

320848



PATENTE DE INVENCION

Your Case 1020.

320848

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESULFURACION Y ORIENTACION DE  
MATERIALES FERROSOS AL SILICIO".

*Solicitante:* ARMCO STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, resi-  
dente en 703 Curtis Street, Middletown, Ohio, EE.UU.  
de A.

-----

Esta invención se relaciona con la fabricación  
de hierros, al silicio, orientados, en los que algunos de  
los (100) planos o caras cúbicas están orientados paralela-  
mente a la superficie laminar, en general denominados de  
5. "cubo sobre cara", y también, más limitadamente, con hierros,



al silicio, orientados en los que los bordes de los cubos están orientados en la dirección de laminación y a 90° respecto a la misma, generalmente denominada "textura cúbica".

5. Como se conoce ahora en general en el arte, el material laminar de hierro al silicio que presenta una textura cúbica puede producirse reduciendo el hierro al silicio a un deseado calibre final en dos etapas de laminación en frío siguientes al laminado en caliente
10. hasta un calibre intermedio, habiendo un temple intermedio a las citadas etapas. Se hará referencia a la patente estadounidense nº 3.130.094, concedida el 21 de abril de 1964 a D.M. Kohler y M. F. Littmann. La condición del material después de la segunda etapa de laminado en frío
15. y después de una recristalización primaria será tal que se haya formado una serie de núcleos cúbicamente orientados en el mismo. Bajo adecuadas condiciones de recristalización secundaria, los granos producidos de los núcleos pueden desarrollarse a expensas de granos que tengan otras
20. orientaciones hasta que prácticamente todo el material laminar de hierro al silicio se caracterise por la orientación cúbica. La orientación considerada es principalmente una orientación en la que las caras de los cubos son sustancialmente paralelas a la superficie del material laminar, estando orientados 4 de los bordes de los cubos en
25. la dirección de laminación. La orientación es clasificable como (100)  $\left[ \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{smallmatrix} \right]$  por los Indices de Miller.

30. Se ha sabido también hasta ahora que el material laminar de hierro al silicio, en el momento de la recristalización secundaria, ha de estar "limpio", es de-



cir no deberá contener inclusiones óxidas en una cantidad superior al 0,0035% aproximadamente. La eliminación de inclusiones óxidas puede efectuarse de diversas maneras.

Se realiza muy convenientemente mediante la adopción de

5. precauciones durante la producción de la aleación silicio-hierro, por ejemplo mediante fusión al vacío o por tratamiento del metal fundido en el horno, cucharón o molde. Las inclusiones óxidas pueden reducirse también mediante una recocción o temple prolongado en hidrógeno. El carbono y el azufre deberán retirarse antes del temple en caja final, si el material ha de templarse bajo condiciones de equilibrio, tales como en bobinas apretadamente enrolladas de gran anchura, en las que el acceso a la atmósfera templadora es limitado. La reducción de carbono a un valor suficientemente bajo se efectúa con gran facilidad por procedimientos conocidos de descarburación con gases en húmedo, por ejemplo el expuesto en la patente estadounidense nº 2.287.467, concedida el 23 de junio de 1942 a V.W. Carpenter y J.M.Jackson. Es a la eliminación del azufre hacia lo que se dirigen principalmente las enseñanzas de la presente solicitud; siendo un objeto básico de esta invención proporcionar un método para disminuir el contenido en azufre a lo sumo a unas 6 partes por millón, antes del temple final.
- 10.
- 15.
- 20.
25. La recristalización secundaria requerida es una que progresa de acuerdo con el fenómeno de la energía superficial. Para las condiciones de tal temple, puede hacerse referencia a la patente estadounidense nº 3.130.095, concedida el 21 de abril de 1964 a D.M.Kohler y J.M. Jackson.
- 30.



