



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900565851
Data Deposito	24/12/1996
Data Pubblicazione	24/06/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	22	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL TRATTAMENTO DI ACCIAIO AL SILICIO, A GRANO ORIENTATO.

TAS.010

Notarbartolo & Gervasi S.r.l.

Descrizione a corredo di una domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo: " Procedimento per il trattamento di acciaio al silicio a grano orientato".

Titolare: ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

con sede in Viale Benedetto Brin, 218 - 05100 TERNI

Inventori: Stefano FORTUNATI; Stefano CICALÈ; Giuseppe ABBRUZZESE; Susanna MATERA.

depositata il con il n.

Campo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce a un procedimento per il trattamento di acciaio al silicio, e più precisamente si riferisce a un procedimento di trasformazione di lamierino di acciaio al silicio a grano orientato, in cui si produce nel nastro laminato a caldo una quantità iniziale controllata di precipitati (solfuri e alluminio come nitruro) in forma fine e uniformemente distribuita, idonea al controllo delle dimensioni del grano durante la ricottura di decarburazione; il controllo della successiva ricristallizzazione secondaria viene ottenuto affiancando tali precipitati iniziali con ulteriore alluminio, come nitruro ottenuto direttamente mediante trattamento in continuo ad alta temperatura.

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 1980 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, 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 sua 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; l'orientazione teorica migliore è quella in cui uno spigolo del cubo è 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 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 essenzialmente da solfuri e/o seleniuri di manganese, mentre nel grano super-orientato l'inibizione è data da un insieme di precipitati comprendenti detti solfuri e da alluminio come nitruro, anche misto con altri elementi, cui d'ora in poi ci si riferirà per semplicità come nitruro di alluminio.

Tuttavia, nella produzione di lamierino a grano orientato e super-orientato, durante la solidificazione dell'acciaio liquido e durante il raffreddamento del solido risultante, gli inibitori vengono precipitati in forma grossolana, inidonea agli scopi voluti; essi devono quindi essere disciolti 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 gli inibitori nella forma e distribuzione necessarie durante tutto il processo di trasformazione dell'acciaio.

Nel caso del prodotto super-orientato, per alleviare tali

problemi, è stata sviluppata una tecnologia, descritta per esempio nel brevetto U.S. 4.225.366 e nel brevetto europeo EP 339 474, 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.

In quest'ultimo brevetto, il nitruro di alluminio, grossolanamente precipitato durante la lenta solidificazione dell'acciaio e il successivo raffreddamento, 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 nel lamierino l'azoto che reagisce producendo, essenzialmente in prossimità delle facce del lamierino stesso, nitruri di silicio e di manganese-silicio, che hanno una temperatura di solubilizzazione relativamente bassa, e che vengono disciolti durante la fase di riscaldamento nella ricottura finale nei forni a campana; l'azoto così liberato può ora penetrare in profondità nel lamierino e reagire 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 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 riscaldamento dei forni a campana comunque richiede tempi analoghi.

Tuttavia, ai vantaggi sopra riportati si accompagnano anche alcuni svantaggi, tra cui: (i) la mancanza quasi totale di precipitati utili a inibire la crescita del grano, a causa della bassa temperatura di riscaldamento delle bramme, 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, pena il rischio di una incontrollata crescita del grano, a causa della elevata mobilità del bordo grano nelle predette condizioni; (ii) l'impossibilità di introdurre, nelle ricotture finali, eventuali perfezionamenti che accelerino i tempi di riscaldamento, per esempio sostituendo i forni a campana con altri di

tipo continuo.

Descrizione dell'invenzione

La presente invenzione si propone di ovviare agli inconvenienti dei sistemi di produzione noti, proponendo un procedimento nuovo in grado di controllare entro limiti ottimali le dimensioni del grano di ricristallizzazione primaria, e nel contempo di consentire una nitrurazione a elevata temperatura, con la quale, direttamente in ricottura continua, si corregge il contenuto di inibizione totale utile fino ai valori necessari.

Secondo l'invenzione, la bramma colata in continuo viene riscaldata a una temperatura sufficiente a disciogliere una parte limitata ma significativa di seconde fasi, come solfuri e nitru-ri, in seguito riprecipitata in modo idoneo a controllare la crescita del grano fino alla ricottura di decarburazione compresa, mentre durante un successivo trattamento a elevata temperatura, nella stessa ricottura continua, viene precipitato direttamente ulteriore azoto legato all'alluminio, così che la quantità totale di seconde fasi sia atta alla voluta orientazione del grano durante la ricristallizzazione secondaria.

