

# 6.5%けい素鋼板の高速無孔連続Si浸透技術

岡見 雄二\*・阿部 正広\*<sup>2</sup>・山路 常弘\*<sup>2</sup>・高田 芳一\*<sup>3</sup>・二宮 弘憲\*<sup>4</sup>

Continuous Siliconizing Technology of 6.5% Silicon Steel Sheet

Yuji OKAMI, Masahiro ABE, Tsunehiro YAMAJI, Yoshikazu TAKADA and Hironori NINOMIYA

**Synopsis :** It is wellknown that 6.5% Si steel has excellent soft magnetic properties, but high Si steel more than 4% Si are so brittle that it is impossible to manufacture thin gauge steel sheets using the conventional rolling process.

Using the siliconizing method, we have succeeded in developing the world's first non-oriented 6.5% Si steel sheets for commercial production in coil form, with a thickness range 0.1-0.5 mm.

The 6.5% Si steel sheets have no void and exhibit excellent soft magnetic properties, a high frequency core loss W10/400 of 9.9 W/kg for a thickness of 0.3mm. In addition, the product has good workability.

**Key words :** 6.5% silicon steel ; siliconizing ; chemical vapor ; deposition ; silicon tetrachloride ; interdiffusion.

## 1. 緒言

近年、電力用半導体の進歩に伴い、大容量の高周波機器への適用が可能となり、高効率化および小型化等を目的として、高周波領域で使用されるトランス、リアクトル等の電気機器が増加している。

高周波電気機器の鉄心材料として、現行の軟磁性材料では、鉄損によるエネルギー損失の増大、さらには、磁歪振動に伴う騒音の問題がクローズアップされてきている。

6.5%けい素鋼板は、電気抵抗が大きく鉄損が非常に少ないうえ、磁歪が小さいため低騒音であるなど、優れた軟磁気特性を示すことが知られている<sup>1)2)</sup>。さらに、高周波域における渦電流損失の低減を図るために薄鋼板化されれば、高周波電気機器の鉄心に最も適した材料に成り得ると考えられる。しかしながら、6.5%けい素鋼板の薄板製造に関する研究は、圧延法<sup>3)4)</sup>、急冷凝固法<sup>5)</sup>、Si浸透処理法<sup>6)~9)</sup>などにより古くから成されているものの、常温脆性材料であるがために、工業的な薄鋼板の製造は不可能とされてきた。

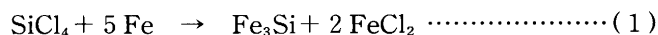
筆者らは、従来から研究されてきたSi浸透処理法について改めて検討を行い、既存の製鉄プロセスで薄板製造の可能な低けい素鋼板を母材とし、これに高温連続熱処理ライン内でSiを浸透処理することで、薄かつ幅の広い無方向性6.5%けい素鋼板をコイルフォームで製造する連続プロセスの開発に成功した。

本論文では、連続処理ラインでの高速無孔Si浸透技術について報告する。

## 2. Siの高速無孔浸透処理法

### 2・1 従来のSi浸透処理

鋼板に対するSiの浸透処理は、表面の耐食性・耐酸性向上のために表層部にFe<sub>3</sub>Si層を形成させる目的で、古くから研究されてきた<sup>6)</sup>。これらの研究では、SiCl<sub>4</sub>を用い、



の反応を利用している。この技術の応用として、五弓ら<sup>2)3)</sup>や三谷・大西ら<sup>7)~9)</sup>によって、6.5%けい素鋼板の製造研究が成されている。

五弓らは、板厚0.35mmの試片に650°Cで30分のSi浸透処理により、極表層部の20μm程度のみを6%程度にするものであった。これに対して、三谷らは、厚さ0.8mmの円形試片に、片面ずつ1230°Cで20~30分のSiCl<sub>4</sub>による反応処理と長時間の拡散によるSi浸透処理を行い、6.25%けい素鋼板を得ている。しかし、Si濃度分布の均一化のために、10時間以上の拡散処理を要している。

三谷らは、Si浸透処理を反応期と拡散期とに分けて考えている。反応期では、ボイドの生成を抑制するためにFe<sub>3</sub>Si層を半熔融状態にし、ボイドを融着させる手法を用いており、融点を下げるために母材に炭素を添加することが必要としている。さらに、この炭素は反応期に母層側に濃化され、Siの母層側への拡散を妨げる作用があり、拡散処理が長時間化する原因の一つと報告している。

