

(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2014-214336
(P2014-214336A)

(43) 公開日 平成26年11月17日(2014.11.17)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 C 28/04 (2006.01)	C 2 3 C 28/04	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06	P 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-91618 (P2013-91618)
(22) 出願日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(出願人による申告)平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム フィージビリティスタディステージ シーズ顕在化タイプ「磁界励起活性化PVD法による水素透過防止膜の生成」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504133110
国立大学法人電気通信大学
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1
(74) 代理人 100107766
弁理士 伊東 忠重
(74) 代理人 100070150
弁理士 伊東 忠彦
(72) 発明者 田村 元紀
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
Fターム(参考) 4K029 AA02 BA41 BA44 BA56 BA58
BA59 BA60 BB07 CA01 CA04
CA05 DB21 DC39 DD06 EA01
4K044 AA01 AA02 AA03 BA11 BA13
BA18 BB03 BB04 BC02 CA13

(54) 【発明の名称】 クロム含有金属材料及びクロム含有金属材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】皮膜密着性に優れた水素透過防止機能膜を有するクロム含有金属材料を提供すること。

【解決手段】ステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼の金属材料と、前記金属材料の表面の少なくとも一部を被覆するクロム酸窒化物膜と、前記クロム酸窒化物の表面の少なくとも一部を被覆するセラミック膜と、を有し、前記クロム酸窒化物膜の膜厚は、0.01μm~1μmの範囲内にあり、前記セラミック膜の膜厚は、0.1μm~10μmの範囲内にある、クロム含有金属材料。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼の金属材料と、
前記金属材料の表面の少なくとも一部を被覆するクロム酸窒化物膜と、
前記クロム酸窒化物の表面の少なくとも一部を被覆するセラミック膜と、
を有し、
前記クロム酸窒化物膜の膜厚は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲内にあり、
前記セラミック膜の膜厚は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲内にある、
クロム含有金属材料。

【請求項 2】

前記クロム酸窒化物膜中の酸素含有量は、 $10\ \text{mol}\%$ 以下である、
請求項 1 に記載のクロム含有金属材料。

【請求項 3】

前記セラミック膜は、クロム窒化物、ボロン窒化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物及びケイ素炭化物の群から選択されるセラミックを含む、
請求項 1 又は 2 に記載のクロム含有金属材料。

【請求項 4】

前記クロム酸窒化物膜及び前記セラミック膜は、各々、結晶質であり、かつ、結晶粒径が $200\ \text{nm}$ 以下である、
請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のクロム含有金属材料。

【請求項 5】

前記金属材料はステンレス鋼であり、
前記ステンレス鋼は、SUS316Lである、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のクロム含有金属材料。

【請求項 6】

ステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼の金属材料の表面の少なくとも一部にクロム酸窒化物膜を成膜する、第 1 の成膜工程と、
前記クロム酸窒化物膜の少なくとも一部にセラミック膜を成膜する、第 2 の成膜工程と、

を含み、

前記クロム酸窒化物膜の膜厚は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲内にあり、
前記セラミック膜の膜厚は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲内にある、
クロム含有金属材料の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 の成膜工程及び前記第 2 の成膜工程の少なくとも一方は、物理的蒸着法により実施される、
請求項 6 に記載のクロム含有金属材料の製造方法。

【請求項 8】

前記物理的蒸着法は、イオンプレーティング法である、
請求項 7 に記載のクロム含有金属材料の製造方法。

【請求項 9】

前記クロム酸窒化物膜中の酸素含有量は、 $10\ \text{mol}\%$ 以下である、
請求項 6 乃至 8 のいずれか一項に記載のクロム含有金属材料の製造方法。

【請求項 10】

前記セラミック膜は、クロム窒化物、ボロン窒化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物及びケイ素炭化物の群から選択されるセラミックを含む、
請求項 6 乃至 9 のいずれか一項に記載のクロム含有金属材料の製造方法。

