



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGKNINGSSKRIFT 57976

(45)

C Patentti myönnetty 10.11.1980

(51) Kv.lk./Int.Cl. 8 ^{patentti} ^{redakt} C 23 D 5/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2750/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	20.09.74
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	20.09.74
(41) Tulut julkisiksi — Blivit offentlig	18.05.75
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	17.11.73
Japani-Japan(JP) 129495/73	

(71) Kawasaki Steel Corporation, No. 1-28, 1-Chome, Kitahonmachi-Dori,
Fukiai-Ku, Kobe City, Japani-Japan(JP)

(72) Hiroshi Shimanaka, Funabashi City, Toshio Ichida, Chiba City,
Shigeru Kobayashi, Chiba City, Japani-Japan(JP)

(74) Leitzinger Oy

(54) Menetelmä eristyskerroksen muodostamiseksi magnetostriktioon hillitsemiseksi orientoidulla piiteräslevyllä - Förfarande för bildande av ett isoleringsskikt för dämpande av magnetostriktio på en orienterad kiselstålskiva

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä eristyskerroksen muodostamiseksi magnetostriktioon hillitsemiseksi orientoidulla piiteräslevyllä, jossa kolloidaalista kvartssia, fosfaattia ja kromihappoa tai kromaattia on levitetty mainitulle orientoidulle piiteräslevylle ja näin käsitelty piiteräslevy kuumennetaan. Orientoitujen piiteräslevyjen magnetostriktio tarkoittaa sitä ilmiötä, että kun teräslevy magnetisoidaan, se laajenee, supistuu ja värähtelee. Tämä ilmiö on muuntajamelun suurin syy.

Magnetostriktioon syy perustuu siihen, että teräslevyn magnetisoitumiseen liittyy 90-asteinen seinämän liike ja pyörremagnetisoitumista; teräslevyyn kohdistettu puristusjännitys lisää magnetostriktiota. Muuntajaa koottaessa teräslevyyn kohdistuu väistämättä puristusjännitys, mutta jos teräslevyyn on ennalta kohdistettu vetojännitys, voidaan hillitä magnetostriktioon kasvua, kun teräslevyyn kohdistetaan puristusjännitys. Teräslevyyn kohdistettu vetojännitys ei vaikuta vain magnetostriktioon, vaan parantaa myös orientoidun piiteräksen rauta-häviötä. Erityisesti materiaalissa, jolla on erinomainen orientaatio (esimerkiksi RG-H, valmistaja Kawasaki Steel Corporation), vaikutus on huomattava.

Orientoidun piiteräslevyn pinta muodostuu tavallisesti kiteisestä

keraamisesta forsteriittikalvosta, jonka aikaisemmin muodostunut kvartsi muodostaa reagoidessaan viimeisessä hehkutuksessa hehkutus-erottimen magnesiumoksidin kanssa, ja sen päälle myöhemmin levitetystä fosfaattieristyskerroksesta. Tämä kaksoispäällyste kohdistaa teräslevyyn vetojännityksen, mutta oheinen keksintö parantaa huomattavasti eristyskerroksen vetojännityksen vaikutusta. Eristyskerroksen teräslevyyn kohdistama vetojännitys muodostuu päällysteen muodostamisen jälkeisessä jäähtymyksessä, joten on suositeltavaa käyttää päällysteseosta, jolla on pieni kutistumiskerroin päällysteen muodostamislämpötilasta huoneen lämpötilaan. Suositeltu on siten seos, jolla on pieni lämpölaajenemiskerroin.