これまでの手法はいずれも、Si浸透処理に長時間を要する

平成6年3月22日受付 平成6年7月8日受理 (Received on Mar. 22, 1994; Accepted on July 8, 1994)

\* NKK薄板技術開発部 (Sheet and Strip Technology Development Dept., NKK Corporation)

\* 2 NKK京浜製鉄所 (Keihin Works, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\* 3 NKK本社薄板営業部 (Sheet and Strip Marketing and Sales Dept., NKK Corporation)

\* 4 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation)

もので、小試片や最終製品に成形されたものに対しては有効であるが、コイルフォームでの量産に対応できるものではなかった。

そこで筆者らは、Si浸透処理による6.5%けい素鋼板の工業規模での薄板製造技術を確立するために、

- ①Si浸透処理の高速化(短時間Si浸透処理)
- ②無孔Si浸透処理

について検討を行った。

## 2・2 Si浸透処理の高速化

### 2・2・1 試験装置と試験方法

Fig. 1に示すビーカテスト装置と、この反応炉部分を改造したFig. 2の小型試験装置を用いて、Si浸透処理の基本条件および高速化について検討を行った。

ビーカテスト装置では、反応炉内の平均流速が、0.1Nm/s以下となるようにし、静止雰囲気状態に近い状態で反応させることにより、静止した試片に対して極力均一にSi浸透処理を施した。この手法を雰囲気法と呼ぶ。小型試験装置は、鋼帯が一定の速度で連続的に移動する反応処理炉を有し、幅50mmの短冊試料に対して、スリットノズルより反応ガスを吹き付ける構造とした。この手法をノズル吹付け法と呼ぶ。

本研究では、母材として、Table 1に示した組成を標準組成とした。磁気特性を劣化させる不純物成分を製鋼段階で極力抑制し、母材Si含有量は、現在の製鉄プロセスで、安定

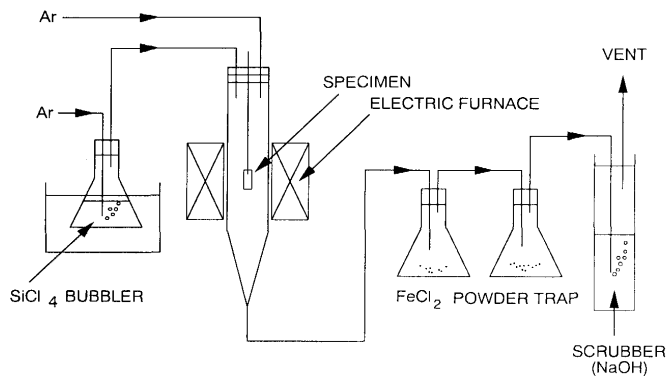


Fig. 1. Siliconizing apparatus.

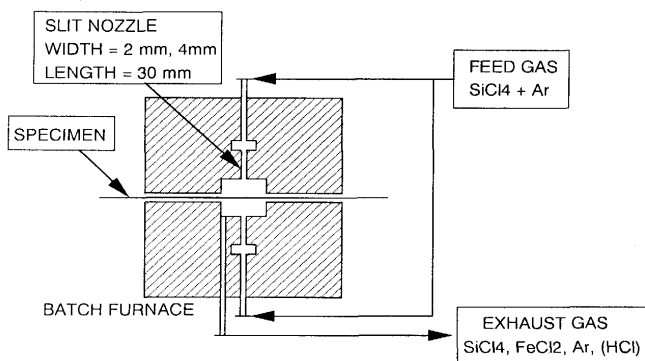


Fig. 2. Batch siliconizing apparatus.

