

氏 名	岡 田 和 久
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 2 月 12 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 60 年 3 月 東北大学大学院工学研究科原子核工学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	CVD法による6.5%Si 鋼板連続製造炉の反応および熱流体挙動解析に 基づいた最適設計に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 戸田 三朗 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 阿部 勝憲 東北大学教授 北村 正晴

論 文 内 容 要 旨

1. 序 論

珪素鋼板は、軟磁気特性が優れているため、トランス、リアクトル、モータなどの交流機器の鉄心材料として広く使用されている。この板の性質の良否は電力損失に関係するばかりでなく、それらの機器の性能、小形化、ひいては各種材料の節約にまで関係する。そして電磁気材料の中では、導電材料を除けば量的には最大であり、また、特性的にも最も重要な材料である。このような珪素鋼板の歴史は古く、1900年の Hafield が Fe に Si に添加すると軟磁気特性が向上することを発見したことから始まり、E. Gumlich が1903年に工業生産に着手した。我が国では、1924年から工業生産が開始され、今日までに、組成の改善、結晶組織の制御技術および圧延、焼鈍などの製造技術の開発、改良が進み、その磁氣的性質は著しく向上した。

近年、半導体電力変換素子の進歩はめざましく、スイッチング周波数の高周波数化、大容量化がすすみ、その制御対象も kW オーダーから MW, GW オーダーの制御へと発展してきている。それにともない半導体素子が使われる電気機器も、家電製品などの小型の電気機器だけでなく、産業用の電源装置や電力系統への適用も益々進んできている。このような半導体素子の進歩にともない、電気機器の回路に不可欠なリアクトルやトランスなども高周波数に対応した特性が要求されてきている。

鉄に Si を加えていくと軟磁気特性は改善され、ちょうど6.5%で最大透磁率は最大、ヒステリシス損失は極小、磁歪は零となる。また、Si の増加とともに電気抵抗は増大し、特に高周波数における渦電流損失が小さくなる。このような特性を有するため、高周波数で作動するトランスやアクトル等の電気機器にこの材料を使用した場合、低損失、低騒音の機器が製作可能となる。このため、6.5%Si 鋼板は近年要求されている高周波の電気機器用の材料として最適であるといえる。

しかしながら、Si の添加とともに、材料の機械特性は低下し、Si の含有量が5%を越えると常温での伸びはほぼ零になり、脆性材料となる。このため、工業規模の冷間圧延は困難となり、一般プロセスでは高珪素薄鋼板を製造することが不可能であった。長年、磁気特性にすぐれかつ近年の高周波化指向にマッチしたこの材料も夢の材料とされていたのである。

そこで、この6.5%Si 鋼板の全く違うプロセスでの製造可否を検討した結果、CVD 法（化学気相蒸着法）により技術的にも、経済的にも現実性があることが明らかになった。この CVD 法は、あらかじめ冷間圧延により薄板とした低Si

鋼板を使い、高温に加熱し、CVD法は、あらかじめ冷間圧延により薄板とした低Si鋼板を使い、高温に加熱し、SiCl₄ガスと直接反応させ、置換反応によりSiCl₄中のSiを鋼板中に添加することで、圧延困難な6.5%Si鋼板を製造する方法である。しかも、生産性をあげるために、連続した鋼帯に連続的に処理を施すというプロセスである。

本論文では、この連続CVDプロセスの実生産設備を設計する上で、最も重要なCVD炉について、基本設計を行うため実験的、理論的な解析結果およびそれらに基づいた具体的基本設計について述べる。

2. CVDプロセスの原理と概要

連続CVD法の基本原理とプロセス概要を図-1に示す。

この方法では、CVD炉内で一定速度で搬送される高温に加熱された低Si鋼帯に、SiCl₄をノズルから吹き付け、鋼帯と直接図-1内に示される形態の反応を起こさせた鋼帯にSiを添加していく。反応後は、鋼帯表面に高Si濃度層が形成されるため、拡散均熱炉において高温均熱が施され、鋼帯板厚方向にSi濃度の均一な高Si鋼帯となる。この反応のコントロールを行うことで、Si量を6.5%に的中させ、6.5%Si鋼板の製造が可能となる。