Aikaisemmin on jo ehdotettu eräitä menetelmiä, joilla kohdistetaan teräslevyyn vetojännitys, jotta hillittäisiin magnetostriktiota, joka kasvaa, kun teräslevyyn kohdistuu puristusjännitys. Eräässä tällaisessa menetelmässä käytetään hyväksi lasia ja eräässä toisessa menetelmässä seostetaan kolloidaalista kvartsia tavanomaiseen fosfaattiin. Edellisessä menetelmässä, joka on esitetty japanilaisessa patenttihakemusjulkaisussa 8242-56, käytetään eristyskerroksena lasia, jolla on pieni lämpölaajenemiskerroin. Jälkimmäisessä menetelmässä, joka on esitetty japanilaisessa patenttihakemuksessa 39338-73, käytetään päällysteenä kolloidaalisen kvartsin, alumiinifosfaatin ja ainakin yhden kromianhydridin ja kromaatin vesidispersiota.

Kaikki nämä menetelmät voivat tietyssä määrin hillita magnetostriktion suurentumista ja sen vuoksi pienentää rautahäviötä, kun seoksia käytetään orientoidun piiteräksen päällä, jolla on suuri magneettinen induktio. Kummassakin tapauksessa kiinnittyminen on kuitenkin heikko ja kaarevuussäteiltään pienessä taivutetussa osassa, kun sitä käytetään "cut-sydämenä", ja leikkauksen jälkeen reunaosassa, kun sitä käytetään laminoituna sydämenä, eristyskerros suomuilee ja putoaa pois; tähän on aikaansaattava parannus.

Keksijät ovat yllättäen onnistuneet hillitsemään magnetostriktion kasvua paljon paremmin verrattuna tavanomaiseen fosfaatti-kromihappopäällysteeseen käyttämällä eristyskerrosreagenssia, jossa fosfaatti on monoemäksinen magnesiumfosfaatti ja moolisuhde $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{SiO}_2$ on 20/80 - 30/70. Edelleen on havaittu, että tämä eristyskerros

voi hillitä paremmin magnetostriktion kasvua ja on kiinnittyvyydeltään parempi kuin edellä kuvattu eristyskerros, joka muodostuu kolloidaalisesta kvartsista, alumiinifosfaatista ja vähintään yhdestä kromi-(III)anhydridistä ja kromaattista.

Vetojännityksen kohdistamiseksi teräslevyyn on suositeltavaa käyttää silikaattilasia (SiO_2), jolla on, kuten edellä on mainittu, hyvin pieni lämpölaajenemiskerroin. Silikaattilasi ei kuitenkaan sula ja muodosta kalvoa edellä kuvatun japanilaisen patenttihakemuksen 8242-56 kaltaisen menetelmän normaalissa kuumentamislämpötilassa $800 - 900^\circ\text{C}$. Toisaalta on havaittu, että yhtenäinen päällyste voidaan saada aikaan käyttämällä kolloidaalista kvartsia. Mutta pelkästään kolloidaalinen kvartsi reagoi huonosti magnesiumsilikaattikalvon kanssa ja myös kvartsin koheesio on huono. Näiden vikojen välttämiseksi on oleellista käyttää sideainetta. Tänä sideaineena ovat suositeltavia fosfaatit, mutta keksijät ovat havainneet erilaisten kokeiden jälkeen, että magnetostriktion kasvun hillitsemisteho vaihtelee huomattavasti riippuen fosfaattien metalli-ionien laadusta ja fosfaatin ja kolloidaalisen kvartsin välisestä seostamissuhteesta. Magnesium on nimittäin erittäin suositeltava metalli-ionina, ja kolloidaalisen kvartsin ja magnesiumfosfaatin seostesuhde on parhaiten $10/90 - 40/60$, erityisesti $20/80 - 30/70$ laskettuna moolisuhteena $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2/\text{SiO}_2$. Jos magnesiumfosfaattia on vähemmän kuin tämä määrä, päällysteen kiinnittyminen on huono, ja jos magnesiumfosfaattia on enemmän, päällysteestä tulee hygroskooppinen. Kolloidaalisen kvartsina voidaan käyttää kaupallisesti saatavissa olevaa, 20-30-painoprosenttista vesidispersiota. Magnesiumfosfaattia voidaan käyttää missä tahansa konsentraatiossa, jos mainittu suola on yksiemäksisen magnesiumfosfaatin vesiliuos, mutta päällystystyön kannalta on suositeltavaa käyttää $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -konsentraationa 25-50 painoprosenttia. Päällystysreagenssi valmistetaan siten, että yksiemäksisen magnesiumfosfaatin ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) dehydratoituu kuumennettaessa magnesiummetafosfaatiksi (määräksi tulee 10 - 40 mooliprosenttia seoksessa kolloidaalisen kvartsin kanssa), josta tulee SiO_2 kuumennettaessa, kuten edellä on mainittu. Jotta ulkonäöstä saataisiin hyvä, päällystysreagenssiin lisätään 0,01 - 5 painoprosenttia ainakin yhtä kromi(III)-anhydridiä, kromaattia tai pikromaattia (suolojen metalli-ionit voivat olla mitä tahansa metalli-ioneja sekä alkalimetalleja että maa-alkalimetalleja). Edellä kuvattu päällystysreagenssi sisältää noin 7 - 24 painoprosenttia kolloidaalista kvartsia, 5 - 30 painoprosenttia