Table 1. Chemical compositions of specimen. (mass%)

Si	C	Mn	P	S	Sol. Al	N
3.0	0.002	0.020	0.001	0.001	0.003	0.002

製造限界に近い3%とした。

### 2・2・2 試験結果と考察

#### (1) 反応温度の適正範囲

Fig. 3に、雰囲気法で、反応温度を変えてSi浸透反応速度を実験で求めた結果を示す。反応速度は、副生されるFeCl<sub>2</sub>の沸点1023°C前後で著しく向上し、さらに反応温度を上げていくと、1200°C程度でほぼ飽和する。これは、FeCl<sub>2</sub>の沸点以下では、反応表面がFeCl<sub>2</sub>の液層で覆われるために、Fe<sub>3</sub>Si生成反応が阻害されたものと考えられる。1200°C付近では、反応表面での反応律速段階から板内へのSiの拡散律速段階へと移行するために、その反応速度が飽和したものと考えられる。

以上の結果から、適正反応温度は、副生されるFeCl<sub>2</sub>の沸点である1023°C以上、表層部に形成されるFe<sub>3</sub>Si層の融点である1250°C以下の範囲である。高速化ならびに工業的な安定製造の観点からは、融点よりも低い1200°Cが適正温度と考え、以降の試験はこの温度を標準とした。

#### (2) 反応ガスの適正衝突流速

ノズル吹付け法により試験した、反応速度に及ぼす反応ガスの母材への衝突流速の影響をFig. 4に示す。使用したノズルスリット幅は2 mmと4 mmである。反応温度は1200°C、反応ガス中SiCl<sub>4</sub>濃度は20%一定とした。

反応速度は、衝突流速が速くなるに従って著しく向上し、1 Nm/s程度でほぼ飽和している。1 Nm/s以上の流速で飽和したのは、本試験範囲内においても、反応表面での反応律速段階から、板内へのSiの拡散律速段階へと移行していることによるものと考えられる。従って、適正衝突流速は1 Nm/s程度となり、雰囲気法の反応速度0.2%/minと比較し

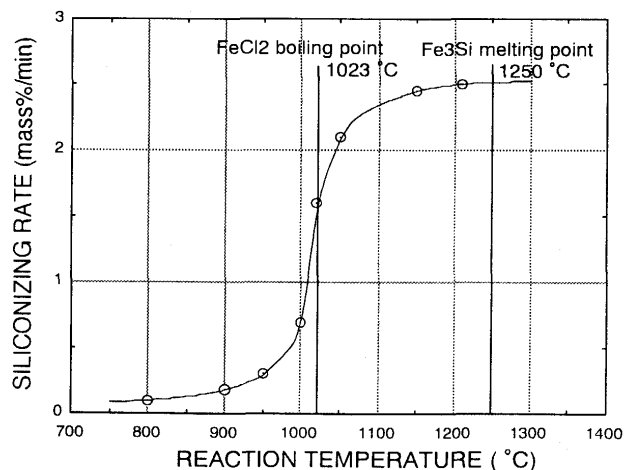


Fig. 3. Influence of reaction temperature on siliconizing

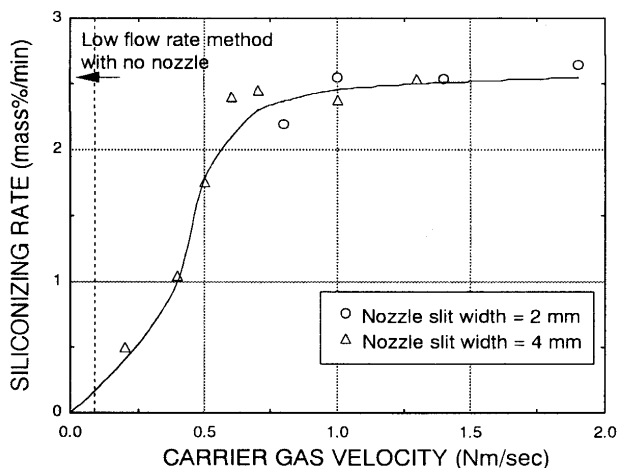


Fig. 4. Influence of carrier gas velocity on siliconizing rate at 1200°C.

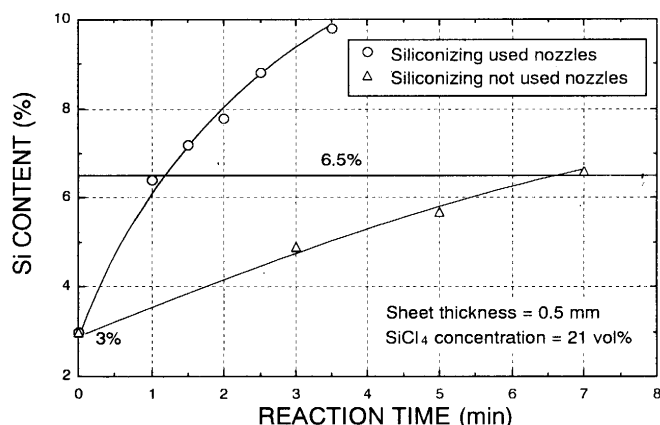


Fig. 5. Siliconizing time used nozzles and not used at 1200°C.