【請求項 11】

前記クロム酸窒化物膜及び前記セラミック膜は、各々、結晶質であり、かつ、結晶粒径が $200\ \text{nm}$ 以下である、

10

20

30

40

50

請求項 6 乃至 10 のいずれか一項に記載のクロム含有金属材料の製造方法。

【請求項 12】

前記金属材料はステンレス鋼であり、

前記ステンレス鋼は、SUS316Lである、

請求項 6 乃至 11 のいずれか一項に記載のクロム含有金属材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロム含有金属材料及びクロム含有金属材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、水素が金属材料中に侵入して静的強度や疲労強度等を低下させる、水素脆化の問題が知られている。

【0003】

金属材料の水素脆化を防止するために、水素利用機器用又は燃料電池機器用等の水素と接触し得る部材で使用される金属材料に、水素透過防止機能が期待される皮膜を成膜する技術の研究開発が進められている（特許文献 1 乃至 3 参照）。具体例としては、例えば特許文献 1 には、金属基材に対して金メッキ膜を成膜して、水素透過防止機能を持たせる技術が開示されている。また、特許文献 2 には、金属基材に貼り付け可能な、水素バリア性を有する高分子フィルムが開示されている。さらに、特許文献 3 には、水素貯蔵タンク内面に、水素透過防止用の酸化膜を形成させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2001 - 208629 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 296434 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 92721 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 乃至 3 に記載されている方法では、水素利用機器や燃料電池機器が一般的に使用される温度域等では、皮膜が剥離しやすく、水素透過防止機能が発揮できないことがある。例えば、特許文献 2 に開示される高分子フィルムは、中高温において変質し、特許文献 3 に開示されるような酸化膜皮膜は、基材との熱膨張率差が大きく、剥離しやすい。また、特許文献 1 に開示される金メッキ膜は、基材表面に酸化膜が生成し、この酸化膜は、上述したように剥離しやすいという問題点を有する。

【0006】

また、現行の水素利用機器等の金属材料としては、高圧水素環境下においても水素脆化を起こしにくい、クロム含有金属材料である SUS316L の使用が推奨されている。SUS316L は、一般的に、その表面に高い密着性を有する皮膜を成膜することが困難であることが知られている。

【0007】

上記課題に対して、皮膜密着性に優れた水素透過防止機能膜を有するクロム含有金属材料を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

ステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼の金属材料と、

前記金属材料の表面の少なくとも一部を被覆するクロム酸窒化物膜と、

前記クロム酸窒化物の表面の少なくとも一部を被覆するセラミック膜と、

を有し、

10

20

30

40

50

前記クロム酸窒化物膜の膜厚は、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲内にあり、
前記セラミック膜の膜厚は、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内にある、
クロム含有金属材料。

【発明の効果】

【0009】

皮膜密着性に優れた水素透過防止機能膜を有するクロム含有金属材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本実施形態に係るクロム含有金属材料の概略構成図の一例である。

【図2】本実施形態に係るクロム含有金属材料の製造方法のフロー図の一例である。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

【0012】

(クロム含有金属材料)

図1に、本実施形態に係るクロム含有金属材料の概略構成図の一例を示す。図1に示されるように、本実施形態に係るクロム含有金属材料100は、基材110となるステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼と、クロム酸窒化物膜120と、セラミック膜130とを有する。

【0013】

20

クロム酸窒化物膜120は、基材110の表面の少なくとも一部を被覆していれば良い。また、セラミック膜130は、クロム酸窒化物膜120の表面の少なくとも一部を被覆していれば良い。即ち、図1に示されるように、水素と接触し得る、高い水素透過防止機能が求められる箇所又は領域に、基材110、クロム酸窒化物膜120及びセラミック膜130の積層構造が形成されていれば良い。

【0014】

この積層構造を有するクロム含有金属材料100の製造方法について、図を参照して説明する。図2に、本実施形態に係るクロム含有金属材料の製造方法のフロー図の一例を示す。

