TiN, TiCN および TiC 被覆により珪素鋼板中に発生した
引張応力と鉄損の関係*井口 征夫*¹・鈴木 一弘*¹

(受理2002年10月22日, 掲載決定2003年2月1日)

Relation between Iron Loss and Tensile Stress Induced in
Silicon Steel Sheets by TiN, TiCN and TiC Coatings

Yukio INOKUTI and Kazuhiro SUZUKI

Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1, Kawasaki-cho, Chiba 260

(Received October 22, 2002, Accepted February 1, 2003)

The tensile stress of TiN-, TiCN- and TiC-coated silicon steel sheets and adhesion were determined by measuring the angle curvature after coating one side with ceramic and by observation after 180° bend-forming, respectively.

The tensile stress of TiN-coated silicon steel sheet showed 10.8 MPa, whereas that of TiCN- and TiC-coated silicon steel sheets showed 9.3 and 7.7 MPa, respectively. Also, the coverage of TiN on silicon steel was estimated as 70.2%, after the bending test, while those of TiCN and TiC were 60.6% and 50.4%, respectively.

Our understanding is that the high tensile stress induced by TiN and the high adhesion of TiN to silicon steel lead the ultra low iron loss of TiN coated silicon steel.

1. 緒 言

研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板表面に PVD (Physical Vapor Deposition) を用いてセラミック被覆すると珪素鋼板の鉄損が最大で約40%低減することが報告された。さらに、この珪素鋼板は、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を示すことも明らかにされた¹⁾。

また、PVD でセラミックコーティングする際、低電圧・大電流特性を有するイオン化率の優れた HCD (Hollow Cathode Discharge) 法を用いて TiN を被覆した一方向性珪素鋼板では、最も顕著な鉄損の低減が安定して得られることが指摘されてきた。さらに、この TiN 被覆珪素鋼板の構造解析²⁾、電顕観察³⁾および磁区観察⁴⁾が報告されてきた。このような TiN の被覆に加えて、

TiCN, TiC 等のセラミック薄膜を一方向性珪素鋼板に被覆した場合も同様に鉄損の低減が可能であるが、セラミック膜の種類により鉄損の低減度合いが異なることも指摘されてきた。

本報では、HCD 法を用いて TiN, TiCN および TiC を被覆した一方向性珪素鋼板の片面にこれらのセラミック膜を被覆した際に膜内に生じる内部応力および密着性の関係について報告する。

2. 実験方法

本実験に使用した一方向性珪素鋼板は、既に発表済の方法^{5,6)}と同じ方法で処理したので、本報では省略する。

次の化学研磨後の一方向性珪素鋼板への TiN, TiCN および TiC のコーティング処理も前報と同じ HCD 装置^{5,6)}を用いてコーティングを行った。この装置は、低電圧 (40 V)・大電流 (500 A) の特性を有するイオン化率の高いプラズマ電子ビームを用いてセラミック被覆するのが特徴である。このときの HCD 法のコーティング

* 平成14年10月18日 第43回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 川崎製鉄株式会社技術研究所 (千葉市中央区川崎町 1)

Fig. 1 Schematic diagram showing evaluation method of tensile stress due to coating one side of grain oriented silicon steel sheet with ceramic.

条件は、投入パワー：20 KW，集束コイルパワー：1.5 KW，操作圧力：0.093 Pa，バイアス電圧：-100 V，基板温度：673 Kで行った。また、TiN 膜の被覆に際しては、N₂ 流量：150 SCCM，TiCN 膜の被覆に際しては、N₂ 流量：100 SCCM，C₂H₂ 流量：50 SCCM の混合ガス中で行った。この場合の反応混合ガスの流量 C₂H₂/N₂ は、珪素鋼板の磁気特性の実験において最も磁気特性が向上する条件を用いた。さらに、TiC 膜の被覆に際しては、C₂H₂ 流量：150 SCCMで行った。なお、反応ガス CH₄を用いた実験を行ったが、C₂H₂ ガスを使用した場合の方が磁気特性が安定して向上することが判明したため、本論文では、C₂H₂ ガスの結果のみにについて述べる。

なお、片面成膜の場合は、2 枚の化学研磨した一方向性珪素鋼板を重ね合わせて、長さ方向の 3 箇所を針金で巻き付けて上記のセラミック膜を成膜した。コーティング後に試料の針金をはずした後の一方向性珪素鋼板試料は、Fig. 1 の断面の模式図で示すようにセラミック被覆した反対側（珪素鋼板の側）に湾曲した。

このような試料の湾曲は、セラミックコーティングの引張応力によって生じる。この内部応力 σ は、一方向性珪素鋼板表面の湾曲の曲率半径 R から次式によって求められる。

$$\sigma = E \cdot d / 2R \quad (2.1)$$

ここで、E は[100]のヤング率、d は板厚である。本研究では、曲率半径 R を Fig. 1 に示す L と X を測定することによって決定した。すなわち、Fig. 2 に示す幾何学的な関係から

$$L = 2R \sin(\theta) \quad (2.2)$$

$$X = R(1 - \cos(\theta/2)) \quad (2.3)$$

となるので、

(A) TiN

Fig. 2 Scanning electron micrograph of TiN after 180° bend-forming with bar of $\phi 1.0$ mm.

