



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 15.04.77 (P. 197425)

Pierwszeństwo: 15.04.76 dla zastrz. 2, 4, 5, 6, 7, 8,  
9, 10, 12, 13, 14, 15; 09.12.76 dla  
zastrz. 11; 25.03.77 dla zastrz. 1  
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 19.12.77

Opis patentowy opublikowano: 20.09.82

Int. Cl.<sup>2</sup> C21D 1/78  
~~H01F 1/04~~

Twórcy wynalazku: Carl Michael Maucione, Howard Charles Fiedler

Uprawniony z patentu: General Electric Company, Nowy Jork (Stany  
Zjednoczone Ameryki)

## Sposób wytwarzania stalowych blach krzemowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stalowych blach krzemowych.

Wynalazek dotyczy elektrycznych blach krzemowych a dokładniej żelazo-krzemowych, które są stopami żelaza z 2,2—4,5% krzemu zawierającymi niewielkie ilości węgla i pozostałe, zwykle zanieczyszczenia. Są to materiały o strukturze daszkowej, w których ponad 70% struktury krystalicznej ma orientację (110) (1001) oznaczoną wskaźnikami Millera.

Te żelazo-krzemowe blachy o zorientowanej strukturze ziaren produkuje się obecnie przemysłowo w ciągu kolejnych operacji gorącego walcowania, obróbki cieplnej, walcowania na zimno, obróbki cieplnej, następnego zimnego walcowania oraz końcowej obróbki cieplnej dla odwęglenia, odsiarczenia i rekrytalizacji. Zwykle wlewki przeobraża się na wyroby o postaci taśm albo blach o grubości mniejszej od 3,75 mm, określano zwykle jako „taśmy gorąco walcowane”. Gorąco walcowaną taśmę walcuje się na zimno z pośrednim wyżarzaniem, dla otrzymania gotowej blachy albo taśmy, przy redukcji grubości co najmniej 50% oraz podaje się ją końcowej obróbce wyżarzania, dla wytworzenia struktury włóknistej.

Jak ujawniono w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 905 842 własności magnetyczne blach można znacznie poprawić przez dodanie boru w określonej proporcji do azotu zawartego w stali w czasie końcowego wyżarzania. Zgodnie z tym

2

opisem ilość boru koniecznego do osiągnięcia poprawy wspomnianych wyżej własności magnetycznych jest bardzo mała, lecz ściśle określona.

Podobnie w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 905 843 stwierdzono, że dodatek boru w odpowiedniej proporcji do azotu przy utrzymaniu stosunku manganu do siarki poniżej 2,1 daje znaczne polepszenie własności magnetycznych wyrobu wytworzonego w dwu proporcjach zimnego walcowania z pośrednim wyżarzaniem.

Znany jest sposób w którym stosuje się niewielkie lecz ściśle określone ilości boru w materiale żelazo-krzemowym. Sposób według tego zgłoszenia polega na walcowaniu na zimno żelazo-krzemowej blachy gorąco walcowanej bezpośrednio do grubości końcowej bez pośredniej obróbki cieplnej, przy czym stosuje się dodatek niewielkich lecz określonych ilości boru i utrzymuje się stosunek manganu do siarki poniżej 1,8.

Stwierdzono, że w pewnych warunkach obecność boru w powłoce izolacyjnej blachy krzemowej może mieć korzystny wpływ na ukierunkowanie struktury (110) oznaczonej wskaźnikami Millera w czasie wtórnej rekrytalizacji oraz na związane w tym określone własności magnetyczne.

Stwierdzono zwłaszcza, że obecność bardzo małych ilości boru w powłoce w czasie końcowego wyżarzania wpływa na znaczne polepszenie własności magnetycznych. Obecność boru ma decydu-

jący wpływ na wtórną rekrytalizację. Jednakże stwierdzono również, że obecność boru w powłoce izolacyjnej w czasie końcowego wyżarzania nie daje tak korzystnych rezultatów jeżeli sam materiał nie zawiera boru jako składnika.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania stalowych blach krzemowych nie mającego wad znanych sposobów i pozwalającego na otrzymanie blach krzemowych mających powtarzalne dobre własności elektryczne i magnetyczne.

