

(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
2018年3月1日(01.03.2018)



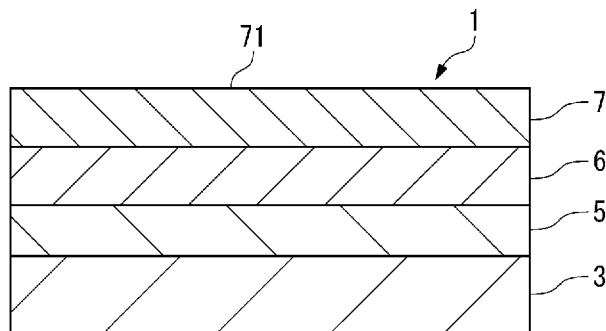
(10) 国際公開番号

WO 2018/038151 A1

- (51) 国際特許分類:
F01D 5/28 (2006.01) *C23C 16/27* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *F01D 25/00* (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) *F04C 15/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030096
- (22) 国際出願日: 2017年8月23日(23.08.2017)
- (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 2016-165291 2016年8月26日(26.08.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES COMPRESSOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目3番6号 Tokyo (JP). 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 紺野 勇哉 (KONNO, Yuya); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 安井 豊明 (YASUI, Toyoaki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 河野 将樹 (KAWANO, Masaki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大場 充, 外 (OBA, Mitsuru et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 K Mビル8階 大場国際特許事務所 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE AND MACHINE COMPONENT HAVING MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称: 積層構造、及び、積層構造を有する機械部品



(57) Abstract: Provided are: a multilayer structure which has achieved a good balance between erosion resistance and fouling resistance; and a component for rotary machines, which has this multilayer structure. A multilayer structure 1 according to the present invention is characterized by having: a nitride layer 5 which is formed on the surface of a base material 3 by subjecting the base material 3 to a nitriding treatment; an intermediate layer 6 which is formed on the surface of the nitride layer 5; and a DLC layer (diamond like carbon layer) 7 which is formed on the surface of the intermediate layer 6. This multilayer structure 1 is applicable to a component that is used in a rotary machine such as a steam turbine.

(57) 要約: 耐エロージョン性と耐ファウリング性を両立させた積層構造、及び、そのような積層構造を備える回転機械用部品を提供する。本発明の積層構造1は、母材3の表面の上に、母材3を窒化処理することによって形成される窒化層5と、その窒化層5の窒化層の表面に形成される中間層6と、さらに中間層6の表面に形成されるDLC層(ダイヤモンドライクカーボン層)7と、を有することを特徴とする。積層構造1は、蒸気タービン等の回転機械に用いられる部品に適用することができる。

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層構造、及び、積層構造を有する機械部品

技術分野

[0001] 本発明は、積層構造及び積層構造を有する機械部品に関する。

背景技術

[0002] 従来、例えば、蒸気タービンやコンプレッサポンプ等の回転機械に用いられるブレードを含む回転部品は、耐熱性や耐食性を考慮した表面処理が施されている。蒸気タービンは、作動流体である蒸気がタービンの動翼に噴射されて駆動されるものであり、動翼である蒸気タービンブレードやロータ等の回転機械の部品が、直接蒸気と接触する。また、化学プラントで用いられ、各種流体を圧縮する圧縮機であるコンプレッサポンプは、外部から動力を与えられたインペラが回転し、当該流体を圧縮する。このようなコンプレッサポンプにおいても、インペラやロータといった回転機械の部品が直接気体に接触する。

[0003] ここで、気体に含まれる水滴が高速で衝突する部品、例えば、蒸気タービンのブレードや、コンプレッサポンプのインペラにおいては、衝突する水滴によって表面にエロージョン（erosion）摩耗が発生する。エロージョン摩耗が生じると部品が振動し、この振動によって部品が破損するおそれがある。

[0004] また、上述のような回転機械に用いられる部品においては、気体中に含まれるセラミックス成分、例えば SiO_2 が付着する、所謂ファウリング（fouling）と呼ばれる現象が発生することがある。このように、部品にセラミック成分が付着した場合には、作動効率が低下するため、装置全体の効率が低下する。

[0005] エロージョン摩耗やファウリングを防止するための対策として、母材の表面に皮膜を形成することが広く検討されており、その中で、DLC（Diamond-Like Carbon：ダイヤモンドライクカーボン）膜を用いた皮膜が提案されている。

例えば、特許文献1は、気体が直接接する部位に表面平滑化皮膜を有する回転機械において、表面平滑化皮膜はその表面粗さの最大高さ R_y が $1.0\mu m$ を超えない炭素層であるDLC層で形成することを提案している。特許文献1は、母材の表面に、例えば窒化クロム(CrN)からなる硬質窒化層を形成し、その表面に表面平滑化皮膜を形成することも提案している。

また、特許文献2及び特許文献3は、母材の表面上に、TiN、TiAlNなどの硬質皮膜と、フッ素を含有するDLC膜からなるファウリング防止膜とを順に積層することを提案している。

さらに、特許文献4は、金属母材に接着することができる接着ベース層と約 $R_a 0.0254\mu m$ 以下の表面粗さを有する上面層を含み、接着ベース層の少なくとも1つはダイヤモンドライクカーボンである多層コーティングを形成することを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-162613号公報

特許文献2：特開2010-37613号公報

特許文献3：特開2011-74797号公報

特許文献4：特開2015-10278号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところが、本発明者らの検討によると、以下の通りである。

はじめに、特許文献1は、DLC膜と硬質窒化層の密着性が不十分であり、特許文献2及び特許文献3も、フッ素含有DLC膜と硬質皮膜の密着性が不十分である。

また、特許文献4は、最上層のDLC層にドレンが衝突すると、その衝撃が母材にまで及んでしまい、母材に微小なへこみが生じ、DLC層がこのへこみに追従できずに、DLC層に亀裂が生ずるおそれがある。そうすると、

DLC層が剥離してしまう。

- [0008] 以上より、本発明は、DLC層の密着性を向上するとともに、耐エロージョン性及び耐ファウリング性を確保できる積層構造を提供することを目的とする。また、本発明は、そのような積層構造を備える回転機械用部品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

