高速スパッタによるガスタービン用超合金保護膜の形成

星 陽一*・直江 正彦*・山中 俊一*

High Rate Deposition of Superalloy Films on Metal Substrates by Sputtering for Protecting of the Blades of Gas Turbine Engines

Youichi HOSHI*, Masahiko NAOE* and Shunichi YAMANAKA*

The life and performances of gas turbine engines are greatly damaged by the oxidation, sulphidation, and hot corrosion of the surface layer of the blades. Recently, protective coatings of superalloys on the blades have been frequently attempted to improve them. We have designed and constructed a sputtering apparatus with two targets facing each other to deposit magnetic films on the blade alloy at a very high rate with no extreme rise in substrate temperature. Protective coatings of superalloys of the (Co, Ni)-Cr-Al-Y system of ferromagnetic properties at high rates have been made under various sputtering conditions. Films of above $4\mu\text{m}$ in thickness were deposited at a rate of about $3000\text{ \AA}/\text{min}$ with the two circular targets of the same composition and of 58mm in diameter. This deposition rate is about 30 times as high as the rate observed in conventional diode sputtering techniques. The films deposited in the argon atmosphere of the pressure below 5×10^{-8} Torr were adherent to the substrate and crack-free even after annealing at 900°C . In addition, the films exhibited neither any structural imperfections such as spits, flake and linear defects nor any columnar structure. These results show that this sputtering method can be practically used to deposit the superalloy films on the blades of gas turbine engine for protective coating purposes.

1. 緒 言

ガスタービンの効率を高くするために現在、タービン内温度を高くする方法がとられており、内壁温度は 1000°C にまで達する。このような高温では壁面の酸化や硫化が著しくなるため、ガスタービンの耐腐食性が重大な問題となっている¹⁾。この対策の一つとして (Co, Ni)-Cr-Al-Y 系超合金保護膜を電子ビーム蒸着法により母材上に形成することが試みられている^{2)~4)}。しかし成分金属の蒸気圧の違いから、蒸発材料と蒸着膜の間に大きな組成ずれを生ずるのみならず、膜中に大きな欠陥（空孔や夾雑物など）を含むため、耐腐食性が著しく低下した膜しか得られていない。一方、スパッタ法では組成ずれが少なく欠陥のない、しかも緻密で強固な膜が得られるにもかかわらず、この保護形成のためにはあまり有効に利用されることはなかった。というのはこれまで (Co, Ni)-Cr-Al-Y 系合金のような磁性体ターゲットでも、高速度でかつあまり基板温度を上昇させることなしにスパッタ膜を形成できる方式が開発されていなかったからである。たとえば低温・高速スパッタ法としてよく知ら

れたマグネトロン方式では磁性体ターゲットを用いることはできない。そこで著者らはこの問題をほぼ解決した対向ターゲット方式を考案し、それにもとづいて構成した低温・高速スパッタ装置を用いて^{5), 6)}、これらの超合金保護膜を作製することを試みた。その結果、この方式によれば直径58mmの小さな円板ターゲットを用いても $3000\text{ \AA}/\text{min}$ という非常に大きなタイ積速度で、しかも蒸着膜でみられるような大きな組成ずれや欠陥のない強固な膜が形成できることがわかった。以下に対向ターゲット方式によるスパッタ膜の作製法と得られた膜の組成・構造・硬度について述べ、ガスタービン用超合金保護膜の形成のためにこの方式のスパッタ法が適していることを明らかにする。

2. 試料膜の作製

図1に用いた対向ターゲット方式低温・高速スパッタ装置の概略を示す。2枚の円板ターゲットを互に対向させて配置し、真空槽の外側からコイルでこのターゲット表面に垂直に磁界を印加する。この磁界は、スパッタ中、ターゲットから放出される多数の高速 γ 電子を両ターゲット間の空間に閉じ込め、電子衝突によりふん囲気スパッタガスとして導入したアルゴンのイオン化を促進し、高密度プラズマを形成する働きをしている。したが

* 東京工業大学工学部 (〒152 目黒区大岡山2-12-1)
Fac. of Eng., Tokyo Institute of Technology
(2-12-1, Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

Fig. 1 Arrangement of elements in the sputtering apparatus with two facing targets used in this study.

Fig. 2 Dependence of the rate of deposition of protective films on applied target power.

Fig. 3 Dependence of (a) the deposition rate and (b) of substrate temperature on the distance between the substrate and the center line, ℓ . (see Fig. 1.)

