



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

DOMANDA NUMERO	101996900565852
Data Deposito	24/12/1996
Data Pubblicazione	24/06/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	22	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI LAMIERINO MAGNETICO A GRANO ORIENTATO, CON ELEVATE CARATTERISTICHE MAGNETICHE.

RM 96 A 000 9049

Notarbartolo & Garvasi

TAS.011

Descrizione a corredo di una domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo: " Procedimento per la produzione di lamierino magnetico a grano orientato, con elevate caratteristiche magnetiche".

Titolare: ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

con sede in Viale Benedetto Brin, 218 - 05100 TERNI

Inventori: Stefano CICALE'; Stefano FORTUNATI; Giuseppe

ABBRUZZESE

depositata il

con il n.

Campo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce a un procedimento per la produzione di lamierino magnetico a grano orientato con elevate caratteristiche magnetiche, e più precisamente si riferisce a un procedimento in cui la bramma da colata continua viene ricotta a una temperatura che consente di disciogliere parte dei solfuri e nitruri presenti, da riprecipitare in seguito in morfologia idonea al controllo delle dimensioni del grano durante la ricottura di decarburazione, e che consente l'attuazione di una successiva fase di trattamento termico in continuo ad alta temperatura durante il quale, mediante diffusione di azoto lungo lo spessore del nastro, viene direttamente precipitato alluminio come nitruro, a complemento della frazione di seconde fasi necessaria al controllo dell'orientazione dei grani nel prodotto finito.

Notarbartolo & Garvasi

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 1880 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, che si esprimono 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, cubici a corpo centrato, che debbono avere spigolo parallelo alla direzione di laminazione. Utilizzando alcuni precipitati (inibitori), detti seconde fasi, opportunamente precipitati, che riducono la mobilità del bordo del grano, si ottiene la crescita selettiva solo dei grani aventi la voluta orientazione; maggiore è la

Notarbartolo & Genvasi

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 primariamente da nitruro di alluminio.

Tuttavia, nella produzione di lamierino a grano superorientato, durante la solidificazione dell'acciaio liquido e il
successivo raffreddamento del solido risultante, i solfuri e il
nitruro di alluminio vengono precipitati in forma grossolana,
inidonea agli scopi voluti; essi devono quindi essere
ridisciolti e riprecipitati nella forma giusta, e mantenuti 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 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

Notarbartolo & Garvasi

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.

nitruro di alluminio, quest'ultimo brevetto, il grossolanamente precipitato durante la lenta solidificazione dell'acciaio, viene mantenuto in questo stato utilizzando basse temperature di riscaldo della bramma (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 silicio, che hanno una temperatura manganese 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

Notarbartolo & Garvasi

crescita incontrollata.

Questo processo a prima vista comprende alcuni vantaggi, quali le relativamente basse temperature di riscaldo bramma prima della laminazione a caldo, di decarburazione e di nitrurazione, e il fatto che l'esigenza di mantenere tra 700 e 800 °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 riscaldo 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 riscaldo delle bramme, il lamierino è molto povero di precipitati utili come 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) è impossibile introdurre, nelle ricotture finali, eventuali perfezionamenti che accelerino i tempi di riscaldo, per esempio sostituendo i forni a campana con altri di tipo continuo.

Descrizione dell'invenzione

La presente invenzione si propone di ovviare agli

Notarbartolo & Gervasi

inconvenienti dei sistemi di produzione noti, proponendo un procedimento in cui una bramma di acciaio al silicio per impieghi magnetici, viene riscaldata omogeneamente a una temperatura nettamente più elevata di quella adottata nei processi sopra ricordati che utilizzano la nitrurazione del nastro, ma inferiore a quella del processo classico di produzione di lamierino a elevata permeabilità, e laminata a caldo; il nastro così ottenuto subisce una ricottura rapida in doppio stadio seguita da una tempra e viene quindi laminato a freddo, eventualmente con alcuni passi di laminazione a temperatura compresa tra 180 e 250 °C. Il laminato a freddo subisce prima una ricottura di decarburazione e quindi una ricottura di nitrurazione a elevata temperatura in atmosfera contenente ammoniaca.