- La recristalización secundaria expuesta en dicha patente implica el uso en la atmósfera templadora de cantidades diminutas de una sustancia polar que afecte a la energía superficial de los granos y haga que los granos cúbicamente orientados asuman la posición energética mas baja.
5. Aunque la sustancia polar puede ser, y en muchos casos lo es, azufre, sulfuro de hidrógeno u otro compuesto sulfurado disociable (empleado dentro del orden de 20 a 250 partes por millón sustancialmente), subsiste el hecho de
10. que no puede tolerarse ninguna cantidad grande de azufre residual en el acero. Si se temple acero que contenga mas de 6 partes por millón de azufre en grandes anchuras de bobinas apretadamente enrolladas, la atmósfera adyacente a las superficies contendrá más de 250 partes por millón
15. de azufre cuando se haya alcanzado el equilibrio y no podrá obtenerse una buena textura cúbica o material de cubo sobre cara. Además, las superficies del material laminar de silicio-hierro han de estar libres de películas de material adherentes y continuas superpuestas, incluyendo
20. separadores de templado y derivados vítreos de los mismos, de manera que los granos presenten superficies "limpias" en la superficie del material laminar. Es un importante objeto de esta invención proporcionar un método de disminución del azufre en el propio acero, que no tenga por resultado la formación de ningún revestimiento adherente sobre las superficies del material o ningún revestimiento
25. que sea difícil de retirar mediante desoxidación ordinaria con ácidos.

Estos y otros objetos de la invención, que se

30. expondrán mas adelante o que resultarán evidentes para el



experto en el arte tras la lectura de esta descripción, se consiguen en los procedimientos sobre los que se describirán seguidamente determinadas versiones ejemplificativas.

5. Se ha entendido hasta ahora que ciertas sustancias capaces de utilizarse como separadores en el templeado tienen tendencia a desulfurar el hierro al silicio. Esto es aplicable a la magnesia y al óxido de calcio. Pero han surgido ciertas dificultades. Por ejemplo, si el hierro
10. al silicio se somete a descarburación con gases en húmedo de acuerdo con la patente anteriormente señalada, las condiciones durante el temple descarburador son reductoras respecto al hierro, pero oxidantes respecto al silicio y al carbono. El material será descarburado y los productos
15. de oxidación del carbono se desprenderán en forma de gases. Pero el silicio se oxidará a sílice en las superficies del material o cerca de ellas y, si se emplea un separador de magnesia en un subsiguiente temple a elevada
20. temperatura, parte de la magnesia se fundirá con la sílice, formando una delgada capa de vidrio muy adherente. Tal capa es valiosa en los hierros al silicio que tienen una orientación de cubo sobre borde, porque proporciona una buena resistividad de interlaminación en los núcleos magnéticos, pero es difícil de separar y mientras se encuentra presente obstaculizará la recristalización secundaria por energía superficial.
- 25.

Además, el óxido de calcio, cuando se emplea como separador de templeado, tiende a combinarse con el dióxido de carbono del aire o de otras fuentes, para formar carbonato cálcico. Durante un subsiguiente templeado

30.



- a elevada temperatura, el carbonato cálcico se disocia-  
rá formando óxido cálcico y gases carbonosos. Estos úl-  
timos se disocian y hay una marcada tendencia a recarbu-  
rar al hierro al silicio. Tal recarburación causa un en-  
vejecimiento magnético. Esta solicitud se basa en el des-  
cubrimiento de que las citadas desventajas pueden evitar-  
se mediante el empleo de un separador de templado que con-  
tenga óxido de calcio y magnesia en proporciones críticas.
5. El óxido cálcico deberá constituir aproximadamente del 2  
10. al 10% del peso total del separador. La proporción prefe-  
rible es aproximadamente del 4 al 6%, si el azufre inicial  
es del 0,025% aproximadamente. En muchos casos, la magne-  
sia absorberá el resto del separador; pero pueden encon-  
trarse presentes otras sustancias, como mas adelante se  
15. expone. El uso de menos del 2% aproximadamente de óxido  
cálcico no es deseable por diversas razones, incluyendo  
el hecho de que la magnesia es un material menos eficaz  
para la desulfuración. Con magnesia pura, por ejemplo,  
no es posible reducir el nivel de azufre del hierro al  
20. silicio a un valor inferior al de 7 a 10 ppm aproxima-  
damente, dentro de un tiempo razonable y bajo condicio-  
nes en las que se limite el contacto de la atmósfera de  
gas templador con las superficies. Por otra parte, el  
uso de más del 10% aproximadamente de óxido cálcico no  
25. incrementa el efecto de desulfuración y aumenta el pe-  
ligro de carburación durante los procedimientos de revesti-  
miento, secado y manipulación de las bobinas, como ante-  
riormente se explica. El uso de una mezcla de óxido cálc-  
cico y magnesia dentro de las proporciones antes señala-  
das permite el descenso del contenido en azufre hasta  
30.



unas 6 ppm a lo sumo, con certeza comercial.