57976

yksiemäksistä magnesiumfosfaattia ja 0,01 - 5 painoprosenttia ainakin yhtä kromi(III)anhydridiä, kromaattia tai bikromaattia ja loput vettä.

Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti orientoitu piiteräslevy upoteetaan edellä kuvattuun päällystysreagenssiin ja seosta levitetään sopiva määrä teräslevyn päälle vääntötelan avulla ja sen jälkeen kuumentetaan. Kuumentamislämpötila on välillä 350 - 900°C, ja kuumentamisen aikana kaasukehä voi olla mikä tahansa hapettava, neutraali tai pelkistävä kaasukehä, mutta kustannusten kannalta on edullista suorittaa kuumentaminen ilmassa. Esimerkiksi edes silloin, kun kuumentaminen tapahtuu ilmassa 800°C:ssa usean minuutin aikana, eristyskerros ei huonone lainkaan. Tällä seikalla on etuna se, ettei edes silloin, kun käyttäjä suorittaa yhden ainoan levyn jännityksenpoistoherkutuksen ilmassa, pinnalla ei tapahdu mitään muutosta. On havaittu, että päällysteen kiinnittymisen kannalta on parempi kuumentaa neutraalissa tai heikosti hapettavassa kaasukehässä kuin pelkistävässä kaasukehässä, esimerkiksi N_2 90 % + H_2 10 %. Kun kuumentetaan tämän päällystysreagenssin muodostamaa päällystettä, niin mitä korkeampi on lämpötila ja mitä pidempi on aika, niin sitä enemmän hillitään magnetostriktion kasvua ja parannetaan rautahäviötä. Yleisesti sanoen on suositeltavaa kuumentaa 1-3 minuuttia lämpötilassa 750 - 850°C. Tällainen kuumentamistapa on erityisen suositeltavaa, kun käyttäjä ei suorita mitään jännityksenpoistoherkutusta leikkaamisen ja kokoaamisen jälkeen. Toisaalta, jos suoritetaan jännityksenpoistoherkutus noin 800°C:ssa, voidaan soveltaa alhaisempaa kuumentamislämpötilaa, mutta kuumentamislämpötilan on oltava yli 350°C, koska muutoin ei saada aikaan magnetostriktion kasvun hillitsemistä.

Kuumentamislämpötila yli 900°C ei ole suositeltavaa, koska päällysteen kiinnittyminen huononee.

Kuumentamisvaihe voidaan tehdä yhdessä vaiheessa, mutta kaupallisena tapana on suorittaa kuumentamisvaihe kahdessa vaiheessa suorittamalla ensimmäinen kuumentaminen lämpötilassa 350 - 600°C ja sen jälkeen toinen kuumentaminen tasausherkutuksen lämpötilassa 800 - 900°C kelan muodonmuutoksen poistamiseksi.