- [0009] 本発明の積層構造は、鉄系の金属材料からなる母材と、母材を窒化处理することによって、母材の表面に形成される窒化層と、窒化層の表面に形成される中間層と、中間層の表面に形成されるDLC層と、を備えることを特徴とする。
- [0010] 本発明の積層構造は、窒化層が、母材とDLC層の中間の硬さを有し、母材からDLC層に向けて、連続的に硬さが高くなることが好ましい。
- [0011] 本発明の積層構造は、窒化層の厚さが10～100 μm であることが好ましい。また、本発明の積層構造は、窒化層の厚さが25～80 μm であることがより好ましい。

本発明の積層構造は、窒化層と母材との界面に、母材に窒素が拡散した拡散層が設けられることが好ましい。

- [0012] 本発明の積層構造は、中間層の厚さが0.5～2 μm であることが好ましい。

本発明の積層構造は、中間層がSiC及びSi₃N₄の一種又は二種からなることが好ましい。

本発明の積層構造は、中間層が窒化層より硬いこともあれば、DLC層よりも硬いこともある。

- [0013] 本発明の積層構造は、DLC層の厚さが1～10 μm であることが好ましい。

- [0014] 以上説明した本発明の積層構造は、回転機械用部品に適用され、とりわけ蒸気タービン又はコンプレッサの部品に適用されるのが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の積層構造は、母材を窒化処理することによって母材の表面に窒化層を設け、その窒化層の上に中間層を設け、その中間層の上にDLC層を形成した積層構造を有するものである。本発明の積層構造は、窒化層及び中間層を介在させることで、DLC層に加えられた内部応力が緩和されるので、DLC層にドレンが衝突して衝撃が加わっても、DLC層に剥がれや割れが起こり難く、密着性の優れた積層構造にすることができる。また、DLC層は、耐エロージョン性を備えるとともに、それ自体の表面エネルギーが小さいために、十分な耐ファウリング性を有している。つまり、本発明の積層構造を採用することにより、密着性が優れるとともに、耐エロージョン性と耐ファウリング性を兼ね備えた回転機械用部品を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明の実施形態に係る積層構造の断面の模式図である。
- [図2]本発明の実施形態に係る積層構造の硬さの分布を示す図である。
- [図3]DLC膜の密着性に関する実験の結果を示すグラフである。
- [図4] (a) 及び (b) は本発明の耐ドレンエロージョン性の評価方法を説明するための説明図である。
- [図5]本発明の実施例1～4と比較例1～4の組成と密着性の評価の結果を示すものである。
- [図6]本発明の実施例5～8と比較例5～7の体積摩耗速度を示すものである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、添付図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態に係る積層構造1は、図1に示すように、母材3と、母材3の表面に形成される窒化層5と、窒化層5の表面に形成される中間層6と、中間層6の表面に形成されるDLC層7と、を有し、後述する回転機械に適用されることで、耐エロージョン性及び耐ファウリング性を発揮する。

積層構造1は、母材3の表面を窒化して形成される窒化層5と中間層6を介してDLC層7を積層することで、DLC層7の密着性を向上させる。

以下、母材 3、窒化層 5 及び D L C 層 7 の順に説明し、その後、積層構造 1 を評価した結果を説明する。

[0018] [母材 3]

積層構造 1 の母材 3 は、回転機械の各種部品を構成する鉄系の金属材料からなる。母材 3 の例としては、S U S 4 0 3 や S U S 4 1 0 J 1 に代表されるマルテンサイト系ステンレス鋼、S U S 3 0 1 や S U S 3 0 1 J 1 に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼、S U S 4 3 0 や S U S 4 1 0 L に代表されるフェライト系ステンレス鋼、S U S 3 2 9 J 1 に代表される二相ステンレス鋼、S U S 6 3 0 に代表される析出軟化系ステンレス鋼、等がある。この他にも、回転機械において一般に用いられている鉄系の金属材料にも制限なく適用することができる。

母材 3 は、用いる金属材料により異なるが、上述したステンレス鋼であれば、概ねビッカース硬さ（H v）で 2 0 0 ～ 5 0 0 の硬さを有する。本実施形態における母材 3 は、その表面に形成された窒化層 5 を除いた部分をいう。

なお、硬さ H v 及びその測定手順は、後述する実施例も含めて J I S Z 2 2 4 4 に準拠する。

[0019] [窒化層 5]

窒化層 5 は、後述する D L C 層 7 の密着性の向上と、ドレンが衝突することによる衝撃を緩衝するために形成される。

窒化層 5 は、母材 3 の主成分である鉄（F e）の窒化物を主体とする化合物からなるが、母材 3 との界面には窒素が拡散した拡散層が形成される。

窒化層 5 は、母材 3 と D L C 層 7 の間に介在し、その硬さが母材 3 と D L C 層 7 の中間の値を示すが、母材 3 を窒化処理して得られるものである。したがって、窒化層 5 の拡散層は、母材 3 との界面付近で母材 3 と同等の硬さを有し、母材 3 の上に形成された窒化物に比べて、母材 3 に対する密着性が高い。

[0020] 窒化層 5 は、母材 3 が局部的に変形するのを防止するために設けられ、母

材3とDLC層7の中間の硬さを有する。もっとも、後述するように、窒化層5は、その硬さが母材3からDLC層7に向けて連続的に高くなる傾斜構造を有しており、具体的な硬さは、窒化処理する母材3の材質により定まるものであり、例えば、SUS410J1が母材3を構成するものとする、窒化層5の厚さ方向と直交する断面方向から硬さを測定した場合に、400～1200HV程度である。後述するように、窒化層5は、その硬さが母材3からDLC層7に向けて連続的に高くなる傾斜構造を有しており、その硬さは厚さ方向において変動する。

[0021] 窒化層5は、母材3の表面を後述する方法で窒化処理することにより、母材3の当初の表面から厚さ方向に形成されるものである。窒化層5は、窒化処理を施す時間、その他の条件によって、図2の一点鎖線のように厚さを厚くしたり、逆に図2の実線のように厚さを薄くしたり調整することができる。窒化層5が薄すぎると、窒化層5を設けることによる効果を十分に得られないことがある。また、窒化層5を必要以上に厚くしても、その効果は飽和する一方、処理時間が長くなり経済性を損ねる。これらのことを考慮すると、窒化層5は、厚さを10～100 μm とするのが好ましく、20～90 μm とするのがより好ましく、25～80 μm とするのがさらに好ましい。

なお、窒化層5の厚さは、前述した拡散層を含む厚さで定義され（JIS B 6905）、後述する実施例の厚さの測定も同様である。窒化層5は、拡散層を有することにより、図2に示すように、DLC層7の表面71から厚さ方向に硬度が低くなる傾斜構造になっている。

