TiN 被覆一方向性珪素鋼板の鉄損に及ぼす TiN 膜の引張応力の影響

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. 7 (1996), pp. 674-678

Influence of Tension due to Improvement of Iron Loss in TiN-Coated Grain Oriented Silicon Steel Sheet

Yukio Inokuti, Kazuhiro Suzuki and Yasuhiro Kobayashi

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

In order to clarify the mechanism by which the iron loss in TiN-coated grain oriented silicon steel sheet was improved dramatically, the relations between the tension and improvement of iron loss were investigated.

For magnetic properties in tension from 0 to 30 MPa of the polished silicon steel sheets, the magnetic flux density $B_8(T)$ showed a moderate increase of 0.008-0.013 T and the iron loss $W_{17/50}(W/kg)$ showed a dramatical improvement of 0.15-0.20 W/kg. This improvement in iron loss was more marked in the silicon steel sheet with a higher magnetic flux density, and was remarkable with slight tensions from 2 to 5 MPa.

With increasing tension after TiN coating, $B_8(T)$ also showed a slight increase of 0.006-0.011 T and $W_{17/50}(W/kg)$ showed a moderate improvement of 0.05-0.07 W/kg. Moreover, the improvement of iron loss of twice TiN coatings with a thickness of 0.5 μm was similar to one-time TiN coating with a thickness of 1 μm .

From the relationship between iron loss and tension in the polished steel sheet, it was estimated that the tension of about 6.5-10 MPa was added to the TiN-coated silicon steel sheet. This value was consistent with the previous results (8 MPa) obtained from the compressive stress dependence of magnetostriction.

(Received April 4, 1996)

Keywords: grain oriented silicon steel, chemical polish, physical vapor deposition, chemical vapor deposition method, TiN film, tension, ultra-low iron loss, hysteresis loss, eddy current loss, surface roughness

I. 緒 言

エネルギー危機を契機として、高品質・高付加価値製品である一方向性珪素鋼板においても、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セラミック被覆による表面制御法を利用することによって、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得られることが明らかにされた。

このような TiN 被覆一方向性珪素鋼板において超低鉄損が得られる機構は、珪素鋼板表面の平滑化と不純物除去によるヒステリシス損の向上と TiN 被覆による鋼板表面近傍への強力な張力付与による渦電流損の向上の2つの相乗効果によると考えられた。このヒステリシス損は、TiN 被覆前

の鋼板の表面状態⁽³⁾、あるいはボンバード処理⁽⁴⁾の実験から TiN 被覆前の珪素鋼板が平滑になるにつれて向上することが明らかとなったが、後者の鉄損向上は、鋼板表面の TiN 被覆によってどの程度の張力が付加されているのかを明確にすることが重要である。

本報では、化学研磨により平滑化した珪素鋼板に引張張力を付与して鉄損の低減効果をあらかじめ調査した。さらに、その後同じ珪素鋼試料を用いて、イオンプレーティング(HCD法)により TiN 被覆を行った珪素鋼板に張力を付加しながら鉄損低減の度合いを調査した。この方法により、セラミック被覆による一方向性珪素鋼板の鉄損低減機構を解明しようとした。

II. 実験方法

0.23 mm 厚の一方向性珪素鋼板の①および②の製品板[(これらの素材成分は、以下に各成分を mass% で表示する)を用いた。その中の①が、C: 0.043, Si: 3.31, Mn: 0.072, Se: 0.019, Sb: 0.023, Mo: 0.012, および②が C: 0.040, Si:

† 1996年3月日本金属学会春期大会において一部発表

3.28, Mn: 0.070, S: 0.017]を出発素材として用いた。これらの製品板は $0.23 \times 30 \times 300$ mm および $0.23 \times 150 \times 300$ mm に切断し、その後 1073 K で 7.2 ks の歪取り焼鈍を行った。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 3 種類の試料 [B_8 が (A): 1.93 T で $W_{17/50}$ が 0.88~0.91 W/kg, (B): 1.90 T で $W_{17/50}$ が 0.89~0.90 W/kg および (C): 1.87 T で $W_{17/50}$ が 0.94~0.98 W/kg の 3 レベル] を ① および ② の中の製品板から選んで使用した。なお、磁束密度が (A): 1.93 T と (B): 1.90 T のレベルは、①の素材成分の一方向性珪素鋼板の製品板、(C): 1.87 T のレベルは②の素材成分の製品板を用いた。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熔融 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。

これら化学研磨した珪素鋼板の試料は、Fig. 1 の模式図で示すような方法で、図中の磁気特性の SST フレームの中で重り重量を変えることによって、珪素鋼板の試料に引張張力を付加しながら磁束密度 [B_8 (T)] と鉄損 [$W_{17/50}$ (W/kg)] の変化を測定した。なお、このときの珪素鋼板の試料への引張張力 (σ) は、0~30 MPa の範囲で調査した。張力による磁

Fig. 1 Schematic diagram of measuring magnetic properties under various tensions.

Fig. 2 Schematic diagram of the ion plating PVD apparatus by the HCD and EB+RF methods.

