



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

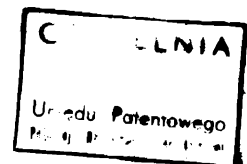
Int. Cl.³ C21D 1/78
H01F 1/04

Zgłoszono: 81 03 24 (P. 230294)

Pierwszeństwo: 81 01 12 Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 81 12 24

Opis patentowy opublikowano: 1985 07 30



Twórca wynalazku: Howard Charles Fiedler

Uprawniony z patentu: Allegheny Ludlum Steel Corporation,
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania blachy ze stali krzemowej o teksturze Gossa

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania blachy ze stali krzemowej o teksturze Gossa.

Znane stale krzemowe stosowane w elektrotechnice zawierają zwykle od 2,2 do 4,5% krzemu oraz niewielkie ilości różnych zanieczyszczeń i niewielkie ilości węgla. Blachy te mają strukturę sześcianu na krawędzi, przy czym ponad 70% ich struktury krystalicznej ma teksturę ukierunkowaną opisaną wskaźnikami Milera /110//001/.

Blachy ze stali krzemowej o zorientowanych ziarnach wytwarza się w procesie obejmującym odlewanie wlewką, walcowanie wlewką na gorąco i w celu uzyskania blachy o grubości do 3,8 mm, oraz walcowania na zimno uzyskanej blachy z wyżarzaniem pośrednim, przy zastosowaniu dwóch lub więcej przejść procesu walcowania na zimno. Walcowanie na zimno zapewnia zmniejszenie grubości blachy co najmniej o 50%. Blacha po walcowaniu na zimno jest poddawana obróbce cieplnej odwęglającej oraz obróbce cieplnej zapewniającej powstanie pożądanej tekstury stali w procesie rekrytalizacji wtórnej.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 905 842 ujawniono, że dodając do stali krzemowej niewielką ilość boru, w ściślejszej zależności od zawartości azotu, pozwala uzyskać stal krzemową o zorientowanych ziarnach, wykazującą dobre właściwości magnetyczne, z wytopu o składzie, który w innych warunkach nie mógłby zapewnić rekrytalizacji wtórnej zapewniającej potrzebne właściwości magnetyczne stali.

Znany jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 957 546 proces walcowania na zimno taśmy ze stali krzemowej bezpośrednio na grubość ostateczną, przy zachowaniu ściśle określonych proporcji zawartości boru do azotu oraz manganu do siarki, dla uzyskania dobrych właściwości magnetycznych.

Znana jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 010 050 powłoka zawierająca azot, zapewniająca właściwy rozkład azotu podczas wyżarzania stali krzemowych, w których rozrost ziaren ograniczono przy użyciu azotku glinu pozwalający przezwyciężyć trudności związane ze stosowaniem atmosfer wyżarzających zawierających azot.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 186 038 ujawniono, że dodanie niewielkiej ilości boru do przyczepnej powłoki izolującej elektrycznie blachę ze stali krzemowej,

podczas wyżarzania ostatecznego stali, umożliwia uzyskanie polepszonych właściwości magnetycznych poprzez rekrytalizację wtórną, która bez dodatku boru nie występuje. Blacha stalowa pokryta powłoką jest wyżarzana w atmosferze wodoru lub w mieszaninie azotu i wodoru, poprzez nagrzewanie do temperatury zapewniającej rekrytalizację wtórną. Następnie w tej samej atmosferze następuje dalsze nagrzewanie stali w celu usunięcia pozostałości węgla, siarki i azotu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 173 502 ujawniono, że poprawę właściwości magnetycznych stali krzemowej można uzyskać przez ograniczenie ilości boru występującego w blasze walcowanej na zimno oraz poddanej odwęglaniu, do ściśle określonego zakresu jak również przez zmniejszenie zawartości boru w izolującej elektrycznej powłoce pokrywającej blachę do innego ściśle określonego zakresu. Ponadto koniecznym jest aby całkowita zawartość boru w stali oraz powłoce nie przekraczała określonej zawartości, przy czym zawartość azotu w stali powinna być proporcjonalna w odpowiedni sposób do całkowitej zawartości boru w stali i powłoce.

Izolujące elektrycznie powłoki zawierające bor nakłada się w postaci zawiesiny lub elektrolitycznie zgodnie z opisami patentowymi Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 054 732, 4 116 730. W procesie elektrolitycznym na blachę nakłada się jednorodną powłokę wodorotlenku magnezu $MgOH_2$, o grubości 0,0127 mm. Następnie blachę z powłoką zanurza się w wodnym roztworze kwasu ortoborowego lub boranu sodowego lub innego roztworu zawierającego bor, w niewielkim stężeniu, zawierającym zwykle od 5 do 10 g/litr związku zawierającego bor.