【0015】

30

図2に示されるように、本実施形態のクロム含有金属材料の製造方法は、
基材110の表面の少なくとも一部に、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲内の膜厚を有するクロム酸窒化物膜120を成膜する、第1の成膜工程(S200)と、
前記クロム酸窒化物膜120の表面の少なくとも一部に、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内の膜厚を有するセラミック膜130を成膜する、第2の成膜工程(S300)と、
を有する。

【0016】

各々の成膜工程と、この成膜工程で成膜される皮膜の具体的構成について、下記に詳細に説明する。

【0017】

40

[基材110]

先ず、本実施形態の基材110となるステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼について、説明する。

【0018】

本実施形態のクロム含有金属材料100の基材110としては、前述したようにステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼を使用することができる。本実施形態のクロム含有金属材料100を、高い耐腐食性が要求される用途に使用する場合にはステンレス鋼を使用することが好ましく、高い強度が要求される用途に使用する場合にはクロムモリブデン鋼を使用することが好ましい。

【0019】

50

使用可能なステンレス鋼の種類としては、特に限定されず、如何なる種類のステンレス鋼を使用することができる。具体例としては、マルテンサイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、オーステナイト・フェライト二相ステンレス鋼、析出硬化ステンレス鋼等のステンレス鋼を使用することができる。

【0020】

上記ステンレス鋼の中でも、オーステナイト系ステンレス鋼の一種である、SUS316Lを使用することが好ましい。SUS316Lは、高圧水素環境下でも比較的水素脆化を起こし難いステンレス鋼であるため、好ましく使用することができる。

【0021】

本実施形態においては、基材110として、一般的に、その表面に高い密着性を有する皮膜を成膜することが困難であることが知られているSUS316Lを使用した、本発明はこの点において限定されない。

10

【0022】

[クロム酸窒化物膜120及び第1の成膜工程S200]

前述したように、本実施形態のクロム含有金属材料100は、基材110の表面の少なくとも一部をクロム酸窒化物膜120が被覆する。

【0023】

クロム酸窒化物膜120の膜厚は、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲内とする。クロム酸窒化物膜120の膜厚が $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合、クロム酸窒化物膜120による水素透過防止機能が発揮されないことがある。一方、クロム酸窒化物膜120の膜厚が $1\mu\text{m}$ を超える場合、基材110とクロム酸窒化物膜120との間の密着性が低下することがある。クロム酸窒化物膜120の膜厚を $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲内とすることにより、成膜されるクロム酸窒化物膜120は、例えば500程度の高温の大気雰囲気下においても、基材110との密着性に優れ、かつ、水素透過防止機能を有する。

20

【0024】

また、クロム酸窒化物膜120中の酸素含有量は、 $10\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。一般的に、酸化物は、ステンレス鋼又はクロムモリブデン鋼と比して熱膨張係数が小さい。そのため、これらの基材110の表面に酸化物皮膜を形成した場合、酸化物皮膜と基材110との間の熱膨張係数の差により、皮膜が剥離しやすくなることがある。酸素含有量が $10\text{mol}\%$ 以下であるクロム酸窒化物膜120は、基材110に対する密着性に優れる。

30

【0025】

クロム酸窒化物膜120の成膜方法について、説明する。一例として、基材110としてステンレス鋼を使用し、その表面にクロム酸窒化物膜120を成膜する場合について、説明する。ステンレス鋼の表面には、一般的に、厚さ 10nm 以下の膜厚で、クロム-酸素-水素(Cr-O-H)系の不動態膜(例えばクロム水酸化物膜)が自然形成されている。そのため、ステンレス鋼を使用する実施形態では、この不動態膜にクロム窒化物を反応させることで、クロム酸窒化物膜120を成膜することが好ましい。

【0026】

従来、ステンレス鋼の表面に、高い密着性を有する皮膜を成膜することは、技術的に困難であった。この理由の一因について、下記に説明する。ステンレス鋼表面に自然形成される不動態膜は、成膜しようとする皮膜とステンレス鋼との間の界面に残存する。そのため、高温環境下では、この界面から酸化物が成長することがある。また、この界面層が、熱応力集中場所になることがある。結果として、基材であるステンレス鋼に対して、密着性良く皮膜を成膜することは困難であった。