La presente invenzione si riferisce a un processo di produzione di lamierino magnetico, in cui un acciaio al silicio viene colato in continuo, laminato a caldo, laminato a freddo, il nastro a freddo così ottenuto viene ricotto in continuo per effettuare ricristallizzazione primaria e decarburazione e

successivamente, sempre in continuo, per nitrurare, cospargere 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) produrre un lamierino laminato a caldo in cui l'inibizione efficace a controllare la crescita del grano (I_z), 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, sia compresa tra 400 e 1300 cm^{-1} , ad esempio effettuando sull'acciaio colato in continuo un trattamento termico di equalizzazione a una temperatura compresa tra 1100 e 1320 °C, preferibilmente tra 1270 e 1310 °C e conseguentemente laminando a caldo in controllo;

(ii) effettuare una ricottura di ricristallizzazione primaria in continuo del nastro laminato a freddo a una temperatura compresa tra 800 e 950 °C in atmosfera di azoto-idrogeno umida, tale ricottura comprendendo eventualmente uno stadio di decarburazione;

(iii) effettuare in continuo una ricottura di nitrurazione a una temperatura compresa tra 850 e 1050 °C, per un tempo compreso tra 5 e 120 s, inviando in una zona di nitrurazione del forno un gas nitrurante, contenente preferibilmente NH_3 in quantità compresa 1 e 35 normal litri per kg di nastro trattato e vapore

acquoso in quantità compresa tra 0,5 e 100 g/m³; il contenuto di ammoniaca nel gas inviato al forno di nitrurazione è preferibilmente compreso tra 1 e 9 normal litri per kg di acciaio trattato.

Inoltre, secondo la presente invenzione è possibile, nel successivo trattamento per la ricristallizzazione secondaria, aumentare notevolmente la velocità di riscaldamento nell'intervallo di temperatura tra 700 e 1200 °C, passando dalle almeno 25 ore tipicamente necessarie con i procedimenti noti a meno di 4 ore; è interessante notare come questo intervallo di temperatura sia proprio quello critico nei procedimenti noti per disciogliere il nitruro di silicio formato in superficie, far diffondere nel lamierino l'azoto così liberato e formare un precipitato costituito da nitruri misti di alluminio, processo che richiede, sempre secondo la tecnica nota, almeno quattro ore tra 700 e 800 °C.

Per quanto riguarda la composizione dell'acciaio, è opportuno che sia presente alluminio nell'intervallo compreso tra 150 e 450 ppm.

Inoltre, è da notare che non è necessario effettuare il trattamento di nitrurazione dopo quello di ricristallizzazione primaria; è infatti possibile effettuare la nitrurazione anche in corrispondenza di altri passaggi del processo di trasformazione del laminato dopo la laminazione a freddo.

Ovviamente, il resto del ciclo di trasformazione viene effet-

tuato secondo modalità specifiche al prodotto finale desiderato, che quindi non verranno qui richiamate, se non a titolo esemplificativo, nel seguito della descrizione.

La presente invenzione consente, indipendentemente dal prodotto finale desiderato, di operare a temperature non strettamente controllate, pur ottenendo in ricristallizzazione primaria un grano di dimensioni ottimali per la qualità finale, e di ottenere la precipitazione diretta a elevata temperatura di alluminio come nitruro durante la ricottura di nitrurazione.

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 di inibitore, non minima ma 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 può essere ottenuto in vari modi lungo il ciclo produttivo che precede la laminazione a freddo, per esempio combinando una precisa scelta, nella composizione, di elementi utili alla precipitazione di solfuri, seleniuri e nitruri, quali S, Se, N, Mn, Cu, Cr, Ti, V, Nb, B eccetera e/o elementi che, presenti in soluzione solida, influenzino il movimento del bordo grano durante i trattamenti termici, come Sn, Sb, Bi, eccetera, con il tipo e le modalità di colaggio utilizzati, la temperatura

dei colati prima della laminazione a caldo e quella della stessa laminazione a caldo, il ciclo termico della eventuale ricottura dei nastri a caldo.

Qualunque sia la pratica adottata per produrre i nastri a spessore finale, questi debbono possedere un contenuto di inibizione utile equivalente controllato entro un intervallo ben definito, che questi inventori hanno individuato, in base a numerosi esperimenti condotti tanto su impianti industriali che di laboratorio, tra 400 e 1300 cm^{-1} (come riportato nel seguente Esempio 1).

In detti esperimenti, è stato inoltre trovato che il valore di inibizione totale caso per caso più adatto ad ottenere le volute eccellenti caratteristiche magnetiche, risulta dipendere dalla distribuzione delle dimensioni dei grani che si sviluppa con la ricristallizzazione primaria a spessore finale, secondo la regola per cui per dimensioni medie del grano maggiori e per deviazioni standard della distribuzione minori, l'inibizione necessaria al controllo del grano si riduce.

Nello specifico caso della presente invenzione, tale controllo dei precipitati viene ottenuto tenendo la temperatura di riscaldamento delle bramme ad un valore abbastanza alto da solubilizzare una quantità significativa di inibitori, ma ancora abbastanza basso da evitare la formazione di scoria liquida e il conseguente impiego di costosi forni speciali.