気特性測定後の化学研磨した同じ珪素鋼板の TiN コーティングは、Fig. 2 の模式図で示す PVD 装置の中の HCD 法を用いて行った。Fig. 2 の装置は一台のイオンプレーティング装置で HCD 法と EB (Electron) + RF (Radio Frequency) 法の 2 手法のコーティング処理ができるのが特徴である。さらに、この PVD 装置には Fig. 3 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て実験に用いた。特に、この PVD 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、また、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⁽⁵⁾適正張力下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. 3 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。

HCD の通常のイオンプレーティング処理条件は、投入パワー：20 kW、真空度：0.093 Pa、バイアス電圧：-100 V、基板温度：673 K、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 で Alpha-step 200 (Tencor instrument ㈱) を用いて測定した。] で行った。また、一部の試料は、同様の化学研磨後引張張力を付加しながら磁気特性を測定した後の TiN のコーティングを 2 回 [最初の TiN コーティング時間は、0.3 ks (0.5 μm 厚) 行った後、Fig. 1 に示すように試料に引張張力を付加しながら磁気特性を測定した後、さらに同一試料に 0.3 ks 0.5 μm 厚] 行った。その後、同じ方法で試料に引張張力を付加しながら磁気特性の測定を行って、1 回の TiN コーティングした場合と磁気特性の変化を比較した。

III. 実験結果

Fig. 4 は、磁束密度の異なる 3 種類の一方向性珪素鋼板

Fig. 4 Relation between the tension and improvement of magnetic properties in chemical polished silicon steel sheet.

を化学研磨した後、Fig. 1 の方法で引張張力を付加しながら磁気特性の測定結果 ($\square$, $\circ$, $\triangle$ の記号で表示) である。さらに、これらの同一試料について Fig. 2 の中の HCD 法を用いて TiN 被覆 (約 1 μm 厚) した後、再び Fig. 1 の方法で引張張力を付加しながら磁気特性の測定結果を Fig. 5 ($\blacksquare$, $\bullet$, $\blacktriangle$ の記号で表示) に示す。なお、これら Figs. 4 と 5 の中の記号 $\square$ と $\blacksquare$ は (A) 試料, $\circ$ と $\bullet$ は (B) および, $\triangle$ と $\blacktriangle$ は (C) で、同じ珪素鋼板の試料である。また、これらの各測定点は、

Fig. 3 Schematic diagram of the tensile holders for (a) small and (b) large specimens.

Fig. 5 Relation between the tension and improvement of magnetic properties in TiN-coated silicon steel sheet.

5 枚のエプスタイン試料の平均の磁気特性変化を示したものである。

Fig. 4 から明らかなように、化学研磨後に引張張力を付加したときの珪素鋼板の磁気特性は、0 から 30 MPa までの引張張力の増加とともに磁束密度 B_8 (T) が 0.008~0.013 T 程度高くなるが、その際の鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg) は、0.15~0.20 W/kg と顕著に低減することが注目される。この場合の鉄損の低減は、0~10 MPa の範囲、特にその中でも 0~5 MPa の僅かの張力に於いて顕著に低減し、その後の 10~30 MPa の範囲では一定の割合で減少する。また、これらの鉄損は、使用した珪素鋼板(A)、(B)および(C)の磁束密度の高い試料ほど、鉄損の低減の度合いが顕著であるのが注目される。この結果は、既に Yamamoto ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾および西池ら⁽⁸⁾による一方向性珪素鋼板の磁気特性の張力効果の実験結果と一致する。

また、Fig. 4 の同じ化学研磨した試料に TiN コーティングを施した後、この試料に再び張力付加して磁気特性の変化を測定した結果を示す。Fig. 5 から明らかなように、TiN コーティング後においても張力付加により磁気特性は向上することがわかる。すなわち、0 から 30 MPa の張力によって B_8 (T) は、0.002~0.005 T 程度高くなり、 $W_{17/50}$ (W/kg) は、0.05~0.07 W/kg 低減する。

Fig. 6 は、(A)の試料を用いて化学研磨後の張力による磁

Fig. 6 Relation between the tension and improvement of magnetic properties of TiN-coated silicon steel sheet measured after 0.5 μ m thick TiN coating and then again 0.5 μ m TiN coating of specimen (A).

気特性の変化を測定、同じ試料を用いて 0.3 ks の TiN コーティング(約 0.5 μ m 厚)の後の張力による磁気特性の変化を測定、さらにその同じ試料の上に 0.3 ks の TiN コーティング(約 0.5 μ m+0.5 μ m=1 μ m 厚)を施したときの同様の張力による磁気特性の変化を測定を行ったときの B_8 (T) と $W_{17/50}$ (W/kg)の張力による変化をまとめて示す。Fig. 6 から明らかなように、化学研磨後および TiN コーティング後の張力による磁気特性は、Figs. 4 と 5 同じように、引張張力の増加とともに B_8 (T) が高くなり、 $W_{17/50}$ (W/kg) は、顕著に低減する。また、0.5 μ m 厚の TiN コーティングにおいては、0 から 0.5 MPa の張力範囲において、1.0 μ m の場合より 2 倍程度鉄損が低減するが、20~30 MPa の張力範囲では、ほぼ同程度にまで鉄損が低減することがわかる。この場合、2 回の TiN コーティングを行った場合においても、1 回のコーティングで同程度の TiN 厚(約 1 μ m)の磁気特性変化 [Fig. 5 の(A)試料と比較参照]と実験誤差以内で一致することが注目される。

IV. 考 察

Fig. 4 の中の点線は、(A)、(B)および(C)の試料を化学研磨により平滑化した珪素鋼板に引張張力を付与して鉄損の低

Table 1 List between the tension and improvement of iron loss in chemical polished and TiN-coated grain oriented silicon steel sheet.