Kun kolloidaalisen kvartsin määrä on alle 7 painoprosenttia, ei voida saada aikaan sähköisen teräslevyn pinnalle tarpeellisia ominaisuuksia, mukaanlukien haluttua kiinnittyvyyttä, kun taas jos mainittu määrä on

yli 24 painoprosenttia, tällä on haitallinen vaikutus päällysteen tasaisuuteen ja yhtenäisyyteen. Samalla tavoin kuin magnesiumfosfaatin määrä on alle 5 painoprosenttia, ei täytetä sähköisen teräslevyn pinnalle tarvittavia vaatimuksia, esimerkiksi kiinnittyvyyttä, kun taas jos mainittu määrä on yli 30 painoprosenttia, päällysteen tasaisuus ja yhtenäisyys mahdollisesti huononevat.

Oheista keksintöä selitetään seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

Keksintöä ymmärretään paremmin seuraavista mukaanliitetyistä piirustuksista, joissa:

Kuvio 1 on kaavio, joka esittää dynaamisen magnetostriktion huippuarvon suhdetta puristusjännitykseen käytettäessä tämän keksinnön mukaista päällystettä.

Kuvio 2 on kaavio, joka esittää dynaamisen magnetostriktion huippuarvon suhdetta puristusjännitykseen käytettäessä tavanomaista fosfaatti-kromihappopäällystettä.

Kuvio 3 on kaavio, joka esittää dynaamisen magnetostriktion huippuarvon suhdetta puristusjännitykseen käytettäessä japanilaisessa patenttihakemuksessa 39338-73 esitettyä päällystettä.

Seuraavat esimerkit on annettu tämän keksinnön selventämiseksi aiko-
matta rajoittaa sitä.

Esimerkki 1

Orientoidun piiteräslevyn, jonka paksuus oli 0,30 mm, viimeisen hehku-
tuksen jälkeen poistettiin pinnalla oleva reagoimaton erotin ja
näin käsitelystä kelasta otettiin näytteitä jatkuvasti. Näihin näyt-
teisiin kohdistettiin jännityksenpoistohehkutuksen yhdistettynä tasoi-
tukseen. Nämä näytteet päällystettiin tavanomaisella magnesiumfosfaatti-
kromihappopäällystysliuoksella, päällystysreagenssilla, joka on kuvattu
japanilaisessa patenttihakemuksessa 39338-73, ja tämän keksinnön mu-
kaisella päällystysreagenssilla, joka sisältää 100 ml kolloidialisen
kvartsin 20-prosenttista vesidispersiota ja 50 ml yksiemäksisen magne-
siumfosfaatin 35-prosenttista vesiliuosta, ja kuumentettiin 30 sekun-
tia 800°C:ssa typpikaasukehässä. Kuumentamisen jälkeen oli päällysteen
paksuus noin 2 μ . Kuumentamisen jälkeen näytteet jännityksenpoistoheh-

kutettiin 800°C:ssa 3 tunnin aikana typpikaasukehässä. Magnetostraktion suhde puristusjännitykseen esitettiin dynaamisen magnetostriktion huippuarvon avulla käyttämällä vaihtovirtaa. Seuraavassa taulukossa 1 on esitetty puristusjännityksen alaisen magnetostraktion mittaus-tulokset.

Taulukko 1

	Näytteen tila	B_8 Wb/m ²	Puristusjännityksen alainen magnetostriktio ($\times 10^{-6}$) (Puristusjännitys kg/mm ² magn.vuon tiheydellä 1,7 Wb/m ²)			
			0,0	0,3	0,5	0,7
Koe 1	vain magnesiumsili- kaattinen perus- päällyste	1,905	1,7	4,8	10,3	11,9
	tämän keksinnön päällyste jännityk- senpoistohehkutuksen jälkeen	1,907	1,0	0,7	2,1	6,8
Koe 2	vain magnesiumsili- kaattinen peruspääll- lyste	1,903	1,5	5,3	10,9	12,3
	fosfaatti-kromihap- popäällyste jänni- tyksenpoistohehku- tuksen jälkeen	1,903	1,2	1,3	6,0	9,5
Koe 3	vain magnesiumsili- kaattinen peruspääll- lyste	1,903	1,6	4,9	10,7	12,0
	japananilaisen pa- tenttihakemuksen 39338-73 päällyste jännityksenpoisto- hehkutuksen jälkeen	1,904	1,0	0,7	3,4	8,3

