TiN コーティング前の Ar ボンバード処理による 珪素鋼板の磁気特性の変化

井口 征夫 鈴木 一弘 小林 康宏

川崎製鉄株式会社技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 2 (1996), pp. 212-217

Variation of Ar Bombardment Prior to TiN Coating on Magnetic Properties of Silicon Steel Sheet

Yukio Inokuti, Kazuhiro Suzuki and Yasuhiro Kobayashi

Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Kawasaki-cho, Chuou-ku, Chiba 260

In order to clarify the influence of bombardment on the magnetic properties of TiN-coated silicon steel sheet, various bombardment treatments were applied to polished silicon steel sheets prior to TiN coating by the HCD method. The following results were obtained.

(1) With no bombardment or bombardment for a short time prior to TiN coating, the iron loss $W_{17/50}$ (W/kg) of TiN-coated silicon steel sheets was dramatically improved by 0.12-0.14 W/kg. In contrast, bombardment for a long time reduced the rate of improvement as the bombardment time increased.

(2) The decrease in the rate of improvement of iron loss with increasing bombardment time was attributed to a decreased rate of improvement in hysteresis loss.

(3) In the analysis of elements and three-dimensional analysis of the surface roughness of the polished silicon steel sheet after bombardment, the oxygen content increased with increasing bombardment time, and the roughness of the sheet also increased. The increase in oxygen caused deterioration of the adhesion of the TiN-coating to the silicon steel sheet.

(4) Thin-film X-ray diffraction inspection indicated that a strong peak of (111) of TiN was weakened with increasing bombardment time.

(Received September 4, 1995)

Keywords: grain oriented silicon steel sheet, physical vapor deposition, hollow cathode discharge method, TiN film, bombardment, hysteresis loss, eddy current loss, surface roughness, adhesion

I. 緒 言

変圧器その他電気機器の鉄芯として使用されている一方向性珪素鋼板は、エネルギー危機を契機として、低エネルギー損失の材料開発が緊急の課題となっている。最近、従来の珪素鋼板の鉄損の低減方法とは全く異なったPVDあるいはCVDを利用して、研磨した一方向性珪素鋼板表面に種々のセラミックを被覆した表面制御技術を用いることによって、一方向性珪素鋼板の鉄損が従来の値よりも約40%と顕著に低減させることが可能であることが報告された⁽¹⁾⁽²⁾。さらに、この方法では、①高磁束密度、②低磁歪特性、③高占積率等、現行の珪素鋼板では全く得られていない優れた特性も示すことが明らかにされた。

通常PVD法を用いて、基板表面にTiN等のセラミックコーティングする際には、コーティング前の基板にボンバード処理を施すことによってセラミック膜との密着性を確保し

ている。これと同じ方法を珪素鋼板のような機能材料に適用した場合、研磨処理した珪素鋼板表面がボンバード処理による鋼板表面の変化で、磁気特性の向上が期待できなくなる可能性がある。

そこで、本報では、化学研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板をHCD法を用いてTiNコーティング前のボンバード処理条件を変えたときの磁気特性への影響と珪素鋼板の表面状況を調査した。

II. 実験方法

0.23 mm厚の一方向性珪素鋼板の製品板を用いた。この珪素鋼の素材成分(以下に各成分をmass%で表示する)は、C: 0.043, Si: 3.31, Mn: 0.072, Se: 0.019, Sb: 0.023, Mo: 0.012で、この製品板を出発素材として用いた。この製品板は0.23 mm×30 mm×300 mmおよび0.23 mm×150 mm×300 mmに切断し、その後1073 Kで7.2 ksの歪み取り焼鈍を行った。

