



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900582399
Data Deposito	14/03/1997
Data Pubblicazione	14/09/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	21	D		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL CONTROLLO DELL'INIBIZIONE NELLA PRODUZIONE DI LAMIERINO MAGNETICO A GRANO ORIENTATO

Stato della tecnica

L'acciaio al silicio a grano orientato per impieghi magnetici viene genericamente classificato in due categorie, differenziate essenzialmente dal valore dell'induzione misurata sotto l'azione di un campo magnetico di 800 As/m, indicata con la sigla B800: la categoria del grano orientato convenzionale, con B800 inferiore a 1890 mT, e quella del grano orientato a elevata permeabilità, con B800 superiore a 1900 mT. Ulteriori suddivisioni si hanno in funzione delle cosiddette perdite al nucleo, espresse in W/kg.

Il grano orientato convenzionale, introdotto negli anni '30, e il grano super-orientato avente migliore permeabilità, introdotto industrialmente nella seconda metà degli anni '60, vengono utilizzati essenzialmente per la produzione di nuclei di trasformatori elettrici, i vantaggi del prodotto a grano super-orientato essendo relativi alla maggiore permeabilità, che consente nuclei di minori dimensioni, e alle minori perdite, che consentono risparmi energetici.

Nei lamierini magnetici, la permeabilità è funzione dell'orientamento dei cristalli (grani) di ferro, con reticolo cristallino cubico a corpo centrato, che debbono avere uno spigolo del reticolo parallelo alla direzione di laminazione. Utilizzando alcuni precipitati (inibitori), detti anche seconde fasi, di opportune dimensioni e distribuzione, che riducono la mobilità del bordo del grano, si ottiene la crescita selettiva

solo dei grani aventi la voluta orientazione; maggiore è la temperatura di dissoluzione nell'acciaio di questi precipitati, maggiore è l'uniformità di orientazione, e migliori sono le caratteristiche magnetiche del prodotto finale. Nel grano orientato, l'inibitore è costituito prevalentemente da solfuri e/o seleniuri di manganese, mentre nel grano super orientato l'inibitore è costituito essenzialmente da precipitati contenenti azoto legato all'alluminio cui, per semplicità, ci si riferirà con la denominazione generica di nitruro di alluminio.

Tuttavia, nella produzione di lamierino a grano orientato e super-orientato, durante la solidificazione dell'acciaio liquido e il raffreddamento del solido derivante, le seconde fasi che permettono di ottenere tale effetto migliorativo vengono precipitate in forma grossolana, non utile per gli scopi voluti; esse devono quindi essere ridisciolte e riprecipitate nella forma giusta, e mantenute in questo stato fino al momento in cui viene ottenuto il grano di dimensioni e orientazione volute, in uno stadio di ricottura finale, dopo la laminazione a freddo allo spessore finale desiderato e la ricottura di decarburazione, al termine di un processo di trasformazione complesso e costoso.

E' chiaro che i problemi di produzione, essenzialmente riferiti alla difficoltà di ottenere buone rese e qualità costante, sono in gran parte dovuti alle precauzioni necessarie per mantenere le seconde fasi, e in particolare il nitruro di alluminio,

nella forma e distribuzione necessarie durante tutto il processo di trasformazione dell'acciaio.

Per alleviare tali problemi, è stata sviluppata una tecnologia in cui il nitruro di alluminio idoneo al controllo della crescita del grano viene prodotto mediante nitrurazione del nastro, preferibilmente dopo la laminazione a freddo, come nel brevetto U.S. 4.225.366 e nel brevetto europeo EP 0339 474.

In quest'ultimo brevetto, il nitruro di alluminio, grossolanamente precipitato durante la lenta solidificazione dell'acciaio, viene mantenuto in questo stato utilizzando basse temperature di riscaldamento della brama (inferiori a 1280 °C, preferibilmente inferiori a 1250 °C) prima della laminazione a caldo; dopo la ricottura di decarburazione, viene introdotto l'azoto che reagisce subito producendo, essenzialmente in prossimità delle facce del nastro, nitruri di silicio e di manganese-silicio, che hanno una temperatura di solubilizzazione relativamente bassa, e che vengono disciolti nella ricottura finale nei forni a campana; l'azoto così liberato diffonde nel lamierino e reagisce con l'alluminio, riprecipitando in forma fine e omogenea lungo tutto lo spessore del nastro come nitruro misto di alluminio e silicio; questo processo richiede la permanenza del materiale a 700-800 °C per almeno quattro ore. In questo brevetto si afferma che la temperatura di introduzione dell'azoto deve essere prossima a quella di decarburazione (850 °C circa) e comunque assolutamente non superiore a 900 °C, per

evitare una incontrollata crescita del grano, vista la mancanza di idonei inibitori. In effetti, la temperatura ottimale di nitrurazione sembra essere di 750 °C, mentre gli 850 °C sono un limite superiore, per evitare tale crescita incontrollata.

Questo processo a prima vista comprende alcuni vantaggi, quali le relativamente basse temperature di riscaldamento bramma prima della laminazione a caldo, di decarburazione e di nitrurazione, e il fatto che l'esigenza di mantenere tra 700 e 850 °C per almeno quattro ore il nastro nel forno a campana (allo scopo di ottenere i nitruri misti di alluminio e silicio necessari al controllo della crescita del grano) non aumenta i costi di produzione, in quanto il riscaldamento dei forni a campana comunque richiede tempi analoghi.

Tuttavia, ai vantaggi sopra riportati si accompagnano anche alcuni svantaggi, tra cui: (i) a causa della bassa temperatura di riscaldamento delle bramme, il lamierino è praticamente privo di precipitati inibitori della crescita del grano, per cui tutti i riscaldi del nastro, in particolare nei processi di decarburazione e di nitrurazione, debbono essere eseguiti a temperature relativamente basse e controllate in modo critico, in quanto in dette condizioni i bordi dei grani sono molto mobili, il che implica il rischio di una incontrollata crescita del grano; (ii) l'azoto introdotto è bloccato in superficie come nitruro di silicio e manganese-silicio, che deve essere disciolto per consentire all'azoto di diffondere verso il centro

del lamierino e di formare il voluto nitruro di alluminio, per cui è impossibile introdurre, nelle ricotture finali, eventuali perfezionamenti che accelerino i tempi di riscaldamento, per esempio sostituendo i forni a campana con altri di tipo continuo.

Questa stessa Richiedente, conscia delle predette difficoltà, ha sviluppato un processo che rappresenta un notevole passo avanti ed è significativamente innovativo rispetto allo stato della tecnica, distaccandosene tanto per quanto riguarda le basi concettuali quanto per le relative specifiche di processo.

Tale processo è illustrato nelle Domande di Brevetto Italiano No. RM96A000600, RM96A000606, RM96A000903, RM96A000904, RM96A000905, a nome di questa stessa Richiedente.

In queste Domande, si esplicita chiaramente il concetto che è possibile togliere criticità all'intero processo, in particolare per quanto riguarda il controllo delle temperature di riscaldamento, consentendo una certa precipitazione di inibitori idonei al controllo della crescita del grano, fin dallo stadio di laminato a caldo, il che consente di migliorare il controllo delle dimensioni del grano in ricristallizzazione primaria (durante la ricottura di decarburazione) e, successivamente, di operare una nitrurazione profonda del lamierino, in modo da formare direttamente nitruro di alluminio.

Descrizione dell'invenzione

La presente invenzione si propone di ovviare agli

inconvenienti dei sistemi di produzione noti e di ulteriormente perfezionare la tecnica esposta nelle Domande di brevetto Italiano sopra citate, proponendo un procedimento per la formazione e il controllo, fin dallo stadio di laminato a caldo, di un sistema di vari inibitori, in grado di consentire la decriticizzazione di gran parte del processo di produzione, in particolare per quanto riguarda il controllo stretto delle temperature di riscaldamento, in vista dell'ottenimento di ottimali dimensioni del grano in ricristallizzazione primaria e della realizzazione di una profonda penetrazione di azoto nel nastro a formare direttamente nitruro di alluminio.

Secondo la presente invenzione, combinando opportunamente i contenuti di carbonio, alluminio e rame, è possibile facilitare, secondo la tecnologia innovativa esposta nelle precedenti citate Domande di Brevetto Italiano di questa stessa Richiedente, la produzione di lamierini di acciaio al silicio tanto del tipo a grano orientato quanto del tipo a grano super-orientato.

In particolare, secondo l'invenzione, il controllo del contenuto di rame, di carbonio e di alluminio, rispettivamente nell'intervallo 800-1800 ppm, 50-550 ppm, 250-350 ppm, consente di ottenere già nel laminato a caldo fini precipitati, in particolare solfuri misti di rame e manganese e altri contenenti azoto legato ad alluminio, in grado di impartire al lamierino un'inibizione (Iz) efficace a controllare le dimensioni del grano nel decarburato compresa tra circa 400 e circa 1300 cm^{-1} .

L'inibizione efficace viene calcolata secondo la formula empirica:

$$I_z = 1,91 F_v/r$$

in cui F_v è la frazione volumetrica dei precipitati utili e r è il raggio medio degli stessi precipitati.

Preferibilmente, il contenuto di rame è controllato nell'intervallo compreso tra 1000 e 1500 ppm.

Il contenuto di carbonio è preferibilmente compreso tra 50 e 250 ppm per un prodotto finale a grano orientato, mentre è compreso tra 250 e 550 ppm per un prodotto finale a grano super-orientato.

Il contenuto di alluminio è controllato nell'intervallo preferibilmente compreso tra 280 e 310 ppm.

Sempre secondo l'invenzione, le bramme colate in continuo vengono riscaldate a una temperatura compresa tra 1150 e 1320 °C, preferibilmente tra 1200 e 1300 °C e laminate a caldo.

Il nastro a caldo viene quindi portato rapidamente a 1100-1150 °C, raffreddato a 850-950 °C, lasciato a questa temperatura per 30-100 s e quindi temprato a partire da 550-850 °C.

La laminazione a freddo prevede preferibilmente dei passaggi a temperatura compresa tra 180 e 250 °C.

I trattamenti finali di decarburazione e nitrurazione possono essere effettuati in vari modi alternativi, quali:

(i) in unico stadio, in cui si esegue la decarburazione in atmosfera umida di azoto-idrogeno e si aggiunge ammoniaca nella

parte finale del processo;

(ii) in doppio stadio, in cui si aggiunge l'ammoniaca solo dopo aver ultimato il processo di decarburazione, preferibilmente aumentando la temperatura di trattamento fino a un massimo di 1050 °C;

(iii) in doppio stadio, in cui si aggiunge ammoniaca sia nella parte finale del processo di decarburazione che in seguito, sempre in forno continuo; anche in questo caso nella fase finale di nitrurazione è preferibile aumentare la temperatura di trattamento fino a 1100 °C.

Dopo cospargimento del nastro con separatore di ricottura a base di MgO, il nastro, avvolto in bobine, viene inviato alla ricottura in forni a campana, che prevede un riscaldamento fino a 1210 °C in atmosfera di azoto-idrogeno e una sosta a questa temperatura per almeno 10 h in idrogeno.

La presente invenzione sarà ora illustrata con alcuni esempi di realizzazione.

ESEMPIO 1

Sono state prodotte due colate sperimentali aventi la seguente composizione:

Colata	Si % peso	C ppm	Mn ppm	S ppm	Al _S ppm	N ppm	Ti ppm	Cu ppm
1	3,2	520	1400	70	290	80	14	1200
2	3,2	510	1400	75	280	75	12	200

I colati, divisi in due gruppi riscaldati rispettivamente a 1280 °C e a 1150 °C per 30 minuti, sono stati laminati a caldo e

i nastri ricotti secondo il seguente ciclo: 1135 °C per 30 s, 900 °C per 60 s, tempra a partire da 750 °C. Dopo decapaggio e sabbiatura, i nastri sono stati laminati a freddo allo spessore di 0,30 mm, decarburati per 200 s a 870 °C in azoto-idrogeno umido e quindi nitrurati a 770 e a 1000 °C per 30 s, inviando nel forno una miscela di azoto-idrogeno contenente il 10 % di NH₃. La ricottura statica finale è stata effettuata secondo il seguente ciclo: riscaldamento da 30 a 1200 °C a 15 °C/h in idrogeno 75%- azoto 25% e sosta a 1200 °C per 20 h in idrogeno.

Le permeabilità magnetiche risultanti sono riportate in Tabella 1:

TABELLA 1

Riscaldamento °C	T nitr. 870 °C Comp. chimica No.		T nitr. 1000 °C Comp. chimica No.	
	1	2	1	2
1150	1925	1915	1870	1690
1280	1930	1900	1940	1890

ESEMPIO 2

Sono stati preparati due lingotti sperimentali delle seguenti composizioni:

Colata	Si % peso	C ppm	Mn ppm	S ppm	Al _s ppm	N ppm	Ti ppm	Cu ppm
1	3,15	320	1300	78	300	80	14	1000
2	3,17	300	1200	71	310	75	12	200

E' stata seguita, fino alla fase di laminazione a freddo, la procedura dell'Esempio 1; i nastri sono quindi stati decarburati a 870 °C per 100 s e quindi nitrurati a 770 e a 970 °C, per

l'ottenimento di una quantità di azoto totale pari a 180 ppm circa. I trattamenti finali sono stati quelli dell'Esempio 1.

La Tabella 2 riporta le permeabilità magnetiche ottenute.

TABELLA 2

Riscaldamento bramma	T nitr. 770 °C Comp. chimica No.		T nitr. 970 °C Comp. chimica No.	
	1	2	1	2
1150 °C	1885	1910	1925	1720
1280 °C	1890	1900	1940	1910

ESEMPIO 3

Sono state prodotte le seguenti sei colate industriali:

Colata	Si % peso	C ppm	Mn ppm	S ppm	Al _s ppm	N ppm	Ti ppm	Cu ppm
1	3,22	500	1300	75	300	70	14	1800
2	3,21	510	1400	70	310	75	10	1300
3	3,23	520	1400	80	310	80	12	800
4	3,20	500	1500	70	300	78	10	200
5	3,22	510	1300	80	310	72	12	180
6	3,24	520	1500	75	315	70	13	190

I due gruppi di bramme ottenuti, a basso rame e con rame secondo l'invenzione, sono state tutte processate secondo il seguente ciclo: Riscaldamento bramma a 1280 per 50 min; laminazione a caldo a 2,1 mm, con temperatura di ingresso al finitore pari a 1050 °C; raffreddamento del nastro a cominciare subito dopo l'uscita dal finitore; avvolgimento del nastro a 580 °C; ricottura del nastro a caldo a 1135 °C per 30 s, e a 900 °C per 120 s, seguita da tempra; laminazione a freddo a 0,30 mm; decarburazione a 870 °C per 220 s in azoto-idrogeno umido e nitrurazione a 1000 °C per 30 s inviando in forno una miscela di azoto-idrogeno contenente il 10% volume di ammoniaca; ricottura

finale in forno a campana con riscaldamento di 15 °C/h fino a 1200 °C in azoto-idrogeno 75:25, e sosta a 1200 °C per 20 h in idrogeno. La Tabella 3 riporta le permeabilità magnetiche ottenute.

B800 (mT)	TABELLA 3	
	basso rame No. nastri	alto rame No. nastri
1880-1890	2	-
1890-1900	5	-
1900-1910	9	-
1910-1920	7	4
1920-1930	3	20
1930-1940	-	3
1940-1950	-	-

ESEMPIO 4

E' stato colato un acciaio dalla seguente composizione: Si 3,22 % in peso, C 500 ppm, Mn 1300 ppm, S 75 ppm, Al_S 300 ppm, N 70 ppm, Ti 14 ppm, Cu 1200 ppm. Le bramme sono state riscaldate a 1150 °C e quindi laminate a caldo; parte dei nastri è stata immediatamente raffreddata dopo l'uscita dal treno finitore, mentre altri nastri hanno subito un raffreddamento iniziato con un ritardo di 6 secondi dall'uscita dal treno finitore; tali nastri sono stati marcati rispettivamente Raffreddamento Standard (RS) e Raffreddamento Ritardato (RR).

Un nastro RS e un nastro RR sono stati ricotti a 1130 °C per 30 s e quindi a 900 °C per 60 s. Tutti i nastri sono quindi stati laminati a freddo a uno spessore di 0,27 mm, decarburati e nitrurati in continuo in un forno a due zone, ossia decarburazione a 870 °C per 220 s in azoto-idrogeno umido, e nitrurazione a 1000 °C per 30 s, inviando nel forno una miscela di azoto-

idrogeno contenente il 10 % volume di ammoniaca, e avente un punto di rugiada di 10 °C.

I trattamenti finali sono stati quelli descritti nell'Esempio 1. Le caratteristiche magnetiche ottenute sono riportate in Tabella 4.

TABELLA 4

	Raffredd. standard		Raffredd. ritardato	
	P17 (W/kg)	B800 (mT)	P17 (W/kg)	B800 (mT)
Nastro ricotto	0,90	1930	0,91	1920
" non ricotto	1,98	1656	0,90	1925



TAS.013

NOTARBARTOLO & GERVASI SPA

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il controllo dell'inibizione nella produzione di lamierino magnetico a grano orientato, in cui un acciaio al silicio viene colato in bramme, portate successivamente a elevata temperatura e quindi laminate a caldo, il nastro laminato a caldo viene ricotto e temprato, laminato a freddo e il nastro laminato a freddo viene sottoposto a ricottura di ricristallizzazione primaria, nitrurato e quindi sottoposto a ricottura di ricristallizzazione secondaria, caratterizzato dalla combinazione in relazione di cooperazione delle seguenti fasi:

(i) colare in continuo un acciaio al silicio avente un contenuto di rame, di carbonio e di alluminio, controllato rispettivamente nell'intervallo 800-1800 ppm, 50-550 ppm, 250-350 ppm;

(ii) riscaldare le bramme colate in continuo a una temperatura compresa tra 1150 e 1320 °C e laminarle a caldo;

(iii) portare rapidamente il nastro così ottenuto a 1100-1150 °C, raffreddarlo a 850-950 °C, lasciarlo a questa temperatura per 30-100 s e quindi temprarlo a partire da 550-850 °C, ottenendo un nastro in cui l'inibizione (I_z) efficace a controllare la crescita del grano, calcolata secondo la formula empirica:

$$I_z = 1,91 F_v/r$$

in cui F_v è la frazione volumetrica dei precipitati utili e r è il raggio medio dei precipitati stessi, è compresa tra 400 e

1300 cm⁻¹.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il contenuto di rame è controllato nell'intervallo compreso tra 1000 e 1500 ppm.

3. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il contenuto di carbonio è compreso tra 50 e 250 ppm per un prodotto finale a grano orientato, mentre è compreso tra 250 e 550 ppm per un prodotto finale a grano super-orientato.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il contenuto di alluminio è controllato nell'intervallo compreso tra 280 e 310 ppm.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che le bramme vengono riscaldate a una temperatura compresa tra 1200 e 1300 °C

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la laminazione a freddo prevede dei passaggi a temperatura compresa tra 180 e 250 °C.

Roma, **13 MAR. 1997**

/GM

per ACCIAI SPECIALI TERNI SpA

Il Mandatario
G. Mariani
Dr. G. Mariani