Edellä olevasta taulukosta voidaan havaita, että tämän keksinnön mu-
kaisella eristyskerroksella on huomattava vaikutus puristusjännitystä
vastaan, ja teräslevyyn kohdistuu voimakas vetojännitys.

Seuraavassa taulukossa 2 on esitetty tulokset päällysteen putoamis-
kokeesta, kun näytteitä taivutetaan. Näytteet taivutettiin pyöreiden
tankojen avulla, joilla oli eri halkaisijat, ja huomioitiin päällys-
teen putoaminen taivutetun osan sisäpuolella.

Taulukko 2 (jännityksenpoistohehkutuksen jälkeen)

Taivutussäde (mm)	Keksinnön mukainen päällyste	Japanilaisen pa- tenttihakemuksen 39338-73 päällyste	Tavanomainen fosfaatti-kro- mihappopäällyste
20	Ei putoa	Putoaa vähän	Ei putoa
15	Ei putoa	Putoaa	Ei putoa
10	Putoaa	Putoaa	Putoaa

Edellä olevasta taulukosta voidaan havaita, että tämän keksinnön mukaisessa päällysteessä vältetään edellä kuvatun japanilaisen patenttihakemuksen 39338-73 haitta, ja tämän keksinnön mukaisen päällysteen kiinnittyminen on yhtä hyvä kuin tavanomaisen fosfaatti-kromihappopäällysteen.

Seuraavassa taulukossa 3 on esitetty tulokset päällysteiden kiinnittävyysskyvyn mittauksista.

Taulukko 3 (jännityksenpoistohehkutuksen jälkeen)

Päällyste Lujuus	Keksinnön mu- kainen päällyste	Japanilaisen pa- tenttihakemuksen 39338-73 päällyste	Tavanomainen fos- faatti-kromihapp- popäällyste
kg/cm ²	noin 70	noin 50	noin 70

Taulukon 3 tuloksilla on sama suunta kuin taulukon 2 tuloksilla.

Esimerkki 2

Valmistettiin samalla tavoin näytteitä kuin esimerkissä 1. Näytteet käsiteltiin tavanomaisella fosfaatti-kromihappopäällysteellä, japanilaisen patenttihakemuksen 39338-73 päällystysreagenssilla ja tämän keksinnön mukaisella päällystysreagenssilla, joka sisältää 100 ml kolloidaalisen kvartsin 30-prosenttista vesidispersiota, 80 ml magnesiumfosfaatin 40-prosenttista vesiliuosta ja 3 g kromi(III)anhydridiä

ja 1,5 g kaliumbikromaattia, ja sen jälkeen kuumennettiin 1 minuutti 800°C:ssa ilmassa. Kuumentamisen jälkeen näytteistä poistettiin jännitys hehkuttamalla 800°C:ssa typpikaasukehässä. Kuviot 1 - 3 esittävät eristyspäällysteiden vaikutusta magnetostraktion ja puristusjännityksen väliseen suhteeseen ennen päällystämistä, kalsinoinnin jälkeen ja jännityksenpoistoherkutuksen jälkeen. Kuvioiden 1-3 tulok-
sista voidaan havaita, että tämän keksinnön mukaisella päällysteellä on alhaisempi dynaaminen magnetostraktio kuin tavanomaisella fosfaatti-kromihappopäällysteellä ja japanilaisen patenttihakemuksen 39338-73 päällysteellä.