Seguono i consueti trattamenti finali, tra cui la deposizione del separatore di ricottura e la ricottura finale di ricristal-lizzazione secondaria.

La presente invenzione si riferisce a un processo di produzione di lamierino a elevate caratteristiche magnetiche in cui un acciaio al silicio contenente dal 2,5 al 4,5 % di silicio, da 150 a 750 ppm, preferibilmente da 250 a 500 ppm, di C, da 300 a 4000 ppm, preferibilmente da 500 a 2000 ppm, di Mn, meno di 120 ppm, preferibilmente da 50 a 70 ppm, di S, da 100 a 400 ppm, preferibilmente da 200 a 350 ppm, di Al_S, da 30 a 130 ppm, preferibilmente da 60 a 100 ppm, di N, e da meno di 50 ppm,

Notarbartolo & Gervasi

preferibilmente meno di 30 ppm, di Ti, il resto essendo ferro e impurezze minori, viene colato in continuo, ricotto a elevata temperatura, laminato a caldo, laminato a freddo in un unico stadio o in più stadi, il nastro a freddo così ottenuto viene ricotto in continuo per effettuare una ricristallizzazione primaria e la decarburazione, cosparso di separatore di ricottura, e ricotto in forno a campana per un trattamento finale di ricristallizzazione secondaria, caratterizzato dalla combinazione in relazione di cooperazione degli stadi di:

- (i) effettuare sulle bramme così ottenute un trattamento termico di equalizzazione a una temperatura compresa tra 1200 e 1320 °C, preferibilmente tra 1270 e 1310 °C;
- (ii) laminare a caldo le bramme così ottenute avvolgendo il nastro a una temperatura inferiore a 700 °C, preferibilmente inferiore a 600 °C;
- (iii) effettuare un riscaldamento rapido del nastro a caldo a una temperatura compresa tra 1000 e 1150 °C, preferibilmente tra 1060 e 1130 °C, con successivo raffreddamento e sosta a una temperatura compresa tra 800 e 950 °C, preferibilmente tra 900 e 950 °C, seguita da tempra, preferibilmente in acqua e vapore a partire da una temperatura compresa tra 700 e 800 °C;
- (iv) eseguire una laminazione a freddo in almeno uno stadio;
- (v) effettuare una ricottura di decarburazione in continuo del nastro laminato a freddo per un tempo complessivo da 50 a 350 s, a una temperatura compresa tra 800 e 950 °C in atmosfera di azo-

to-idrogeno umida, con pH_2O/pH_2 compreso tra 0,3 e 0,7;

(vi) effettuare una ricottura di nitrurazione a una temperatura compresa tra 850 e 1050 °C, per un tempo compreso tra 5 e 120 s, inviando in forno un gas a base di azoto-idrogeno contenente NH $_3$ in quantità compresa tra 1 e 35, preferibilmente tra 1 e 9, normal litri per kg di nastro, con un contenuto di vapore acqueo compreso tra 0,5 e 100 g/m 3 ;

(vii) effettuare i consueti trattamenti finali, comprendenti una ricottura di ricristallizzazione secondaria; durante tale ricottura il riscaldamento tra 700 e 1200 °C avviene in un tempo compreso fra 2 e 10 ore, preferibilmente inferiore a 4 ore.

Le bramme colate in continuo bramme hanno preferibilmente la seguente composizione controllata: Si 2,5 al 3,5 % in peso, C tra 250 e 550 ppm, Mn tra 800 e 1500 ppm, Al solubile tra 250 e 350 ppm, N tra 60 e 100 ppm, S tra 60 e 80 ppm, Ti meno di 40 ppm, il resto essendo ferro e impurezze minori.

Preferibilmente, la laminazione a freddo avviene in singolo stadio, mantenendo la temperatura di laminazione a freddo a un valore almeno pari a 180 °C in almeno una parte dei passaggi di laminazione; in particolare, in due passaggi intermedi di laminazione la temperatura è compresa tra 200 e 220 °C.

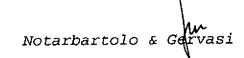
preferibilmente, la temperatura di decarburazione è compresa tra 830 e 880 °C, mentre la ricottura di nitrurazione viene preferibilmente effettuata a una temperatura uguale o superiore a 950 °C.