W procesie alternatywnym powłokę z wodorotlenku magnezowego, zawierającą bor, nakłada się elektrolitycznie w jednej operacji. Ostateczne wyżarzanie stali krzemowej powleczonej w jednym z powyższych procesów polega na nagrzewaniu stali w atmosferze wodoru lub mieszaniny wodoru i azotu do temperatury zapewniającej rekrytalizację wtórną, przy czym nagrzewanie można następnie prowadzić w tej samej atmosferze do wyższej temperatury w celu usunięcia pozostałości węgla, siarki i azotu.

Stwierdzono, że zawartość azotu w stali, a zwłaszcza zawartość w stali rozpuszczalnego azotu ma wpływ na przebieg ostatecznego wyżarzania stali krzemowej zawierającej bor. Zawartość rozpuszczalnego azotu stanowi różnicę pomiędzy całkowitą zawartością azotu i azotem połączonym z borem.

W stalach krzemowych mających niedostateczną ilość rozpuszczalnego azotu, mniejszą niż około 20 części na milion, w wyniku obróbki cieplnej znanej ze stanu techniki nie można uzyskać tak dobrych właściwości magnetycznych jak w przypadku stali krzemowych zawierających większą ilość azotu.

Ponadto przy niedostatecznej zawartości azotu nie można uzyskać polepszenia właściwości magnetycznych stali poprzez dodanie boru do powłoki, izolującej elektrycznie, pokrywającej blachę ze stali krzemowej. Niekorzystne oddziaływanie niedostatecznej zawartości rozpuszczalnego azotu jest szczególnie silne przy niskiej zawartości siarki w stali krzemowej, zwłaszcza w przypadku gdy stosunek zawartości manganu do siarki jest większy niż około 2,1.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku wytworzona i pokryta powłoką izolującą elektrycznie blachę poddaje się końcowemu dwustopniowemu wygrzewaniu, przy czym w pierwszym etapie nagrzewa się blachę od temperatury 800°C do 1050°C, z prędkością 40°C na godzinę, w atmosferze zawierającej wodór i co najmniej 20% objętościowych azotu, dla osiągnięcia wtórnej rekrytalizacji i uzyskanie przez stal tekstury Gossa „sześcienną na krawędzi”, a następnie nagrzewa się blachę do temperatury 1175°C i wygrzewa się blachę w tej temperaturze w atmosferze zawierającej głównie wodór, przez około trzy godziny aż do usunięcia z niej węgla, siarki i azotu.

Sposób według wynalazku został zilustrowany na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres przenikalności magnetycznej w funkcji zawartości boru w powłoce blachy, dla wytopów A, B fig. 2 — wykres przenikalności magnetycznej w funkcji zawartości boru w powłoce blachy dla wytopów C, D.

Przy realizacji sposobu według wynalazku materiałem wyjściowym jest drobnoziarnista, odwęglona blacha stalowa, której ziarna uległy rekrytalizacji pierwotnej jednym ze znanych procesów. Blacha ze stali krzemowej zawiera od 2,2% do 4,5% krzemu, bor, mangan w ilości 0,10%, przy zachowaniu stosunku manganu do siarki równym co najmniej 2,1, mniej niż 20 części na milion rozpuszczalnego azotu oraz inne przypadkowe zanieczyszczenia. Blachę powleka się

izolującą elektrycznie, przyczepną powłoką, zawierającą bor, przed ostatecznym wyżarzaniem nadającym stali teksturę Gossa.

Rozpuszczalny azot jest to azot występujący w stali krzemowej w innej postaci niż w postaci trwałych azotków boru, tytanu, glinu i innych pierwiastków. Jest to niezwiązany azot stanowiący nadmiar stechiometryczny w stosunku do pierwiastków występujących w stali krzemowej, tworzących trwałe azotki. W przybliżeniu ilość rozpuszczalnego azotu oblicza się przez pomnożenie zawartości boru, określonego za pomocą analizy makrochemicznej, przez współczynnik 1,3, uzyskany przez podzielenie ciężaru atomowego azotu /14/ przez ciężar atomowy boru /10,8/. Uzyskany iloczyn należy odjąć od zawartości azotu określonej za pomocą analizy makrochemicznej takiej jak synteza próżniowa.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku akruś blachy pokryty powłoką nagrzewa się z pewną szybkością w atmosferze wodoru, zawierającej azot, w celu wywołania wtórnego rozrostu ziaren czyli rekrytalizacji wtórnej. Zawartość azotu w atmosferze nie ma wpływu na właściwości magnetyczne blachy po rekrytalizacji wtórnej jednakże stosuje się co najmniej 20% objętościowych azotu. Przy nagrzewaniu z prędkością około 50°C na godzinę wtórny rozrost ziaren rozpoczyna się w temperaturze około 950°C i ulega zakończeniu w temperaturze około 1050°C. Po zakończeniu rekrytalizacji wtórnej zawartość azotu nie jest potrzebna.