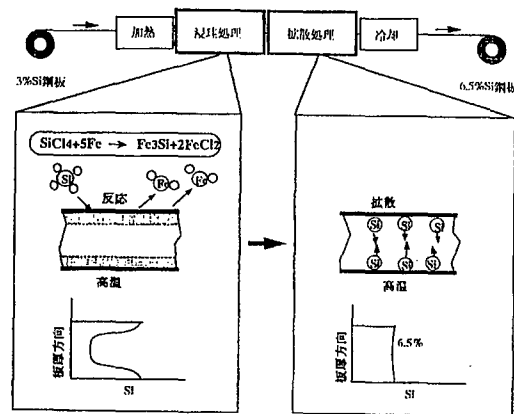


図-1 CVDプロセスの原理

3. 処理の基礎条件

図-2に示すような、バッチ式試験炉を製作し基礎試験を行い、最適処理条件の基礎検討を理論的考察を交え行った。

(1) CVD処理基礎条件

CVD処理条件としては、温度、ガス流量・濃度、時間がある。温度に関しては、化学反応であるため、できるだけ高温にすることが望ましい。しかし、CVD直後に形成されるFe₃Si層の融点が約1250℃であるため、これより低い温度で処理する必要がある。濃度・流量に関しては、濃度、流量の増大とともにSiの添加速度（浸珪速度）は増加するが、いずれも飽和するため、Siの添加量のコントロールを行う場合、直線的に添加Si量が増加する領域において処理を施す必要がある。

これらを考慮して1200℃でのSiの添加速度（浸珪速度）を求めると、下式ようになる。

$$\text{浸珪速度} = 0.45 / t \text{ (wt\%min)}$$

$$t: \text{板厚 (mm)}$$

以上から、SiCl₄のガス条件およびCVD炉の最低反応炉長が決まる。

(2) 拡散均熱処理

拡散均熱処理は、Fe中のSiの拡散移動の速度により一義的に決まる。拡散速度は温度と指数関数的な関係があり、温度が高ければ高いほど速度は上がる。そこで1200℃における板厚に対する必要処理時間を測定した。図-3に板厚と必要処理時間の1/2乗の関係を示す。必要処理時間は板厚の二乗に比例することがわかる。また、1200℃では必要拡散処理時間は下式で表される。