	Chemical polishing	TiN coating
	(W/kg)	(W/kg)
(A)	0.20	0.07
(B)	0.16	0.07
(C)	0.15	0.05

減効果をあらかじめ調査した後、同じ珪素鋼試料を用いて、TiN コーティングを施したとき(張力付加はなし)鉄損の低減の程度から、珪素鋼板にどの程度の張力が付加されているかを検討したものである。例えば、(A)試料では、化学研磨後の TiN コーティングにより、鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg)は 0.79 W/kg から 0.64 W/kg に低減する。この場合の(A)の試料を化学研磨後の珪素鋼板に引張張力を付与して鉄損の低減曲線上と、この 0.64 W/kg の接点(図中の■を参照)は、約 10 MPa であり、この張力が TiN コーティングを施したときに珪素鋼板に付加されていると考えられる。以下(B)および(C)の試料では、8 および 6.5 MPa の張力付加で、磁束密度が低くなるにつれて、TiN コーティングによる珪素鋼板への張力による鉄損低減への寄与も小さくなることが注目される。また、(B)試料について本実験の TiN コーティング後の鉄損値から求めた珪素鋼板への張力の値(8 MPa)は、磁歪の圧縮応力特性⁽¹⁾⁽²⁾から求めた張力の値とほぼ一致している。

最後に、Table 1 には、本実験の Figs. 4 および 5 の化学研磨後および TiN コーティング後の 30 MPa までの張力付加による鉄損の低減度合い(ΔW)をまとめて示す。この表から、TiN コーティング後においても、張力を付加することによって、さらに鉄損が減少する。しかし、化学研磨後の張力付加による鉄損の低減度合いは TiN コーティングの場合よりも 2~2.5 倍程度大きく、またこの場合磁束密度の高い試料程大きいことが注目される。これに対して、TiN 被覆後の張力付加による鉄損の低減度合いは、試料の種類によって 0.07~0.05 W/kg と大きく変化せず、TiN セラミック・コーティングを施した場合には限界値に相当する張力が珪素鋼板に付加されているものと考えられる。

V. 結 論

化学研磨により平滑化した珪素鋼板に 0~30 MPa の引張張力を付与して鉄損の低減効果をあらかじめ調査した後、同じ珪素鋼試料を用いて、イオンプレーティング(HCD 法)により TiN コーティングを行って珪素鋼板の鉄損低減の度合いを調査した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 化学研磨後に引張張力を付加したときの珪素鋼板の磁気特性は、0 から 30 MPa までの引張張力の増加とともに磁束密度 B_8 (T)が 0.008~0.013 T 程度高くなるが、その際の鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg)は、0.15~0.20 W/kg と顕著に低減する。この場合の鉄損の低減は、2~5 MPa の僅かの張力において特に顕著である。また、これらの鉄損は、使用した珪素鋼板(A)、(B)および(C)の磁束密度の高い試料ほど、鉄損の低減の度合いが顕著である。

(2) TiN コーティング後においても張力付加により B_8 (T)は、0.006~0.011 T 程度高くなり、 $W_{17/50}$ (W/kg)は、0.05~0.07 W/kg 低減する。

(3) 0.5 μm +0.5 μm 厚の 2 回の TiN コーティングを行った場合においても、1 回のコーティングで同程度の TiN 厚(約 1 μm)の磁気特性変化と実験誤差以内で一致する。

(4) 化学研磨後の珪素鋼板に引張張力を付与して鉄損の低減曲線上に TiN コーティングを施したときに得られた鉄損値を挿入すると 6.5~10 MPa の張力が珪素鋼板に付加されている。この珪素鋼板への張力の値は、磁歪の圧縮応力特性から求めた値(8 MPa)とほぼ一致する。

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**(1992), 622.
- (3) 井口征夫, 船橋敏彦, 伊藤 庸: 特許公報昭63-32849号公報.
- (4) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 日本金属学会誌, **60**(1996), 212.
- (5) 井口征夫: 特許公報平 4-13426号公報.
- (6) T. Yamamoto and T. Nozawa: J. Appl. Phys., **41**(1970), 2981.
- (7) T. Yamamoto, S. Taguchi, A. Sakakura and T. Nozawa: IEEE Trans. Mag., **MAG-8**(1972), 677.
- (8) 西池氏裕, 菅 孝宏, 本田厚人: 日本応用磁気学会誌, **17**(1993), 211.