファミリーなし） | |
| JP 2013-165018 A | 22.08.2013 | （ファミリーなし） | |
| JP 4-107284 A | 08.04.1992 | （ファミリーなし） | |
| JP 56-033495 A | 03.04.1981 | US 4273625 A<br>Claims<br>EP 24760 A1 | |