Cel wynalazku osiągnięto przez opracowanie sposobu wytwarzania stalowych blach krzemowych w których stosuje się powłokę izolującą elektrycznie zawierającą 6,0 do 150 części boru na milion części materiału blachy krzemowej oraz przeprowadza się końcową obróbkę cieplną pokrytej blachy. Stosuje się całkowitą ilość boru w materiale blachy i w powłoce od 7,5 do 90 części boru na milion części materiału blachy krzemowej. Stosuje się powłokę zawierającą 50 do 80 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

Korzystnie stosuje się w powłoce bor w postaci kwasu borowego albo boranu sodowego.

Nakłada się elektrolitycznie na blachę powłokę izolacyjną elektrycznie a następnie blachę styka się z wodnym roztworem związku boru. Korzystnie nanosi się zawieszinę tlenku magnezu na blachę za pomocą pędzla a następnie powleka się otrzymaną powłokę roztworem kwasu borowego.

Stosuje się zawartość boru w materiale blachy krzemowej 1,5 części boru na milion a w powłoce 15 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

Stosuje się zawartość boru w materiale blachy krzemowej 6,9 części na milion, a w powłoce 15 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

Stosuje się blachę krzemową zawierającą 10 części boru na milion i 50 części azotu na milion i powłokę zawierającą od 10 do 70 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

Stosuje się blachę krzemową zawierającą 50 części boru na milion i od 80 do 90 części azotu na milion i powłokę zawierającą od 10 do 40 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

Stosuje się blachę krzemową zawierającą mangan i siarkę w stosunku do 2,5 części manganu na 1 część siarki.

Stosuje się roztwór wodny zawierający  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  w ilości 6 gramów na 1 dm<sup>3</sup> albo w ilości 10 gramów na 1 dm<sup>3</sup>.

Stosuje się jako związek boru kwas borowy, przy czym stosuje się roztwór zawierający od 1 do 15 gramów kwasu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem można zmniejszyć ilość boru jako składnika stopowego, przy czym nie powoduje to pogorszenia własności gotowej blachy krzemowej, które przypisuje się obecności boru w końcowym wyżarzaniu.

Dla fachowca będzie oczywiste, że można stosować również inne związki zawierające bor, które zachowują swoje własności w środowisku końcowej obróbki wyżarzającej.

Podstawowym wymaganiem jakie stawia się tym związkom jest to aby rozkładały się w warunkach

końcowej obróbki wyżarzania, tak aby bor mógł dyfundować w powierzchnię blachy w celu wytworzenia korzystnych opisanych wyżej własności.

Ponadto stwierdzono, że stosunek manganu do siarki wynoszący 2,5 do 1 zapewnia uzyskanie powtarzalnych dobrych własności magnetycznych.

Dane zebrane w czasie opisanych badań zostały graficznie przedstawione na załączonym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres przenikalności w funkcji zawartości boru w taśmie zimno walcowanej, fig. 2 — wykres stratności w funkcji zawartości boru w taśmie zimno walcowanej, krzywa pokazuje rezultaty naniesienia pędzlem powłoki magnezowej wraz z roztworem kwasu borowego przed końcową obróbką wyżarzania, fig. 3 — wykres przenikalności i stratności w funkcji maksymalnej zawartości boru przechodzącego z powłoki do taśmy, trzy krzywe ilustrują stosunkowo niewielką poprawę przenikalności wraz ze wzrostem zawartości boru w powłoce i nieco większą poprawę stratności dla tego samego zakresu zawartości boru, fig. 4 — wykres przenikalności funkcji maksymalnej ilości boru przechodzącego z taśmy do powłoki, cztery krzywe przedstawiają efekt zwiększenia zawartości azotu w stali do 42 — 84 części na milion, a jedna z nich przedstawia również efekt zwiększenia zawartości boru w stali w zakresie od 9 — 50 części na milion, fig. 5 — wykres analogiczny do fig. 4 dla próbek stali o większej od 40% zawartości siarki, fig. 6 — wykres analogiczny do fig. 4 i 3 gdzie krzywe przedstawiają dane zebrane z testów przetwarzania, zgodnie ze sposobem według wynalazku, stali mającej jeszcze wyższą zawartość siarki.