[0022] 窒化層5を介在させないで、母材3の表面にDLC層7を形成させると、母材3とDLC層7の硬さの差が大きいために、ドレンが衝突することによりDLC層7に発生する衝撃が母材3に直接的に伝わり、硬さの低い母材3がドレン衝突に対応して局部的に変形する。そうすると、DLC層7にも変形が生じて、DLC層7に割れや剥離が生じやすい。これに対し、母材3よりも硬い窒化層5が母材3の表面に形成されて、母材3とDLC層7との間に介在すると、DLC層7にドレンが衝突しても、窒化層5がその衝撃に抵

抗するので、DLC層7に加わった衝撃を窒化層5が緩和するので、母材3の変形を抑えることができる。このように、窒化層5は、DLC層7に割れや剥離が生じるのを抑制する。つまり、窒化層5は応力緩和によって、DLC層7の密着性を向上させる。

さらに、窒化層5が、母材3からDLC層7の方向に連続的に硬さを上昇させる傾斜構造であることから、せん断力に対し急激な形状の変化を防ぐことができる。これにより、窒化層5は応力集中を抑制することが可能であり、DLC層7の割れを防止できる。

[0023] [窒化層5の形成方法]

窒化層5を形成する手段は任意であり、公知の窒化処理を適用できる。窒化処理としては、イオン窒化処理及びラジカル窒化処理が適用できる。

[0024] イオン窒化は、減圧された真空炉槽中に母材3を陰極、炉体を陽極にして、炉内に窒素と水素を反応ガスとして導入して数百ボルトの直流電圧を印加すると陰極側でグロー放電を生じさせる。これによって+（プラス）に帯電した窒素イオンと水素イオンは、陰極である母材3に衝突するが、この衝突によって母材3は昇温し、窒化物が生成され母材3の内部に拡散して、窒化層5が形成される。プラズマ窒化処理によって形成される窒化層5の厚さは、処理温度、バイアス電圧、処理時間、水素ガスに対する窒素ガスの分圧比を変えることによって調整することができる。

[0025] ラジカル窒化処理は、プラズマ窒化法の一つであり、炉内にアンモニアガスと水素ガスの混合ガスを導入して、炉体と母材3の間にグロー放電を生じさせ、プラズマ中の窒素イオンを母材3の金属と反応させて表に窒化層5を形成するものである。ラジカル窒化処理によって形成される窒化層5の厚さは、処理温度、バイアス電圧、処理時間、水素ガスとアンモニアガスの分圧比を変えることによって調整することができる。

[0026] [中間層6]

中間層6は、上述した窒化層5の表面に形成される。窒化層5とともにDLC層7の密着性を向上させるためのものである。

中間層 6 は、 SiC （炭化ケイ素）、 Si_3N_4 （窒化ケイ素）及び SiCN （炭窒化ケイ素）の何れか一種、又は、二種以上の層が積層化されている。これらのうち、 SiC 及び Si_3N_4 の一種、又は、二種の層が積層化されるものが好ましい。

中間層 6 の硬さは、中間層 6 が SiC 、 Si_3N_4 及び SiCN の何れからなるかにより異なる。例えば、中間層 6 が SiC からなる場合は、硬さが $2000 \sim 2200 \text{ Hv}$ 程度であり、図 2 に示すように、窒化層 5 より硬くすることができる。一方、中間層 6 が Si_3N_4 からなる場合は、硬さを $1400 \sim 1600 \text{ Hv}$ 程度にすることができる。なお、上述した SiC からなる中間層 6 の硬さは、中間層 6 の厚さ方向と直交する断面方向からナノインデンテーション（Nano Indentation）で測定したナノインデンテーション硬さを、ビッカース硬さに換算したものである。

なお、中間層 6 の硬さは、後述する実施例においても断面方向から測定しているが、中間層 6 の表面が特定される場合には、 DLC 層 7 が中間層 6 の表面に積層されているか否かに関わらず、中間層 6 の表面と直交する表面方向から測定することも可能である。

[0027] 中間層 6 を窒化層 5 と DLC 層 7 の間に介在させることで、 DLC 層 7 の構成成分である炭素と窒化層 5 の構成成分である窒素の存在により、 DLC 層 7 の密着性の向上を通じて DLC 層 7 の耐エロージョン性が向上する。

[0028] 中間層 6 は、後述する中間層 6 の形成方法において、適宜条件を設定することにより、所望の厚さにすることができるが、厚さは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0029] [中間層 6 の形成方法]

中間層 6 を形成する手段は、イオン窒化処理又はラジカル窒化処理に継続して、プラズマ処理で行われる。

[0030] 窒化層 5 がイオン窒化により形成されており、 SiC からなる中間層 6 を形成させる場合は、まず、真空炉槽中の窒化処理時に導入された窒素と水素を徐々に低下させるとともに、真空炉槽中に、 Si 系ガス（例えば、ヘキサ

メチルジシロキサン（のガス）と、DLCの原料ガス（例えば、アセチレンのガス）を導入する。そして、SiCからなる中間層6は、真空炉槽中にSi系ガスとDLCの原料ガスが存在している状態で、窒化層5が形成されている母材3にプラズマ処理を行うことにより成膜される。

また、Si₃N₄からなる中間層6は、真空炉槽中にSi系ガス（例えば、ヘキサメチルジシロキサン（のガス））を導入して、真空炉槽中に、Si系ガスと窒化処理時に導入された窒素が存在する状態で、窒化層5が形成されている母材3にプラズマ処理を行うことにより成膜される。

さらに、SiCNからなる中間層6は、真空炉槽中に、Si系ガス（例えば、ヘキサメチルジシロキサン（のガス））と、DLCの原料ガス（例えば、アセチレンのガス）を導入して、真空炉槽中に、Si系ガスとDLCの原料ガスと窒化処理時に導入された窒素が存在する状態で、窒化層5が形成されている母材3にプラズマ処理を行うことにより成膜される。

[0031] 窒化層5がラジカル窒化により形成されており、SiCからなる中間層6を形成させる場合は、まず、真空炉槽中の窒化処理時のアンモニアと水素ガスを徐々に低下させるとともに、真空炉槽中に、Si系ガス（例えばヘキサメチルジシロキサン（のガス））とDLCの原料ガス（例えば、アセチレンのガス）を導入する。そして、SiCからなる中間層6は、真空炉槽中にSi系ガスとDLCの原料ガスが存在している状態で、窒化層5が形成されている母材3にプラズマ処理を行うことにより成膜される。