これらの試料サイズは磁気特性測定の際の SST (Single Sheet Tester, 単板試験器) フレームの大きさが決められているため、この 2 種類の試料を用いた。また、本実験においては、出発素材の磁束密度が以後の磁気特性に大きな影響を与えるので、磁束密度の異なる 2 種類の試料 [B_8 が (A): 1.93 T で $W_{17/50}$ が 0.88-0.91 W/kg および (B): 1.90 T で $W_{17/50}$ が 0.89-0.90 W/kg の 2 レベル] を製品板から選んで使用した。このときの磁気特性は磁化特性と鉄損特性とにより表示されるが、磁化特性は磁化力 800 A/m における磁束密度 (B_8 : T) により、鉄損特性は周波数 50 Hz、磁束密度 1.7 T における鉄損 ($W_{17/50}$: W/kg) によって表示した。

次に、これらの珪素鋼板の絶縁被膜は溶融 NaOH 中に浸漬して除去し、さらに 10% HCl (353 K) 中に浸漬してフォスフェイト下地被膜を除去後、鋼板表面を 3% HF と 97% H_2O_2 で化学研磨して表面を平滑にした。

表面研磨後の TiN コーティングは、Fig. 1 の模式図で示すようなイオンブレーティング装置を用いて行った。Fig. 1 の装置は一台のイオンブレーティング装置で HCD (Hollow Cathode Discharge) 法と EB (Electron Beam) + RF (Radio Frequency) 法の 2 手法でコーティング処理ができるのが特徴である。さらに、この装置には、Fig. 2 の模式図で示すように珪素鋼板に 0.5~20 MPa の引張張力を付加し、かつ鋼板の表・裏面

が均一に成膜できるように一軸回転しながらコーティングできる治具を新たに作成し装着した。特に、この装置においては試料条件を同一にでき、珪素鋼板の磁気特性へのコーティング手法の影響調査が可能であること、コーティング中の板変形を防止できること、さらに張力下でのセラミック・コーティング処理が可能であること、良好な磁気特性を示す適正張力下⁽³⁾でのコーティングができるのが特徴である。なお、コーティングの際の珪素鋼板への張力は、Fig. 2 の中の重りの重量を変えることによって行ったが、通常条件は 3.5 MPa の張力を付与した。

次に、TiN コーティング前のボンバード処理とその後の TiN コーティングは、次のように行った。研磨した珪素鋼板の試料を Fig. 2 の張力付加装置に装着し、Fig. 1 のイオンブレーティング装置中に挿入し、装置内を 0.0034 Pa にまで高真空引きした。その後、珪素鋼板の試料を 673 K のコーティング温度にまで昇温した後、Ar ガスを装置に導入し、操作圧力: 9.8 Pa、電圧: 360 V、電流: 2.4 A で 0~6.0 ks の間、珪素鋼板表面にボンバード前処理を行った。その後、HCD 法を用いて TiN コーティングを行った。その HCD コーティング条件は、投入パワー: 20 kW、真空度: 0.093 Pa、バイアス電圧: -100 V、コーティング時間: 0.6 ks [このときの TiN の膜厚は、約 1.0 μm 厚で Alpha-step 200 (Tencor instrument ㈱) を用いて測定した。] で行った。

TiN コーティング後の珪素鋼板の試料は、磁束密度 B_8 (T) と鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg) を測定した。また、一部の試料は、周波数 50 Hz、磁束密度 1.7 T でのヒステリシス損 $Wh_{17/50}$ (W/kg) の値を測定し、そのときの渦電流損 $We_{17/50}$ (W/kg) ($= W - Wh$) の値も求めた。ボンバード処理後の珪素鋼板の一部の試料は、電界放出形電子顕微鏡 (Hitachi, S-4100) の三次元形状解析装置 (形式: RD-500) を用いて、加速電圧: 5 kV、電流: 1.0 nA でボンバード処理による珪素鋼板の表面の粗さを観察した。また、ボンバード処理後の珪素鋼板の一部の試料は、EPMA [島津製作所 ㈱, EPMA-8705] を用いて、加速電圧: 12 kV、加速電流: 50 nA で、表面の元素分析を行った。さらに、TiN 被覆珪素鋼板の磁気特性測定後の一部の試料は、TiN 膜と珪素鋼板との密着性を調査するため、直径 5, 10 および 20 mm の円柱上で TiN 被覆珪素鋼板の 180° 曲げ試験を行って TiN の剥離状態を調査した。TiN 膜の X 線回折は薄膜 X 線回折装置 (Rigaku, RU-300) を用いて、加速電圧: 55 kV、電流: 250 mA、Cu ターゲットの条件で行った。