て、反応速度を10倍以上にも大きくすることができる。これは、ノズルを使用することで、新鮮な $\text{SiCl}_4$ ガスを反応表面に到達しやすくするとともに、副生成物である $\text{FeCl}_2$ の反応表面からの除去を促進させたことによるものと考えられる。

### (3) 従来の研究結果との比較

霧囲気法とノズル吹付け法のSi浸透処理反応時間を比較すると、Fig. 5に示すように、板厚0.5mmの3%Si母材を6.5%Siとするには、前者が7分要するのに対して、後者は約1分で済む。

従来の研究は、霧囲気法に相当する。

三谷らの試験では、板厚0.8mmの0.02%Si含有母材を6.25%Siとするために必要な反応時間は、21.5分であった。本研究結果と比較するために、板厚差・Si添加量差などを考慮して補正を行うと7.5分となり、霧囲気法の結果とほぼ一致する。従って、ノズル吹付け法を採用することにより、Si浸透処理反応を、従来の研究結果と比べ、約10倍に高速化することができた。

## 2・3 無孔Si浸透処理

### 2・3・1 Si浸透処理過程のボイド生成

ノズル吹付け法で、反応直後に急冷して取り出した試料の断面SEM写真と、板厚方向のSi濃度分布のEPMAによる測定結果とを、Fig. 6に板厚の倍率を合わせて示した。表層の $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層の内部に数 $\mu\text{m}$ の大きなボイドが生成している。これらのボイドは、反応後に継続して、1200°Cの高温下で均熱保持すると、拡散の進行とともに小さくなった。しかし、1時間の拡散処理では消滅させることはできなかった。

また、IMAによるAlのイオン像をFig. 7-(a)に示すが、ボイド周辺にはAlのピークが存在する。また、酸素のピークも観察されたことからAlの酸化物の存在が確認された。1時間の拡散処理後でも、Alの酸化物はボイド位置に残存している。

ボイドおよびAlの酸化物の残存は、磁気特性を劣化させるはずであり、無くすことが必要である。

ノズル吹付け法を用いて、Si浸透の初期過程を詳細に調査したところ、ボイドの生成は、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層の成長とともに顕著となる。このような現象を考慮し、反応期にはノズル吹付け法で反応を促進させるが、ボイドの生成を抑制するという観点から、表面に形成する $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層の成長が進む前に、一旦ノズルからのガス供給を停止させ、固体内拡散を行わせる。この反応-拡散を、薄鋼板全体が6.5%Siとなるのに足

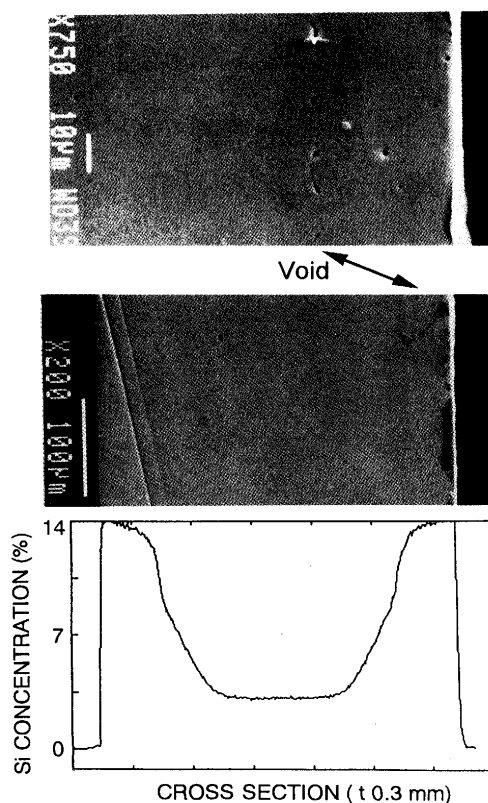


Fig. 6. SEM micrographs and EPMA Si concentration profile of the cross section of the specimen, siliconized using rapid siliconizing method.

