



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26. 05. 79 (P. 215881)

Pierwszeństwo: 30. 05. 78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 11. 02. 80

Opis patentowy opublikowano: 20. 01. 1984

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
P. 21. 05. 1979 (P. 215881)

Int. Cl.³

C25D 9/10
H01F 1/04

Twórca wynalazku: Clarence Lake Miller

Uprawniony z patentu: Allegheny Ludlum Industries, Inc., Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania elektromagnetycznej stali krzemowej o dużej przenikalności magnetycznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elektromagnetycznej stali krzemowej o dużej przenikalności magnetycznej, będącej stałą o teksturze Gossa.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3054732 znany jest sposób elektrolitycznego pokrywania stali krzemowej podkładową powłoką ogniotrwałą. W sposobie tym, stal stanowi katodę elektrolizera, w którym elektrolizie poddaje się wodny roztwór zawierający co najmniej jeden związek typu rozpuszczalnej w wodzie soli wapnia, magnezu, manganu lub glinu. Wytworzona tym sposobem powłoka przylega do stali znacznie lepiej niż powłoki zawiesinowe i ma lepsze właściwości izolacyjne.

Z opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3676227, 3700506 i 3945862, a także z innych źródeł literaturowych, znane są powłoki zawiesinowe zawierające bor. Powłoki zawiesinowe różnią się jednak znacznie od powłok galwanicznych. Kształt cząstek powłoki nanoszonej elektrolitycznie jest inny niż kształt cząstek w powłoce zawiesinowej.

Inny charakter ma również reakcja między powłoką i jej podłożem. Powłoki zawiesinowe są bardzo kruche przed operacją wyżarzania, podczas gdy powłoki galwaniczne nie wykazują kruchości. Z drugiej strony, powłoki galwaniczne wytwarzają podczas wyżarzania tekstury znacznie więcej wody.

Obecnie stwierdzono, że stosując sposób według wynalazku otrzymuje się stal krzemową wyka-

2

zując wszelkie korzystne cechy stali pokrytej powłoką galwaniczną, a przy tym będącą stałą o teksturze Gossa, mającą dużą przenikalność magnetyczną.

Sposób według wynalazku obejmuje sporządzanie stopu stali krzemowej zawierającego wagowo do 0,07% węgla, do 0,24% manganu, do 0,09% takiego pierwiastka jak selen lub siarka, do 0,05% glinu, do 0,02% azotu, do 1,0% miedzi i 2,5—4,0% krzemu, odlewanie stali, walcowanie na gorąco, walcowanie na zimno w jednym lub kilku przepustach, normalizowanie międzyoperacyjne gdy stosuje się dwa lub więcej niż dwa przepusty walcowania na zimno, odwęglanie, nanoszenie ogniotrwałej powłoki tlenkowej i końcowe wyżarzanie tekstury, przy czym nanoszenie powłoki na stal prowadzi się drogą elektrolizy wodnego roztworu zawierającego jako główny składnik co najmniej jeden związek, taki jak rozpuszczalna w wodzie sól wapnia, magnezu lub glinu, stosując stal jako katodę, po czym pokrytą powłoką stal usuwa się z roztworu i wygrzewa się tę stal w podwyższonej temperaturze, a cechą tego sposobu jest to, że do elektrolitu dodaje się bor i elektrolitycznie wytwarza się na stali ściśle przylegającą powłokę wodorotlenku metalu stanowiącego kation rozpuszczalnej w wodzie soli, zawierającą bor w ilości co najmniej 3 części na milion w przeliczeniu na wagę stali.

Na ogół ilość boru w powłoce nie przewyższa 100 części na milion. Ogniotrwała powłoka tlenkowa tworzy się podczas wygrzewania pokrytej powłoką

stali w podwyższonej temperaturze, przy czym zazwyczaj ma to miejsce podczas końcowego wyżarzania tekstury.

Metody prowadzenia znanych etapów procesu nie mają decydującego znaczenia dla istoty wynalazku i mogą być zgodne z opisanymi w wyżej podanych opisach patentowych, a także w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3855020. Określenie „odlewianie” obejmuje także ciągle procesy odlewania.

Zakresem wynalazku objęta jest również obróbka cieplna taśm walcowanych na gorąco.

Przenikalność magnetyczna stali wytworzonej sposobem według wynalazku wynosi co najmniej $23738 \cdot 10^{-7} \text{ T/(A/m)}$ w polu magnetycznym o natężeniu $7,96 \cdot 10^3 \text{ A/m}$.

Jakkolwiek istnieje podstawa do przypuszczenia, że sposobem według wynalazku wytwarzać można stale krzemowe ze stopów o dowolnym składzie, szczególnie korzystny jest stop zawierający wagowo 0,02–0,07% węgla, 0,01–0,24% manganu, 0,005–0,09% takiego pierwiastka jak siarka lub selen, 0,015–0,05% glinu, do 0,02% azotu, do 1,0% miedzi, 2,5–4,0% krzemu i żelazo jako resztę.