Table 1 The composition of the targets and of the films.

Sample		Composition (Wt.%)				
		Co	Ni	Cr	Al	Y
(A)	target	69.0	—	20.0	11.0	—
	film	69.7	—	19.0	11.3	—
(B)	target	25.0	43.0	21.0	11.0	—
	film	26.6	40.7	24.9	7.8	—
(C)	target	66.5	—	21.0	12.0	0.5
	film	72.8	—	17.3	9.9	—
(D)	target	67.5	—	21.0	11.0	0.4
	film	—	—	—	—	—

って図1のように側面に配置された基板はスパッタ中でも高速電子の衝突にさらされることがなく、あまり温度が上昇しない。

ターゲットの組成は表1に示す(A), (B), (C), (D)の4種類とし、ターゲットは真空中、熔融鑄造で形成した直径約58mmのインゴットを厚さ5mmの円板に切り出したものを用いた。まず真空槽は 5×10^{-6} Torrまで排気した後、高純度アルゴンガス(99.998%)を導入し、約30分間の予備スパッタを行なった後、数 μm ～30 μm の厚さの膜をタービンブレード用Ni基合金基板(B-1900, 組成65Ni-10Co-8Cr-6Al-8Mo-3Ti)、スライドガラスまたはIC用アルミナ基板上にタイ積させ、それぞれ分析や測定のための試料とした。ここで投入電力を最大1000W、ターゲット電圧を550～800V、プラズマ収束磁

界を $300 \sim 500$ Oe, ふん囲気ガス圧を $1 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ Torr, 基板位置 ℓ を $5 \sim 9.5$ cm の間でいろいろ変えながら, これらの条件と膜の組成・構造・性質の関連性を調べた。

図2に膜タイ積速度の投入電力依存性を示す。膜タイ積速度は投入電力に比例して上昇し, 900W 入力で約 $3000 \text{ \AA}/\text{min}$ のタイ積速度が得られた。この値はプラズマ密度の飛躍的増加が望めない通常の直流2極スパッタ法で同一寸法のターゲットを用いた場合の最大タイ積速度, 約 $100 \text{ \AA}/\text{min}$ (ターゲット-基板間距離 4.5 cm) と比較して約30倍の値である。図3に基板位置 ℓ (ターゲット中心軸からの距離) による膜タイ積速度の変化(a)と基板温度の変化(b)を示す。ここで基板温度は基板表面に熱電対を押しつけて測定した値である。この基板温度の上昇は主に赤熱ターゲットからの放射熱によるもので, ターゲットの十分な水冷を施すならば, 基板温度を 100°C 以下に抑制できる。

膜厚分布は両ターゲットの間隔および基板位置 ℓ により異なるが, ターゲット間隔, 基板位置 ℓ ともに 5 cm の場合, 図1のように中央に置かれた $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の基板上, 中央と端での膜厚の差違は 5% 以内であった。

3. 結果および考察

3-1 膜の組成

合金膜の組成はターゲットバルクを標準試料としてX線マイクロアナライザ (EPMA) により分析した。結果を表1にターゲットの組成と対比して示す。これらは約 $50 \mu\text{m}$ の電子ビーム径で測定した値であるが, ビーム径を $1 \mu\text{m}$ 以下に絞って走査しても変化はみられないことから, 膜の組成はこのような微小な範囲でも一様とみなせる。また基板位置と投入電力を変えても同じ組成の膜が得られ, 本研究の範囲内で, 基板温度やタイ積速度による変化は見られなかった。

ターゲット材料とスパッタ膜の合金組成のずれは表1

Fig. 4 The compositions of the surface layer and interior of the target sputtered for a long period. (○●: X ray intensity ratio of $\text{AlK}\alpha_1$ to $\text{CoK}\alpha_1$, $\triangle\triangle$: X ray intensity ratio of $\text{CrK}\alpha_1$ to $\text{CoK}\alpha_1$.)

から分かるようにさほど大きくない。(B)の膜ではCo, Crがやや増加し, NiとAlが減少した。また(C)ではややCoが増加し, CrとAlが減少した。この原因を探るためスパッタ後のターゲット表面および断面の組成をEPMAにより分析した。図4のように表面層でのAl濃度が内部のその $1/3 \sim 1/4$ しかなく, Cr濃度は反対に増加していた。またターゲット中央部に近づくにつれAl, CrともCoに比較して減少した。さらにターゲット端部($20 \sim 21$ mm 付近)ではAlとCrがそれぞれ不連続的に減少および増加していた。一方, ターゲットの侵食は一樣ではなく, 中心部はどスパッタによる侵食速度は大きく, 中心部から離れるに従って減少し, 図4に示したように中心から 20 mm 以上離れるとスパッタされる粒子

(a) film deposited at 3×10^{-3} Torr. (b) film deposited at 20×10^{-3} Torr.
(c) film deposited at 3×10^{-3} Torr and heated for two hours at 900°C in air.