Zgodnie z wynalazkiem opisaną wyżej blachę o grubości pośredniej wykonuje się przez przygotowanie wytopu stali krzemowej o pożądanym składzie chemicznym, a następnie odlanie wlewka i gorące walcowanie do grubości pośredniej. Tak więc kąpiel w kadzi zawiera od 2,2 do 4,5% krzemu, manganu i siarki w takich ilościach aby stosunek manganu do siarki był mniejszy jak 2,3 od 3 do 50 części boru na milion i 15 do 95 części azotu na milion w zakresie proporcji do boru wynoszącej 1:1 i 15:1, przy czym pozostałość stanowi żelazo i niewielka ilość zwykłych zanieczyszczeń jak węgiel, aluminium, miedź i tlen.

W drugim przypadku wytop w kadzi może zawierać od 2,2 do 4,5 % krzemu i od około 1,5 do 50 części boru na milion oraz około 30 do 90 części azotu na milion w proporcji do boru wynoszącej 1:1 i 15:1, manganu do około 0,10% oraz siarki aż do zawartości 2,5 części manganu na część siarki, przy czym pozostałość stanowi żelazo oraz zwykle zanieczyszczenia.

W obu przypadkach po wyżarzaniu taśmę walcowaną na gorąco walcuje się na zimno z pośrednim albo bez wyżarzania pośredniego na grubość końcową i następnie odwęгла się.

Otrzymaną jednym ze sposobów drobnoziarnistą blachę krzemową o strukturze pierwotnej rekrytalizacji przygotowuje się do ostatecznego wyżarzania prowadzącego do ukierunkowania struktury przez nałożenie zgodnie z wynalazkiem powłoki zawierającej bor. Korzystnie operację nakładania po-

włoki realizuje się na drodze elektrolitycznej, według sposobu ujawnionego w opisie patentowym St. Zjed. Ameryki nr 3 054 732, przez co utrzymuje się powłokę  $Mg(OH)_2$  o grubości od około 0,005 mm do 0,012 mm. Następnie tak powleczoną blachę zanurza się w wodnym roztworze kwasu borowego albo boru sodu albo innego związku sodu rozpuszczalnego w wodzie, zawierającego od 5 g do 10 g na 1 dm<sup>3</sup> związku boru.

Ostatnią operacją sposobu według wynalazku jest wygrzewanie blachy z naniesioną powłoką w wodorze albo w mieszaninie azotu i wodoru dla wywołania, począwszy od temperatury 950°C, wzrostu wtórnego ziarna. W miarę jak temperatura wzrasta do 1000°C z szybkością 50°C na godzinę, kończy się proces rekrytalizacji i nagrzewanie można prowadzić do 1175°C dla całkowitego usunięcia resztek węgla, siarki i azotu.

Sposób według wynalazku jest zilustrowany za pomocą poniższych przykładów.

**Przykład I.** Taśmy ze stali krzemowej o poniższym składzie przygotowano za pomocą sposobu ujawnionego w opinii patentowej St. Zjed. Ameryki nr 3 905 843.

Węgiel — 0,030%  
 mangan — 0,035%  
 siarka — 0,031%  
 bor — 0,0010%  
 azot — 0,0050%  
 miedź — 0,24%  
 aluminium — 0,005%  
 żelazo — reszta

Z określonego wyżej wytopu przewalcowano blachy o grubości 0,25 mm i 0,34 mm w serii zabiegów walcowania na gorąco po których następuje wytrawianie i wyżarzanie blachy o grubości pośredniej, około 2,54 mm. Następnie przeprowadzono walcowanie na zimno do grubości 1,5 mm, wyżarzono i przewalcowano na zimno do grubości 1,5 mm, wyżarzono i przewalcowano na zimno do grubości końcowej, po czym zimno wywalcowaną blachę poddano cieplnej obróbce odwęglającej w temperaturze 800°C przez 8 minut w atmosferze wodorowej, punkt rosy w temperaturze pokojowej.

Próbki według Epsteina wycięto z blachy krzemowej mającej powłokę  $Mg(OH)_2$  o grubości 0,003 mm zgodnie z wymienionym wyżej opisem patentowym St. Zjed. Ameryki nr 3 054 732, dokładnie według przykładu 2 tego opisu.