Azot podobnie jak inne pierwiastki szcztatkowe występujące we wszystkich stalach, takie jak węgiel i siarka wpływają niekorzystnie na właściwości magnetyczne. Dlatego też blacha stalowa ulega oczyszczeniu z tych pierwiastków poprzez jej dalsze nagrzewanie, do temperatury około 1175°C, oraz wygrzewanie w tej temperaturze przez określony czas, zwykle około 3 godzin, co umożliwia dyfuzję tych pierwiastków.

Aby obniżyć zawartość węgla, siarki i azotu, a zwłaszcza azotu należy prowadzić operację oczyszczania stali w atmosferze wodoru bez obecności azotu.

Sposób według wynalazku został zilustrowany w następującym przykładzie.

W powietrznym piecu indukcyjnym przygotowano cztery wytopy, trzy pod powłoką argonu, zaś czwarty, mający najwyższą zawartość azotu, pod osłoną azotu. Wytopy zawierały żelazo, 3,1% krzemu, 0,016% siarki oraz inne pierwiastki, których zawartość przedstawiono w tabeli 1. Ostatnia kolumna przedstawia rozpuszczalny azot obliczony w sposób podany powyżej.

T a b e l a 1

Wytop	%C	%Mn	%Sn	%Cu	%Cr	Części na milion		
						N	B	N ^x
A	0,039	0,035	0,010	0,30	0,030	13	37	20
B	0,037	0,034	0,010	0,30	0,030	12	83	67
C	0,037	0,036	0,047	0,10	0,035	10	27	14
D	0,033	0,036	0,042	0,10	0,035	8	42	32

Z wlewków wycięto paski o grubości 44,4 mm, które poddano walcowaniu na gorąco od temperatury 1250°C w sześciu przejściach, o grubości 2,28 mm. Po trawieniu paski poddano obróbce cieplnej w temperaturze 950°C, przy czym nagrzewanie od 930 do 950°C trwało 3 minuty. Paski walcowane na zimno na grubość 0,275 mm, a następnie poddano odwęglaniu do zawartości węgla od 0,002% do 0,005% w atmosferze wodoru przy punkcie rosy 21°C. Paski powleczono za pomocą walca wodorotlenkiem magnezu, przy czym do niektórych pasków dodano boru poprzez powlekanie ich rozcieńczonym roztworem kwasu ortoborowego, za pomocą pędzla.

Paski kontrolne poddano ostatecznemu wyżarzaniu w znany sposób, polegający na nagrzewaniu w atmosferze wodoru z prędkością 40°C na godzinę od temperatury 800°C do 1175°C oraz wygrzewanie w temperaturze 1175°C przez 3 godziny, w celu usunięcia węgla, azotu i siarki. Pozostałe paski poddano ostatecznemu wyżarzaniu zgodnie ze sposobem według wynalazku, obejmującym nagrzewanie w atmosferze zawierającej 55% azotu i 45% wodoru z szybkością 40°C od 800°C do 1050°C, w celu uzyskania tekstury Gossa.

Następnie paski nagrzewano w atmosferze wodoru do 1175°C i wygrzewano w tej temperaturze przez 3 godziny w celu usunięcia węgla, azotu i siarki. Właściwości magnetyczne pasków przedstawiono w tabeli 2 zaś przenikalność magnetyczną przedstawiono na wykresach fig. 1 i 2.

