



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900582400
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 ~~o~~ 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, durante la ricottura

statica finale, la crescita selettiva solo dei grani aventi la voluta orientazione; maggiore è la temperatura di dissoluzione nell'acciaio di questi precipitati, più alta è la capacità di contenere la crescita del grano per elevati tassi di laminazione a freddo, 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, e il processo prevede tipicamente una laminazione a freddo in doppio stadio, 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, e la laminazione a freddo viene tipicamente praticata in stadio singolo.

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, allo scopo di far crescere liberamente il grano durante la decarburazione, si rinuncia al contributo dei solfuri come inibitori, imponendo alla lega un alto rapporto Mn/S, evitando così di avere precipitati fini nel nastro a caldo. Il nitruro di alluminio idoneo al controllo della crescita del grano viene prodotto mediante nitrurazione del nastro, preferibilmente dopo la laminazione a freddo, per esempio come descritto 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 composizione scelta e 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 manganese e zolfo, 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, lo spostamento verso il basso del contenuto di manganese, pur entro limiti noti nel campo, assieme al controllo del rapporto tra i contenuti percentuali di manganese e di zolfo, rispettivamente nell'intervallo 400-1500 ppm, e tra 2 e 30 per contenuti di zolfo non superiori a 300 ppm, consente di ottenere già nel laminato a caldo precipitati fini, in particolare contenenti azoto legato ad alluminio oltre a solfuri misti di manganese e altri elementi, come il rame, in grado di impartire al lamierino un'inibizione (Iz) efficace a controllare la rapidità di crescita delle dimensioni del grano nel nastro durante il trattamento di decarburazione, e compresa tra circa 400 e circa 1300 cm⁻¹.

L'inibizione efficace viene calcolata secondo la formula empirica:

$$Iz = 1,91 Fv/r$$

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

I livelli di inibizione generati sono tali da consentire, in combinazione con il complesso dei parametri di processo adottati, la crescita continua e controllata del grano prima della ricristallizzazione secondaria.

Preferibilmente, il contenuto di manganese è controllato nell'intervallo compreso tra 500 e 1000 ppm.

Inoltre, il rapporto tra i contenuti percentuali ponderali di manganese e zolfo è preferibilmente mantenuto tra 2 e 10.

L'acciaio può contenere diverse impurezze, in particolare cromo, nichel, molibdeno per i quali il contenuto percentuale ponderale totale non dovrà preferibilmente superare il 0,35%.

Sempre secondo l'invenzione, le bramme colate in continuo vengono riscaldate a una temperatura compresa tra 1100 e 1300 °C, preferibilmente tra 1150 e 1250 °C e laminate a caldo, con temperatura di inizio laminazione compresa tra 1000 e 1150 °C, temperatura di fine laminazione compresa tra 900 e 1000 °C e temperatura di avvolgimento in bobina compresa tra 550 e 720 °C.

Il nastro viene quindi laminato a freddo allo spessore finale voluto, e il nastro così ottenuto subisce una ricottura di ricristallizzazione primaria a una temperatura compresa tra 850 e 900 °C e una nitrurazione tipicamente nel campo di temperatura compreso tra 900 e 1050 °C.

Il ridotto contenuto di manganese libero in soluzione solida, caratteristica della composizione adottata nella presente invenzione, consente all'azoto, aggiunto al nastro per nitrurazione a elevata temperatura, di penetrare verso il cuore del nastro stesso e di precipitare direttamente l'alluminio presente in matrice. L'analisi dei precipitati dopo nitrurazione mostra, inoltre, che l'azoto aggiunto al nastro precipita come nitruri contenenti alluminio sui solfuri fini preesistenti e omogeneamente distribuiti, i quali quindi agiscono come

attivatori e regolatori dell'inibizione aggiunta.