Korzystnym elektrolitem jest roztwór związku wapnia i/lub magnezu zawierający bor, przy czym bor może być związany chemicznie lub fizycznie. Korzystnym związkiem jest związany z borem tlenek magnezowy. Elektrolit może również zawierać inne substancje, np. inhibitory wzrostu ziarn, takie jak siarka. Stosuje się dodatek kwasów, np. kwasu octowego, które reagując ze związkami tworzą rozpuszczalne w wodzie sole. Podczas nakładania powłoki wodorotlenkowej wartości pH elektrolitu powinna wynosić co najmniej 7. Temperatura elektrolitu wynosi zazwyczaj co najmniej $48,9^\circ\text{C}$.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład. Odlewa się wlewki stali krzemowej i poddaje go obróbce prowadzącej do otrzymania stali krzemowej o teksturze Gossa. Skład wagowy stopu jest następujący:

węgiel	0,055%
mangan	0,13 %
siarka	0,043%
glin	0,0029%
azot	0,0055%
miedź	0,19%
bor	0,0004%
krzem	2,92%
żelazo	reszta

Obróbka obejmuje kilkugodzinne wygrzewanie w podwyższonej temperaturze, walcowanie na gorąco do grubości nominalnej 0,2 cm, normalizowanie walcowanej na gorąco taśmy, walcowanie na zimno na ostateczną grubość taśmy, odwęglanie, nanoszenie ogniotrwałej powłoki tlenkowej i końcowe wyżarzanie tekstury.

Podkładową ogniotrwałą powłokę tlenkową nakłada się prowadząc elektrolizę z użyciem stali jako katody, usuwając stal z roztworu i wygrzewając pokrytą powłoką stal w podwyższonej temperaturze. Elektrolit sporządza się mieszając 24,1 ml kwasu octowego, 8,5 g związanego z borem tlenku magnezowego i 976 ml wody. Związany z borem tlenek magnezowy zawiera 0,14% boru. Pokrywanie stali

powłoką prowadzi się przy gęstości prądu $0,044 \text{ ampera/cm}^2$, w temperaturze $65,6^\circ\text{C}$. Powłoka zawiera około 6 części na milion boru w przeliczeniu na wagę stali.

Osiem próbek stali (próbki A-H) poddaje się badaniom na przenikalność magnetyczną i straty w rdzeniu. Wyniki badań przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Próbka	Grubość taśmy (cm)	Przenikalność magnetyczna w polu magnetycznym o natężeniu $7,96 \cdot 10^3 \text{ A/m}$ w $\text{T/(A/m)} \cdot 10^{-7}$	Straty w rdzeniu przy 17 kB (T) (w watach/kg)
A	0,0297	24391,5	1,548
B	0,0292	23379	1,522
C	0,0289	24316,2	1,524
D	0,0287	23813,8	1,703
E	0,0295	24316,2	1,482
F	0,0289	24316,2	1,476
G	0,0289	24316,2	1,478
H	0,0289	24140,3	1,542

Z danych przedstawionych w tabeli 1 jasno wynika, iż wprowadzenie boru do elektrolitu jest korzystne.

W przypadku wszystkich ośmiu próbek przenikalność w polu magnetycznym o natężeniu $7,96 \cdot 10^3 \text{ A/m}$ wynosi powyżej $23738 \cdot 10^{-7} \text{ T/(A/m)}$ a dla większości próbek straty w rdzeniu nie przewyższają 1,542 watów/kg przy 17 kB (T). Powłoki doskonale przylegają do stali.

Trzy inne próbki (próbki I-K) z tego samego wlewka poddaje się obróbce podobną metodą lecz do elektrolitu nie wprowadza się boru. Właściwości magnetyczne tych próbek przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Próbka	Grubość taśmy (cm)	Przenikalność magnetyczna w polu magnetycznym o natężeniu $7,96 \cdot 10^3 \text{ A/m}$ w $\text{T/(A/m)} \cdot 10^{-7}$	Straty w rdzeniu przy 17 kB (T) (w watach/kg)
I	0,0289	23562,6	1,797
J	0,0289	23738,4	1,769
K	0,0295	23675,6	1,795

Należy zwrócić uwagę na fakt, że dla żadnej próbki przenikalność nie przewyższa $23738,4 \text{ T/(A/m)} \cdot 10^{-7}$, a straty w rdzeniu są w przypadku wszystkich próbek wysokie.

Tak więc właściwości magnetyczne próbek A-H wytworzonych sposobem według wynalazku są znacznie lepsze od analogicznych właściwości próbek I-K wytworzonych sposobem znanym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elektromagnetycznej stali krzemowej o dużej przenikalności magnetycznej, będącej stalą o teksturze Gossa, obejmujący sporządzanie stopu stali krzemowej zawierającego 2,5—4,0% wagowych krzemu, odlewanie stali, walcowanie stali na gorąco, walcowanie stali na zimno, odwęglanie stali, nanoszenie na stal ogniotrwa-
5 lej powłoki tlenkowej i poddawanie stali końcowemu wyżarzaniu tekstury, przy czym nanoszenie powłoki na stal prowadzi się drogą elektrolizy wodnego roztworu zawierającego jako główny składnik co najmniej jeden związek, taki jak rozpuszczalna w wodzie sól wapnia, magnezu, manganu lub glinu, stosując stal jako katodę, po czym pokrytą powłoką stal usuwa się z roztworu i wygrzewa się tę stal w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że do elektrolitu dodaje się bor i elektrolitycznie wytwarza się na stali ściśle przy-
10 legającą powłokę wodorotlenku metalu stanowią-

cego kation rozpuszczalnej w wodzie soli, zawierającą bor w ilości co najmniej 3 części na milion w przeliczeniu na wagę stali.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizie poddaje się wodny roztwór związku wapnia lub magnezu zawierającego bor.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że elektrolizie poddaje się wodny roztwór związanego z borem tlenku magnezowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stop stali krzemowej zawierający wagowo do 0,07% węgla, do 0,24% manganu, do 0,09% takiego pierwiastka jak siarka lub selen, do 0,05% glinu, do 0,02% azotu i do 1,0% miedzi.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się stop zawierający wagowo 0,02—0,07% węgla, 0,01—0,24% manganu, 0,005—0,09% takiego pierwiastka jak siarka lub selen, 0,015—0,05% glinu, do 0,02% azotu, do 1,0% miedzi, 2,5—4,0% krzemu i żelazo jako resztę.