$$\tau_{\text{diff}} = 2.4 \times 10^2 \cdot t^2$$

$$\tau_{\text{diff}}: \text{必要拡散時間 (min)}$$

$$t: \text{板厚 (mm)}$$

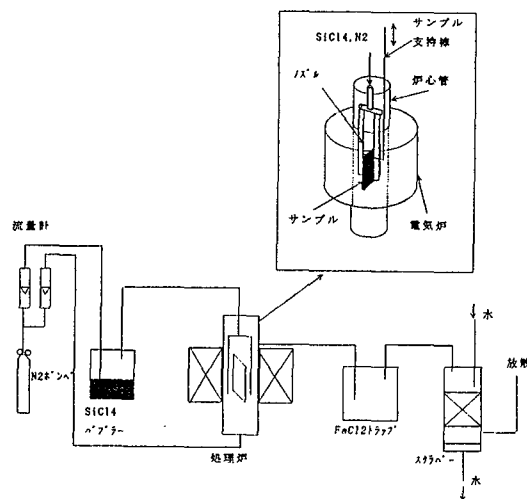


図-2 基礎試験装置

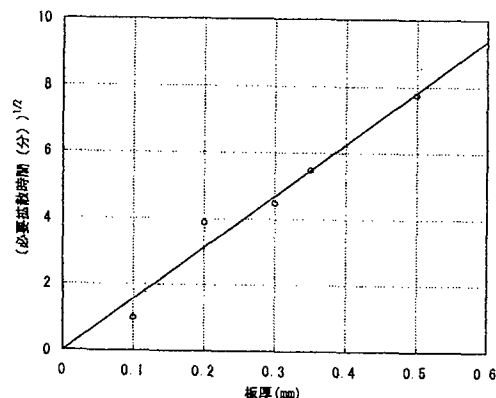


図-3 板厚に対する必要拡散処理時間の関係

(3) 材質的影響

Kirkendall 効果によって発生するボイド（カーケンダルボイド）は、磁気特性、加工性に影響を与える。そこで、この Fe、Si の相互拡散に起因し発生するカーケンダルボイドの抑止方法を実験的に検討した。この結果、ボイドはCVD 処理時 Fe₃Si 層が形成されると、その内部に発生することがわかった。Fe₃Si 層は表面から反応により侵入する Si が表層に蓄積される結果生成される。この表層での Si の蓄積を減らすためには、反応速度を調整することで、表面からの Si の侵入速度を相対的に表層から拡散で内部に移動する Si の移動速度に対して減じることで可能となる。0.3mm の板厚の場合、反応により Si が鋼中へ侵入する速度を、拡散で内部に移動する速度に比べ 3 倍以下にすることで Fe₃Si 層の形成は防止されることが明らかになった。これにより、ボイドの発生は抑止され、この結果、偏析が少なく磁気特性の良好な 6.5%Si 鋼板が製造できることが分かった。

3. 連続 CVD 処理方法

連続的に 6.5%Si 鋼板を製造するためには、連続した鋼帯に連続的に CVD 処理を施す必要がある。そこで、図-4 に示すような連続 CVD 処理試験装置を建設し、実験をおこなうとともに、数値計算および実験によるシミュレーションを行うことにより、最適処理方法について検討を行った。

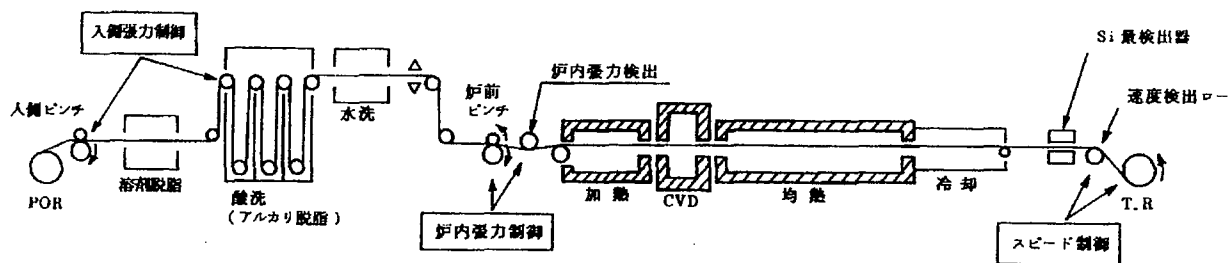


図-4 連続 CVD 試験装置

(1) 高温通板技術

CVD 反応および拡散均熱処理は高温を要するため、高温で薄鋼帯をクリープさせることなく通板することが必要である。高温クリープ試験を行った結果、0.1kg/mm²以下の張力制御が必要であることがわかった。そこで、炉入り側でリニアガイドを使用した張力制御システムを使い張力制御試験を行い、十分に制御が可能であることを明らかにした。

(2) 板形状制御方法

CVD 処理を行い Si を添加することで、鋼帯の格子定数が減少し、鋼帯の幅方向に圧縮応力がかかる。この応力のために、高温炉内で板変形が発生する。この変形度合いは鋼帯長手方向の Si 添加勾配に依存する。そこで、理論的な解析を行い、板変形が発生しないための適正 Si 添加勾配の検討を行った。この結果、必要有効反応炉長の算出式を導き出し、設計の基本条件を得ることができた。下式に反応必要長を示す。たとえば、最小板厚を 0.1mm とすると、必要有効反応長は 7.1m となる。

$$X_R \geq 1.69 \times 10^4 \cdot \left[\frac{\xi}{\alpha} \right] \cdot \{ (1 - \gamma^2) / \pi^2 \}^{0.78} \cdot W^{2.84} \cdot t^{-1.56} \cdot E^{-0.24} \cdot E_0^{1.04}$$