Da parte loro, tali inibitori, riprecipitati finemente dopo

la laminazione a caldo, consentono di evitare un controllo spinto delle temperature di trattamento e 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 e in relazione alle allegate tavole di disegno in cui:

- Fig. 1 è un diagramma tridimensionale, relativo a un tipico nastro decarburato, in cui si riporta: (i) lungo l'asse x, il tipo di precipitati; (ii) lungo l'asse y, la distribuzione dimensionale di detti precipitati; (iii) lungo l'asse z, la numerosità percentuale dei precipitati in funzione delle relative dimensioni; con D, in alto rispetto al piano x-z, si riportano i diametri medi per i diversi gruppi di precipitati.

- Fig. 2a è un diagramma, simile a quello di Fig 1, relativo però a un tipico nastro nitrurato a bassa temperature, secondo la tecnica nota, e che si riferisce alla situazione dei precipitati in pelle.

- Fig. 2b è un diagramma, simile a quello di Fig 2a, relativo però a un tipico nastro nitrurato a 1000 °C, secondo la presente invenzione.

- Fig. 3a è un diagramma, simile a quello di Fig 2a, relativo però a un tipico nastro nitrurato a bassa temperature, secondo la tecnica nota, e che si riferisce alla situazione dei precipitati a 1/4 di spessore del lamierino.

- Fig. 3b è un diagramma, simile a quello di Fig 3a, relativo però a un tipico nastro nitrurato a 1000 °C, secondo la presente invenzione.

- Fig. 4a è un diagramma, simile a quello di Fig 2a, relativo però a un tipico nastro nitrurato a bassa temperature, secondo la tecnica nota, e che si riferisce alla situazione dei precipitati a 1/2 di spessore del lamierino.

- Fig. 4b è un diagramma, simile a quello di Fig 4a, relativo però a un tipico nastro nitrurato a 1000 °C, secondo la presente invenzione.

- Fig. 5 rappresenta (i) in 5b l'aspetto tipico e le dimensioni di precipitati ottenuti secondo la tecnica nota di nitrurazione dei nastri di acciaio al silicio per impieghi magnetici, (ii) in 5a la figura di diffrazione elettronica relativa alla Fig. 5b, e (iii) in 5c lo spettro EDS e le concentrazioni degli elementi metallici dei precipitati della Fig. 5b.

- Fig. 6 è analoga alla Fig. 5, ma è relativa a precipitati ottenuti secondo la presente invenzione.

Nelle Figg. 5c e 6c, il picco del rame è relativo al supporto utilizzato per la replica.

ESEMPIO 1

Per valutare l'effetto della inibizione presente prima della nitrurazione, sono stati trattati, tanto con ciclo interamente industriale che con ciclo misto industriale-laboratorio, acciai diversi per composizione e/o condizioni di colaggio e/o temperatura di riscaldamento brama e/o condizioni di laminazione a caldo, eccetera, laminati a freddo in singolo stadio.

L'inibizione è stata valutata secondo la nota formula empirica:

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

in cui I_z è un valore, in cm^{-1} , rappresentante l'inibizione, F_v è la frazione volumetrica dei precipitati, valutata per analisi chimica, e r è il raggio medio delle particelle dei precipitati valutato per conteggio al microscopio dei precipitati sulla base di 300 particelle per campione. Sono stati anche misurati il diametro equivalente, Deq , dei grani, tanto dopo ricottura di decarburazione e ricristallizzazione primaria che dopo nitrurazione, e la deviazione standard della distribuzione delle misure. Il ciclo di trasformazione è stato completato con ricottura in forno a campana in condizioni standard (salita fino a 1200°C a 20°C/h e sosta a tale temperatura di 20 ore).

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Materiale	Iz (cm ⁻¹)	TABELLA 1 Decarburazione		Nitrrazione		B800 (mT)
		Deq, 850 °C 180 s	E	Deq, 970 °C 30 s	E	
a	188	27,1	0,50	37,0	0,62	1540
b	250	25,6	0,48	34,2	0,59	1620
c	440	23,5	0,53	27,4	0,58	1870
d	660	22,2	0,52	26,0	0,54	1940
e	830	18,3	0,53	24,0	0,53	1910
f	620	24,0	0,49	28,4	0,53	1940
g	1015	15,3	0,51	20,2	0,52	1890
h	1420	12,0	0,48	30,1	0,75	1550
i	2700	8,2	0,44	11,2	0,61	1830
j	2010	9,5	0,45	13,2	0,65	1580

Dai risultati riportati in tabella e da altri ottenuti in ulteriori esperimenti, si vede come una corretta inibizione, agli scopi della presente invenzione, si colloca a valori compresi tra 400 e 1300 cm⁻¹.

ESEMPIO 2

Per verificare l'efficacia della nitrrazione penetrante praticata a elevata temperatura secondo la presente invenzione, è stato colato in una macchina di colata continua sottile (spessore bramma 60 mm) un acciaio a silicio comprendente Si 3,05 % peso, Al_s 320 ppm, Mn 750 ppm, S 70 ppm, C 400 ppm, N 75 ppm, Cu 1000 ppm; le bramme sono state portate a 1230 °C e laminate a caldo, il nastro a caldo è stato ricotto alla temperatura massima di 1100 °C e laminato a freddo allo spessore di 0,25 mm. Il nastro laminato a freddo è stato decarburato a 850 °C e quindi nitrrato in condizioni diverse di temperatura e di composizione di atmosfera nitrrante (contenuto di NH₃).