また、Si₃N₄からなる中間層6は、真空炉槽中に、Si系ガス（例えばヘキサメチルジシロキサン（のガス））を導入して、真空炉槽中に、Si系ガスと窒化処理時に導入されたアンモニアガスが存在する状態で、窒化層5が形成されている母材3にプラズマ処理を行うことにより成膜される。

さらに、SiCNからなる中間層6は、真空炉槽中に、Si系ガス（例えばヘキサメチルジシロキサン（のガス））とDLCの原料ガス（例えば、アセチレンのガス）を導入して、真空炉槽中に、Si系ガスとDLCの原料ガスと窒化処理時に導入されたアンモニアガスが存在する状態で、窒化層5が形成

されている母材 3 にプラズマ処理を行うことにより成膜される。

[0032] [DLC層 7]

次に、DLC層 7 について説明する。

DLC層 7 は、窒化層 5 の表面に形成され、積層構造 1 の最表面（最表層）に位置することで、積層構造 1 に耐エロージョン性及び耐ファウリング性を付与する。

DLC (Diamond Like Carbon) は、結晶構造が六方晶のグラファイトと立方晶のダイヤモンドの中間的な物性をもつ非晶質のカーボン膜であり、硬さが H_v で 1000～5000 の範囲を示す硬質膜である。同じ DLC でも硬さに範囲があるのは、主に DLC の構成元素の相違による。つまり、DLC は、大きく分けると、構成元素が炭素と水素からなるものと、炭素のみからなるものに区分され、この差は、DLC を成膜する際の製法の違いによる。さらに、水素を含有する DLC でも水素含有量の違いで、硬さ、その他の性質が相違する。一般に、DLC 層は、水素含有量を減らすことによって硬さを増加させる方向に制御することができる。

[0033] 本実施形態における DLC 層 7 は、硬さが低い場合も逆に高い場合も耐エロージョン性が劣る傾向にある。

DLC 層 7 の硬さは、薄膜の硬度測定に適用されるナノインデンテーションにより特定することができる。後述する実施例に示すように、耐エロージョン性を評価する上で、ナノインデンテーション硬さが有効だからである。具体的には、DLC 層 7 の表面と直交する表面方向から硬さを測定した場合に、DLC 層 7 のナノインデンテーション硬さは、13～30 GPa であることが好ましく、14～27 GPa であることがより好ましく、15～25 GPa であることがさらに好ましい。

なお、DLC 層 7 の硬さは、後述する実施例においても表面方向から測定しているが、DLC 層 7 の厚さ方向と直交する断面方向から測定することも可能である。

[0034] DLC 層 7 は、後述する積層構造 1 を有する回転機械用部品の交換の期間

を考慮して厚さを設定できるが、その厚さは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0035] [DL C層7の形成方法]

所望するDL C層7が形成される限り、DL C層7を形成する手段は任意であり、公知のDL Cの成膜方法を適用できる。

DL Cの成膜方法は、固体の炭素からスパッタリングや陰極アーク放電を利用して成膜するPVD法 (Physical Vapor Deposition, 物理気相成長法) と、CVD法 (Chemical Vapor Deposition, 化学気相成長法) の2種に大別される。さらに、CVD法は、成分元素を分子状にガス化し化学反応によって成膜する熱CVD法と、メタン (CH_4) やアセチレン (C_2H_2) 等の炭化水素系ガスをプラズマ化して成膜するプラズマCVD法、等がある。プラズマCVD法は、熱CVD法に比べて処理温度を低くできる利点がある。

[0036] 本実施形態におけるDL C層7は、PVD法及びCVD法のいずれによっても形成できるが、適用する回転機械用部品によっては、PVD法よりもCVD法によりDL C層7を形成することが好ましい。つまり、特に、プラズマCVD法は、狭小空間でもつきまわり性が良好であり、コンプレッサのダイヤフラム、クローズドインペラ内部、蒸気タービンの仕切板などの狭隘な空間を有する部品に成膜するのに好適である。

この際に、プラズマを生成させる方法としてはECR (Electron Cyclotron Resonance: 電子サイクロトロン共鳴) プラズマや、マイクロ波を内面に沿って伝搬させて内面で高密度プラズマを作用させるMVP (Microwave-sheath Voltage combination Plasma) を適用できる。

[0037] 本実施形態のDL C層7は、表面エネルギーが小さいために、セラミックス成分が付着しにくい性質を有するので、フッ素を含有しなくても、耐ファウリング性に優れている。

[0038] 上記のように構成される本実施形態の積層構造1は、母材3と、母材3の表面に形成される窒化層5と、窒化層5の表面に形成される中間層6と、中

間層 6 の表面に形成される D L C 層 7 と、を有し、後述する回転機械用部品に適用されることで、耐エロージョン性及び耐ファウリング性を発揮する。

[0039] 積層構造 1 は、図 2 に示す硬さの分布を示す。積層構造 1 は、母材 3 が図 2 の横軸で示される厚さ方向において、ほぼ等しい硬さを有するが、窒化層 5 は母材 3 のとの境界から中間層 6 との境界に向けて硬さが上昇する。窒化層 5 は、母材 3 を窒化して形成されたものであるから、母材 3 と窒化層 5 はその境界において、硬さが連続性を有している。一方、中間層 6 は窒化層 5 の表面に形成されたものであり、D L C 層 7 は中間層 6 の表面に形成されたものであるから、窒化層 5 と中間層 6 の境界における硬さ、及び、中間層 6 と D L C 層 7 の境界における硬さが不連続である。

[0040] 積層構造 1 は、硬さに相当の差がある母材 3 と D L C 層 7 の間に、両者の中間の硬さを有する窒化層 5 を備えている。したがって、ドレンが衝突して D L C 層 7 に衝撃が生じて、窒化層 5 が緩衝となり衝撃が母材 3 に伝わるのを阻止するか、少なくとも軽減するので、母材 3 に局所的な変形が生じるのを抑制する。