III. 実験結果

Fig. 3 は、磁束密度の異なる二種類の一方向性珪素鋼板 [(A) □: $B_8=1.930$ T, $W_{17/50}=0.88$ W/kg および (B) ○: $B_8=1.901$ T, $W_{17/50}=0.90$ W/kg] を化学研磨した後、Fig. 2(a) の張力装置を用いて、ボンバード処理を 0, 0.6 ks, 1.8 ks および 6.0 ks 行った後 TiN コーティングを施したときの磁束密度 B_8 (T) と鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg) の変化をまとめて示したものである。

Fig. 1 Schematic diagram of ion plating PVD apparatus used in the HCD and EB+RF methods.

Fig. 2 Schematic diagram of tensile holders for (a) small and (b) large specimens.

Fig. 3 Variations in magnetic flux density B_8 (T) and iron loss $W_{17/50}$ (W/kg) in each process from original silicon steel product with various bombardment times prior to TiN coating.

なお、図中の各点は Fig. 2(a)の張力装置の模式図で示した5枚の珪素鋼板試料の平均の磁気特性値を示したものである。Fig. 3から明らかなように、被膜除去後の化学研磨において、 B_8 (T)は0.009-0.011 T向上、 $W_{17/50}$ (W/kg)は0.08-0.10 W/kg低下する。次のボンバード処理後のTiNコーティング処理においては、 B_8 (T)が0.001-0.005 T向上し、 $W_{17/50}$ (W/kg)が0.07-0.14 W/kgと大幅に低減するが、この鉄損の低減度はボンバード処理によって顕著に異なることがわかる。例えば、TiNコーティング前のボンバード処理が0(処理をしない)あるいは0.6 ksの条件において、TiNコーティング後の珪素鋼板の鉄損の低減の割合は、(A)、(B)試料ともに、0.12-0.14 W/kgと顕著であることが注目される。これに対して、1.8 ksあるいは6.0 ksの長時間ボンバード処理を行うと、TiNコーティング処理による鉄損の低減の程度は、0.06-0.12 W/kgと少なくなることがわかる。Fig. 3の珪素鋼板の鉄損の向上度は磁束密度の高い試料ほど顕著である【製品の(A)試料の $W_{17/50}$ (W/kg)は0.90 W/kg⇒TiN被覆後は0.70 W/kg、(B)試料の $W_{17/50}$ (W/kg)は0.88 W/kg⇒TiN被覆後0.64 W/kg】こと、またこれらの各工程の磁気特性の変化は従来の報告した結果⁽¹⁾⁽²⁾と実験誤差以内で一致している。

Fig. 4は(B)試料について、周波数50 Hz、磁束密度1.7 Tでのヒステリシス損 $Wh_{17/50}$ (W/kg)の値を測定し、そのときの渦電流損 $We_{17/50}$ (W/kg)(= $W - Wh$)の値も求めたときの各

Fig. 4 Variations in iron loss (W), eddy current loss (We), and hysteresis loss (Wh) in each process from original silicon steel product of (B) specimen with various bombardment times prior to TiN coating.

工程における W 、 Wh および We の値の変化の一例をまとめて示す。Fig. 4から明らかなように、化学研磨したときの鉄損の低減はほとんど Wh によることがわかる。次のTiNコーティングによる顕著な鉄損の低減は Wh と We の両方の寄与によるが、TiNコーティング前のボンバード処理によって Wh と We の低減の割合が異なることが注目される。すなわち、TiNコーティング前のボンバード処理が0(処理をしない)あるいは0.6 ksの条件において、TiNコーティング後の珪素鋼板の鉄損の向上が最も大きく、その場合の We の向上の度合いが Wh よりも若干大きい。また、1.8 ksあるいは6.0 ksの長時間ボンバード処理を行った場合、TiNコーティング処理による鉄損の低減の度合いが少なくなるが、それは主に Wh の低減の度合いが少なくなること起因していることがわかる。