E : ヤング率

γ : ポアソン比

W : 板幅

ξ : 収縮率 (CVD の場合格子定数の変化から計算される値)

α : 線膨張係数

X_R : 変形が生じないための必要反応長 (反応が長手方向に均一に起こるとした場合)

(3) CVD 処理方法

図-5 に示すような、円筒型スリットノズルを使用し鋼帯に連続的に CVD 処理を行い、処理方法の基礎検討を行った。

鋼帯幅方向に均一な処理を行うには、ノズルスリットの長さを鋼帯幅に対して 1.1~1.2 倍とすることで幅方向にフラッ

トな Si 分布が実現できる。また、長手方向の反応の均一化をはかり、有効反応長を確保するためには、ノズル一組の反応部を仕切板で囲うことが好ましい。

次に、実生産設備のノズル周辺の構成をモデル化し数値解析によるガス流れ、反応量分布の解析を実施した。さらに、ガス流れの可視化実験を行い視覚的にガス流動挙動を確認し、結果を実験結果とあわせ考察することで、ノズルおよびノズル周りの構造物の最適設定を決定することができた。この結果に基づき、CVD 炉内全体およびノズル周りの構造の基本設計を行った。図-6 に CVD 炉内基本設計結果を示す。

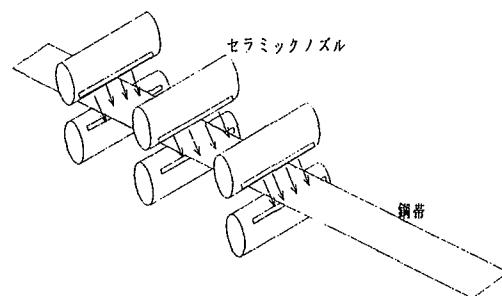


図-5 円筒型スリットノズル

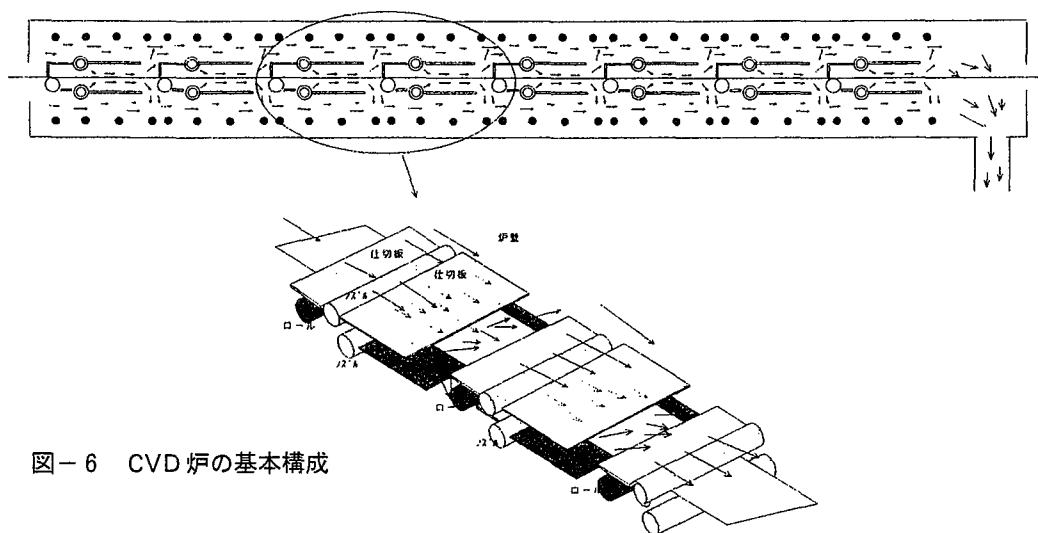


図-6 CVD 炉の基本構成

この構成により、鋼帯幅方向に均一でかつ、鋼帯長手方向に均一な反応を起こさせることが可能となり、形状良好な均一な Si 分布を有する 6.5%Si 鋼帯を製造することができる。