また、中間層 6 により、D L C 層 7 の密着性が向上することにより耐エロージョン性が向上する。

[0041] 母材 3 の材質や、積層構造 1 が適用される回転機械用部品が用いられる環境によって、窒化層 5 及び D L C 層 7 の、相互の厚さと硬さを適宜調整することができる。なお、窒化層 5 は、D L C 層 7 よりも厚くなっていることが好ましい。具体的には、窒化層 5 の厚さと D L C 層 7 の厚さの比は、10 : 1 ~ 100 : 1 であることが好ましく、10 : 1 ~ 90 : 1 であることがより好ましく、12 : 1 ~ 40 : 1 であることが特に好ましい。

実施例 1

[0042] 以下、本発明を具体的な実施例を挙げて詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

以下に示す実施例 1 ~ 実施例 4、及び、比較例 1 ~ 比較例 4 による積層構造を作製し、窒化層 5、中間層 6 及び D L C 層 7 の厚さ及び硬さを測定する

とともに、DLC層7の密着性の評価（評価1）と、実施例5～実施例8による積層構造を作製し、耐ドレンエロージョン性の評価（評価2）を行った。

[0043]（実施例1）

JIS SUS410J1からなる母材3を、ラジカル窒化処理を行うことにより、母材3の表面に窒化層5を形成した。形成された窒化層5の表面に、プラズマCVD法により、SiCからなる中間層6を形成した。そして、形成された中間層6の表面に、プラズマCVD法により、DLC層7を形成して実施例1を製造した。この積層構造1は、母材3の表面から、窒化層5、中間層6及びDLC層7の順に積層されている。形成させた窒化層5及びDLC層7の厚さと硬さと、中間層6の厚さを図5に示す。

[0044]（実施例2）

窒化層5、中間層6及びDLC層7を形成させるための条件を変えたこと以外は、実施例1と同様に製造して実施例2を製造した。形成させた窒化層5及びDLC層7の厚さ及び硬さと、中間層6の厚さを図5に示す。

[0045]（実施例3）

実施例2と同じ母材3に、イオン窒化処理を行って窒化層5を形成した以外は、実施例2と同様にして実施例3を製造した。形成させた窒化層5及びDLC層7の厚さ及び硬さと、中間層6の厚さを図5に示す。

[0046]（実施例4）

実施例2と同じ母材3の表面に形成された窒化層5の表面に、プラズマCVD法により、Si₃N₄からなる中間層6を形成した以外は、実施例2と同様に製造して実施例4を製造した。形成させた窒化層5及びDLC層7の厚さ及び硬さと、中間層6の厚さを図5に示す。

[0047]（比較例1）

窒化層5及び中間層6を設けないこと以外は、実施例1と同様にして比較例1を得た。つまり、比較例1は、実施例1と同じ母材3の表面に、実施例1と同様の方法により、DLC層7を形成した。形成されたDLC層7の厚

さと硬さを図5に示す。

(比較例2)

実施例1と同じ母材3に、実施例1と同じ方法で、SiCからなる中間層6を形成した。形成された中間層6の表面に、実施例1と同じ方法で、DLC層7を形成した。DLC層7の厚さ及び硬さと、中間層6の厚さを図5に示す。

[0048] (比較例3)

実施例1と同じ母材3を、ラジカル窒化処理を行うことにより、母材3の表面に窒化層5を形成した。形成された窒化層5の表面に、プラズマCVD法により、DLC層7を形成して比較例3を製造した。形成された窒化層5とDLC層7の厚さ及び硬さを図5に示す。

(比較例4)

実施例1と同じ母材3を、窒化処理を行う処理時間を半分にしてイオン窒化処理を行って窒化層5を形成した以外は、比較例3と同様に製造して比較例4を製造した。形成された窒化層5とDLC層7の厚さ及び硬さを図5に示す。

[0049] 実施例1～4及び比較例1～4を用いて、以下に説明する評価試験を実施した。評価結果を図3、図5及び図6に示す。

[評価1：積層構造の密着性評価]

以下の条件で、スクラッチ試験を行い、積層構造1の特にDLC層7の密着性を評価した。

具体的には、固定した実施例及び比較例の表面に対し、先端にダイヤモンドチップが備わった圧子を押し付け、印加する荷重を徐々に大きくしながら引っ掻くことで意図的にカケ(Chipping)を生じさせた。実施例及び比較例のカケが生じた点をAE (Acoustic Emission) チャートから読み取った。AEチャートから読み取った結果より、剥離発生荷重(単位：N)によって密着性を評価した。その評価結果を図3及び図5に示す。密着性は、剥離発生荷重(N)が大きいほど高くなる。

- ・装置：A E センサー付き自動スクラッチ試験機（C S M Instruments社製）
- ・直動試料テーブル移動速度：10 mm/min
- ・荷重負荷レート：100 N/min（=10 N/mm）

[0050] 実施例1～4は、図3に示すように、比較例1～4よりも優れた密着性を有している。

実施例1～4の密着性は、母材3の表面にDLC層7が形成された比較例1、及び母材3の表面に中間層6が形成され、その表面にDLC層7が形成された比較例2との対比から、窒化層5が形成されていることによるものであることが示唆される。一方、母材3の表面に窒化層5が形成されている比較例3及び比較例4は、剥離荷重が、比較例1及び比較例2よりも大きい、実施例1～4よりも小さい。

このように、母材3の表面に窒化層5させ、さらに窒化層5の表面に中間層6を形成させることにより、優れた密着性を得ることができ、さらにその密着性を窒化層5の厚さや硬さを変更することで調節することができる。

なお、密着性は、耐エロージョン性の向上にも寄与している。

[0051] [評価2：耐ドレンエロージョン性の評価]

積層構造1の耐ドレンエロージョン性の評価をするため、実施例5～8に係る積層構造1を、実施例1～4の層構成になるように作製し、JIS R 1646（ASTM G32-77）に準じて、キャビテーションエロージョン試験を行った。また、評価1で用いた比較例2～3の層構成で作成した比較例5～7についても、同様にキャビテーションエロージョン試験を行った。実施例5～8及び比較例5～7の耐ドレンエロージョン性の評価を図6に示す。

[0052] 図4（a）に、本評価で用いたキャビテーションエロージョン試験装置80の構成図を示す。

本評価においては、超音波発信器86にて振動子81を発振させ、ホーン82によって振幅を拡大させて、図4（a）に示すように、ホーン82の先

端に取付けた試験片 A（実施例 5～8）を振動させる方法で評価試験を行った。試験片 A は、図 4（b）に示すように、ホーン 82 に固定されるものであり、円柱状に形成されており、DLC 層 7 がその先端に配置される。