Z próbek o grubości 0,265 mm i 0,34 mm wybrano trzy dla przeprowadzenia badań sposobu według wynalazku, przy czym jedna próbka z każdej grupy była próbką kontrolną i nie zawierała boru w powłoce magnezowej. Drugą próbkę z każdej grupy zanurzano na 15 sekund w roztworze 5 g/dm<sup>3</sup> boranu sodowego, trzecią próbkę na 15 sekund w roztworze 10 g boranu sodowego. Następnie sześć próbek taśm wyżarzono w temperaturze 1160°C w atmosferze wodoru przez 5 godzin, własności magnetyczne otrzymanych próbek przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Próbka	Stężenie roztworu $Na_2B_4O_7$ w g/dm <sup>3</sup>	Stratność mW/kg próbek z powłoką przy indukcji		Przenikalność $\mu$ przy 10 H (z powłoką)
		1,5 T	1,7 T	
11-1H 0	0	1315,6	1975,6	1799
11-1H 5	5	1511,4	2138,4	1806
11-1H 10	10	1306,8	1848,0	1881
14-1H 0	0	1562,0	2310,0	1743
14-1H 5	5	1900,8	2728,0	1707
14-1H 10	10	1628,0	2288,0	1801
11-1B 0	0	1454,2	2200,0	1729
11-1B 5	5	1421,2	1997,6	1834
11-18 10	10	1458,6	2182,4	1747
14-18 0	0	1463,0	2173,6	1767
14-18 5	5	1395,0	2332,0	1797
14-18 10	10	1672,0	2384,8	1778

**Przykład II.** Przygotowano dwa pakiety według Epsteina z blachy o grubości 0,2675 mm i 0,26925 mm i powleczono elektrolitycznie zgodnie z przykładem 1, a następnie zanurzono przez 15 sekund w 7,5 g/dm<sup>3</sup> w wodnym roztworze  $Na_2B_4O_7$ .

Pakiety poddano końcowej obróbce wyżarzania według przykładu 1.

Wyniki testu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Pakiet	Stratność w mW/kg przy indukcji			Przenikalność $\mu$ przy 10H
	1,5 T	1,6 T	1,7 T	
1H Wyżarzanie laboratoryjne	1284,8	1570,8	1777,6	1842
1H Wyżarzanie laboratoryjne	1278,2	1573,0	1775,4	1843

**Przykład III.** W innym teście przeprowadzonym zgodnie ze sposobem według wynalazku przygotowano wytop stosując 80F żelazo-krzem, według wymienionego wyżej opisu patentowego St. Zjed. Ameryki nr 3 905 843, którego skład był następujący:

krzem — 3,10%  
 miedź — 0,26%  
 mangan — 0,032%  
 siarka — 0,014%  
 węgiel — 0,024%  
 bor — 0,0015%  
 azot — 0,0035%

Przeprowadzono walcowanie na gorąco oraz bezpośrednio na zimno do grubości końcowej około 0,275 mm. Zimno walcowany materiał odwęglono i pokryto powłoką magnezową według sposobu ujawnionego w opisie patentowym St. Zjed. Ameryki nr 3 054 732 a następnie zanurzono w roztworze zawierającym 537 dm<sup>3</sup> wody, 6,75 kg kwasu borowego, i 1,89 dm<sup>3</sup> amoniaku. W ten sposób wprowadzono do powłoki magnezowej około 50 części na milion boru.

Otrzymane w ten sposób paski z powłoką wyżarzano w temperaturze 2150°C w atmosferze suchego wodoru przez 3 godziny.

Stwierdzono, że otrzymane w ten sposób próbki po końcowym wyżarzeniu mają dobre własności magnetyczne, przenikalność 0,024 T na 1 A/m, w

Materiał został poddany normalizacji końcowej i pokryty elektrolitycznie powłoką magnezu o grubości 0,005 mm oraz zanurzony w 1% roztworze kwasu borowego przygotowanym zgodnie z przykładem 3.