Le successive Tabelle 3, 4 e 5 riassumono i risultati ottenuti secondo la presente invenzione, sul prodotto ottenuto come precedentemente descritto e contenente 120 ppm iniziali di Al come nitruro; in particolare, dopo la colonna 1 che specifica le temperature di nitrurazione, sono riportati (sempre in ppm) in colonna 2 la quantità di azoto immesso nel nastro (N_1), in colonna 3 la quantità totale di alluminio misurato come nitruro (AlN) dopo i trattamenti, in colonna 4 la quantità di AlN precipitato in seguito alla nitrurazione, in colonna 5 la quantità di azoto immesso nella zona centrale del lamierino (N_C) misurata pelando via il 25% dello spessore di lamierino per faccia; inoltre, in colonna 6 è riportato il diametro medio (D) in micrometri del grano di ricristallizzazione primaria, e nelle colonne 7 e 8, rispettivamente, le permeabilità magnetiche misurate per i nastri prodotti secondo i cicli A e B di Tabella 1.

TABELLA 2

Ciclo	Riscaldamento a 750 °C H ₂ /N ₂ (3:1) con 20 g/l H ₂ O	Riscaldamento da 750 a 1200 °C H ₂ /N ₂ (3:1)	Sosta a 1200 °C (100% H ₂)	Raffredd. da 1200 a 800 °C
A	10 ore	35 ore	20 ore	4 ore
B	10 ore	2,5 ore	20 ore	4 ore

TABELLA 3
(Basso potere nitrurante)

T nitrurazione, °C	N _i	AlN	AlN _n	N _C	D	B800 (mT) A	B800 (mT) B
650	22	120	0	0	18	1610	1520
750	44	130	10	0	21	1905	1580
850	92	180	60	10	20	1920	1930
950	75	230	100	30	24	1940	1920
1000	54	240	120	30	20	1925	1930

TABELLA 4
(Medio potere nitrurante)

T nitrurazione, °C	N _i	AlN	AlN _n	N _C	D	B800 (mT) A	B800 (mT) B
650	65	120	0	0	19	1870	1580
750	152	140	20	10	20	1910	1720
850	237	210	90	30	18	1905	1920
950	155	290	170	50	24	1920	1930
1000	119	300	180	55	28	1935	1930

TABELLA 5
(Alto potere nitrurante)

T nitrurazione, °C	N ₁	AlN	AlN _n	N _C	D	B800 (mT)	
						A	B
650	115	120	0	0	18	1880	1660
750	284	150	30	20	19	1870	1805
850	395	230	110	40	18	1890	1930
950	255	310	190	60	22	1920	1935
1000	195	310	190	70	25	1925	1930

Dalle precedenti Tabelle si vede chiaramente come, operando secondo la presente invenzione, sia possibile ottenere una dimensione del grano primario ottimale per il successivo controllo della ricristallizzazione secondaria, si ottenga una buona penetrazione dell'azoto a centro lamierino, si ottenga subito in ricottura continua la precipitazione di nitruro di alluminio durante la nitrurazione; quest'ultimo fatto è provato dai buoni risultati ottenuti nitrurando a temperature elevate e operando in seguito secondo il Ciclo B.

ESEMPIO 3

In colata continua sono state prodotte bramme di acciaio comprendente Si 3,2% peso, C 320 ppm, Al_s 290 ppm, N 80 ppm, Mn 1300 ppm, S 80 ppm, riscaldate in seguito a 1300 °C, secondo la presente invenzione, e laminati a caldo e a freddo a vari spessori. I laminati a freddo sono stati quindi decarburati in continuo e nitrurati, secondo la presente invenzione, a 970 °C, regolando il potere nitrurante dell'atmosfera del forno in modo da far assorbire all'acciaio da 40 a 90 ppm di azoto. I nastri

sono stati quindi ricotti a 1200 °C in forno a campana con una velocità di riscaldamento pari a 40 °C/h.

Le caratteristiche magnetiche [B800 in mT e perdite al nucleo in W/kg a 1700 (P17) e a 1500 mT (P15)] ottenute in funzione dello spessore sono riportate nella seguente tabella 6:

TABELLA 6

Spessore (mm)	B800	P17	P15
0,35	1860	1,35	0,96
0,30	1872	1,21	0,82
0,27	1870	1,13	0,77
0,23	1876	0,97	0,56

ESEMPIO 4

E' stato prodotto un acciaio comprendente Si 3,15 % in peso, C 340 ppm, Al_s 270 ppm, N 80 ppm, Mn 1300 ppm, S 100 ppm, Cu 1000 ppm, trasformato secondo la presente invenzione in nastro a freddo con spessore 0,29 mm. Sono stati utilizzati valori dei parametri di processo atti a ottenere un valore di inibizione (come definito in Esempio 1) compreso tra 650 e 750 cm⁻¹. Questo laminato è stato decarburato a 850 °C e nitruato in un caso con la tecnica convenzionale a bassa temperatura (770 °C per 30 s) e in un altro caso secondo la presente invenzione (1000 °C per 30 s); in entrambi i casi, è stata utilizzata un'atmosfera nitruante di azoto-idrogeno con aggiunta di ammoniaca. I prodotti hanno subito una ricottura finale secondo il ciclo B dell'Esempio 2. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 7, assieme ad altri dati analitici (in ppm) relativi all'azoto

totale (N_t), all'azoto totale al centro (N_{tc}) e all'alluminio come nitruro (AlN) dopo nitrurazione.