40

【0027】

しかしながら、本実施形態では、ステンレス鋼の不動態膜にクロム窒化物を反応させることで、クロム酸窒化物膜120を成膜する。そのため、ステンレス鋼に対して、密着性良く皮膜、即ちクロム酸窒化物膜120を成膜することができる。

【0028】

50

クロム酸窒化物膜 120 を成膜するための、クロム窒化物の供給方法としては、特に限定されないが、物理的蒸着法を利用することが好ましい。物理的蒸着法は、化学的蒸着法、溶射法、ゾルゲル法等の他の方法と比較して、比較的低温で成膜することができる。そのため、基材 110 の変形や組織変化等による強度劣化を抑制して、クロム酸窒化物膜 120 を成膜することができ、好ましい。

【0029】

また、物理的蒸着法の実例としては、例えば、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スパッタリング法等が挙げられる。これらの方法の中でも、イオンプレーティング法で、クロム酸窒化物膜 120 を成膜することが好ましい。

【0030】

材料表面から材料内部への水素侵入においては、水素分子が材料表面に吸着し、この水素分子が水素原子に分解解離する化学反応過程と、水素原子が材料内部に拡散する物理過程とが複合的に進行すると考えられる。この物理過程において皮膜中の水素拡散を抑制するには、皮膜が結晶質であり、かつ、その結晶粒をより微細にすることが好ましい。結晶粒界は、水素原子をトラップするサイトとなるため、皮膜の結晶粒を微細にすることにより、水素原子をトラップするサイトが増えることとなる。具体的には、クロム酸窒化物膜 120 の結晶粒は、200 nm 以下であることが好ましい。ここで、イオンプレーティング法は、真空雰囲気下で、プラズマを利用して金属原子を励起又はイオン化させ、周囲の処理ガスと反応させることで、成膜対象物に皮膜を成膜する方法である。この際、成膜対象物にバイアスを印加することで、金属イオンが成膜対象物に向かって進むとともに、金属イオンと処理ガスとの化学反応が進行して、皮膜が成膜される。イオンプレーティング法を利用したクロム酸窒化物膜 120 の成膜方法においては、イオン衝撃によってステンレス鋼表面の不動態膜における、結合力が弱い OH 結合等が除去されると共に、クロム酸窒化物膜 120 生成のための結晶核起点が多く形成される。そのため、200 nm 以下の微細な結晶粒を有するクロム酸窒化物膜 120 を容易に形成することができる。

【0031】

後述する実施例における、一部の実施例においては、イオン化する金属として、クロムを使用し、処理ガスとして窒素ガス及び / 又はアセチレンを使用することで、ステンレス鋼の表面にクロム酸窒化物膜 120 を成膜した。また、好ましいイオンプレーティング法として、アーク放電プラズマを利用するアーク放電活性化イオンプレーティング法と、プラズマを磁界に閉じ込めてプラズマ密度を高めた磁界励起活性化イオンプレーティング法とを利用した。これらの方法は、プラズマ密度を高くすることができるため、金属原子の高いイオン化が達成され、緻密で微細な結晶粒を有する皮膜を成膜することができ、好ましい。

【0032】

[セラミックス膜 130 及び第 2 の成膜工程 S300]

前述したように、本実施形態のクロム含有金属材料 100 は、クロム酸窒化物膜 120 の表面の少なくとも一部をセラミックス膜 130 が被覆する。

【0033】

前述したように、材料表面から材料内部への水素侵入においては、水素分子が材料表面に吸着し、この水素分子が水素原子に分解解離する化学反応過程と、水素原子が材料内部に拡散する物理過程とが複合的に進行すると考えられる。そのため、水素透過を防止するための皮膜は、表面での化学反応を妨げ、かつ、皮膜中の水素拡散を抑制する機能を有することが好ましい。セラミックス材料は、表面での化学反応が起こり難く、耐食性に優れた材料であるため、クロム含有金属材料の最表面層（即ち、水素と接触する層）として、セラミックス膜 130 を成膜することが好ましい。