Fig. 5 Typical SEM micrographs of the cross section of the films deposited under the following conditions, applied voltage of 650V , total current of 1A , $\ell = 5\text{cm}$ and deposition rate of $1700 \text{ \AA}/\text{min}$.

よりタイ積する粒子数が多くなり、膜のタイ積が起こる。ターゲット上での表面層組成の大きな変化はこのようにターゲット上への膜のタイ積や、侵食速度の違いに寄因しているものと思われる。また電子ビームの径を約 $3000\text{\AA}$ にしぼりターゲット断面を表面から $2\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で走査しても表面付近での組成の変化はみとめられず、このことから表面層の厚さは $1000\text{\AA}$ 以下と考えられる。1kw 以上の投入電力でスパッタを行なった場合、侵食の激しいターゲット中央部が一部分融けてしまうが、この融けた部分の Al 濃度は明らかに減少しており、高温になると Al がターゲットから蒸発してしまうことがわかった。

以上の結果から、先に示したスパッタ膜の組成ずれは主に(1)前スパッタ中の大電力投入による Al のターゲットからの蒸発。(2)ターゲット端部へのスパッタ粒子のタイ積が原因と考えられ、ターゲットの水冷強化やターゲット表面をより均一にスパッタするような工夫を行なえば組成ずれをもっと少なくできるものと思われる。

3-2 膜の構造

膜の組織は走査型電子顕微鏡により観察した。図5に代表的な断面写真を示す。蒸着膜で報告されているスピッツ、フレーク、柱状空隙などの大きな欠陥³⁾はどのスパッタ膜でも見られなかった。しかしスパッタ中のアルゴン圧力により、形成膜は異なった構造となる。図5の

ように高い圧力 ($>20\text{m Torr}$) のアルゴン中でスパッタした膜には明らかな柱状組織が見られるのに対して、圧力を約 3m Torr まで低くすると柱状組織のない緻密な膜が得られた。これはアルゴン圧力を低くすると基板への入射粒子のエネルギーが増加する⁷⁾ので、膜表面での粒子の拡散を促進し柱状構造を形成させないためと考えられた。この考え方はターゲット超合金の融点 T_M が約 1700K であることから膜作製時の基板温度 T_s を約 630K とし、 $T_s/T_M \approx 0.35$ の条件下でアルゴン圧力を変化させた場合の Mouchan-Demchishin の相図からも裏付けられる⁸⁾。

アルゴン圧力を高く、基板温度を低くすると本方式のスパッタ膜中でも柱状組織が形成され、基板からの膜のはく離も起こりやすくなる。電子ビーム蒸着膜で問題となっているほどの欠陥を生ずることはないが、図5(b)のような柱状組織を持つ膜の湿式エッチング速度は図5(a)の膜にくらべて2割以上大きく、耐食性改善の面や膜の付着力の面からはできるだけ柱状組織を持たない方がよいと考えられる。そのような緻密な膜を形成する方法と

Fig. 6 X-ray diffraction diagrams of the deposited films and the target of superalloy (B). The Rd above each diagram indicates the rate of deposition of a film.

Fig. 7 X-ray diffraction diagrams of the deposited films after thermal treatment and the diagram of the film before thermal treatment.

Fig. 8 Changes in Vicker's hardness of films with the deposition rate R_d before ($\circ$) and after (Δ) annealing.