TABELLA 7

T nitrurazione °C	N_t	N_{tc}	AlN	B800 mT	P17 W/kg	P15 W/kg
770	282	125	180	1805	1,42	0,90
1000	264	188	280	1910	1,01	0,73

Su questi nastri è stato anche misurato lo stato della precipitazione a diverse profondità secondo lo spessore del nastro. Come si vede dalla Figura 1, nel nastro decarburato sono presenti precipitati costituiti da solfuri anche misti a nitruri e nitruri a base Al e Si.

Nelle Figure 2-2a, 3-3a, 4-4a si mettono a confronto i precipitati ottenuti dopo nitrurazione, rispettivamente in pelle, a 1/4 di spessore e a 1/2 di spessore, a 1000 °C (Figg. 2b-4b) e a 770 °C (Figg. 2a-4a).

Come si vede, nel caso della nitrurazione a elevata temperatura secondo l'invenzione, si ottiene, lungo tutto lo spessore del nastro, la formazione di nitruro di alluminio o misto alluminio e/o silicio e/o manganese, come nuovi precipitati o come rivestimento di preesistenti precipitati di solfuri, mentre è praticamente assente il nitruro di silicio. Naturalmente cambia, rispetto al nastro di Fig. 1, la numerosità delle particelle come anche la relativa distribuzione dimensionale.

Al contrario, se si pratica la nitrurazione a bassa

temperatura (Figg. 2a-4a), l'azoto introdotto precipita prevalentemente lontano dal centro nastro come nitruri di silicio e di silicio-manganese, che sono notoriamente termicamente poco stabili e che debbono essere trattati a lungo nel campo di temperatura compreso tra 700 e 900 °C per essere disciolti e liberare azoto da far diffondere e reagire con l'alluminio.

Le Figure 5 e 6, già descritte in precedenza, confermano con i dati analitici e di diffrazione le conclusioni sopra esposte, relative alle Figg. 2-4; in particolare, le immagini di diffrazione elettronica confermano per il prodotto trattato a bassa temperatura che i precipitati hanno struttura cristallografica del tipo SiN_3 , con hcp $a=0,5542$ nm, $C=0,496$ nm, mentre per il prodotto trattato a 1000 °C secondo la presente invenzione la diffrazione indica una struttura dei precipitati del tipo AlN , con hcp $a=0,311$ nm, $c=0,499$ nm. Inoltre, le immagini in campo chiaro delle Figg. 5b e 6b mostrano chiaramente le diverse strutture e dimensioni dei precipitati, ottenuti secondo la tecnica nota e secondo la presente invenzione



TAS.010

Notarbartolo & Gervasi S.r.l.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il trattamento di acciaio per impieghi magnetici in cui un acciaio al silicio viene colato in continuo, laminato a caldo, laminato a freddo, il nastro a freddo così ottenuto viene ricotto in continuo per effettuare ricristallizzazione primaria ed eventuale decarburazione, cosperso di separatore di ricottura, e ricotto per un trattamento finale di ricristallizzazione secondaria, caratterizzato dalla combinazione in relazione di cooperazione degli stadi di:

(i) produrre un lamierino laminato a caldo in cui l'inibizione efficace a controllare la crescita del grano (I_z), 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, sia compresa tra 400 e 1300 cm^{-1} ;

(ii) effettuare una ricottura di ricristallizzazione primaria in continuo del nastro laminato a freddo a una temperatura compresa tra 800 e 950 °C in atmosfera di azoto-idrogeno umida;

(iii) effettuare in continuo una ricottura di nitrurazione a una temperatura compresa tra 850 e 1050 °C, per un tempo compreso tra 5 e 120 s, in atmosfera nitrurante umida.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta inibizione utile I_z viene ottenuta effettuando sull'acciaio colato in continuo un trattamento termico di

equalizzazione a una temperatura compresa tra 1100 e 1320 °C.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto trattamento termico viene effettuato a una temperatura compresa tra 1270 e 1310 °C.

4. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che durante la ricottura di ricristallizzazione primaria viene effettuato anche un trattamento di decarburazione.

5. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'atmosfera nitrurante contiene NH_3 in quantità compresa tra 1 e 35 normal litri per kg di nastro trattato.

6. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che l'atmosfera nitrurante contiene da 1 a 9 normal litri di ammoniaca per kg di nastro.

7. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'atmosfera nitrurante contiene vapore acqueo in quantità compresa tra 0,5 e 100 g/m³.