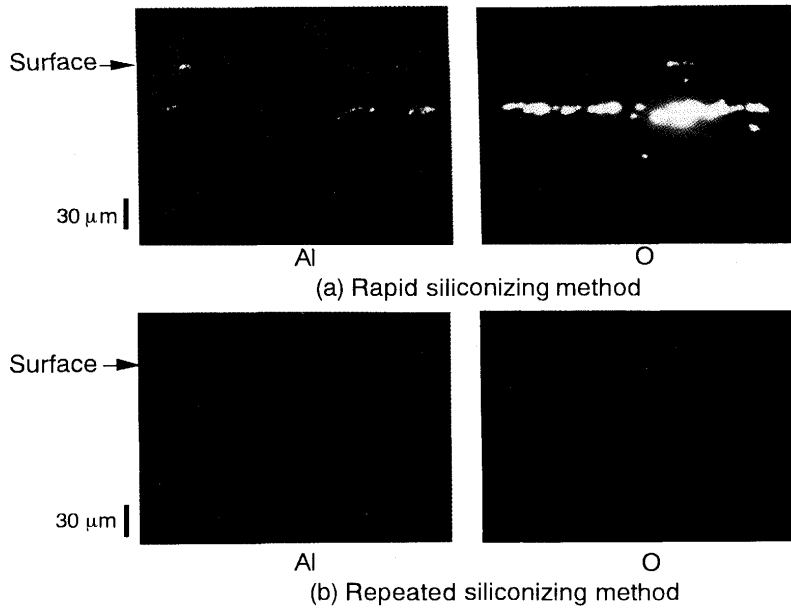


Fig. 7. IMA micrographs of the cross section of the specimen with a thickness of 0.3mm, siliconized using rapid and repeated siliconizing method.

りるSiの添加が完了するまで繰り返し、最終的に均一化拡散を施すことで、表層にFe<sub>3</sub>Si層を形成させないSi浸透処理法の検討を進めた。

2・3・2 繰り返しSi浸透処理試験

Fig. 2に示した小型試験装置で、短時間反応ガスをノズルより母材に吹付け、その後に、所定時間ノズルからArのみを供給して母材のSiの拡散を行わせ、この反応-拡散を繰り返した後に、最終的な拡散処理により均一化を行った。ここでは、一回の反応と拡散によるSi浸透処理法を急速処理法と呼び、反応と拡散を繰り返し、最終的に均一化を施す方法を繰り返し処理法と呼ぶ。

2・3・3 試験結果と考察

板厚0.3mmの母材に対して、急速処理法と繰り返し処理法とで、比較試験を実施した。Fig. 8より、急速処理法では、3分の反応を施し、引き続いて17分拡散の計20分の処理で、ほぼ板厚方向に均一な6.5%Si鋼板が得られた。繰り返し処理法では、10分の繰り返し処理、10分の最終拡散を施し、ほぼ板厚方向に均一な6.5%Si鋼板を得た。反応・拡散温度は、いずれも1200°Cである。

急速処理では、反応直後に厚いFe<sub>3</sub>Si層が形成されており、反応直後に急冷して取り出したサンプルには、やはり、Fig. 6と同様に数μmの大きなポイドが生成している。一方、繰り返し処理法では、繰り返し処理直後で、すでに拡散も進行しており、表層にはFe<sub>3</sub>Si層がほとんど形成されていない。この時点での断面SEM写真では、表層およびSi濃度勾配層内においてもポイドは確認できず、最終拡散後も同様であった。また、IMAによるAlのイオン像を見ると、Fig. 7-(b)に示したように、処理直後においてAlの偏析や酸化物は見られず、最終拡散後においても同様であった。

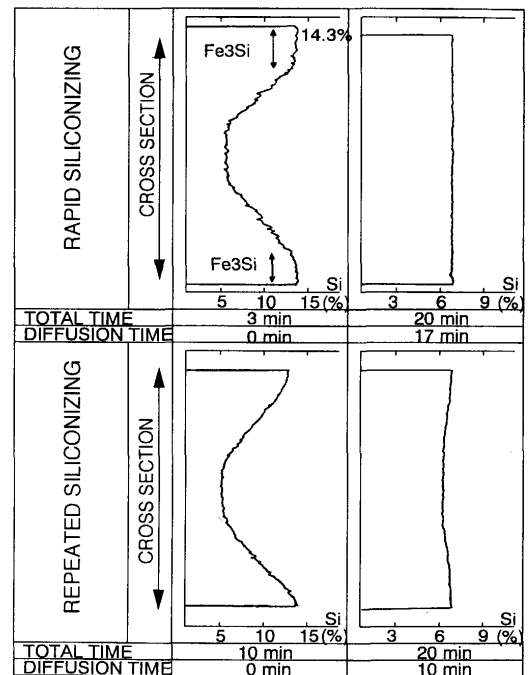


Fig. 8. EPMA Si concentration profiles of the cross section of the specimen with a thickness of 0.3mm, diffusion process of rapid and repeated siliconizing method.