Table 1 Tensile stress due to one side ceramic coating on grain oriented silicon steel sheet

Ceramic film	L (mm)	X (mm)	R (mm)	Tensile Stress (MPa)
① TiN	278	7.5	1291	10.8
② TiCN	280	6.5	1511	9.3
③ TiC	282	5.5	1810	7.7

$$R = (L^2 + 4X^2) / 8X \quad (2.4)$$

と求められる。実際には、片面コーティング試料の長さをメジャーで測定後、常磐上に置いたときの試料中央部の変位 X をメジャーで測定した。

TiN，TiCN および TiC 膜を両面に成膜した一方向性珪素鋼板を用いて、磁気特性 $[B_8(T) \text{ と } W_{17/50}(W/kg)]$ を測定した。

セラミック膜と珪素鋼板との密着性を調査するため、これらセラミック被覆した一部の試料は、直径 1.0 mm の丸棒上で 180° 曲げを行った後、セラミック膜の剥離状況を走査形電子顕微鏡 (Hitachi, S-4100) で観察した。

3. 実験結果

Table 1 は、片面に 1.0 μm 厚の TiN，TiCN および TiC を被覆した後の一方向性珪素鋼板の湾曲度合いを示す Fig. 1 のパラメーター L，X，R ならびにこれから算出された引張の内部応力 (ρ : MPa で表示) をまとめて示したものである。

Table 1 から明らかなように、片面の TiN 被覆による一方向性珪素鋼板の引張応力が 10.8 MPa と最大の値を

(B) TiCN

Fig. 3 Scanning electron micrograph of TiCN after 180° bend-forming with bar of $\phi 1.0$ mm.

(C) TiC

Fig. 4 Scanning electron micrograph of TiC after 180° bend-forming with bar of $\phi 1.0$ mm.

示すことが注目される。また、TiCNは、9.3 MPaで、TiCは7.7 MPaで最も引張応力が小さいことがわかる。

Figs. 2, 3 および 4 は、TiN, TiCN および TiC を被覆した一方向性珪素鋼板を $\phi 1.0$ mm の丸棒上で180°曲げを行った後の各セラミック膜表面の走査形電子顕微鏡写真を示す。

Fig. 2 の TiN を被覆した試料では、180°曲げ後、圧延方向とはほぼ直角方向に約1.5–2.0 μm 間隔でクラックが観察される。これに対して、Fig. 3 の TiCN を被覆した試料では、TiN の場合よりもクラックの間隔が広く、クラック方向もランダム化するとともに剥離の程度も顕著となる。さらに Fig. 4 の TiC を被覆した試料では、剥離の程度がさらに顕著となるとともに、クラックの方向もさらにランダムとなることがわかる。

Table 2 a) Improved iron loss (ΔW) of TiN-coated, TiCN-coated and TiC-coated silicon steel samples, b) (111)/(200) X-ray intensity ratio, c) (111) line broadening width, d) Tensile stress, e) {111} pole intensity in pole figures, f) misfit between ceramic films and silicon steel sheets, and g) coverage of ceramic film on silicon steel matrix after 180° bend-forming with bar of $\phi 1.0$ mm

Term	TiN	TiCN	TiC
a) Iron loss (ΔW^*)	0.16 W/kg	0.14 W/kg	0.12 W/kg
b) (111)/(200)**	120	40	4.4
c) Line broadening***	0.548	0.642	0.753
d) Tensile stress	10.8	9.3	7.7
e) {111} intensity	11	7–5	5–4
f) Misfit	4.5%	5.6%	7.0%
g) Coverage****	70.2%	60.6%	50.4%

* ΔW shows improvement of iron loss due to ceramic coating.

** Intensity ratio due to X-ray diffraction.

*** Integral width of line broadening of (111) peak.

**** Coverage of ceramic film on silicon steel matrix after 180° bend-forming.

本実験では、TiN セラミック膜と珪素鋼マトリックスとの整合が良い場合には、密着性が良く180°曲げとはほぼ直角方向にのみ割れが発生して剥離する。これに対して、TiCN や TiC のセラミック膜と珪素鋼マトリックスとの整合が悪い場合には、密着性が悪くなり、180°曲げと方向に係わりなく割れが発生して剥離すると考えられる。

4. 考 察

Table 2 に、従来から行って来た実験の TiN, TiCN および TiC を被覆した一方向性珪素鋼板の a) 鉄損低減度合い^{5,6)}, b) X-線回折による (111)/(200) 回折ピーク強度比⁷⁾, c) X-線回折による (111) 回折ピークの積分幅⁷⁾, d) 珪素鋼板の湾曲測定による引張応力, e) セラミック膜の極点図中の {111} 極のピーク強度⁷⁾, f) セラミック膜と珪素鋼板との整合度 (ミスフィット)⁷⁾ および g) 走査型電子顕微鏡により評価した被覆率の関係を纏めて示す。