Fig. 5は、ボンバード処理後の珪素鋼板の表面の粗さを三次元形状解析装置により観察した結果を示したものである。Fig. 5(a)のボンバード処理しないときの珪素鋼板の表面は、化学研磨したままの平滑な平面(平均粗さ Ra : 0.018 μ)を示すが、(b)のボンバード処理が0.6 ksの場合にはボンバード処理による鋼板表面の凹凸が若干観察される。これに対して、(c)のボンバード処理が1.8 ksの場合、さらに(d)の6.0 ksの場合には、ボンバードによる鋼板表面の凹凸が顕著であることが注目される。

Fig. 6は、ボンバード処理後の珪素鋼板の表面をEPMAによるO分析した結果を示すが、ボンバード処理時間が長くな

Fig. 5 Three dimensional analysis of surface roughness of silicon steel sheet after bombardment.

るにつれて、鋼板表面に O が多くなることが注目される。この他、Fe, Si, S, C, N 等について同様の元素を行ったが、実験誤差の範囲で同じであった。

Table 1 は、ボンバード処理後の TiN コーティングしたときの TiN 膜と珪素鋼板との剝離状況を調査した結果をまとめて示す。TiN 被覆一方向性珪素鋼板の場合 $\phi 20$ mm の条件下では全く剝離がなくすべての条件において良好で、珪素鋼板との密着性に優れている。しかし、剝離が $\phi 5$ mm や $\phi 10$ mm の条件下において、ボンバード処理時間が長い場合において珪素鋼板の密着性が悪くなった。

Fig. 7 は、TiN 膜の薄膜 X 線回折結果を示すが、ボンバー

ドをしない(a)の試料では、TiN の(111)のみのピークが検出される。これに対して、ボンバード処理を行った(c)の試料は、TiN の(111)ピーク強度が弱くなり、代わって(200)および(220)ピークが検出されるようになり、さらにボンバード処理を長時間行った(d)の試料では、この傾向が助長され TiN のピークはランダム化することが注目される。

IV. 考 察

プラズマコーティングにより基板表面上にセラミックをコーティングする際には、基板との密着性を確保するため、基板表

Fig. 6 EPMA oxygen analysis of surface of silicon steel sheet after bombardment.

Table 1 Adhesion between TiN films and silicon steel sheet after bombardment.

	(a) No bombardment	(b) Bombarding for 0.6 ks	(c) Bombarding for 6.0 ks
φ5 mm	○	△	×
φ10 mm	○	○	△
φ20 mm	○	○	○

○ No peel off, △ Slightly peel off, × Peel off

面を超音波洗浄等を行って不純物を完全に除去したあと、さらにプラズマコーティング前の基板にボンバード処理を施す方法が一般的に採用されている。これらのプラズマコーティングのほとんどは、耐摩耗性、装飾性、耐食性の改善のために基板とセラミック膜の密着性だけに重点がおかれていた。しかしながら、本実験の珪素鋼板のような機能材料における磁気特性の向上を目的とする場合には、従来と異なったコーティング方法を採用する必要がある。すなわち、プラズマコーティングによって鉄損を大幅、かつ効率的に低減させようとするためには、研磨した珪素鋼板とTiN膜との密着性の確保に加えて、本実験のFig. 4の鉄損の変化およびFigs. 5および6の珪素鋼板の表面の粗さの三次元形状解析の観察および表面の元素分析から明らかに、珪素鋼板表面の不純物を除去し、表面を平滑化してヒステリシス損を低下させることが基本的に重要性である。本珪素鋼板の実験結果では、長時間のボンバード処理のTiNコーティングにおいて珪素鋼板のヒステリシス損の改善に悪影響を与える。その理由として、長時間のボンバード処理

Fig. 7 Schematic diagrams showing X-ray diffraction charts with various bombardment times prior to TiN coating.