このFe<sub>3</sub>Si層の形成とポイドの生成、およびAlの析出メカニズムについて以下に考察する。

以下の議論においては、格子欠陥の空孔を空孔と呼び、空孔が集積し、SEM等で確認できるものをポイドと呼び、区別する。

F.J.J.Loo<sup>10)</sup>らは、a/β 2相拡散において、A, B, 2原子の固有拡散係数D<sub>B</sub> > D<sub>A</sub>の場合の拡散挙動についてモデル計

算を行っている。このモデルに2相として、 $\beta$ 相に $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層を、 $\alpha$ 相に3%Si-Feを、B原子にSi、A原子にFeを当てはめてみる。

Si, Fe, 空孔の拡散流束をそれぞれ $J_{\text{Si}}$ ,  $J_{\text{Fe}}$ ,  $J_{\text{V}}$ とし、Si, Feの固有拡散係数をそれぞれ $D_{\text{Si}}$ ,  $D_{\text{Fe}}$ とすれば、

$$J_{\text{Si}} + J_{\text{Fe}} + J_{\text{V}} = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

また、大西<sup>8)</sup>、及川<sup>11)</sup>らによると、

$$D_{\text{Si in 3\%Si-Fe}} > D_{\text{Fe in 3\%Si-Fe}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$D_{\text{Si in Fe}_3\text{Si}} > D_{\text{Fe in Fe}_3\text{Si}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

が成り立つ。

西沢<sup>12)</sup>らの多相拡散における界面抵抗の議論はあるが、表層に $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層が安定に形成され成長することから、

$$D_{\text{Si in Fe}_3\text{Si}} > D_{\text{Si in 3\%Si-Fe}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

が成り立つものと考えてみた。

(2)~(5)式の条件は、Looらの文献中のFig. 4-(b)に相当する。この図をFig. 9に示す。この図から、3%Si-Fe/ $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層の界面で空孔が生成し、Siの拡散がFeより速いため、この空孔とFeがSiと置換していく。空孔密度分布は、2相界面の $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層側で最大となり、この位置にボイドが生成することがわかる。本試験結果は、この計算結果と一致する。

実際のSi浸透過程を考察すれば、表層に $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層が形成され始めると、表面近傍の $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層内に空孔密度の最大位置が生まれ、ここに小さなボイドが生成する。このボイドは、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層が成長し、空孔密度の最大位置が鋼板内部へ移動していくに伴い、鋼板内部へ移動していくものと考えられる。その結果として、浸透処理直後には、Fig. 6に示したように、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層側のSi濃度勾配層近傍においてボイドが生成することになる。

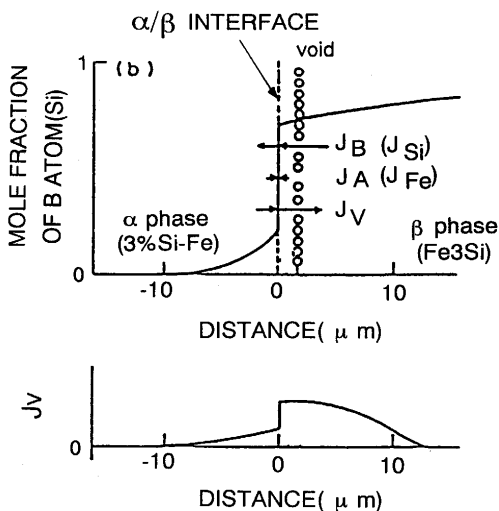


Fig. 9. Concentration, vacancy flux and vacancy flux divergence profile for alpha/beta interdiffusion<sup>10)</sup>.