Seuraavassa taulukossa 4 on esitetty magneettiset ominaisuudet ja magnetstraktio, jotka mitattiin samalla tavoin kuin esimerkissä 1, ennen päällystämistä ja päällystämisen ja jännityksenpoistoherkutuk-
sen jälkeen.

Taulukko 4

	Eri omi- naisuudet Näytteen tila	B_{82} Wb/m ²	$W_{15/50}$ W/kg	$W_{17/50}$ W/kg	Puristusjännityksen alainen magnetostrak- tio ($\times 10^{-6}$) Puristusjännitys kg/mm ² mag.vuon. tiheydellä 1,7 Wb/m ²			
					0,0	0,3	0,5	0,7
Koe 1	vain magnesiumsili- kaattinen peruspääl- lyste	1,906	0,86	1,22	0,8	2,3	7,5	9,9
	tämän keksinnön mu- kainen päällyste jännityksenpoisto- herkutuksen jälkeen	1,906	0,82	1,14	0,9	0,8	1,0	3,1
Koe 2	vain magnesiumsili- kaattinen peruspääl- lyste	1,905	0,85	1,20	0,9	2,1	7,4	10,1
	fosfaatti-krominappo- päällyste jännityksen poistoherkutuksen jäl- keen	1,905	0,83	1,17	0,8	1,0	4,2	6,8
Koe 3	vain magnesiumsili- kaattinen peruspääl- lyste	1,905	0,85	1,18	1,1	2,0	7,7	10,1
	japanilaisen patent- tihakemuksen 39338-73 päällyste jännityksen poistoherkutuksen jäl- keen	1,905	0,81	1,31	1,1	0,9	2,1	5,6

Esimerkki 3

Käytettiin 1,5 g kaliumkromaattia eikä 1,5 g kaliumbikromaattia, kuten esimerkissä 2. Saatiin oleellisesti samat tulokset kuin esimerkissä 2.

Esimerkki 4

Käytettiin 3 g kaliumkarbonaattia, eikä 3 g kromi(III)anhydridiä, kuten esimerkissä 2. Saatiin oleellisesti samat tulokset kuin esimerkissä 2.

Esimerkki 5

Kun kuumentaminen suoritettiin 800°C :ssa 5 minuutin aikana ja jätettiin pois esimerkin 1 lämpökäsittely 800°C :ssa, saatiin oleellisesti samanlaiset ominaisuudet kuin esimerkissä 1 ja tämän keksinnön mukainen vaikutus.

Esimerkki 6

Kun kuumentaminen suoritettiin 800°C :ssa 5 minuutin aikana ja jätettiin pois esimerkin 2 lämpökäsittely 800°C :ssa, saatiin oleellisesti samanlaiset ominaisuudet kuin esimerkissä 2 ja tämän keksinnön mukainen vaikutus.

Patenttivaatimus

Menetelmä eristyskerroksen muodostamiseksi magnetostraktion hillitsemiseksi orientoidulla piiteräslevyllä, jossa kolloidaalista kvartsia, fosfaattia ja kromihappoa tai kromaattia on levitetty mainitulle orientoidulle piiteräslevylle ja näin käsitelty piiteräslevy kuumennetaan, t u n n e t t u siitä, että fosfaatti on monoemäksinen magnesiumfosfaatti ja moolisuhde $Mg(H_2PO_4)_2/SiO_2$ on 20/80 - 30/70.

Patentkrav

Förfarande för bildande av ett isoleringskikt för dämpande av magnetostraktionen på orienterad kiselstålskiva där kolloidal kvarts, fosfat och kromsyra utbretts på den orienterade kiselstålskivan och den så behandlade kiselstålskivan upphettas, k ä n n e t e c k n a t därav, att fosfatet är ett monobasiskt magnesiumfosfat och molförhållandet $Mg(H_2PO_4)_2/SiO_2$ är 20/80 - 30/70.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 247 269 (C 25 D 5/10).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ranska-Frankrike(FR) 2 021 764 (C 23 f 7/00).

FIG. 1

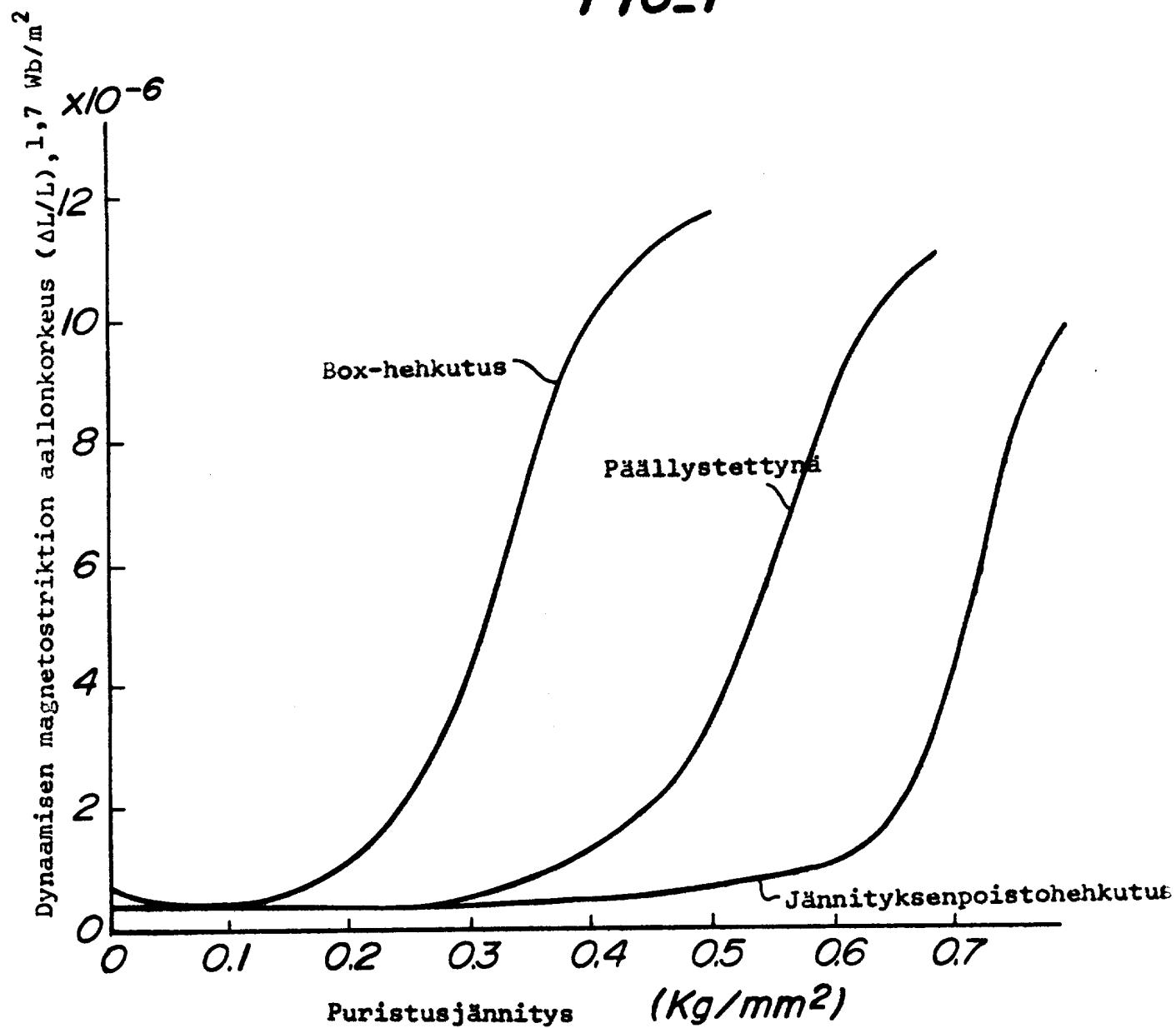