8. Processo 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 effettuata a una temperatura uguale o superiore a 950 °C.

9. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il contenuto di alluminio nell'acciaio è compreso tra 150 e 450 ppm.

TAS.010

Notarbartolo & Gervasi S.r.l.

10. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il riscaldamento del nastro, durante il trattamento per la ricristallizzazione secondaria, da 700 °C fino alla temperatura di 1200 °C viene effettuato in un tempo compreso tra 2 e 10 ore.

11. procedimento secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che il tempo di riscaldamento del nastro da 700 fino a 1200 °C è inferiore a 4 ore.

/GM

Roma, lì 23 Dicembre 1996

per ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

Il Mandatario

Dr. Giulio Mariani



RM 96A 000903

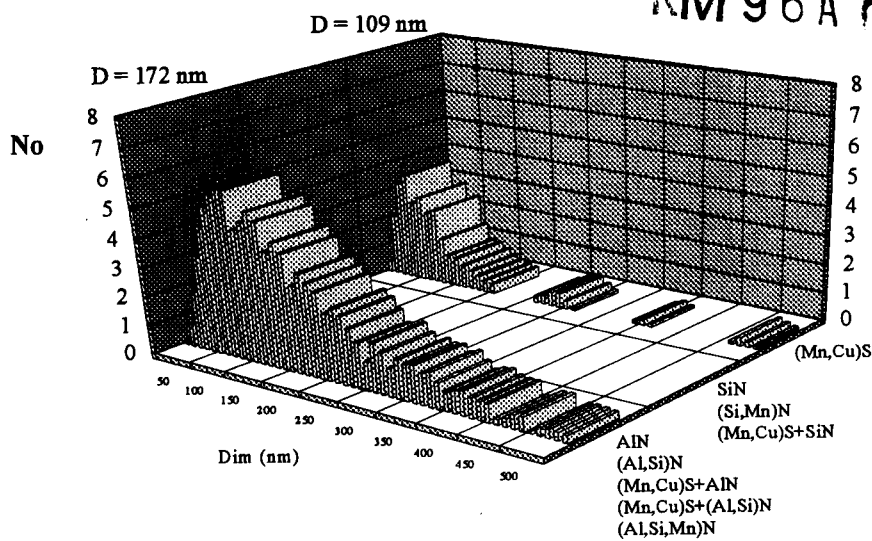


Fig. 1

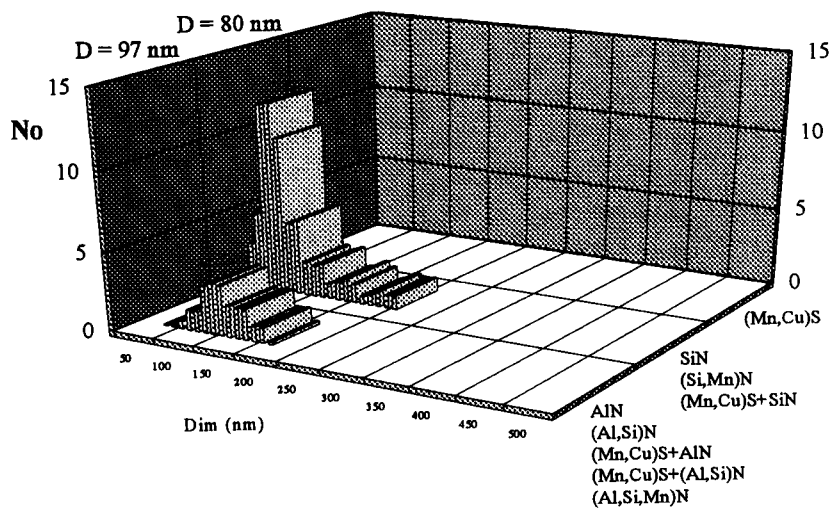


Fig. 2a

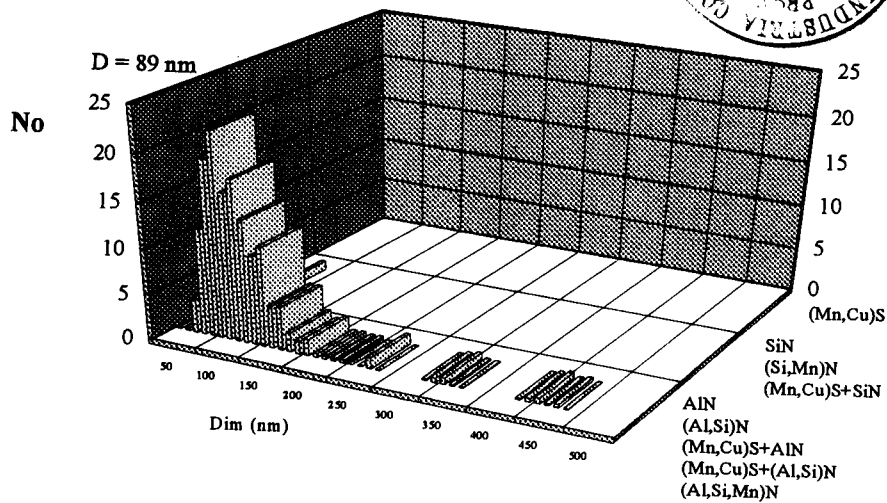


Fig. 2b

RM 96A 000 903

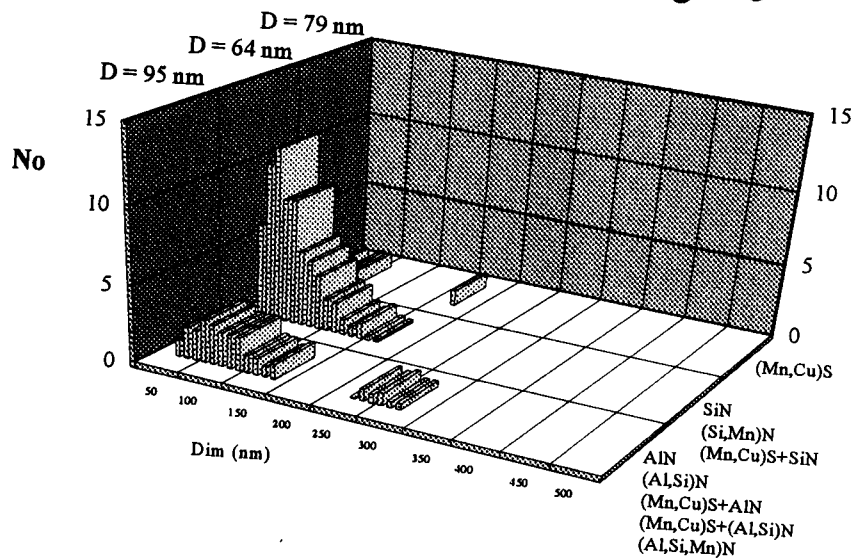


Fig. 3a

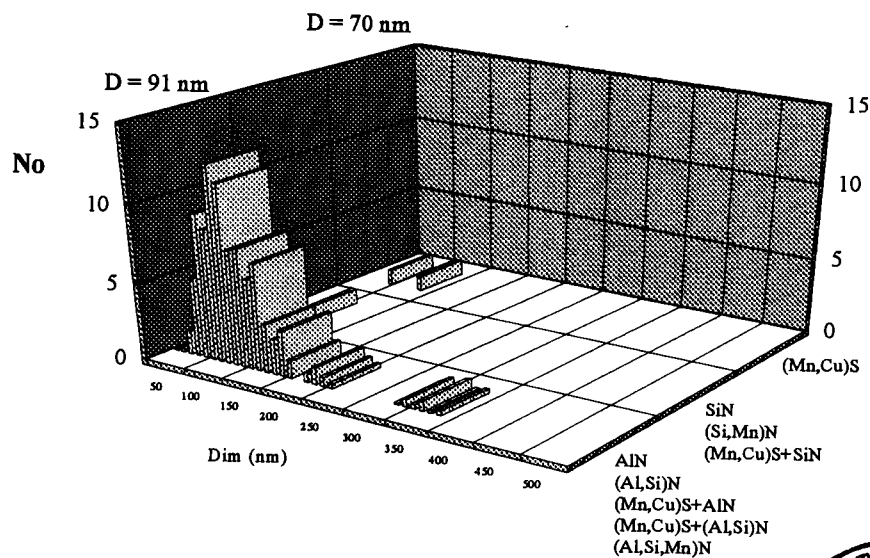