Próbki pakietów Epsteina z kilku zwojów zanurzono ponownie w laboratoryjnym roztworze 1% kwasu borowego, dwie inne próbki z każdego zwoju zanurzono ponownie w warunkach laboratoryjnych w roztworach kwasu borowego o stężeniach 2% i 3%. Analitycznie stwierdzono, że powłoka zawiera bor w ilościach podanych w tabeli 3, w której podano również własności magnetyczne w próbach mających postać pakietów Epsteina po wyżarzeniu w temperaturze 1185°C w atmosferze suchego wodoru przez 3 godziny.

Tabela 3

Seria	Stratność w mW/kg przy indukcji 1,7 T	Przenikalność $\mu$ przy 10/H	Powłoka borowa mg/pasmo
1. normalizowana powleczona zanurzeniowo	1443,2	1976	0
1%	1522,4	1872	0,68
2%	1482,8	1909	1,24
3%	1555,4	1885	1,72
2. normalizowana powleczona zanurzeniowo	1551,0	1887	2,20
1%	1474,0	1886	8
2%	1408,0	1900	1,57
3%	1427,8	1912	2,06
3. normalizowana powleczona zanurzeniowo	1449,8	1921	2,86
1%	1364,2	1906	2,88
2%	1443,2	1870	0
3%	1414,6	1886	0,89
1%	1436,6	1909	1,33
2%	1447,6	1907	2,13
3%	1513,6	1886	2,50

polu 7,958.10<sup>2</sup> A/m, a stratność 1,03 i 1,38 W/kg przy indukcji 1,5 T i 1,7 T.

Przykład IV. Zgodnie z innym przykładem według wynalazku przygotowano wytop stali o następującym składzie:

krzem — 3,15%  
 miedź — 0,26%  
 mangan — 0,32%  
 siarka — 0,14%  
 węgiel — 0,26%  
 fosfor — 0,005%  
 chrom — 0,06%  
 nikiel — 0,091%  
 tytan — 0,004%  
 cyna — 0,011%  
 bor — 0,011%  
 azot — 0,0035%  
 żelazo — reszta

Mn/S = 2,29

I w tym przypadku przeprowadzono walcowanie na gorąco i bezpośrednio walcowanie na zimno na grubość końcową, 0,265 mm.

Jeden miligram Epsteina = 50 części na milion w równoważniku żelazo-krzemowym.

Przykład V. Przetopiono dwanaście wsadów laboratoryjnych w powietrznym piecu indukcyjnym pod osłoną argonu, złożonych z żelaza elektrolitycznego i 98% żelazokrzemu, zawierających w sumie 3,1 krzemu, 0,1% miedzi i 0,003% chromu. Tę samą ilość siarki (0,024%), w postaci siarczku żelaza dodano do każdego wsadu, przy czym wyniki analizy siarki obejmowały zakres od 0,033% do 0,019% ze średnią 0,026%.

Z wlewków odlanych z tych wytopów wycięto próbki o grubości 4,45 mm i przewalcowano na gorąco, z temperatury początkowej walcowania 1200°C w sześciu przejściach na grubość 2,25 mm. Po wytrawieniu, próbki taśmy przewalcowanej na gorąco poddano obróbce cieplnej w temperaturze 950°C, przy czym czas wyżarzania między 930°C i 950°C wynosił około 3 minuty. Następnie gorąco walcowane taśmy przewalcowano na ziarno bezpośrednio do grubości 0,270 mm i wyniki analizy przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Skład określony na podstawie taśmy zimno walcowanej

Wsad	B ilość części na milion części masy wsadu	N ilość części na milion części masy wsadu	O ilość części na milion części masy wsadu	% Mn	% S	% C
1	1	68	70	0,034	0,025	0,038
2	1,2	—	—	0,036	0,033	0,037
3	1,6; 1,4	—	—	0,035	0,025	0,038
4	1,8	—	—	0,034	0,019	0,040
5	2,4; 3,1	49	76	0,035	0,029	0,033
6	5,6	48	90	0,035	0,025	0,044
7	6,9	46	88	0,036	0,030	0,037
8	7,4	52	115	0,036	0,021	0,039
9	14	50	98	0,035	0,031	0,036
10	24	46	96	0,036	0,024	0,038
11	26, 25	62	70	0,036	0,022	0,040
12	29	47	69	0,035	0,023	0,038