5. 結 論

6.5%Si 鋼板は、古くから軟磁気特性が非常に優れた材料として知られていたが、機械的特性が悪いため、今まで工業規模での製造が不可能とされてきた。ところが、CVD 法により低 Si 鋼板に後から Si を添加することで 6.5%Si 鋼板の工業規模での連続製造が可能となり、長年夢の材料とされていたものが現実のものとなった。

この CVD プロセスは、薄鋼帯を高温に加熱し、 SiCl_4 ガスと連続的に反応させ鋼帯に Si を添加するものである。この中で、高温化学反応を連続した鋼帯に施すための連続 CVD 炉は、全く今までにない高度な技術を必要とする。本論文では、この世界で初めての連続 CVD 炉を設計するに当たって、材料の冶金学的挙動、および反応ガスの熱的、流体的挙動を理論的、実験的に解析し、基本条件の基礎検討を一つ一つ進めていった。この中で、設計上の大きな技術課題は、高温炉内部のガスの流動制御技術、反応制御技術、および高温化学反応下での板形状制御技術であった。特に、非常に薄い鋼帯を扱うために、板の形状不良を防止するためには非常に高度な技術を要した。これらの技術的課題を克服し、結果として、この CVD プロセスの心臓部である連続 CVD 炉の最適設計条件について提示するとともに、それらを系統的に整理し基本設計を行うことができた。

これらの研究成果に基づいて建設された実設備の概要を図-7 に示す。

現在では、品質良好な 6.5%Si 鋼板を安定的に製造するための操業技術についてもほぼ確立することができ、本プロセスで生産される 6.5%Si 鋼板は、電車等の電源をはじめとしていろいろな分野の電気機器に使用されており、今後ますますの需要が期待される。