[0053] 評価は、試験片 A の先端を試験片液 85 に浸漬しながら振動させて気泡を発生させ、この気泡が崩壊する際の衝撃圧力や液ジェットにより、エロージョンを発生させた。この試験条件は、以下の通りである。

- ・振動数：18.5 KHz
- ・振幅：25 μ m
- ・試験液：イオン交換水
- ・試験片浸漬深さ：5 mm
- ・試験液温度：20℃
- ・試験時間：2 時間

[0054] 上記の試験環境でキャビテーションエロージョン試験を 2 時間行った後に、実施例 5～8 の乾燥重量を電子天秤（精度：0.1 mg）によって測定して、重量減少量（エロージョン量）を求めて、耐ドレンエロージョン性を評価した。結果を図 6 に示す。

[0055] 図 6 は、実施例 5～8 及び比較例 5～7 の体積摩耗速度（単位： mm^3/hr ）を示している。体積摩耗速度（ mm^3/hr ）が小さいほど耐エロージョン性が高いことを示している。

図 6 より、実施例 5～8 は、比較例 5～7 よりも耐エロージョン性が高いことから、母材 3 と、母材 3 の表面に窒化層 5 が形成され、窒化層 5 の表面に中間層 6 が形成され、中間層 6 の表面に DLC 層 7 が形成されていることにより、高い耐エロージョン性と耐ファウリング性を得られることが示唆される。

[0056] 以上説明したように、耐エロージョン性と耐ファウリング性を兼ね備えた積層構造 1 を提供することができる。また、積層構造 1 を有する回転機械用部品の種類や、その回転機械用部品の交換の期間に応じて、DLC 層 7 と窒化層 5 の厚さ及び硬さや中間層 6 の厚さを調節することや、中間層 6 の種類

を選択することで、密着性と耐エロージョン性を調節することもできる。

[0057] 本発明の積層構造 1 を適用する用途としては、例えば、蒸気タービン等の回転機械に用いられるブレードやロータ等、直接蒸気と接触する回転機械の部品が挙げられる。また、自動車及び航空機分野の機械部品であるクランク軸、シンクロナイザハブ、ロッカアーム、ロッカシャフトバルブ、バルブガイド、インペラ、シリンダーガイド、カム軸、等が挙げられる。また、化学プラント等で用いられる各種流体を圧縮する圧縮機（コンプレッサポンプ）のインペラ、ロータ、ピストン、バルブ、高圧ニードル弁、シリンダチューブ、シリンダロッド等の部品が挙げられる。また、スパーギア、ヘリカルギア、ウォーム&ウォームホイール等のギア類、シャフト、ソケット、カム、等の一般機械部品が挙げられる。更には、ダイカスト、プラスチック、アルミ押出等の各種金型、及び、ドリル、タップ、カッター等の各種工具類、及び、カメラ、時計、マシン等の精密機器部品等、が挙げられる。

[0058] 上記以外にも、本発明の主旨を逸脱しない限り、上記実施形態で挙げた構成を取捨選択したり、他の構成に適宜変更したりすることが可能である。

符号の説明

- [0059] 1 積層構造
- 3 母材
- 5 窒化層
- 6 中間層
- 7 DLC層
- 7 1 表面
- 8 0 キャビテーションエロージョン試験装置
- 8 1 振動子
- 8 2 ホーン
- 8 5 試験片液
- 8 6 超音波発信器

請求の範囲

- [請求項1] 鉄系の金属材料からなる母材と、
前記母材を窒化処理することによって、前記母材の表面に形成される窒化層と、
前記窒化層の表面に形成される中間層と、
前記中間層の表面に形成されるDLC層と、を備えること、
を特徴とする積層構造。
- [請求項2] 前記窒化層は、
前記母材と前記DLC層の中間の硬さを有し、前記母材から前記DLC層に向けて、連続的に硬さが高くなる、
請求項1に記載の積層構造。
- [請求項3] 前記窒化層は、
厚さが10～100 μm である、
請求項1又は請求項2に記載の積層構造。
- [請求項4] 前記窒化層は、
厚さが25～80 μm である、
請求項1又は請求項2に記載の積層構造。
- [請求項5] 前記窒化層と前記母材との界面に、前記母材に窒素が拡散した拡散層が設けられる、
請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の積層構造。
- [請求項6] 前記中間層は、
厚さが0.5～2 μm である、
請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の積層構造。
- [請求項7] 前記中間層は、
SiC及びSi₃N₄の一種又は二種からなる、
請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の積層構造。
- [請求項8] 前記中間層は、
前記窒化層より硬い、

請求項 1 ～請求項 7 のいずれか一項に記載の積層構造。

[請求項9] 前記中間層は、
 前記 D L C 層より硬い、

請求項 1 ～請求項 8 のいずれか一項に記載の積層構造。

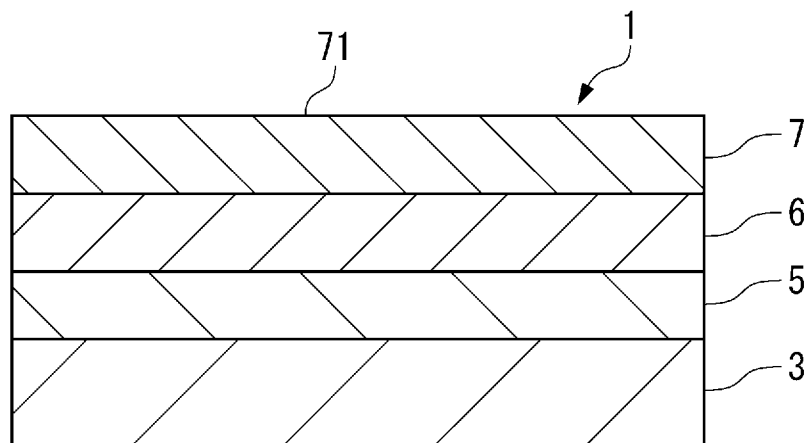
[請求項10] 前記 D L C 層は、
 厚さが 1 ～ 1 0 μ m である、