T a b e l a 2

Właściwości magnetyczne po ostatecznym wyżarzaniu

Wytop	Atmosfera	Maksymalna ilość boru (w częściach na milion) dostępna w powłoce							
		0		12		24		36	
		I	II	I	II	I	II	I	II
A	H ₂	1,774	2307	1,750	2299	2,094	2170	—	—
A	/N ₂ +H ₂ //H ₂	1,699	2348	1,593	2383	1,547	2391	—	—
B	H ₂	1,631	2388	—	—	1,492	2425	1,445	2441
B	/N ₂ +H ₂ //H ₂	1,695	2332	—	—	1,573	2388	1,591	2382
C	H ₂	1,525	2373	1,494	2373	1,699	2272	—	—
C	/N ₂ +H ₂ //H ₂	1,543	2352	1,525	2385	1,445	2419	—	—
D	H ₂	1,507	2395	1,421	2429	1,461	2380	—	—
D	/N ₂ +H ₂ //H ₂	1,507	2406	1,459	2424	1,448	2405	—	—

I —stratność rdzenia (W/kg przy 1,7T)

II — przynikalność magnetyczna (H/m)

Z figury 1 i 2 wynika, że stopy A i C mające niższą zawartość rozpuszczalnego azotu mają niższą przenikalność magnetyczną niż wytopy B i D, w których zawartość rozpuszczalnego azotu jest wyższa (67 części na milion), przy czym w wytopach tych bor nie występuje w powłoce, a ostateczne wyżarzanie jest prowadzone w znany sposób w atmosferze zawierającej 100% wodoru. Przenikalność magnetyczna wytopów A i C nieoczekiwanie uległa pogorszeniu przy dodaniu boru do powłoki gdy ostateczne wyżarzanie było prowadzone w znany sposób.

Natomiast w przypadku gdy ostateczne wyżarzanie wytopów A i C prowadzono zgodnie z niniejszym wynalazkiem przenikalność magnetyczna uległa wyraźnej poprawie bez dodawania boru do powłoki oraz uległa dalszej poprawie po dodaniu boru do powłoki.

Zgodnie ze stanem techniki dodawanie niewielkich ilości boru wpływa korzystnie na właściwości magnetyczne. Dlatego też niskie właściwości magnetyczne zaobserwowane w wytopach A i C, zawierających niską zawartość rozpuszczalnego azotu, oraz dalsze pogorszenie właściwości magnetycznych przy zwiększeniu zawartości boru, gdy ostateczne wyżarzanie było prowadzone w atmosferze zawierającej 100% wodoru było nieoczekiwane w świetle opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 4 186 038, 4 116 730.

Ograniczenie rozrostu ziaren w stalach krzemowych wymagane w celu uzyskania rekrytalizacji wtórnej, wymaga obecności azotu zarówno w postaci azotu rozpuszczalnego i azotku boru. Chociaż bor przedostający się w drodze dyfuzji do stopu, i tworzący azotek boru zapewnia ograniczenie rozrostu ziaren okazuje się, że to korzystne działanie zostaje zniwelowane w przypadku pozbawienia stopu rozpuszczalnego azotu. Wytopy A i C mają tak niską zawartość rozpuszczalnego azotu, że tracąc azot podczas wyżarzania w wodorze niewielkie dodatki boru nie są korzystne, lub są nawet szkodliwe. Tak więc stwierdzenie, że dyfuzja boru z powłoki do stopu, gdzie tworzy cząsteczki azotku boru jest korzystna powinno być zmodyfikowane i uwzględnić fakt, że dyfuzja boru jest korzystna o ile po połączeniu boru z azotem pozostaje w stali dostateczna ilość rozpuszczalnego azotu.

Ponadto porównując właściwości magnetyczne wytopów B i D o wysokiej zawartości rozpuszczalnego azotu można stwierdzić z fig. 1 i 2, że ostateczne wyżarzanie prowadzone zgodnie z niniejszym wynalazkiem nie jest korzystne w przypadku stali krzemowych o wysokiej zawartości rozpuszczalnego azotu, przekraczającej 20 części na milion.

Przenikalność magnetyczna wytopu o najwyższej zawartości rozpuszczalnego azotu (wytop B) jest najniższa podczas ostatecznego wyżarzania prowadzonego zgodnie z niniejszym wynalazkiem w porównaniu z wyżarzaniem prowadzonym w atmosferze zawierającej 100% azotu pod nieobecność boru z powłoki, i po dodaniu boru. Przenikalność magnetyczna wytopu D, który ma mniej rozpuszczalnego azotu niż wytop B lecz więcej niż wytopy A i C była taka sama niezależnie od tego czy ostateczne wyżarzanie prowadzono w atmosferze zawierającej 100% wodoru czy też wyżarzanie było prowadzone zgodnie z niniejszym wynalazkiem.