【0034】

セラミックの種類としては、特に制限されないが、クロム窒化物、ボロン窒化物、アルミニウム酸化物、チタニウム窒化物、ケイ素炭化物等の如何なるセラミックを使用することができる。なお、セラミック膜 130 は、単層膜であっても良いし、上述した材料を積

10

20

30

40

50

層した積層膜であっても良い。

【0035】

また、セラミックス膜130は、クロム酸窒化物膜120と同様、結晶質であり、かつ、その結晶粒が200nm以下であることが好ましい。そのため、セラミックス膜130の成膜は、特に限定されないが、物理的蒸着法を利用することが好ましく、中でも、前述したイオンプレーティング法を用いて成膜することが好ましい。

【0036】

セラミックス膜130の膜厚は、0.1 μ m~10 μ mの範囲内とする。セラミックス膜130の膜厚が0.1 μ m未満の場合、セラミックス膜130による水素透過防止機能が発揮されないことがある。一方、セラミックス膜130の膜厚が10 μ mを超える場合、中高温下においてクロム酸窒化物膜120とセラミックス膜130との間の密着性が低下することがある。セラミックス膜130の膜厚を0.1 μ m~10 μ mの範囲内とすることにより、得られるクロム含有金属材料100は、皮膜が剥離し難く、かつ、非常に優れた水素透過防止機能を有する。

10

【0037】

次に、実施例を参照して、本実施形態のクロム含有金属材料について、更に詳細に説明する。

【0038】

(実施例1~実施例10及び比較例1~5)

35mm径で厚さ0.1mmのSUS316L基材に対して、所定の皮膜を成膜した。なお、実施例では、SUS316Lの表面に、第1の皮膜としてクロム酸窒化物膜と、この第1の皮膜の表面に、第2の皮膜として第1のセラミック膜とを成膜した。また、一部の実施例では、第2の皮膜の表面に更に第3の皮膜として第2のセラミック膜を成膜した。

20

【0039】

各々の皮膜を成膜後には、試料を薄膜X線回折測定に供し、実施例に係る試料の皮膜は、全て結晶質の皮膜であることを確認した。また、皮膜の結晶粒径及び膜厚を、透過型電子顕微鏡写真から求めた。

【0040】

成膜方法としては、真空蒸着(VE)、マグネトロンスパッタリング(MSP)、アーク放電活性化イオンプレーティング(AIP)、磁界励起活性化イオンプレーティング(MIP)、プラズマCVD(CVD)、ゾルゲルコーティング(SG)又は大気雰囲気下での加熱(AB)のいずれかの方法を選択した。真空蒸着では、真空中で所定のターゲット材を電子銃で溶解して、成膜対象物に成膜した。なお、成膜時には、成膜対象物にバイアスを印加することなく成膜した。マグネトロンスパッタリングでは、アルゴンガスを導入して高密度プラズマを発生させ、所定のターゲット材を用いて成膜した。アーク放電活性化イオンプレーティングでは、所定のターゲット材を用い、処理ガスとして窒素及びアセチレンを使用して成膜した。磁界励起活性化イオンプレーティングでは、所定のターゲット材を用いて、処理ガスとしてアルゴン、窒素及び酸素を所定の比率で導入して成膜した。ゾルゲルコーティングでは、所定の金属アルコキシドを、容器溶媒及び水で粘度調整して前駆体溶液を調製し、成膜対象物に塗布後、600で熱処理することで成膜した。大気雰囲気下での加熱は、熱処理炉内で700、3時間大気雰囲気下で加熱することにより成膜した。

30

40

【0041】

皮膜の成膜方法、組成、膜厚及び粒径についてまとめたものを、表1及び表2に示す。なお、表中の組成は、Cr-O-Nがクロム酸窒化物を、CrNがクロム窒化物を、BNがボロン窒化物を、Al-Oがアルミニウム酸化物を、TiNがチタン窒化物を、SiCがケイ素炭化物を、Si-Oがケイ素酸化物、Ti-O-Nがチタン酸窒化物を意味する。

【0042】

50

【表 1】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
第1の皮膜 成膜:AIP 組成:Cr-O-N (酸素5mol%) 膜厚:0.2 μ m 平均粒径:60nm	成膜:AIP 組成:Cr-O-N (酸素5mol%) 膜厚:0.2 μ m 平均粒径:60nm	成膜:AIP 組成:Cr-O-N (酸素5mol%) 膜厚:0.2 μ m 平均粒径:60nm	成膜:MIP 組成:Cr-O-N (酸素8mol%) 膜厚:0.5 μ m 平均粒径:70nm	成膜:MIP 組成:Cr-O-N (酸素8mol%) 膜厚:0.5 μ m 平均粒径:70nm	成膜:MIP 組成:Cr-O-N (酸素1mol%) 膜厚:0.7 μ m 平均粒径:70nm	成膜:MIP 組成:Cr-O-N (酸素1mol%) 膜厚:0.7 μ m 平均粒径:70nm	成膜:MIP 組成:Cr-O-N (酸素1mol%) 膜厚:0.2 μ m 平均粒径:70nm	成膜:VE 組成:Cr-O-N (酸素8mol%) 膜厚:0.1 μ m 平均粒径:180nm	成膜:MSP 組成:Cr-O-N (酸素3mol%) 膜厚:0.8 μ m 平均粒径:90nm	
第2の皮膜 成膜:AIP 組成:CrN 膜厚:2.9 μ m 平均粒径:100nm	成膜:AIP 組成:CrN 膜厚:1.2 μ m 平均粒径:100nm	成膜:AIP 組成:CrN 膜厚:1.0 μ m 平均粒径:100nm	成膜:MIP 組成:CrN 膜厚:4.6 μ m 平均粒径:120nm	成膜:MSP 組成:TiN 膜厚:2.7 μ m 平均粒径:150nm	成膜:MIP 組成:Al-O 膜厚:1.6 μ m 平均粒径:120nm	成膜:MIP 組成:SiC 膜厚:2.9 μ m 平均粒径:100nm	成膜:MIP 組成:BN 膜厚:2.6 μ m 平均粒径:80nm	成膜:AIP 組成:CrN 膜厚:2.7 μ m 平均粒径:100nm	成膜:MSP 組成:TiN 膜厚:1.7 μ m 平均粒径:130nm	
第3の皮膜 成膜:AIP 組成:SiC 膜厚:1.1 μ m 平均粒径:100nm	成膜:AIP 組成:SiC 膜厚:1.1 μ m 平均粒径:100nm	成膜:AIP 組成:TIN 膜厚:1.5 μ m 平均粒径:90nm	成膜:MIP 組成:BN 膜厚:1.5 μ m 平均粒径:80nm	—	—	成膜:MSP 組成:TIN 膜厚:0.5 μ m 平均粒径:150nm	—	—	—	
評価 皮膜 密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
水素 透過率比	室温:8.0x10 ⁻³ 300°C:8.4x10 ⁻³ 500°C:9.0x10 ⁻³	室温:7.0x10 ⁻⁴ 300°C:7.0x10 ⁻⁴ 500°C:7.0x10 ⁻⁴	室温:8.5x10 ⁻⁴ 300°C:1.0x10 ⁻³ 500°C:9.0x10 ⁻⁴	室温:8.5x10 ⁻⁴ 300°C:9.5x10 ⁻⁴ 500°C:9.5x10 ⁻⁴	室温:6.0x10 ⁻³ 300°C:4.4x10 ⁻³ 500°C:8.0x10 ⁻³	室温:4.5x10 ⁻³ 300°C:6.5x10 ⁻³ 500°C:5.0x10 ⁻³	室温:7.0x10 ⁻⁴ 300°C:8.2x10 ⁻³ 500°C:9.0x10 ⁻³	室温:1.5x10 ⁻³ 300°C:1.5x10 ⁻³ 500°C:9.5x10 ⁻⁴	室温:8.4x10 ⁻³ 300°C:8.4x10 ⁻³ 500°C:9.3x10 ⁻³	室温:9.0x10 ⁻³ 300°C:7.4x10 ⁻³ 500°C:8.8x10 ⁻³