Table 2 の a) の TiN, TiCN, TiC を被覆した一方向性珪素鋼板の鉄損低減度合いは、TiN を被覆した場合において ΔW が 0.16 W/kg と最も顕著に低減する。

一方、Table 2 の e), および TiN, TiCN および TiC 膜と一方向性珪素鋼マトリックスの二層の集合組織の測定から、これらセラミック膜と珪素鋼単結晶との方位関係⁸⁾は

Fig. 5 Schematic diagram showing cross-sectional arrangement of Ti and Fe atoms, in which TiN and silicon steel matrix made $[110]_{\text{TiN}}$ and $[100]_{\text{Si-steel}}$ directions to be coherent.

$$\{111\}_{\text{TiN, TiCN, TiC}} // \{011\}_{\text{Si-steel}},$$

$$\langle 110 \rangle_{\text{TiN, TiCN, TiC}} // \langle 100 \rangle_{\text{Si-steel}}$$

を満足すると考えられる。この場合のTiN膜の $\{111\}$ TiN面上での $\langle 110 \rangle_{\text{TiN}}$ と一方向性珪素鋼板の $\{011\}_{\text{Si-steel}}$ 面上での $\langle 100 \rangle_{\text{Si-steel}}$ との整合からのずれ（ミスフィット）は、Table 2のf)に示すように4.5%で3種類の中で最も良好で、次がTiCNの5.6%で、TiCが7.0%で最も悪いことがわかる。

Table 1の引張応力の測定から明らかなように、TiN膜は珪素鋼板表面近傍へは、10.8 MPaと大きい値を示し、他のTiCN、TiCは小さい。Table 2の中のg)の180°曲げ試験後の皮膜の被覆面積率の評価は、HCD法を用いて成膜したTiN膜は、珪素鋼マトリックスと最も強固に密着することを示している。

以上より、TiN、TiCN、TiCを被覆した一方向性珪素鋼板の中でTiNが、他のセラミック膜よりも鉄損を最も顕著に低減させる理由に関して考察すると、次の様なことが起きている可能性が考えられる。1) $(111)_{\text{TiN}}$ と $(011)_{\text{Si-steel}}$ の整合性が良く、かつHCD法を用いているため高プラズマ雰囲気中でのコーティングが可能であるためにエピタキシャル成長が容易である。2) 珪素鋼マトリ

ックスとの整合を満足して $(111)_{\text{TiN}}$ に極端に優先配向した平滑で緻密な集合組織を発達したTiNを得ることが可能となる。3) その結果、Fig. 5のTiNと珪素鋼板との整合を示す模式図から明かなように、一方向性珪素鋼板の $[100]$ 方向の表面近傍に強力な引張応力の付与が可能となる。4) 結果として、鉄損を有効に低減させることが可能になる。

5. 結 論

HCD法を用いてTiN、TiCNおよびTiCを被覆した一方向性珪素鋼板の湾曲を測定および密着性を観察した。その結果、次の事が明らかとなった。

(1) 片面にTiN、TiCNおよびTiC被覆した一方向性珪素鋼板の湾曲測定による引張応力を測定した結果、TiN被覆が10.7 MPaと最大の値を示した。以下TiCN、TiCの順に小さくなった。

(2) セラミック膜と珪素鋼板との密着性は、TiNが最も強く、以下TiCN、TiCの順に弱くなった。

(3) 珪素鋼マトリックスと高い密着性を有するTiNセラミック被覆によって、一方向性珪素鋼板表面近傍には、10.8 MPaの強力な弾性の引張応力が効果的に付与された。これが鉄損を最も顕著に低減させる原因となったと考えられる。

〔文 献〕

- 1) Y. Inokuti, K. Suzuki and Y. Kobayashi: Mater. Trans., JIM, **33** (1992) 946.
- 2) Y. Inokuti, K. Suzuki and Y. Kobayashi: J. Japan Inst. Metals, **59** (1995) 213.
- 3) Y. Inokuti: J. Japan Inst. Metals, **60** (1996) 781.
- 4) Y. Inokuti: J. Japan Inst. Metals, **59** (1995) 347.
- 5) Y. Inokuti and K. Suzuki: J. Vac. Soc. Jpn., **43** (2000) 741.
- 6) Y. Inokuti and K. Suzuki: J. Vac. Soc. Jpn., **44** (2001) 155.
- 7) Y. Inokuti and K. Suzuki: Meeting of Japan Metal Society, Narashino, 2001 13.3/28-30, p. 367.
- 8) Y. Inokuti and K. Suzuki: J. Japan Inst. Metals, **65** (2001) 78.