Z powyższego przykładu wynika, że w miarę zmniejszania zawartości azotu w stali krzemowej różnice właściwości magnetycznych uzyskanych przez prowadzenie ostatecznego wyżarzania zgodnie z niniejszym wynalazkiem lub też w atmosferze wodoru zmniejszają się a następnie ulegają odwróceniu. Korzystne jest stosowanie ostatecznego wyżarzania zgodnie z niniejszym wynalazkiem w przypadku gdy zawartość rozpuszczalnego azotu w stali spada poniżej 20 części na milion.

Pogorszenie właściwości magnetycznych w funkcji zawartości rozpuszczalnego azotu oraz sposobu wyżarzania nie zostało ujawnione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 4 186 038, 4 116 730, 4 010 050. W opisach tych podano, że atmosfera wyżarzająca obejmująca wodór i azot nie ma wpływu na właściwości magnetyczne stali krzemowej niezależnie od jej składu chemicznego oraz niezależnie od tego czy rozrost ziaren ograniczają azotki boru czy azotki glinu.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania stali krzemowej o teksturze Gossa, w którym z wytopu zawierającego wagowo od 2,2% do 4,5% krzemu, bor, do 0,10% manganu, przy czym stosunek manganu do siarki wynosi co najmniej 2,1 oraz do 20 części na milion rozpuszczonego azotu przygotowuje się drobnoziarnistą odwęgloną blachę, której ziarna uległy rekrytalizacji pierwotnej, pokrywa się blachę izolującą elektrycznie, przyczepną powłoką zawierającą bor i dokonuje się końcowego wygrzewania blachy, **znamienny tym**, że końcowe wygrzewanie przeprowadza się dwustopniowo, przy czym w pierwszym etapie nagrzewa się blachę od temperatury 800°C do 1050°C z prędkością 40°C na godzinę, w atmosferze zawierającej wodór i co najmniej 20% objętościowych azotu, dla osiągnięcia wtórnej rekrytalizacji i uzyskania przez stal tekstury Gossa „sześciąt na krawędzi”, a następnie nagrzewa się blachę do temperatury 1175°C i wygrzewa się blachę w tej temperaturze, w atmosferze zawierającej głównie wodór, przez około trzy godziny aż do usunięcia z niej węgla, siarki i azotu.

FIG. 2

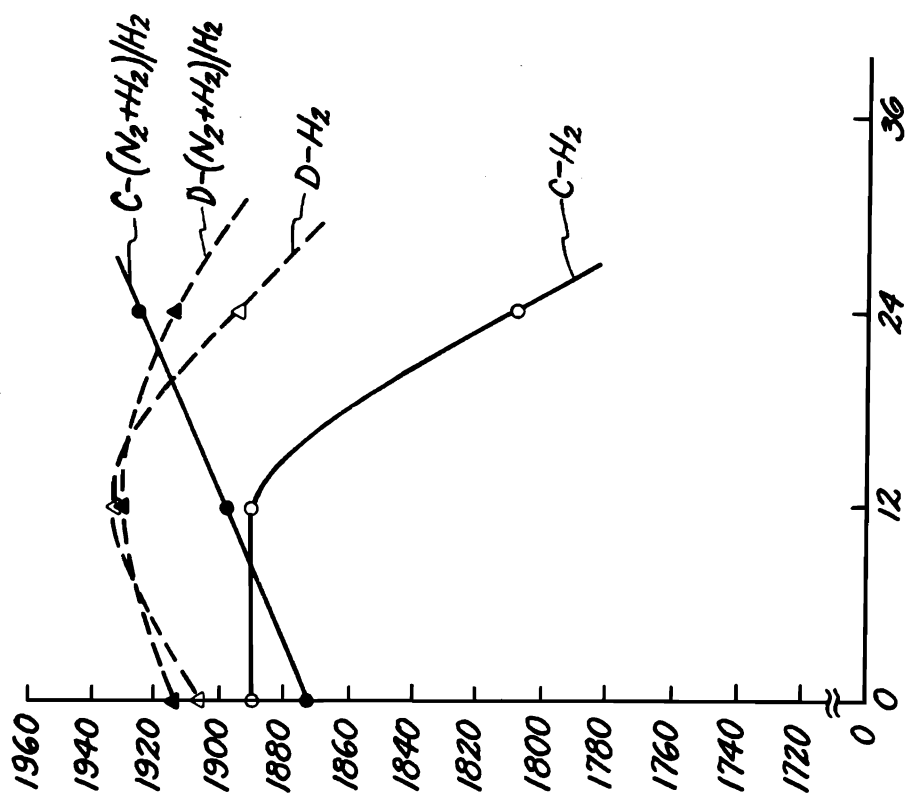


FIG. 1