Notarbartolo & Gorvasi

Le basi della presente invenzione possono essere spiegate nel modo seguente. E' ritenuto importante mantenere nell'acciaio, fino alla ricottura di nitrurazione in continuo, una certa quantità, non minima, di inibitore idonea al controllo della crescita del grano, che permette di lavorare a temperature relativamente alte evitando nel contempo il rischio di una incontrollata crescita del grano, con severe perdite di resa e di qualità magnetiche. Questo è teoricamente possibile in alcuni modi diversi, ma per gli scopi della presente invenzione è stato scelto di operare tenendo la temperatura di riscaldo delle bramme ad un valore abbastanza alto da solubilizzare una quantità significativa di inibitori, ma ancora abbastanza basso da consentire di evitare la formazione di scoria liquida e il conseguente impiego di costosi forni speciali.

La successiva precipitazione di tali inibitori consente, tra l'altro, di aumentare la temperatura di nitrurazione a un valore al quale si ottiene direttamente la precipitazione di alluminio come nitruro, e di aumentare la velocità di penetrazione e diffusione dell'azoto nel lamierino. Le seconde fasi presenti in matrice fungono da nuclei per detta precipitazione, indotta dalla diffusione dell'azoto, consentendo anche di ottenere una più uniforme distribuzione, lungo lo spessore del lamierino, dell'azoto assorbito.

Il processo secondo la presente invenzione verrà ora illustrato, in via puramente esemplificativa e non limitativa,



nei seguenti Esempi.

ESEMPIO 1

Sono stati prodotti alcuni acciai, la cui composizione è riportata in Tabella 1,

TABELLA 1

Numero	Si	C	Mn	S	Als	N	Ti
	용	ppm	€.	ppm	ppm	ppm	ppm
1	2,90	410	0,14	70	290	80	14
2	2,90	520	0,14	70 .	290	80	14
3	3,22	425	0,15	70	280	75	10
4	3,20	515	0,09	70	280	75	10
5	3,10	510	0,15	75	210	70	12
6	3.40	320	0.13	75	320	70	10

Due bramme di ciascuna composizione sono state riscaldate a 1300 °C con un ciclo durato 200 minuti, e direttamente laminate a caldo, fino a uno spessore di 2,1 mm.

I nastri a caldo sono stati ricotti in doppio stadio, con una prima sosta a 1100 °C per 30 s e una seconda sosta a 920 °C per 60 s, e quindi temprati, a partire da 750 °C, in acqua e vapore, sabbiati e decapati.

I nastri sono stati quindi laminati a freddo in singolo stadio, in cinque passaggi, il terzo e il quarto dei quali effettuati a 210 °C, fino allo spessore di 0,30 mm.

I nastri a freddo hanno subito una ricottura di decarburazione a 870 °C per 180 s e, di seguito, una ricottura di nitrurazione a 1000 °C per 30 s, in atmosfera inviata nel forno costituita da azoto-idrogeno contenente 1'8% vol. di NH3, con punto di rugiada pari a 10 °C.

Notarbartolo & Gervasi

I nastri sono stati quindi ricoperti con separatore di ricottura e ricotti in forno a campana secondo il seguente ciclo termico: velocità di riscaldo pari a 15 °C/s in atmosfera 25% $\rm N_2$ e 75% $\rm H_2$ fino a 1200 °C e sosta per 20 ore a questa temperatura in idrogeno puro.

La seguente Tabella 2 riporta le caratteristiche magnetiche medie ottenute.

TABELLA 2

Numero	P (1,7 T) [W/kg)	B (800 As/m) [mT]
1	1,00	1930
2	0,95	1940
3	0,95	1935
4	1,01	1937
5	1,15	1880
6	1,05	1920

ESEMPIO 2

Un nastro della composizione 4, trattato fino alla decarburazione secondo l'Esempio precedente, è stato sottoposto a ricottura di nitrurazione alle temperature di 770, 830, 890, 950, 1000 °C per 30 s in atmosfera di N_2 e H_2 contenente il 7% vol. di N_3 con punto di rugiada pari a 10 °C. Sui prodotti sono stati determinati i valori di azoto assorbito (A), di azoto assorbito come nitruro di Al (B) nonché il valore di permeabilità ottenuto, tutto riportati nella seguente Tabella 3.