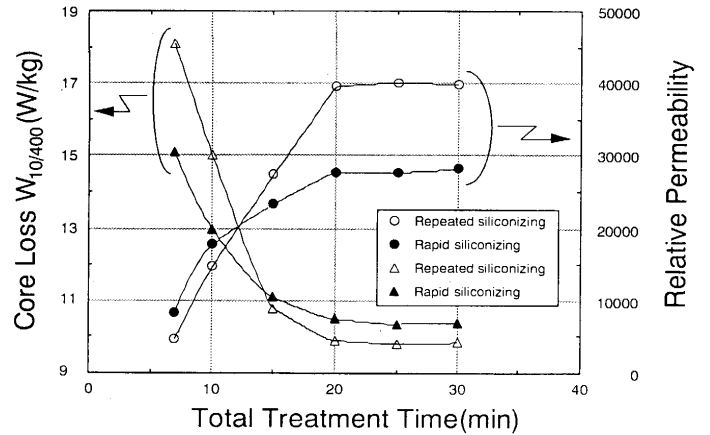


Fig. 10. Influence of total treatment time on magnetic properties of 6.5% Si steel sheet with a thickness of 0.3mm.

従って、表層に $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層が形成されないようSi浸透処理すれば、空孔密度の最大位置が鋼板内部にできないため、ボイドは生成しにくいはずである。

次に、ボイドの周辺に見られるAlのピークについて考察する。

鋼中および表面酸化層から分解した酸素は、原子半径が大きいために、ボイドの周辺に偏析しやすい。

その結果、酸素とAlが $\text{Fe}_3\text{Si}$ 層のボイド近傍において結合し、微細な酸化物が生成する。この酸化物は1200°Cという高温でも安定であり、長時間の拡散後においてもボイドの消滅を抑制し、この位置に残存するものと考えられる。本試験条件では、AlほかにSiが同様の振る舞いをしている模様で、ボイド周辺にSiの酸化物も確認されている。

Alは脱酸剤として使用され、一般的に30~40ppmの含有は不可避的である。ボイドを一旦生成させた場合、連続熱処理ラインで工業的にボイドを消滅させられるとは考えられない。従って、6.5%けい素鋼板をSi浸透処理法で製造する場合は、ボイドの発生を防止することが大前提となる。筆者らは、繰返し処理法により、この難問題を解決することができた。

#### 2.3.4 処理時間と磁気特性

Fig.10に急速処理法、繰返し処理法により作成された板厚0.3mm試料の総処理時間に対する磁気特性の変化を示す。いずれの方法でも総処理時間20分で、鉄損、最大比透磁率ともほぼ一定になっているので、総処理時間には差はないが、磁気特性は、ボイド発生のない繰返し処理法の方が明らかに優れている。

この現象は板厚によらず再現されている。また、板厚0.1mm材の場合総処理時間は3分と大幅に短時間化する。

### 3. パイロット・ラインによる試作製造

#### 3.1 パイロット・ライン

これまでの基礎試験の結果に基づいて、Fig.11に示す機長

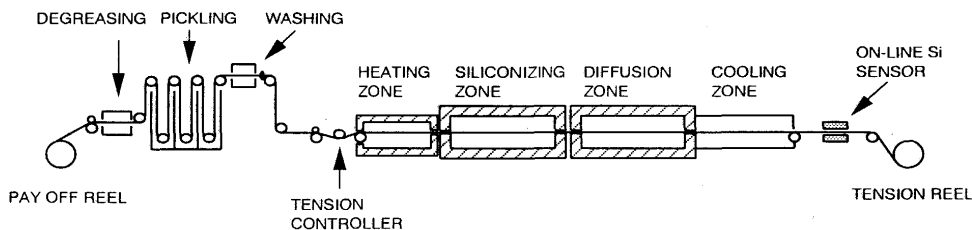


Fig. 11. Continuous siliconizing line.