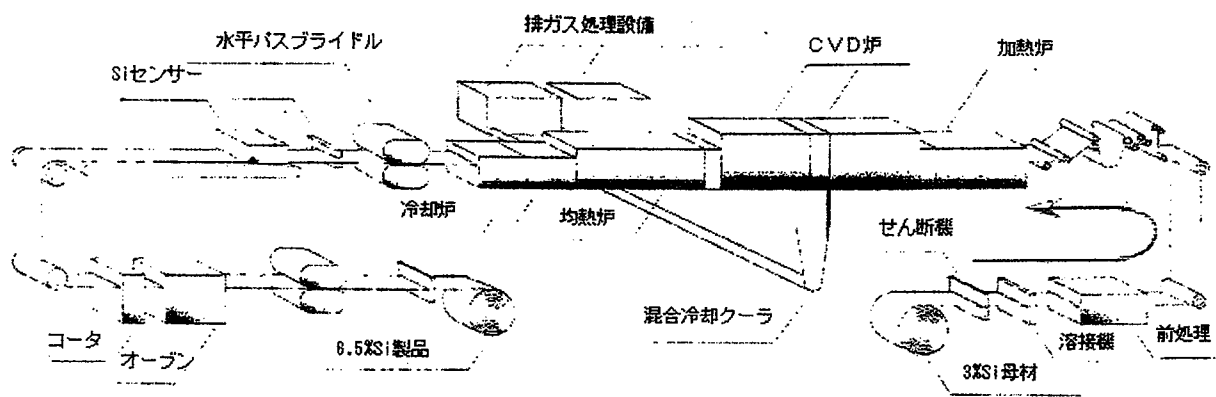


図-7 100T/M実生産設備の概要

審査結果の要旨

珪素鋼板は、軟磁気特性に優れ電気材料中で重要な材料であるが、透磁率が最大、ヒステリシス損失が極小、及び磁歪が零となる6.5%Si鋼板は、脆性材料であるため従来は工業規模の冷間圧延による製造が困難であった。本論文は、この6.5%Si鋼板の連続製造を、従来と全く異なるプロセス、即ち新たに提案した連続CVD法（化学気相蒸着法）を適用した連続製造炉により実現した研究の成果をまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、従来の製造技術の問題点を指摘し、6.5%Si鋼板の連続製造に新たに適用した連続CVD法の基本原理とそのプロセスの概要について述べている。この方法では、あらかじめ冷間圧延により薄板とした低Si鋼板を使い、CVD炉内で一定速度で搬送される高温に加熱された低Si鋼帯に、 SiCl_4 ガスをノズルから吹き付けて反応させ、置換反応によりSiを添加する。この反応により鋼帯表層に高Si濃度層が形成されるため、拡散均熱炉によって高温均熱処理を施し、鋼帯板厚方向にSi濃度の均一な高Si鋼帯を製造することができる。この際、Si量が均一に6.5%になるよう反応の最適コントロールを行うことにより、6.5%Si鋼板の連続製造が可能となる。これは従来にない新しい製造技術の提案である。

第3章では、CVD法の基礎処理条件を、バッチ式試験炉を製作して基礎実権を行って検討し、理論的考察を加えた結果について述べている。まず、CVD法の処理条件として、温度についてはCVD処理後に形成される Fe_3Si 層の融点の約1250°Cを越えない温度に設定し、 SiCl_4 濃度・流量はSiの添加量が直線的に増加し且つ飽和しない領域に設定する必要があることを見いだしている。そして温度設定を1200°CとしたときのSiの添加速度の式を導き、 SiCl_4 ガス条件とCVD炉の最低反応炉長を決定できることを述べている。次に、拡散均熱処理については、Fe中のSiの拡散時間、すなわち必要処理時間を測定しそれが板厚の二乗に比例する結果を得ている。そして本結果を適用することにより温度と炉長を具体的に決定できることを述べている。さらに、磁気特性、加工性に影響の大きいカーケンダルボイドによる浸珪層の多孔化の防止方法を実験的に検討し、その原因である、CVD処理中の Fe_3Si 層の表層におけるSiの過度の蓄積量を減らすため、反応速度を抑制し、例えば0.3mm板厚の場合に拡散速度の3倍以下にすることによりボイドの発生を防止できることを述べている。

第4章は、6.5%Si鋼板を連続製造するために不可欠な技術として、前章の検討結果である基礎処理条件を適用し、連続した鋼帯に連続的にCVD処理する具体的方法を検討した結果である。パイロットプラントとして建設された連続CVD処理試験装置により、工業規模の6.5%Si鋼帯製造での連続CVDの最適処理方法について実験を行うとともに、実機炉のモデル化による数値計算シミュレーション、及びコールド試験によるガス流動解析、反応解析を行っている。まず、炉の入り口側にリニアガイドを設置して0.1mm以下の張力制御を行うことにより、高温のCVD反応及び拡散処理過程でのクリープ防止が可能となることを明かにし、次に、Si添加により発生する鋼帯の幅方向圧縮応力によって板が変形するのを防止するため、板変形を発生させないSi添加勾配を理論解析し、板厚に対する必要有効反応炉長を決定できる算出式を導いている。さらに、鋼帯の幅方向に均一な処理を可能にするため、鋼帯を挟むペアの円筒型スリットノズルとそれを覆う仕切り板の組み合わせを連続させた炉構造を提案し、ノズル周辺の構成のモデル化によるガス流動と反応量分布の数値解析を行い、ガス流動の可視化実験と比較検討し、ノズル及びノズル周りの構造の最適設計条件を明かにするとともに、以上の成果を総合したCVD炉の基本設計を完成させている。これは第2章で提案した技術の工業規模の実証であり大きな成果である。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、今まで不可能とされていた軟磁気特性の優れた6.5%Si鋼板の工業規模での連続製造を、新たな提案による方法、すなわち高温に加熱された薄鋼帯と SiCl_4 ガスとの連続反応によりSi添加を行う連続CVD法により実現できることを、基本原理の検討により示すとともに、バッチ式試験炉と実規模試験装置による実験と解析により実証したものであり、材料製造工学及び反応を伴う熱流体制御工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位として合格と認める。