を行った場合には、鋼板表面上にOが多く、かつ表面の凹凸が大きくなることが指摘できる。すなわち、ボンバード処理を長時間行くと、真空中に存在するOが珪素鋼板に吸着され、表面の凹凸も大きくなるためヒステリシス損が改善されなくなる。すなわち、基板表面上にOが多く存在するようになると、例えば、圧延ロール表面上にTiNコーティングを施した場合、ロール表面上にOあるいは酸化物が存在するとTiN膜との密着性が悪くなって剥離しやすいこと⁽⁴⁾が既に報告されている。Table 1のTiN膜と珪素鋼板との剥離状況を調査した結果からも、この結果と同じ傾向を示していることがわかる。このため、大表面積を有する鋼板にTiNコーティングの前処理で密着性の良好な機能材料を得ようとする際には、上記のバッチのHCD装置に採用したボンバード前処理では無く他の方法、例えば、エレクトロンビーム加熱等を用いることにより鋼板表面

の清浄化⁽⁵⁾を図る方法が良いと考えられる。

さらに、TiN の(111)ピーク強度は、ボンバード処理によって弱められ、その以外の(200)や(220)ピークが検出されるようになり、ピークがランダム化ようになることが注目される。このために磁気特性の向上が少なくなるとも考えられるが、主な原因は上記の鋼板表面の凹凸の形成、O の吸着度の方が大きいのではないかと考えられる。また、高真空下で、珪素鋼板の表面酸化を全く無くして密着性を確保した状態にしたとしても、鋼板表面の凹凸の形成は、本質的にヒステリシス損の劣化を招くため、長時間のボンバード処理に代わる方法を使用した方が良いと考えられる。

V. 結 論

研磨より平滑化した一方向性珪素鋼板を HCD 法を用いて TiN コーティング前のボンバード処理条件を変えた場合の磁気特性への影響を調査した結果、次のことが明らかとなった。

(1) TiN コーティング前のボンバード処理は、全く行わないかあるいは短時間の場合において、珪素鋼板の鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg) は 0.12-0.14 W/kg と顕著に低減するが、長時間のボンバード処理では、ボンバード時間の増加とともに鉄損の低減が小さくなる。

(2) ボンバード処理を長時間行った場合の珪素鋼板の鉄損の低下度の減少は、ヒステリシス損の低減が小さくなることに起

因している。

(3) ボンバード処理後の珪素鋼板の表面の粗さを三次元形状解析による観察では、長時間のボンバード処理によって鋼板表面の O が多く、表面の凹凸も大きくなるとともに、珪素鋼板の密着性が悪くなる。

(4) プラズマコーティングにより TiN 被覆一方向性珪素鋼板を製造する際には、珪素鋼板表面をできるかぎり平滑化して、ヒステリシス損を効率的に低減させることが基本的に重要である。

(5) TiN 膜の薄膜 X 線回折結果では、ボンバードをしない試料では、TiN の(111)のみのピークが検出される。これに対して、ボンバード処理を行った試料は、TiN の(111)ピーク強度が弱くなり、代わって(200)および(220)ピークが検出され、さらにボンバード処理を長時間行った試料では、この傾向が助長され TiN のピークはランダム化する。

文 献

- (1) Y. Inokuti, K. Suzuki and Y. Kobayashi: Mat. Trans., **33**(1992), 946.
- (2) Y. Inokuti, K. Suzuki and Y. Kobayashi: Mat. Trans., **34**(1993), 622.
- (3) 井口征夫, 船橋敏彦, 伊藤 庸: 特許公開公報昭62-30302号.
- (4) 和中宏樹, 木村達己, 下村順一, 上田修三, 佐藤 守, 藤井兼榮: 鉄と鋼, **74**(1988), 2177.
- (5) 井口征夫, 小林康宏, 鈴木一弘, 鈴木文仁: 特許公開公報平2-38554号および特許公開公報平2-54753号.