10

20

30

40

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
第1の皮膜	成膜: AB 組成: Cr-O-N (酸素45mol%) 膜厚: 15.2 μm 平均粒径: 360nm	成膜: CVD 組成: Cr-O-N (酸素5mol%) 膜厚: 2.2 μm 平均粒径: 200nm	成膜: CVD 組成: Cr-O-N (酸素5mol%) 膜厚: 2.2 μm 平均粒径: 200nm	成膜: VE 組成: Ti (酸素0mol%) 膜厚: 4.3 μm 平均粒径: 470nm	成膜: CVD 組成: Ti-O-N (酸素15mol%) 膜厚: 1.5 μm 平均粒径: 200nm
第2の皮膜	—	成膜: CVD 組成: CrN 膜厚: 5.9 μm 平均粒径: 220nm	成膜: SG 組成: Si-O 膜厚: 12.6 μm 平均粒径: 420nm	成膜: VE 組成: TiN 膜厚: 6.9 μm 平均粒径: 590nm	成膜: CVD 組成: CrN 膜厚: 3.0 μm 平均粒径: 220nm
第3の皮膜	—	—	—	—	成膜: AIP 組成: TiN 膜厚: 0.5 μm 平均粒径: 100nm
評価	皮膜密着性	○	×	×	×
	水素透過率比	—	—	—	—
		室温: 0.9 300°C: 0.7 500°C: 0.7	—	—	—

(評価)

実施例及び比較例で得られた試料について、下記評価に供した。表1及び表2には、測定結果及び評価結果が記載されている。

【0044】

[密着性評価]

10

20

30

40

50

皮膜の密着性の評価は、スクラッチ試験機（CSR-01：株式会社レスカ製）を用いて、臨界剥離荷重値 L_c を求めることにより実施した。具体的には、大気雰囲気下、500の条件で2時間保持した後、室温に冷却した測定試料について、スクラッチ試験機を用いて臨界剥離荷重値 L_c を求めた。

【0045】

評価基準としては、

○： L_c が5Nを超えるもの

×： L_c が5N以下のもの又は皮膜が剥離したものとした。

【0046】

[水素透過防止性評価]

密着性評価において、 L_c が5Nを超えたクロム含有金属材料について、皮膜の水素透過防止性を評価した。皮膜の水素透過防止性の評価は、JIS K7126-1に準じた方法により、水素透過率を求めることにより実施した。この際、加圧側の水素ガス圧力は701.3kPaとし、水素透過面積は6.6cm²とし、測定時間は10分間とした。また、測定温度は、室温、300及び500とした。なお、参考資料としてSUS316Lの水素透過率も求めた結果、室温では 4.20×10^{-15} (mol/m·s·Pa^{0.5})、300では 2.00×10^{-13} (mol/m·s·Pa^{0.5})、500では 6.05×10^{-12} (mol/m·s·Pa^{0.5})であった。

10

【0047】

これらのSUS316Lの水素透過率に対する、測定試料の水素透過率の比を水素透過率比として表1に記載した。

20

【0048】

表1及び表2の結果より、実施例に係るクロム含有金属材料は、皮膜密着性に優れ、かつ、優れた水素透過防止性を有することが確認できた。

【0049】

なお、上記実施形態に挙げた構成等に、その他の要素との組み合わせなど、ここで示した構成に本発明が限定されるものではない。これらの点に関しては、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更することが可能であり、その応用形態に応じて適切に定めることができる。

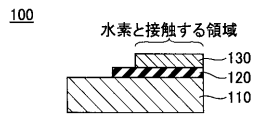
30

【符号の説明】

【0050】

- | | |
|-----|-----------|
| 100 | クロム含有金属材料 |
| 110 | 基材 |
| 120 | クロム酸窒化物膜 |
| 130 | セラミック膜 |

【 図 1 】



【 図 2 】