請求項 1 ～請求項 9 のいずれか一項に記載の積層構造。

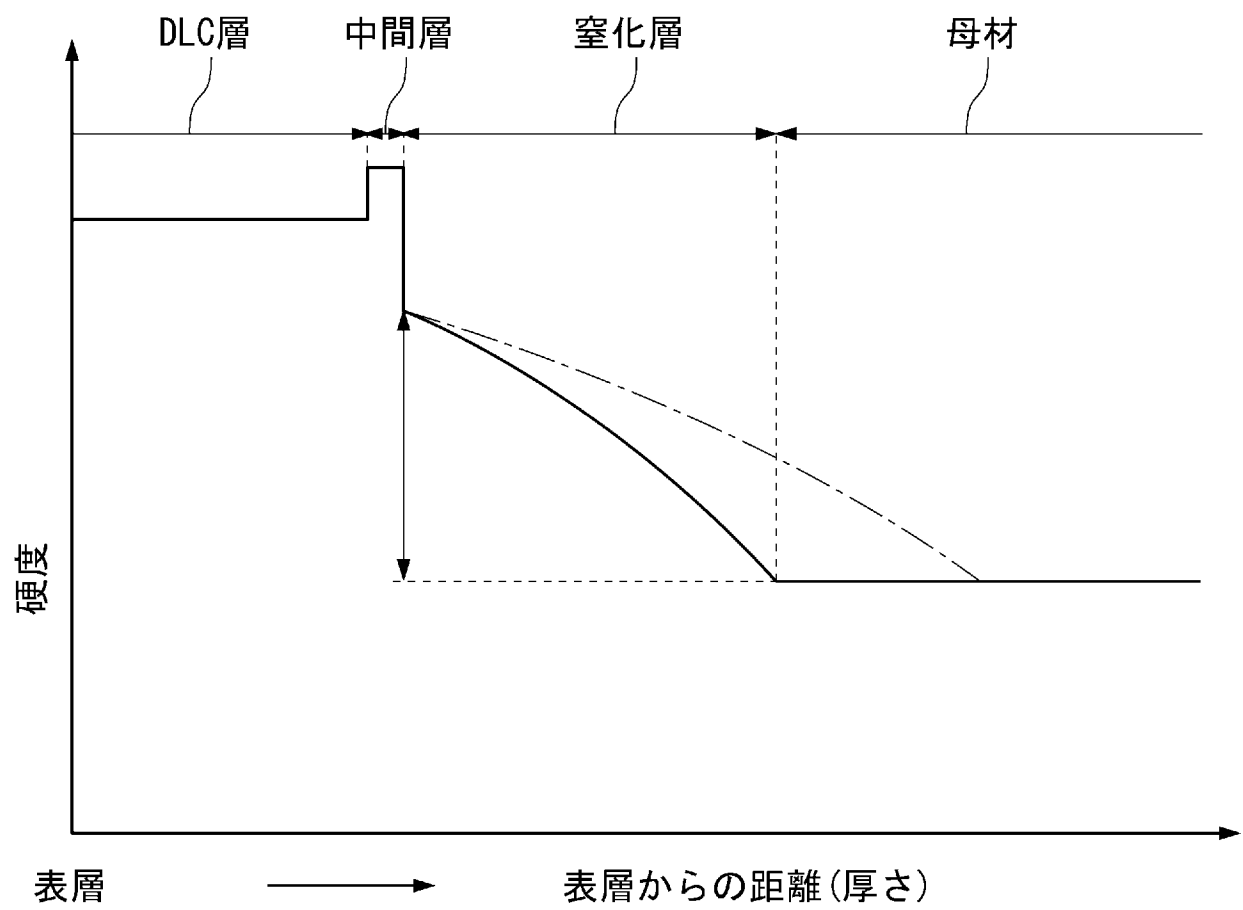
[請求項11] 請求項 1 ～請求項 1 0 のいずれか一項に記載の積層構造を有する回転
機械用部品。

[請求項12] 前記回転機械用部品は、蒸気タービン又はコンプレッサの部品であ
る請求項 1 1 に記載の回転機械用部品。

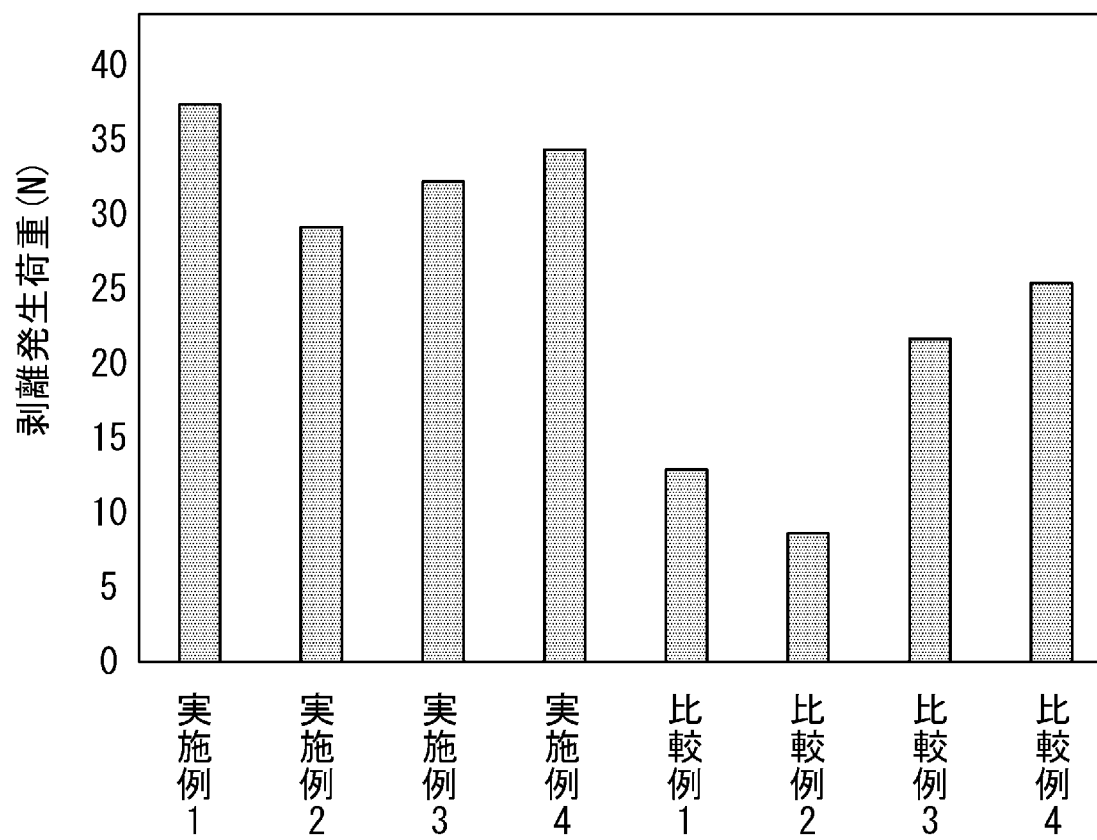
[図1]