Próbki o wymiarach według Epsteina z zimno walcowanego materiału odwęglono do około 0,007% przez wygrzewanie w temperaturze 800°C w atmosferze wodoru o wilgotności odpowiadającej +21°C. Odwęglone próbki powleczone za pomocą pędzla zawieszoną magnezu tak, że przyrost wagi każdej próbki wynosił 40 mg a do każdej powleczonej magnezem próbki dodano boru stosując 0,5 albo 1,0% kwas borowy, który wprowadził do powłoki tyle boru, że jeśli cały bor z powłoki przedyfundowałby do masy żelazo-krzemu to zawartość boru w metalu wzrosłaby do 15 albo odpowiednio 30 części na milion.

Własności magnetyczne wyrobów otrzymanych zgodnie z opisanym wyżej sposobem według wynalazku i własności próbek porównawczych przedstawiono w tabeli 5 i na fig. 1 i 2.

Tabela 5 i figura 1 przedstawiają wpływ dodatku boru do powłoki na przenikalność. Wprowadzenie boru do powłoki w ilości 15 części na milion odpowiadającej teoretycznie maksymalnej zawartości w stopie powoduje znaczny wzrost własności magnetycznych, zwłaszcza tych stopów, które początkowo zawierały 1,5 lub 1,8 części na milion boru. Podwojenie ilości boru w powłoce miało na

Tabela 5

Własności magnetyczne po końcowej obróbce wyżarzania w wodorze

Wsad	$\beta$ ilość części na milion części masy wsadu	Tylko MgO		MgO + 15 części na milion B		MgO + 30 części na milion B	
		1,7 T	$\mu$ 10H	1,7 T	$\mu$ 10H	1,7 T	$\mu$ 10H
1	1	—	1383	—	1402	—	1394
2	1,2	—	1432	1322	1483	—	1467
3	1,5	1136	1664	730	1873	1000	1678
4	1,8	929	1751	739	1876	1094	1655
5	2,7	771	1849	725	1881	940	1730
6	5,6	750	1887	—	—	741	1856
7	6,9	696	1892	678	1908	—	—
8	7,4	749	1890	702	1898	755	1845
9	14	747	1891	701	1900	870	1768
10	24	813	1844	736	1889	1322	1536
11	26	754	1873	690	1900	803	1805
12	29	—	1472	—	1423	—	1406

Próbki z powłoką, zarówno te powleczone kwasem borowym oraz niepowleczone poddano końcowej obróbce wyżarzającej obejmującej nagrzewanie od temperatury 800°C do 1175°C z szybkością 40°C w atmosferze suchego wodoru i utrzymywanie w końcowej temperaturze przez 3 godziny.

celu zmniejszenie przenikalności końcowego wyrobu.

Zmniejszenie przenikalności próbek mających dużą zawartość boru można wytłumaczyć przez brak równowagi między borem i azotem, o czym świadczą bardzo rozbieżne wyniki dla wytopu zawierającego dużą ilość azotu.

Krzywa A według fig. 1 reprezentuje dane uzyskane z próbek mających powłoki nie traktowane roztworem boru, podczas gdy krzywe B i C reprezentują dane z próbek pokrytych powłoką magnezową traktowaną roztworem zawierającym bor, w ilości 15 części na milion, (krzywa B) i 30 części na milion, (krzywa C), w stosunku do masy stopu. Poprawę stratności będącą rezultatem wprowadzenia dodatków do powłoki przedstawiono na fig. 2.

Znaczne polepszenie własności dla dwu stopów zawierających najmniejsze ilości boru jest głównie rezultatem zwiększonej przenikalności podczas gdy wartość stratności około 50 części na milion dla stopów o większej zawartości boru przy minimalnej albo braku zmiany przenikalności jest typowym zjawiskiem dla wytopów laboratoryjnych i hutniczych.

Przykład VI. Przygotowano wytop żelazo-krzemowy według sposobu ujawnionego w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 905 843.