- Se considera que la mezcla aquí expuesta se utilizará como separador de templado en un temple intermedio, que es un temple en caja a 1090 - 1260°C y preferiblemente a unos 1210°C, en hidrógeno seco. Se requieren varias horas para efectuar la purificación. Dependiendo del contenido inicial en azufre, el tiempo puede ser de hasta 30 horas ó más. Por "temple intermedio" se entiende un temple distinto al final, en el que la conversión última del producto a la textura cúbica se efectúa bajo condiciones de actividad superficial. Por consiguiente, ordinariamente, el temple en el que se usa la mezcla de óxido cálcico y magnesia es un temple localizado entre dos etapas de laminación en frío. En su aspecto más amplio, la invención no se limita en tal sentido, pudiéndose practicar en cualquier etapa del procedimiento, exceptuando la recristalización secundaria final. Puede indicarse también que la invención tiene interés para la formación de láminas de hierro al silicio dotadas de orientaciones distintas a la cúbica anteriormente descrita. Por ejemplo, puede emplearse en la fabricación de cualquier orientación de cubo sobre cara, en la que los cristales cúbicos están orientados de tal manera que ciertas caras de los cristales se extienden paralelamente a las superficies del material laminar, mientras que los bordes de los cubos que unen a dichas caras pueden estar irregularmente orientados, como en la patente estadounidense nº 3.130.090, concedida el 21 de abril de 1964, ó alineados en cualquier dirección. Debe tenerse en cuenta que la desulfuración en toda la masa del material es más fácil e invierte menos tiempo cuanto
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



mas cerca esté el material del calibre final. Además, la presente invención es aplicable a varios modos de producción de material provisto de textura cúbica, por ejemplo los procedimientos expuestos en la patente nº 3.130.

5. 094, concedida el 21 de abril de 1964, a Kohler y Littman, en la patente nº 3.130.093, concedida el 21 de abril de 1964, a Kohler y la patente nº 3.130.092, concedida el 21 de abril de 1964 a Kohler y Littman.

10. La manera en que se aplica el separador de templado al material laminar no representa ninguna limitación sobre la invención. El óxido cálcico y la magnesia en forma finamente pulverizada pueden mezclarse minuciosamente y aplicarse electrostáticamente, como en la patente nº 3.000.752, concedida el 19 de septiembre de 1961
15. a Jackson y Macklin. Las sustancias pulverizadas pueden mezclarse con agua y aplicarse como suspensión a las superficies del material en tiras y dosificarse mediante rodillos de caucho para proporcionar un revestimiento delgado y uniforme. Cuando se usa una suspensión en agua,
20. el revestimiento se seca ordinariamente mediante calentamiento de la tira a una temperatura baja posteriormente a la operación de revestimiento.

25. En la práctica de esta invención, bajo ciertas circunstancias, puede formarse una delgada película sobre el material laminar de hierro al silicio durante el temple en caja a temperatura elevada. La formación de una película de vidrio se evitará en gran medida mediante el empleo de una magnesia "no hidratable". Se evita una gruesa película de vidrio y una que sea oxidante respecto
30. al hierro usando óxido cálcico en lugar de hidróxido



- cálcico. En cualquier caso, cualquier revestimiento que se forme sobre el hierro al silicio deberá retirarse del mismo antes del temple final para la recristalización secundaria y ordinariamente se retirará antes de toda laminación en frío subsiguiente. Todo vidrio formado por el uso de la mezcla de la presente invención se caracteriza por una pequeña continuidad y una menor tendencia a adherirse a las superficies del material. El separador de revestimiento o temple puede contener sustancias adicionales que faciliten la separación de cualquier película que se forme. En la práctica de esta invención, cualquier película que se forme se separa fácilmente mediante desoxidación o abrasión.
5. laminación en frío subsiguiente. Todo vidrio formado por el uso de la mezcla de la presente invención se caracteriza por una pequeña continuidad y una menor tendencia a adherirse a las superficies del material. El separador de revestimiento o temple puede contener sustancias adicionales que faciliten la separación de cualquier película que se forme. En la práctica de esta invención, cualquier película que se forme se separa fácilmente mediante desoxidación o abrasión.
10. laminación en frío subsiguiente. Todo vidrio formado por el uso de la mezcla de la presente invención se caracteriza por una pequeña continuidad y una menor tendencia a adherirse a las superficies del material. El separador de revestimiento o temple puede contener sustancias adicionales que faciliten la separación de cualquier película que se forme. En la práctica de esta invención, cualquier película que se forme se separa fácilmente mediante desoxidación o abrasión.