FIG. 2

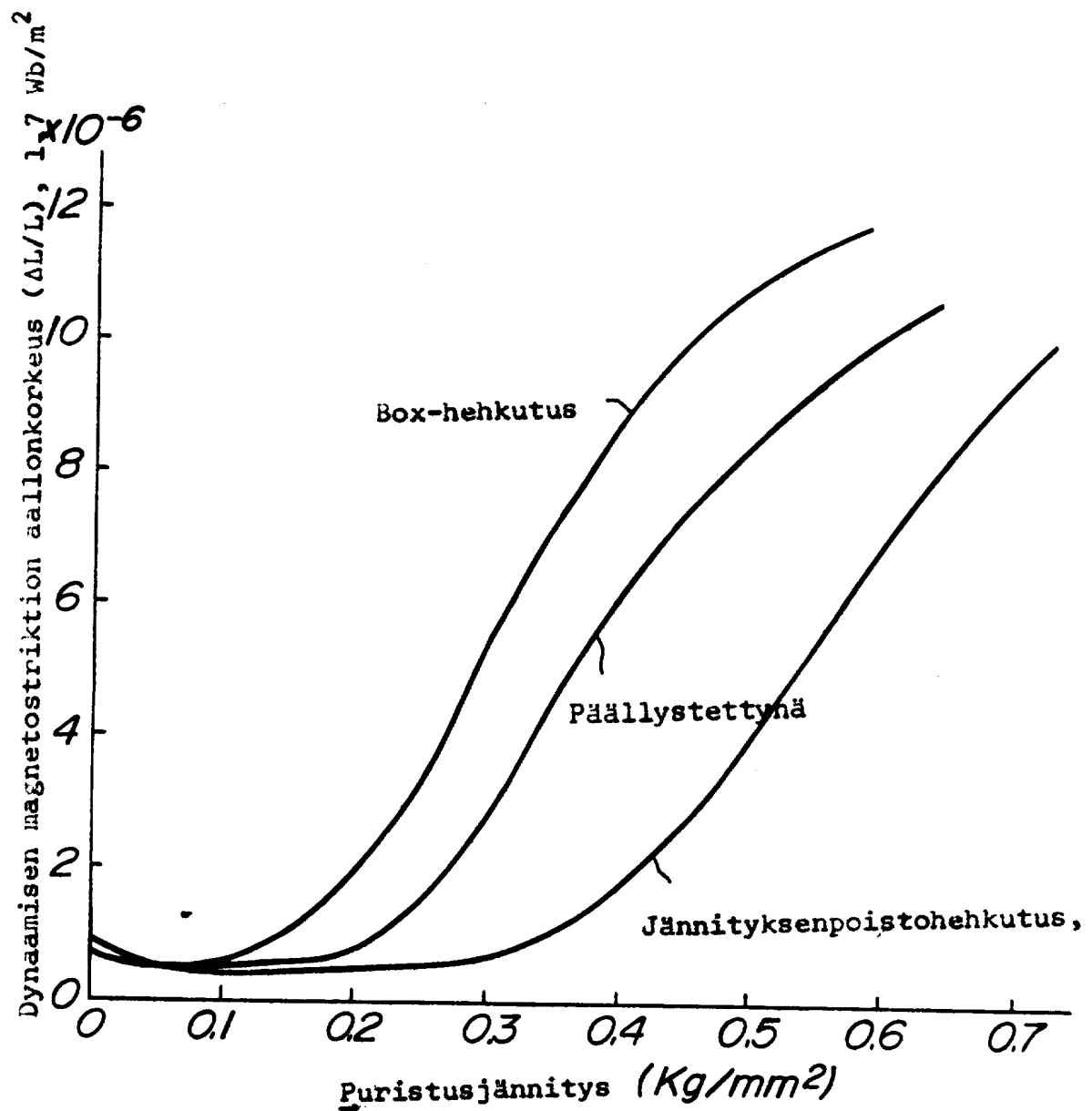


FIG. 3