Skład wytopu był następujący:

krzem	— 3,10%
miedź	— 0,29%
mangan	— 0,033%
siarka	— 0,019%
węgiel	— 0,24%
bor	— 0,0015%
azot	— 0,0058%

Pakiety według Epsteina wykonano z pasów odciętych z zimno walcowanej i odwęglonej blachy. Część pasów pokryto powłoką magnezową zgodnie

40°C do temperatury maksymalnej 1175°C, którą utrzymywano przez 4 godziny.

Otrzymane po końcowym wyżarzeniu próbki poddano badaniom własności magnetycznych. Wyniki pomiarów przedstawiono na fig. 3. Ponadto w pewnej ilości próbek pomierzono wielkość ziarna. W próbce porównawczej nie zawierającej boru w powłoce, wielkość ziarna wynosiła 9,8 mm, w próbce zawierającej 15 części na milion boru w powłoce — 10,4 mm, a w próbce zawierającej 30 części na milion boru — 11,5 mm. Ta ostatnia wartość jest całkowicie niezgodna ze znaną zależnością, że zmniejszenie wielkości ziarna z 12 mm do 4 mm powoduje spadek stratności około 110 mW/kg.

Z figury 3 wynika, że dodanie boru do powłoki żelazo-krzemu zawierającego bor powoduje znaczne zmniejszenie stratności i nieco mniejszą zmianę przenikliwości to jest stosunkowo niewielki wzrost przenikalności w zakresie od 5 do 10 części na milion do 90 części na milion boru przechodzącego do żelazokrzemu z powłoki.

Przykład VII. Przygotowano w powietrznym piecu indukcyjnym 11 laboratoryjnych wytopów, zarówno pod osłoną argonu i przepuszczając argon przez masę wytopu przed odlaniem, jak i z azotem jako osłoną i/albo przedmuchem.

Użycie samego argonu dało w wyniku najniższą zawartość azotu w wytopie. Wszystkie wytopy zawierały 3,1% krzemu, 0,1% miedzi, 0,03% chromu. Taśmy przewalcowane na zimno zgodnie z przykładem 1 miały dla poszczególnych wytopów skład analityczny podany w tabeli 6.

Tabela 6  
Skład wytopów wyznaczony z analizy taśm zimnowalcowanych

Wytop	% Mn	% S	% C	B ilość części na milion	N — ilość części na milion
20	0,025	0,011	0,036	7,8	42
21	0,027	0,010	0,035	6,2	48
22	0,025	0,010	0,033	9,2	84
23	0,027	0,013	0,036	6,7	43
24	0,025	0,014	0,029	7,2	55
25	0,025	0,013	0,030	7,7	62
26	0,025	0,013	0,030	8,2	72
27	0,024	0,017	0,030	6,3	42
28	0,024	0,018	0,032	5,9	60
29	0,025	0,019	0,031	6,7	93
30	0,025	0,010	0,033	51,0	84

z przykładem 5, a następnie naniesiono pędzlem roztwór kwasu borowego dla wprowadzenia różnych ilości boru od 10 części na milion do 90 części na milion, jak widać na wykresie fig. 3. Pozostałe pasy pokryto tlenkiem magnezowym, do którego przedtem domieszano różne ilości boru w ilości od 10 do 70 części na milion.

Pakiety Epsteina wykonane z tak przygotowanych próbek i innych pokrytych powłoką lecz nie traktowanych borami załadowano do pieca w celu końcowego wyżarzenia w temperaturze 800°C i wygrzewano podwyższając temperaturę z szybkością

Pasy o wymiarach według Epsteina materiałów przewalcowanych na zimno odwęglono do zawartości węgla niższej od 0,01% w temperaturze 800°C w wodorze, punkt rosy 22°C. Następnie pasy polewczono pędzlem zawiesiną tlenku magnezu tak, że waga każdego pasa wzrosła o 40 mg i wprowadzono bor do kilku powłok za pośrednictwem roztworu kwasu borowego o stężeniach będących wielokrotnościami 0,5%.

Analiza zawartości boru w powłoce przed końcowym wyżarzeniem wykazała, że zawartości boru wzrosły liniowo o około 12 części na milion, w od-

miesieniu do wagi pasa a nie powłoki, dla każdego 0,5% przyrostu stężenia. Końcowe wyżarzanie obejmowało nagrzewanie z szybkością 40°C na godzinę od temperatury 800°C do 1175°C i wygrzewanie w tej temperaturze przez 3 godziny.