Fig. 3b



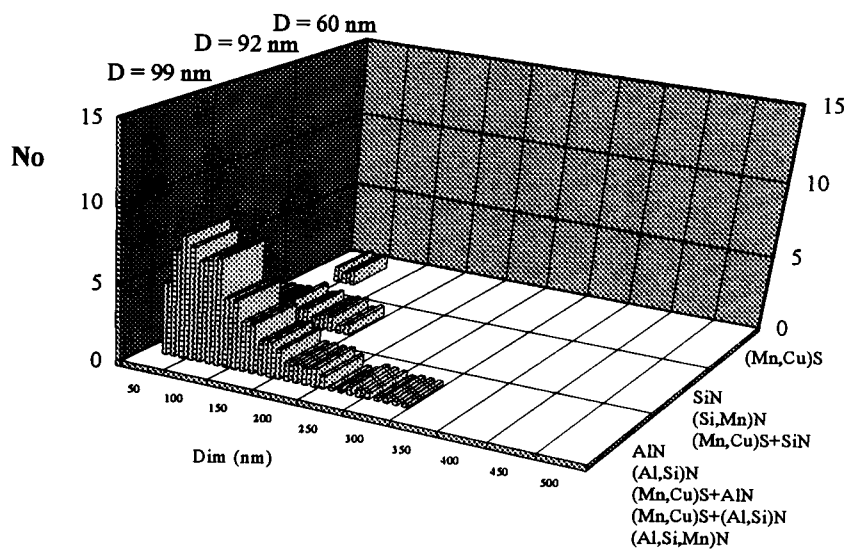


Fig. 4a

RM 96A 000 903

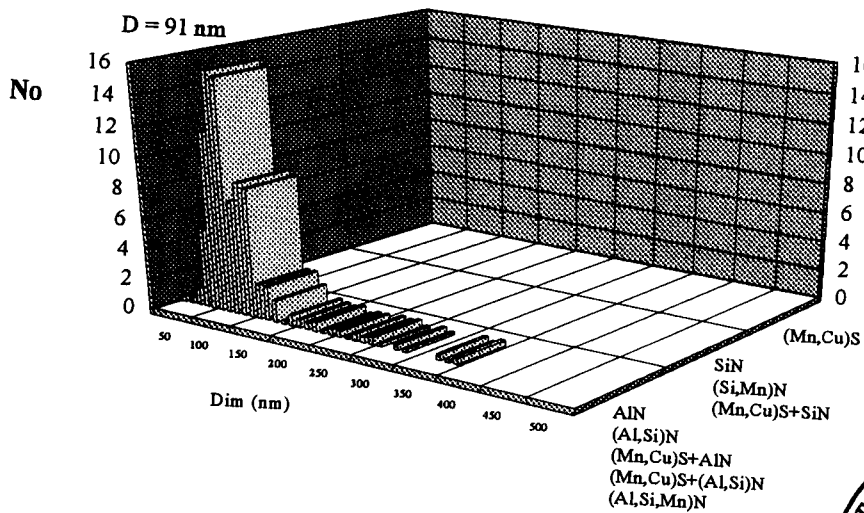
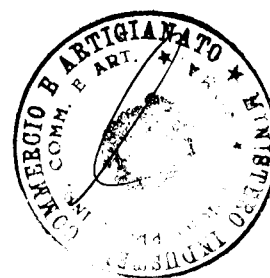


Fig. 4b



RM 96A 000903

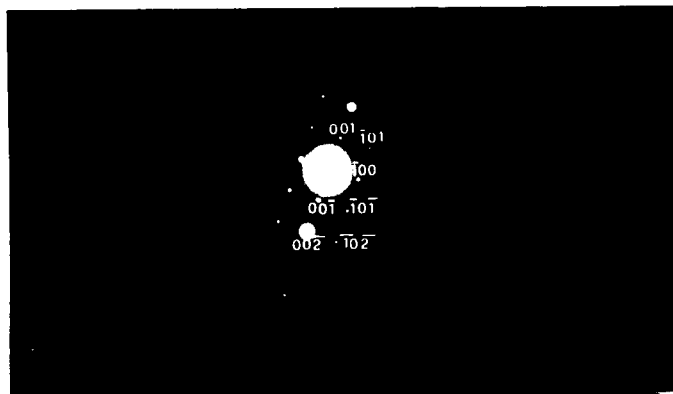


Fig.5a)



Fig.5b)

15 CNT 10440 EU 2K FS: A
Link Systems 800 Analyser

Si

El %
Si 72.3
Mn 27.7

(Cu)

Mn

Fig.5c)



RM 96A 000903

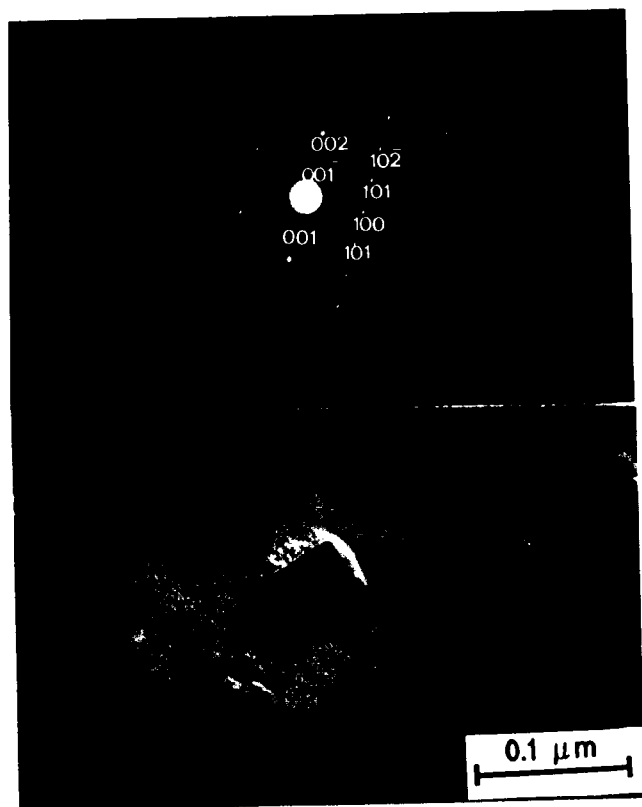


Fig. 6 a)

9 CNT 0560 EU 30 1K FS: 2
Link Systems 800 Analyser

	El	%
Al	Al	77.2
	Mn	5.3
	Si	17.5

Fig. 6 b)

Fig. 6 c)

(Cu)

Si

Mn