して、基板温度を 600°C 以上に上げたり、基板に負のバイアス電圧を印加し、イオン衝撃を加えながら膜を形成する方法も提案されているが⁹⁾、それでは Al の再蒸発や選択再スパッタにより組成ずれが大きくなってしまふ。したがって、できるだけアルゴン圧力を低くし、基板温度上昇もある程度抑制して膜を形成する方法がとられねばならない。実際、本研究でこれらに配慮して得られた膜は空气中、900°C、1 時間の熱処理により図 5 (c) に示したように粒子は成長するが、ひび割れ等の欠陥は形成されなかった。

結晶構造は X 線回折により解析した。Ni 基の (B) ターゲットとそのスパッタ膜の X 線回折ダイアグラムを図 6 に示す。膜タイ積速度 R_d を高くすると β -AlCo、 β -AlNi 合金相のピークが低くなり、他に 40° 付近に CrNi 合金相と推定される半値幅の小さな高いピークが現われる。Co 基の (A)、(C) の場合には X 線回折ダイアグラムがこのように膜タイ積速度によって著しく異なることはなかった。

また図 7 に Co 基スパッタ膜の X 線回折ダイアグラムが熱処理により変化する様子を示す。熱処理前の膜では内部応力や欠陥による歪みが残留し、結晶粒子がまだ微細であるため、ダイアグラムにおいて半値幅の大きな β -AlCo 相の回折ピークが見られる。熱処理によりこの β -AlCo 相は減少し、同時に結晶子の成長や歪みの除去による半値幅の減少が起こる。また空气中熱処理では hcp の Co 相、真空中熱処理では fcc の Co 相が現われることもわかった。このように膜タイ積速度や熱処理条件により結晶構造が変化することについてはまだ明らかではない。

3-3 膜の硬度

硬度はマイクロビッカース硬度計(15g 荷重)により測定した。試料膜のビッカース硬度は 800 以上で鋳造バルクの約 400 に比べて 2 倍以上も高く、図 8 に示したように膜タイ積速度とともに増加した。しかしこの値は 400°C から 800°C までの熱処理により温度とともに減少してゆき、800°C 以上の熱処理温度ではほぼ一定の値(約 500)になる。膜タイ積速度が高いほど膜中の欠陥が増加し、硬度が高くなる一方、熱処理による欠陥の減少が硬度を減少させたものと考えられる。

4. 結 言

以上、磁性体の低温・高速スパッタが可能な対向ターゲット方式の装置を用いた超合金保護膜の作製法は、緻密で、欠陥や組成ずれがなく、品質のよい保護膜を高速で形成するために適用できることが示された。

本研究ではターゲット径 d 、ターゲット間隔 D ともに

小さく、実際のタービンプレード上への膜の形成は行っていない。しかしこれらの寸法を $d=15\text{cm}$ 、 $D=15\text{cm}$ 程度に大きくすることにより、5000Å/min 以上の膜タイ積速度で長さ 10cm 程度のタービンプレード基板上に均一な膜を形成することは十分可能と思われる。

終りに本学工業材料研究所、木村研究室の安田助手には EPMA 分析に多大な便宜を計っていただきました。また実験を進めるにあたり林裕嗣君、小清水広幸君には多くの助力をいただきました。ここに深謝いたします。

(1979—12—11 受理)

文 献

- 1) G.W. Goward ; Current Research on the Surface Protection of Superalloys for Gas Turbine Engines, J. Metals, Oct., 31 (1970)
- 2) D.H. Boone, T.E. Strangman and L.W. Wilson ; Some Effects of Structure and Composition on the Properties of Electron Beam Vapor Deposited Coatings for Gas Turbine Superalloys, J. Vac. Sci. Technol., 11, 641 (1974)
- 3) W.Grossklaus, N.E. Ulion and H.A. Beale ; Some Effects of Structure and Composition on the Properties of Electron Beam Vapor-Deposited Coatings for Gas Turbine Superalloys. II The Origin of Defects, Thin Solid Films, 40, 271 (1977)
- 4) R. Lowrie and B.H. Boone ; Composite Coatings of Co Cr Al Y Plus Platinum, Thin Solid films, 45, 491 (1977)
- 5) Y. Hoshi, M. Naoe and S. Yamanaka ; High Rate Deposition of Iron Films by Sputtering from Two Facing Targets, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1715 (1977)
- 6) M. Naoe, Y. Hoshi and S. Yamanaka ; High Rate Deposition of Magnetic Films by Sputtering from Two Facing Targets, J. Crys. Growth, 45, 361 (1978)
- 7) F.J. Cadieu and Norbert Chencinski ; Selective Thermalization in Sputtering to Produce High Tc Films, IEEE Trans. Mag., Mag-11, 227 (1975)
- 8) J.A. Thornton ; Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings, J. Vac. Sci. Technol., 11, 666 (1974)
- 9) H.A. Beale and W.Grossklaus ; Low Pressure Gas Scattering of Electron-Beam-Evaporated M Cr Al Y Alloys, Thin Solid Films, 40, 281 (1977)