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

Una acciaio avente la seguente composizione: Si 3,15 % peso, C 230 ppm, Mn 650 ppm, S 140 ppm, Al_s 320 ppm, N 82 ppm, Cu 1000 ppm, Sn 530 ppm, Cr 200 ppm, Mo 100 ppm, Ni 400 ppm, Ti 20 ppm, P 100 ppm, è stato colato in continuo e le bramme, portate a una temperatura di 1150 °C sono state laminate a caldo allo spessore di 2,2 mm, con una temperatura di inizio laminazione di 1055 °C e una temperatura di fine laminazione di 915 °C, per ottenere un'inibizione utile di circa 700 cm⁻¹. I nastri sono stati quindi laminati a freddo a spessori di 0,22, 0,26 e 0,29 mm. I nastri a freddo sono stati quindi ricotti in continuo per circa 120 s a 880 °C in atmosfera di azoto-idrogeno con punto di rugiada di 68 °C e subito di seguito per 15 s a 960 °C in atmosfera di azoto-idrogeno con punto di rugiada di 10 °C cui è stata aggiunta all'ingresso del forno ammoniaca, per innalzare di 20-50 ppm il contenuto di azoto dei nastri.

I nastri così ricotti sono stati rivestiti con separatore di

ricottura a base MgO e avvolti in bobine, ricotte in forno a campana secondo il seguente ciclo: riscaldamento rapido fino a 700 °C, sosta di 15 ore, riscaldamento a 40 °C/h fino a 1200 °C, sosta di 10 ore, raffreddamento libero.

I nastri prodotti hanno mostrato le seguenti caratteristiche magnetiche:

TABELLA 1

Spessore (mm)	B800 (mT)	P17 (W/kg)
0,29	1935	0,94
0,26	1930	0,92
0,22	1940	0,85

ESEMPIO 2

Sono state prodotte alcune colate con le seguenti composizioni:

TABELLA 2

Colata	Si %	C ppm	Mn ppm	S ppm	Cu ppm	Al _s ppm	N ppm	Ti ppm
A	3,2	280	1700	200	1500	260	80	20
B	3,2	200	1000	350	1500	290	70	10
C	3,1	580	750	190	2300	310	80	10
D	3,2	300	600	230	1000	300	90	10
E	2,9	450	1000	100	2000	280	70	20
F	3,0	320	1000	120	1200	190	90	20
G	3,2	50	800	70	1000	300	80	20

Le bramme sono state riscaldate a 1150 °C, sbozzate a 40 mm e quindi laminate a caldo a uno spessore di 2,2 o 2,3 mm. I nastri a caldo sono stati laminati a freddo a 0,30 mm, decarburati a 870 °C e quindi nitrurati a 930 °C per 30 s in atmosfera di azoto-idrogeno con punto di rugiada di 10 °C, cui all'ingresso del forno è stata aggiunto l'8 % in peso di

ammoniaca. I nastri nitrurati sono stati quindi rivestiti con separatore di ricottura a base MgO e ricotti in forno a campana, con riscaldamento rapido fino a 700 °C, sosta di 10 ore a questa temperatura, riscaldamento a 40 °C/h fino a 1210 °C in atmosfera di azoto-idrogeno, sosta per 15 ore in idrogeno e raffreddamento. Le caratteristiche magnetiche ottenute sono riportate in Tabella 3:

TABELLA 3							
Colata	A	B	C	D	E	F	G
B800 (mT)	1714	1637	1935	1930	1940	1841	1830
P17 (W/kg)	1,79	2,08	0,95	0,95	0,92	1,25	1,34
P15 (W/kg)	1,17	1,33	0,71	0,70	0,67	0,85	0,92

ESEMPIO 3

A partire da una colata avente la seguente composizione: Si 3,3 % peso, C 350 ppm, Al_s 290 ppm, N 70 ppm, Mn 650 ppm, S 180 ppm, Cu 1400 ppm, resto ferro e impurezze minori, sono state ottenute bramme trattate parte a 1320 °C (RA) e parte a 1190 °C (RB), e quindi laminate a caldo a 2,2 mm. I nastri sono stati ricotti a 900 °C e raffreddati con acqua e vapore dalla temperatura di 780 °C. L'analisi del contenuto medio di inibizione in matrice dei nastri a caldo ricotti, ha fornito i seguenti valori: nastri RA circa 1400 cm⁻¹, nastri RB circa 800 cm⁻¹.