Notarbartolo & Gervasi

T nitrur. °C	A N assorb. ppm	TABELLA 3 B N legato ad Al ppm	C 100 (B/A)	B800 (mT)
770	90	10	11	1880
830	120	30	25	1895
890	180	100	55	1910
950	170	127	75	1925
1000	130	106	82	1922
1050	100	90	90	1935

ESEMPIO 3

Il laminato a caldo di composizione 4 dell'esempio 1 è stato laminato a freddo agli spessori di 0,30, 0,27, 0,23 mm; i nastri laminati a freddo sono stati decarburati a 850 °C per 180 s in atmosfera umida di azoto-idrogeno e sottoposti a ricottura di nitrurazione a 1000 °C per 30, 20 e 23 s, secondo l'ordine di spessore. I quantitativi di azoto assorbito e i valori di permeabilità magnetica ottenuti sono riportati in Tabella 4.

	TABELLA 4	
Spessore	N assorb.	B800
mm	ppm	${f mT}$
0,23	140	1929
0,27	135	1935
0,30	142	1932

ESEMPIO 4

L'acciaio 2 di Tab. 1 è stato portato fino a decarburazione secondo l'Esempio 1, ed è stato quindi sottoposto a nitrurazione inviando in forno un' atmosfera di azoto-idrogeno contenente l'8% vol. di NH₃, con punto di rugiada pari a 10 °C, a due diverse temperature: A) 1000 °C; B) 770 °C.

Ciascun nastro è stato quindi sottoposto a due ricotture

Notarbartolo & Gervasi

finali:

- 1) velocità di riscaldo di 15 °C/h in atmosfera 25% $\rm N_2$, 75% $\rm H_2$ fino a 1200 °C, e sosta di 20 h a questa temperatura in idrogeno puro;
- 2) velocità di riscaldo di 15 °C/h in atmosfera 25% $\rm N_2$ e 75% $\rm H_2$ fino a 700 °C, velocità di riscaldo di 250 °C/h fino a 1200 °C, sosta di 20 h a questa temperatura in idrogeno puro.

I valori di permeabilità, in mT, ottenuti sono riportati in Tabella 5.

	TABE	LLA 5		
		Ricottura	di	nitrurazione
		A		В
Ricottura	finale			
1		1920		1858
2		1928		1540

ESEMPIO 5

E' stato colato in colata continua un acciaio della seguente composizione: Si 3,2 % peso, C 500 ppm, Mn 0,14 %, S 75 ppm, Als 290 ppm, N 85 ppm, Ti 10 ppm, resto ferro e impurezze inevitabili. Le bramme sono state riscaldate a A) 1150 °C e B) 1300 °C, con un ciclo durato 200 minuti. I nastri sono quindi stati trattati secondo l'esempio 1, fino allo stato di laminato a freddo, e hanno quindi subito decarburazione a 840 °C per 170 s e subito dopo nitrurati 1) a 850 °C per 20 s, e 2) a 1000 °C per 20 s.

Dopo i consueti trattamenti finali, sono state misurate le caratteristiche magnetiche, come B800, in mT, che vengono

Notarbartolo & Genvasi

riportate in Tabella 6.

TAE	EL	LA	6
-----	----	----	---

O BRAMMA
В
1895
1940
)