33mのパイロット・ラインを建設した。Si浸透処理帯に、鋼帯の進行方向に所定の間隔でノズルを複数本設置することにより、繰返し処理法を具現化した。本装置では、鋼帯が連続的に移動し、板厚0.1~0.5mm、板幅360mmまでの、コイル質量1tonの6.5%けい素鋼板の製造が可能である。本装置を用いて、実生産設備の設計・計画に必要な種々のデータの採取、および、周辺のエンジニアリング要素技術の開発を行うと同時に、製品のユーザ評価を得るために、試作製造を実施した。

本パイロット・ラインにおいて、板幅方向、板長手方向ともにSi濃度は、 $6.5 \pm 0.1\%$ の範囲に管理でき、1000m以上のボイドのない6.5%けい素鋼板の長尺コイルを製造することができた。

また、この材料は、板厚0.1mmで曲げ半径が2mm以下という、優れた加工性を有している。

### 3・2 試作製品の磁気特性

パイロット・ラインにて試作した製品の磁気特性を、一般の3%Si無方向性けい素鋼板、3.2%Si方向性けい素鋼板の特性と合わせて、Table 2に示す。一般の最高級けい素鋼板と比べ、高周波領域における鉄損は1/2以下、磁歪は1/10以下という優れた特性を得ることができた。また、板厚が薄い高加工性6.5%けい素鋼板は、積層鉄心や巻鉄心への成型加工も容易であった。

パイロット・ラインでは、これまでに、総計約200tonを越えるコイルの試作製造を行い、これらをユーザへ提供し、すでに、高周波電源トランス、電車で電源トランス、直交流変換用のリアクトル、および偏平モータ等に実使用され

Table 2. Comparison of magnetic properties between 6.5%Si-Fe and conventional Si steel sheets.

	Thickness (mm)	Core loss (W/kg)				Relative permeability	Magnetostriction
		$W_{10/50}$	$W_{10/400}$	$W_{2/1k}$	$W_{2/10k}$		
6.5%Si-Fe	0.10	0.51	5.98	0.96	32.5	31000	$0.2 \times 10^{-6}$
	0.30	0.49	9.90	1.80	74.4	40000	$0.2 \times 10^{-6}$
	0.50	0.58	15.6	2.80	106	58000	$0.2 \times 10^{-6}$
Non-oriented 3%Si	0.50	1.36	27.1	4.84	180	7700	$5.0 \times 10^{-6}$
Grain-oriented Si	0.30	0.35	10.5	2.70	150	74000	$-1.3 \times 10^{-6}$

ている。

## 4. 結言

昭和59年にピーカテスト装置を用いて、従来の研究のトレースから試験を開始し、従来の研究で問題となった、処理時間の短縮化および不均等拡散に伴うボイドの生成について、Siの浸透処理反応と拡散を交互に繰返し、最終的に均一化拡散を施す手法で、高速かつ無孔のSi浸透処理が可能であることを明らかにした。これらの結果を基に、工業的な連続プロセスとする上で必要な要素技術の開発を行い、パイロット・ラインで、板厚0.1~0.5mm×板幅360mm、長さ1000m以上のボイドのない6.5%けい素鋼板コイルの製造に、世界で初めて成功した。

製造された6.5%けい素鋼板は、一般の最高級けい素鋼板と比べ、高周波領域における鉄損が1/2以下、磁歪が1/10以下と、非常に優れた軟磁気特性を示す。

本研究の成果を基に、平成4年9月より、月産100tonの生産能力を持つ、板幅600mmの実生産設備の建設を開始した。平成5年6月には試運転を完了し、7月より営業生産を開始した。パイロット・ラインで得られている磁気特性および加工性の優れた6.5%けい素鋼板は、実生産設備でも問題なく再現されており、現在、順調な生産を継続している。

## 文 献

- 1) 増本 量, 山本達治: 日本金属学会誌, 1 (1937), p.127
- 2) 五弓勇雄, 阿部秀夫: 珪素鋼板, (1955), p.166 [コロナ社]
- 3) 石坂哲郎, 山部恵造, 高橋俊夫: 日本金属学会誌, 30 (1966), p.552
- 4) G.Facaros: J.Appl.Phys., 33 (1962), p.1220
- 5) 荒井賢一: 日本応用磁気学会誌, 12 (1988), p.26
- 6) 三谷裕康, 大西正己: 日本金属学会誌, 26 (1962), p.161
- 7) 三谷裕康, 大西正己: 日本金属学会誌, 28 (1964), p.68
- 8) 三谷裕康, 大西正己: 金属表面技術, 19 (1968), p.146
- 9) 三谷裕康: 金属表面技術, 15 (1964), p.504
- 10) F.J.J.van Loo, B.Pieraggi and R.A.Rapp: Acta Metall. Mater., 38 (1990), p.1769
- 11) 及川 洪: 鉄と鋼, 10 (1982), p.11
- 12) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, 34 (1970), p.629