[図2]

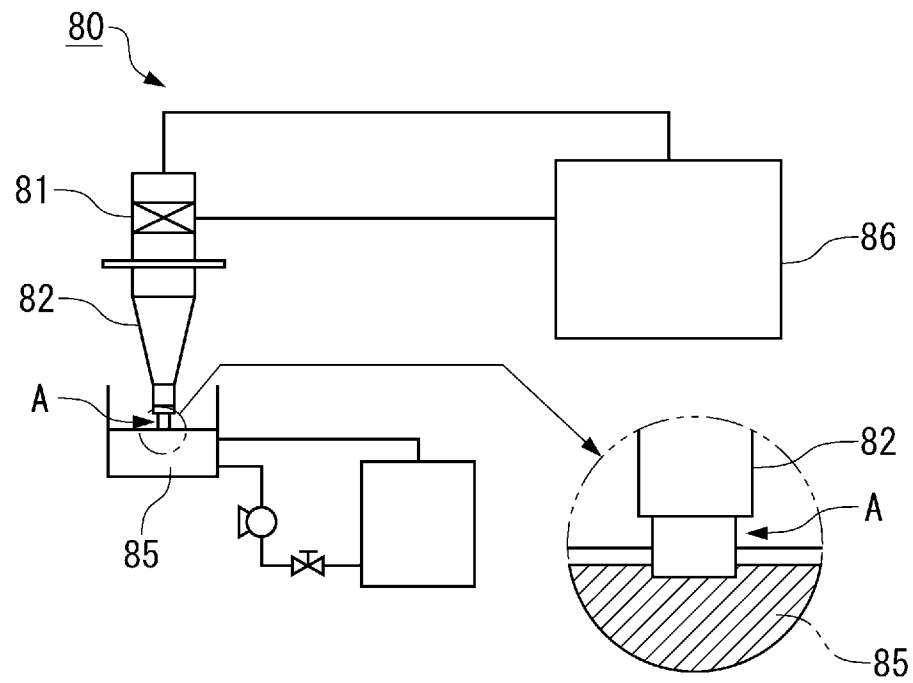


[図3]

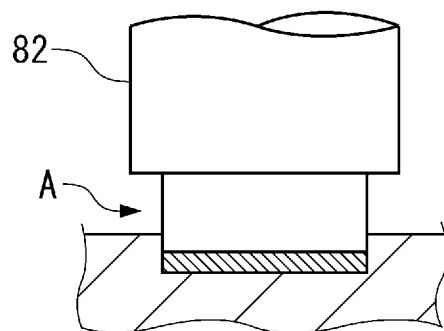


[図4]

(a)



(b)



[図5]

			実施例				比較例				
			1	2	3	4	1	2	3	4	
層構成	母材		SUS410 J1				SUS410 J1				
	窒化層	形成方法	R	R	I	R			R	I	
		厚さ (μm)	60	70	30	60			60	30	
		硬さ (Hv)	1100	1100	1000	1100			1100	1000	
	中間層	構成物質	SiC	SiC	SiC	Si ₃ N ₄		SiC			
		形成方法	P	P	P	P		P			
		厚さ (μm)	0.5	0.5	2	0.5		0.5			
	最表層	構成物質	DLC	DLC	DLC	DLC	DLC	DLC	DLC	DLC	
		形成方法	P	P	P	P	P	P	P	P	
		厚さ (μm)	10	5	2	2	3	10	3	3	
		硬さ (GPa)	16.5	20	20	20	20	20	20	20	
	剥離荷重 (N)			38	30	33	35	13	9	22	26

I: イオン窒化

R: ラジカル窒化

P: プラズマCVD

[図6]

	実施例				比較例		
	5	6	7	8	5	6	7
層構成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3	比較例4
体積磨耗速度 (mm ³ /hr)	0.28	0.25	0.25	0.3	0.8	0.6	0.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01D5/28(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/27(2006.01)i, F01D25/00(2006.01)i, F04C15/00(2006.01)i

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)

F01D5/28, B32B15/04, C23C16/02, C23C16/27, F01D25/00, F04C15/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 2012-224925 A (Shinko Seiki Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0042] to [0058]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-2 3-12
Y	JP 2005-161431 A (Kabushiki Kaisha Kiwa Tekkosho), 23 June 2005 (23.06.2005), paragraphs [0014] to [0022]; fig. 2C (Family: none)	3-12
Y	JP 2010-222655 A (Kobe Steel, Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraph [0052]; table 1 & US 2010/0247885 A1 paragraph [0050]; table 1 & EP 2233602 A2	9-12

☒ 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
14 September 2017 (14.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030096

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-162613 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraph [0031]; fig. 1 to 5 (Family: none)	11-12
A	US 2008/0014347 A1 (POWER, Robert L.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text; fig. 1 to 5 & US 2005/0227078 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. F01D5/28(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/27(2006.01)i,
F01D25/00(2006.01)i, F04C15/00(2006.01)i

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））

Int.Cl. F01D5/28, B32B15/04, C23C16/02, C23C16/27, F01D25/00, F04C15/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y	JP 2012-224925 A（神港精機株式会社） 2012.11.15, 段落[0042]-[0058], 図1-図8 （ファミリーなし）	1-2 3-12
Y	JP 2005-161431 A（株式会社紀和鉄工所） 2005.06.23, 段落[0014]-[0022], 図2C （ファミリーなし）	3-12

☑ 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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

14.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高吉 統久

3S

3932

電話番号 03-3581-1101 内線 3391

C (続き) . 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 2010-222655 A (株式会社神戸製鋼所) 2010.10.07, 段落[0052], 表 1 & US 2010/0247885 A1, 段落[0050], 表 1 & EP 2233602 A2	9-12
Y	JP 2007-162613 A (三菱重工業株式会社) 2007.06.28, 段落[0031], 図 1-図 5 (ファミリーなし)	11-12
A	US 2008/0014347 A1 (POWER, Robert L.) 2008.01.17, 全文, 図 1-図 5 & US 2005/0227078 A1	1-12