I nastri a caldo sono stati quindi laminati a freddo a 0,27 mm, ricotti per ricristallizzazione primaria a 850 °C e nitrurati a 970 °C. I nastri a freddo nitrurati sono stati ricotti per la

ricristallizzazione secondaria in forno a campana con riscaldamento da 700 a 1200 °C a 40 °C/h in atmosfera di azoto-idrogeno, sosta per 20 ore a 1200 °C in idrogeno e successivo raffreddamento.

Le caratteristiche magnetiche ottenute sono riportate in Tabella 4:

TABELLA 4

NASTRO	M800 media	P17 media
1 (RB)	1920	0,97
2 (RB)	1930	0,95
3 (RB)	1930	0,96
4 (RA)	1820	1,34
5 (RA)	1770	1,45
6 (RA)	1790	1,38

Inoltre, mentre l'andamento delle perdite nei nastri derivati da bramme ricotte a bassa temperatura si mostra molto costante, quello dei nastri da bramme ricotte a elevata temperatura si mostra molto variabile, con oscillazioni periodiche tra 1,00 e 1,84 W/kg.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il controllo dell'inibizione nella produzione di lamierino a grano orientato, in cui un acciaio al silicio viene colato in bramme e queste vengono laminate a caldo in nastro laminato a caldo, che a sua volta viene laminato a freddo, ricotto in continuo per ricristallizzazione primaria e nitrurazione e infine ricotto per ricristallizzazione secondaria, caratterizzato dalla combinazione in relazione di cooperazione dei seguenti passi: (i) il controllo della composizione, per cui il contenuto di manganese nell'acciaio viene mantenuto nell'intervallo compreso tra 400 e 1500 ppm, mentre il rapporto tra il contenuto in manganese e il contenuto in zolfo è controllato nell'intervallo compreso tra 2 e 30 per un contenuto massimo di zolfo di 300 ppm, (ii) il controllo della temperatura di riscaldamento delle bramme in un campo di temperature compreso tra 1100 e 1300 °C, e (iii) il controllo delle condizioni di laminazione a caldo, la temperatura di inizio laminazione essendo scelta nell'intervallo tra 1000 e 1150 °C, la temperatura di fine laminazione essendo scelta nell'intervallo tra 900 e 1000 °C e la temperatura di avvolgimento del nastro a caldo essendo scelta tra 550 e 720 °C; detta combinazione essendo mirata all'ottenimento nel laminato a caldo di fini precipitati in grado di impartire al lamierino un'inibizione (Iz), calcolata secondo la formula empirica:

$$Iz = 1,91 Fv/r$$

in cui F_v è la frazione volumetrica dei precipitati utili e r è il raggio medio degli stessi precipitati, efficace a controllare le dimensioni del grano nel decarburato compresa tra circa 400 e circa 1300 cm^{-1} .

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il contenuto di manganese è controllato nell'intervallo compreso tra 500 e 1000 ppm.

3. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il rapporto tra i contenuti percentuali ponderali di manganese e zolfo è mantenuto tra 2 e 10.

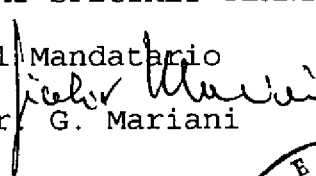
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'acciaio può contenere diverse impurezze, in particolare cromo, nichel, molibdeno per le quali il contenuto percentuale ponderale totale non dovrà superare il 0,35%.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che le bramme vengono riscaldate a una temperatura compresa tra 1150 e 1250 °C.

Roma, **13 MAR. 1997**
/GM

per ACCIAI SPECIALI TERNI SpA

Il Mandatario


Dr. G. Mariani