- Seguidamente se ofrecen determinados ejemplos de la práctica de la invención entendiéndose que tales ejemplos son solo ilustrativos y no deberán considerarse como limitaciones de la invención.
15. Seguidamente se ofrecen determinados ejemplos de la práctica de la invención entendiéndose que tales ejemplos son solo ilustrativos y no deberán considerarse como limitaciones de la invención.

EJEMPLO A

- Se laminó en caliente hierro al silicio conteniendo un 2,82% de silicio, un 0,071% de manganeso, un 0,024% de azufre y un 0,023% de carbono a un espesor de 2'79 milímetros y se sometió luego a un temple abierto a 915°C.
20. Se laminó en caliente hierro al silicio conteniendo un 2,82% de silicio, un 0,071% de manganeso, un 0,024% de azufre y un 0,023% de carbono a un espesor de 2'79 milímetros y se sometió luego a un temple abierto a 915°C.

- La bobina laminada en caliente, de 812 milímetros de anchura y con un peso aproximado de 4536 kilos, se laminó luego en frío a un espesor de 0'635 milímetros. Se descarburó en un temple continuo ó en tira a 815°C aproximadamente, en hidrógeno húmedo, hasta que el contenido total en carbono no era superior al 0,006% aproximadamente, y preferiblemente inferior al 0,003%. Luego
25. La bobina laminada en caliente, de 812 milímetros de anchura y con un peso aproximado de 4536 kilos, se laminó luego en frío a un espesor de 0'635 milímetros. Se descarburó en un temple continuo ó en tira a 815°C aproximadamente, en hidrógeno húmedo, hasta que el contenido total en carbono no era superior al 0,006% aproximadamente, y preferiblemente inferior al 0,003%. Luego
30. La bobina laminada en caliente, de 812 milímetros de anchura y con un peso aproximado de 4536 kilos, se laminó luego en frío a un espesor de 0'635 milímetros. Se descarburó en un temple continuo ó en tira a 815°C aproximadamente, en hidrógeno húmedo, hasta que el contenido total en carbono no era superior al 0,006% aproximadamente, y preferiblemente inferior al 0,003%. Luego

320848.170



5. se revistió el material con una mezcla de magnesia que contenía un 4% en peso de óxido cálcico. La mezcla se suspendió en agua, recibió un espesor uniforme sobre las superficies del material laminar por medio de rodillos de caucho y luego se secó pasando el material a través de un horno continuo.

10. Después de que el separador no templado se hubo secado sobre las superficies del material, se bobinó éste y se templó en caja durante 30 horas a 1205°C en hidrógeno seco. En este tratamiento, el azufre se llevó a un nivel de 3 ppm en el material.

15. El material se desoxidó luego y se laminó en frío a un espesor de 0'279 milímetros. Después de revestirse con alúmina como separador de templado, el material fué rebobinado y templado en caja durante 24 horas a una temperatura de 1205°C. Durante el calentamiento, se efectuó una recristalización primaria en el material, después de lo cual, y a la elevada temperatura expuesta, se produjo una recristalización secundaria por energía superficial. El templado en caja final se efectuó bajo las condiciones descritas en la patente número 3.130.095 anteriormente mencionada y el producto final contenía mas del 90% de granos que presentaban la textura cúbica.

25.

#### EJEMPLO B

30. Se laminó en caliente otro material de hierro al silicio que contenía un 2,94% de silicio, 0,049% de manganeso, 0,023% de azufre y 0,024% de carbono, a un espesor de 2'28 milímetros y se templó abiertamente a 915°C. Después de su desoxidación, se laminó en frío



a un espesor de 0,635 milímetros.

5. Se descarburó en un temple abierto a una temperatura de 815°C aproximadamente, en hidrógeno húmedo, que tenía un punto de rocío de 38°C aproximadamente. Seguidamente se revistió con una suspensión de separador de templado que contenía aproximadamente un 6% de óxido cálcico, siendo magnesia el resto. El revestimiento se secó y se bobinó la tira.