Notarbartolo & Gervasi

RIVENDICAZIONI

- 1. Procedimento per la produzione di lamierino di acciaio al silicio a elevate caratteristiche magnetiche in cui un acciaio al silicio contenente dal 2,5 al 4,5 % di silicio, da 150 a 750 ppm, preferibilmente da 250 a 500 ppm, di C, da 300 a 4000 ppm, preferibilmente da 500 a 2000 ppm, di Mn, meno di 120 ppm, preferibilmente da 50 a 70 ppm, di S, da 100 a 400 ppm, preferibilmente da 200 a 350 ppm, di Ala, da 30 a 130 ppm, preferibilmente da 60 a 100 ppm, di N, e da meno di 50 ppm, preferibilmente meno di 30 ppm, di Ti, il resto essendo ferro e impurezze minori, viene colato in continuo in bramme, ricotto a elevata temperatura, laminato a caldo, laminato a freddo in un unico stadio o in più stadi, il nastro a freddo così ottenuto viene ricotto per effettuare una ricristallizzazione primaria e la decarburazione, cosparso di separatore di ricottura, e ricotto in forno a campana per un trattamento finale di ricristallizzazione secondaria, caratterizzato combinazione in relazione di cooperazione degli stadi di:
- (i) effettuare sulle bramme colate in continuo un trattamento termico di equalizzazione a una temperatura compresa tra 1200 e 1320 °C;
- (ii) laminare a caldo le bramme così ottenute avvolgendo il nastro a una temperatura inferiore a 700 °C;
- (iii) effettuare un riscaldamento rapido a una temperatura compresa tra 1000 e 1150 °C, con successivo raffreddamento e sosta

Notarbartolo & Gervasi

a una temperatura compresa tra 800 e 950 °C, seguita da tempra; (iv) eseguire una laminazione a freddo in almeno uno stadio; (v) effettuare una ricottura di decarburazione in continuo del nastro laminato a freddo per un tempo complessivo da 50 a 350 s, a una temperatura compresa tra 800 e 950 °C in atmosfera di azoto-idrogeno umida, con $p_{12}O/p_{12}$ compreso tra 0,3 e 0,7;

- (vi) effettuare una ricottura di nitrurazione a una temperatura compresa tra 850 e 1050 °C, per un tempo compreso tra 15 e 120 s, inviando in forno un gas a base di azoto-idrogeno contenente NH $_3$ in quantità compresa tra 1 e 35 normal litri per kg di nastro, e vapor acqueo in quantità compresa tra 0,5 e 100 g/m 3 ; (vii) effettuare i consueti trattamenti finali, comprendenti una ricottura di ricristallizzazione secondaria.
- 2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che le bramme colate in continuo hanno la seguente composizione: Si 2,5 al 3,5 % in peso, C tra 250 e 550 ppm, Mn tra 800 e 1500 ppm, Al solubile tra 250 e 350 ppm, N tra 60 e 100 ppm, S tra 60 e 80 ppm, Ti meno di 40 ppm, il resto essendo ferro e impurezze minori.
- 3. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la temperatura di equalizzazione delle bramme è compresa tra 1270 e 1310 °C.
- 4. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il riscaldamento rapido del nastro laminato a caldo avviene a una temperatura compresa tra 1060 e

Notarbartolo & Gervas.

TAS.011

1130 °C.

- 5. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la temperatura di sosta del nastro laminato a caldo, raffreddato dopo detto riscaldamento rapido, è compresa tra 900 e 950 °C.
- 6. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il nastro a caldo mantenuto alla temperatura di 900-950 °C viene temprato in acqua e vapore a partire da una temperatura compresa tra 700 e 800 °C.
- 7. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la temperatura di laminazione a freddo è mantenuta a un valore tra 180 e 250 °C in due passaggi di laminazione intermedi.
- 8. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la laminazione a freddo avviene in singolo stadio, con una temperatura di laminazione pari ad almeno 180 °C in parte dei passaggi di laminazione.
- 9. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la temperatura di laminazione a freddo è compresa tra 200 e 220 °C in due passaggi intermedi.
- 10. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la temperatura di decarburazione è compresa tra 830 e 880 °C, mentre la ricottura di nitrurazione viene preferibilmente effettuata a una temperatura uguale o superiore a 950 °C.

Notarbartolo & Gervasi

- 11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la ricottura di nitrurazione viene effettuata per un tempo compreso tra 5 e 120 s.
- 12. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il contenuto di ammoniaca nel gas di nitrurazione è compreso tra 1 e 9 normal litri per kg di nastro trattato.
- 13. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che durante la ricottura di ricristallizzazione secondaria il riscaldamento tra 700 e 1200 °C avviene in un tempo compreso fra 2 e 10 ore.
- 14. Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che il tempo di riscaldo fra 700 e 1200 °C è inferiore a 4 ore.

/GM

Roma, 23 Dicembre 1996

per ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

Il Mandatario

Dr. Giulio Mariani