Przenikalność pakietów Epsteina wyżarzonych z dodatkiem i bez dodatku kwasu borowego do powłoki pasów przedstawiono na fig. 4, 3 i 6, gdzie wytopy zgrupowano odpowiednio do zawartości azotu w pasach przed końcową obróbką wyżarzania. Ponadto na fig. 4—6 oznaczono przy kilku punktach stratność.

Stwierdzono, że wszystkie wytopy miały polepszone własności na skutek dodania boru do powłoki, przy czym największą poprawę własności zaobserwowano przy niskiej zawartości siarki w wytopie zawierającym dużo azotu.

Bez dodatku boru do powłoki, wszystkie cztery wytopy zawierające małą ilość siarki dają normalny wzrost ziarna, lecz po dodaniu boru do powłoki wytop o dużej zawartości azotu daje pełną wtórną rekrytalizację. Tendencja do wysokich przenikliwości związana z dużą zawartością azotu pojawia się również przy wytopach o pośredniej zawartości siarki, wytop o niskiej zawartości azotu jest pod tym względem gorszy niż pozostałe w tej grupie.

Nie zaobserwowano również wad powierzchni, jak pęcherze i łuska, związanych zwykle z dużą zawartością azotu w żelazokrzemie.

W niniejszym opisie oraz załączonych zastrzeżeniach jak również na rysunkach, zawartość boru w powłoce oznacza całkowitą ilość zawartą teoretycznie w pasie żelazokrzemowym z powłoką. W rzeczywistości niewielka część boru przedyfunduje do pasa w czasie końcowego wyżarzania przed zakończeniem wtórnej rekrytalizacji.

Zależnie od okoliczności, część ta może sięgać aż do połowy ilości boru znajdującego się w powłoce o niskiej zawartości boru.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stalowych blach krzemowych o zorientowanej strukturze krystalicznej, w którym przygotowuje się blachę krzemową o strukturze drobnoziarnistej zawierającej od 2,2% do 4,5% krzemu, od 1,5 do 50 części boru na milion, 30 do 90 części azotu na milion w stosunku do boru od 1,0 do 15 części azotu na jedną część boru, następnie blachę pokrywa się powłoką izolującą, **znamienny tym**, że stosuje się powłokę izolującą elektrycznie zawierającą 6,0 do 150 części boru na milion części materiału krzemowej blachy oraz przeprowadza się końcową obróbkę cieplną pokrytej blachy.

2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się całkowitą ilość boru w materiale blachy i w powłoce od 7,5 do 90 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się powłokę zawierającą 50 do 80 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wprowadza się bor do powłoki w postaci kwasu borowego.

5. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wprowadza się bor do powłoki w postaci boranu sodowego.

6. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że nakłada się elektrolitycznie na blachę powłokę izolacyjną elektrycznie a następnie blachę kontaktuje się z wodnym roztworem związku boru.

7. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że nanosi się zawiesinę tlenku magnezu na blachę za pomocą pędzla a następnie powleka się powłokę wodnym roztworem kwasu borowego.

8. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się zawartość boru w materiale blachy krzemowej 1,5 części boru na milion a w powłoce około 15 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

9. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się zawartość boru w materiale blachy krzemowej 6,9 części na milion, a w powłoce 15 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

10. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się blachę krzemową zawierającą 10 części boru na milion i 30 części azotu na milion i powłokę zawierającą od 10 do 70 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

11. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się blachę krzemową zawierającą 50 części boru na milion i od 80 do 90 części azotu na milion i powłokę zawierającą od 10 do 40 części boru na milion części materiału blachy krzemowej.

12. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się blachę krzemową zawierającą mangan i siarkę w stosunku do 2,5 części manganu na 1 część siarki.

13. Sposób, według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wodny zawierający  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  w ilości 5 gramów na 1 dm<sup>3</sup>.

14. Sposób, według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wodny zawierający  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  w ilości 10 gramów na 1 dm<sup>3</sup>.

15. Sposób, według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się jako związek boru kwas borowy, przy czym stosuje się roztwór zawierający od 1 do 15 gramów kwasu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu.