10. Esta fué templada en caja a 1205°C en hidrógeno seco (punto de rocío de -32°C) y durante 30 horas a dicha temperatura. Esto tuvo por resultado un contenido total en azufre, en el hierro al silicio, no superior a 2,5 ppm.

15. El material desulfurado fué desoxidado, laminado en frío a 0,279 milímetros, revestido con alúmina como separador de templado y bobinado, tras lo cual se templó en caja a 1205°C durante 24 horas en una atmósfera que no contenía mas de 250 ppm aproximadamente de sulfuro de hidrógeno. Este material tenía también granos de textura cúbica que ocupaban mas del 90% de su volúmen.

20. Las condiciones bajo las cuales se efectuó el temple final son bién conocidas y no forman parte de esta invención. Por ejemplo, la temperatura puede variar entre 1040 y 1260°C y el tiempo puede ser superior o inferior a 24 horas. Asimismo, el catalizador de azufre puede derivar de muchas fuentes conocidas.

25. Aunque el procedimiento de la invención ha tenido particular utilidad en la fabricación de hierro, al silicio, dotado de una textura final de cubo sobre cara, se comprenderá que la mezcla de magnesia y óxido

30.



cálcico puede ser útil para reducir el contenido en azufre de cualquier material ferroso a niveles muy bajos.

5. Por hierro al silicio se entiende un material que contiene del 2,5 al 4,0% de silicio aproximadamente, un contenido inicial en carbono no superior al 0,040% aproximadamente, un contenido inicial en azufre no superior al 0,030% aproximadamente, un contenido en manganeso del orden del 0,02 al 0,10% aproximadamente e inclusiones óxidas no superiores al 0,0035% aproximadamente, siendo el resto hierro con impurezas tales como las habituales en la fabricación de hierro al silicio en los procedimientos con horno de hogar abierto básico, horno eléctrico o los diversos procedimientos de insuflado de oxígeno.
- 10.
- 15.

Pueden efectuarse modificaciones en esta invención sin apartarse del espíritu de la misma.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a
25. una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 21 de diciembre de 1964, Ser. No. 420.091, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
- 30.

320848



años en España sobre: "Procedimiento para la desulfuración y orientación de materiales ferrosos al silicio"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la desulfuración y orientación de materiales ferrosos al silicio, caracterizado porque comprende las operaciones de laminar en caliente material de hierro al silicio que contiene sustancialmente del 2,5 al 4% de silicio a un calibre intermedio, laminar en frío el citado material a un espesor superior al calibre final deseado, someter dicho material a un tratamiento de descarburación para reducir el contenido total en carbono a menos del 0,006%, revestir el material con un separador de temple consistente esencialmente en magnesia que contiene del 2 al 10% aproximadamente, en peso, de óxido cálcico, y templar el material durante varias horas a una temperatura de 1090 a 1260°C en una atmósfera que contiene hidrógeno seco, a fin de reducir el contenido en azufre de dicho material a un valor no superior a 6 ppm aproximadamente, retirar dicho separador de temple, laminar en frío el material al calibre final y someter el material a una recristalización secundaria por energía superficial.
5. orientación de materiales ferrosos al silicio, caracterizado porque comprende las operaciones de laminar en caliente material de hierro al silicio que contiene sustancialmente del 2,5 al 4% de silicio a un calibre intermedio, laminar en frío el citado material a un espesor superior al calibre final deseado, someter dicho material a un tratamiento de descarburación para reducir el contenido total en carbono a menos del 0,006%, revestir el material con un separador de temple consistente esencialmente en magnesia que contiene del 2 al 10% aproximadamente, en peso, de óxido cálcico, y templar el material durante varias horas a una temperatura de 1090 a 1260°C en una atmósfera que contiene hidrógeno seco, a fin de reducir el contenido en azufre de dicho material a un valor no superior a 6 ppm aproximadamente, retirar dicho separador de temple, laminar en frío el material al calibre final y someter el material a una recristalización secundaria por energía superficial.
- 10.
- 15.
- 20.

- 2.- Procedimiento para la desulfuración y orientación de materiales ferrosos al silicio; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 25.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 DIC 1965

ARMCO STEEL CORPORATION

J. GONZALEZ ACOSTA, PRESIDENTE  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz