

321704

PATENTE DE INVENCION

---

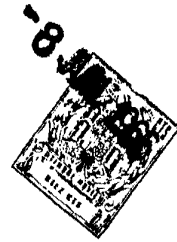
---

Your Case 1037

---

327704

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*



"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE MATERIAL  
LAMINAR DE SILICIO-HIERRO ORIENTADO".

---

*Solicitante:* ARMCO STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en: 703 Curtis Street, Middletown, OHIO, EE.UU. de A.

---

Esta invención se relaciona con el tratamiento de silicio-hierro de orientación granular y particularmente con un procedimiento de producción de este material mediante el cual el revestimiento

5. aislante formado por reacción de un separador de

327704



recocción con el silicio-hierro puede separarse fácilmente.

- Los materiales magnéticos orientados y en particular el material laminar de silicio-hierro se producen por diversos medios, que incluyen generalmente el refinado del metal básico por métodos conocidos y la transformación del metal en un producto de calibre intermedio mientras se encuentra caliente.
5. El producto de calibre intermedio puede producirse mediante procedimientos de fundición continua o produciendo lingotes y luego laminando en caliente al calibre intermedio, como procedimiento ininterrumpido o produciendo planchas que son calentadas de nuevo y laminadas en el tren de laminación en caliente continua. También pueden emplearse métodos más antiguos, tales como la producción de barras laminares y laminando en caliente tales barras en un tren o trenes de alimentación manual, pero los métodos más modernos son más ventajosos desde un punto de vista económico.
10. El material de calibre intermedio, reducido en caliente, en forma de lámina o tira, es preferiblemente sometido a un tratamiento de recocción antes del laminado en frío. El material se lamina en frío a un calibre final deseado en uno o más tratamientos de laminación en frío, con una recocción o recocciones intermedias, si se practica el laminado en frío en etapas múltiples. El material recibirá un tratamiento de descarburización en alguna etapa del proceso, preferiblemente después del laminado en frío. Un tratamiento final comprende una recocción en caja o su equiva-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

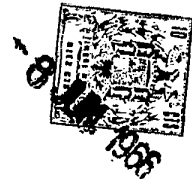


327704

- lente a una temperatura elevada para crear las características magnéticas óptimas. Se entenderá que la recocción final realizará un desarrollo granular primario durante las etapas iniciales del ciclo de calentamiento, seguido de una recristalización secundaria a temperaturas del orden de 926 a 1260°C aproximadamente. En la recristalización primaria, se forman en el material núcleos que tienen la deseada orientación. Si la recristalización secundaria es satisfactoria, estos núcleos se desarrollan a expensas de granos que tienen otras orientaciones.
- 5.
- 10.

- Se ha determinado anteriormente que el tipo de recristalización secundaria requerido, para el silicio-hierro de cubo sobre cara, procedía de acuerdo con el fenómeno de la energía superficial y que tal recristalización secundaria (que depende de ciertas características del metal básico) podía controlarse proporcionando en la atmósfera de recocción una cantidad excesivamente pequeña de un compuesto polar, tal como sulfuro de hidrógeno, siendo tal cantidad de 250 partes por millón aproximadamente.
- 15.
- 20.

- Por otra parte, la recristalización secundaria productora de la orientación de cubo sobre borde procede mejor cuando la recristalización primaria tiene lugar en presencia de una cantidad sustancial de azufre o sulfuros segregados en los límites granulares. Tal azufre o sulfuro inhiben el desarrollo granular que normalmente ocurriría después de la recristalización primaria y produce un material en el que los núcleos de los cubos sobre borde ocupan la
- 25.
- 30.



- más baja posición energética, de manera que el producto puede convertirse en forma sustancialmente completa durante la recristalización secundaria mediante la forma de desarrollo granular de energía en los límites granulares.
5. A título ejemplificativo, se describirá la invención en relación con la producción de la orientación de cubo sobre borde, que es la denominada (110)  $\overline{100}$  por los Indices de Miller. Una orientación del tipo de cubo sobre borde se produce ordinariamente en una etapa intermedia en la producción de un material final de cubo sobre cara y se entenderá que la presente invención puede utilizarse en este arte.
10. Se conoce desde la concesión de la patente estadounidense nº 2.385.332 que si se somete un material laminar de silicio-hierro a descarburización gaseosa, en húmedo, en una atmósfera reductora del hierro, pero oxidante del carbono y el silicio, el material puede descarburizarse muy rápida y uniformemente a un bajo valor en una recocción abierta o continua a temperaturas comparativamente bajas. Naturalmente, el carbono es separado en forma de un óxido gaseoso, pero se oxida algún silicio a sílice y permanece sobre la superficie del material y como inclusiones por debajo de la superficie. Si el material se reviste luego con un separador de recocción de magnesio y se somete a una recocción a elevada temperatura, habrá una interfusión de parte de la magnesia con la sílice. Parte de las inclusiones de sílice tenderá
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

327704-5-



también a migar a las superficies del silicio-hierro. La interfusión produce un revestimiento delgado, firmemente adherente y uniforme de una sustancia vítrea que en el pasado se ha utilizado para proporcionar

5. una resistividad interlaminar.

La presencia de la capa vítrea no es, sin embargo, ventajosa siempre. Cuando han de efectuarse estampados o punzonados, la sustancia vítrea ejerce una acción abrasiva sobre los troqueles empleados.

10. También es desventajosa cuando el material ha de recibir otro tratamiento de laminación en frío después de la formación del vidrio. Es muy difícil desincrustar el vidrio de las superficies del silicio-hierro.

El objeto de la presente invención es proporcionar un revestimiento separador para uso, en recocción en caja, a elevadas temperaturas, o su equivalente, que produzca una película superficial que pueda ser separada fácilmente.

15.

Es ventajoso separar las inclusiones de sílice subsuperficiales del hierro durante la recocción a elevadas temperaturas.

20.

Un objeto más específico de la invención es por consiguiente, la provisión de un procedimiento, en el que puede confiarse, para reducir al mínimo las inclusiones de sílice en el metal después de la recocción a elevadas temperaturas.

25.

Como las solicitudes copendientes a que se hace referencia aquí enseñan que debe difundirse el azufre en los límites granulares del metal para inhibir el desarrollo granular primario, un objeto de esta

30.



invención es proporcionar un revestimiento de recoc-  
ción que puede contener azufre o compuestos descom-  
ponibles del mismo para este fin.

5. Otro objeto de la invención es proporcionar un separador de recoccción que separe el azufre durante las temperaturas más elevadas de la recoc-  
ción final después de haberse completado sustancial-  
mente la recristalización secundaria.

10. Estos y otros objetos de la invención que se expondrán más adelante o que resultarán evidentes para el experto en el arte, con la lectura de esta descripción, se consiguen mediante el uso del separa-  
dor de recoccción del que seguidamente se describirán ciertas versiones ejemplificativas.

15. Es posible evitar la formación de un reves-  
timiento vítreo mediante el uso de un separador inca-  
paz de interfundirse con la sílice sobre o debajo de  
las superficies del material laminar. La alúmina es  
tal separador, pero tiene las desventajas de una infe-  
rior retención sobre las superficies del material an-  
tes de la recoccción y poco o ningún efecto desulfuran-  
te. Aunque se describe en la patente estadounidense  
Nº 3.132.056 que puede emplearse un revestimiento de  
alúmina sobre hidróxido magnésico, ésto es costoso y  
25. requiere dos operaciones de revestimiento.

- Aunque pueden emplearse otras diversas sus-  
tancias refractarias como ingrediente principal del  
separador de recoccción, es preferible la magnesia.  
Esta se aplica generalmente en forma de suspensión  
30. acuosa de óxido magnésico que posea unas sustanciales



- características adhesivas. La suspensión óxida puede aplicarse al material de silicio-hierro de varias maneras, tales como a cuchilla, con rodillo, pulverización, etc. El silicio-hierro revestido es calentado luego a una baja temperatura para eliminar el vehículo acuoso. La magnesia se adherirá firmemente al material básico de silicio-hierro de manera que láminas o bobinas revestidas resistan el grado de manipulación necesario para secarlas y transferirlas al horno de recocción en el que ha de llevarse a cabo el tratamiento térmico.
- 5.
- 10.
- Sin embargo, la magnesia así aplicada tiene la desventaja primeramente citada aquí. Formará un revestimiento vítreo firmemente adherente que puede separarse mediante desincrustación o de otro modo,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



327704

- tuarse adiciones practicables de los sulfuros o hidróxidos metálicos alcalinos, o mezclas de ellos, dentro del nivel general del 0,5 al 15% aproximadamente en peso de la magnesia en el revestimiento. Dentro de
5. este nivel general, los compuestos metálicos alcalinos pueden emplearse en cantidades mayores o menores, dependiendo del tipo de magnesia empleado. Magnesias más activas requieren menos compuestos metálicos alcalinos que una magnesia de baja actividad.
10. Del uso de los compuestos metálicos alcalinos de sodio y potasio derivan varias ventajas. Se conservan las ventajas del uso de magnesia. Pero, aunque se produce una película superficial, es una película fácil y rápidamente separable de las superficies del silicio-hierro mediante desincrustado en
15. corto tiempo después de que el exceso de magnesia ha sido eliminado por cepillado o depuración. La película puede separarse también por abrasión. En segundo lugar, el uso de los compuestos metálicos alcalinos,
20. tal como aquí se considera parece ejercer un efecto notable e inesperado en la separación de partículas silíceas sub-superficiales. En tercer lugar, cuando se emplean sulfuros de los metales alcalinos fácilmente descomponibles, su adición al separador de magnesia proporciona un medio de introducción de azufre
25. en los límites granulares del silicio-hierro tratado. En cuarto lugar, el uso de los compuestos metálicos alcalinos no obstaculiza la separación del exceso de azufre del silicio-hierro por la magnesia durante la re
30. crystalización secundaria.



- No supone un apartamiento de los principios de esta invención el añadir otros materiales al separador de recocción, tal como azufre elemental o compuestos de azufre descomponibles, como se enseña en las solicitudes copendientes antes mencionadas. Pueden añadirse compuestos de azufre descomponibles a la atmósfera descarburizante o a la atmósfera de la recocción final, como se enseña en esas solicitudes copendientes. Además, puede emplearse óxido cálcico, que es un separador más eficiente del azufre que la magnesia, en lugar de esta última o añadirse a la misma. Una desventaja del uso de óxido cálcico es su tendencia, bajo ciertas condiciones, a formar el carbonato que puede tener por resultado la carburización del silicio-hierro.
- 5.
- 10.
- 15.
- Como se indica anteriormente, el separador de recocción de la presente invención produce una película superficial que es fácilmente separable mediante desincrustado en corto tiempo. Cuando se emplea magnesia sin la adición de los compuestos metálicos alcalinos indicados, se forma un revestimiento vítreo firmemente adherente sobre la superficie del silicio-hierro. A fin de separar este revestimiento vítreo mediante desincrustado, es necesario someter la lámina o tira de silicio-hierro a una o más operaciones de desincrustado, durante cada una de las cuales se sumerge el metal en un baño de solución des-oxidante durante un período de tiempo de un minuto aproximadamente o más. Con la adición de los citados compuestos metálicos alcalinos al separador de recocción, se cam
- 20.
- 25.
- 30.



5. bia la naturaleza de la película superficial producida, de tal manera que la película puede separarse fácil y completamente mediante una sola operación de desincrustado, durante la cual se sumerge el metal en una solución desoxidante durante 10 segundos o menos. Se han conseguido excelentes resultados en operaciones simples de desincrustado con un tiempo de inmersión de 5 segundos.

10. El ácido más comúnmente usado para desincrustar hierro o acero es el ácido sulfúrico. Los revestimientos vítreos firmemente adherentes formados por separados convencionales de magnesia son extremadamente difíciles de separar con ácido sulfúrico solo. Comúnmente se usan ácidos mezclados, tales como sulfúrico y fluorhídrico. Convencionalmente se utilizan

15. soluciones desoxidantes de un 25% aproximadamente de ácido sulfúrico y menos del 10% de ácido fluorhídrico. La película formada por el separador de recocción de la presente invención puede desincrustarse, sin embargo,

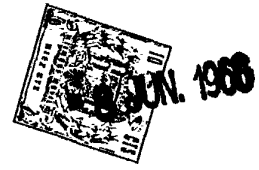
20. mediante ácido sulfúrico solo, en concentraciones tan bajas como del 10% o menos o mediante mezclas ácidas de concentraciones más débiles que las convencionales. En cualquier caso, se disminuye el tiempo requerido, debido a los compuestos metálicos alcalinos añadidos al separador de recocción. Esto tiene por

25. resultado la posibilidad de someter mayores tonelajes por hora a la operación de desincrustado.

30. Seguidamente se ofrecen ciertos ejemplos de la práctica de la invención, entendiéndose que tales ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden limitar

327704

- 11 -



la invención.

EJEMPLO A -

5. 1) Se trató una bobina hasta un calibre final de 0'35 milímetros mediante un procedimiento standard en dos etapas. El análisis de cuchara del material inicial era el siguiente: 0,024% de carbono, 0,090% de manganeso, 0,006% de fósforo, 0,027% de azufre y 3,27% de silicio.
10. 2) La tira de silicio-hierro fue descarburizada en una atmósfera de hidrógeno húmedo reductora del hierro.
15. 3) La tira fue revestida con magnesia que contenía aproximadamente un 3,5% en peso de sulfuro potásico. El peso del revestimiento era aproximadamente de 0'2 kilos por metro cuadrado de silicio-hierro.
20. 4) La tira revestida fue recocida en caja en una atmósfera de hidrógeno a 1.190°C durante 24 horas.
25. 5) Después de la recocción en caja, se eliminó el exceso de revestimiento de magnesia y se desoxidó la tira de silicio-hierro en una solución ácida que contenía aproximadamente un 25% de ácido sulfúrico y un 5% de ácido fluorhídrico a 79°C. Las superficies de la tira fueron limpiadas por desoxidación en tiempos tan cortos como de 5 segundos. Se prepararon muestras metalográficas de la tira desoxidada y el examen de las mismas confirmó que la película superficial había sido completamente separada. También han sido completamente separadas partículas
30. silíceas sub-superficiales durante la recocción en

- 8 JUN 1955



327704

caja con esta mezcla de revestimiento.

EJEMPLO B -

5. 1) Se trató una bobina hasta un calibre final de 0.30 milímetros mediante un procedimiento standard en dos etapas. El análisis de cuchara del material inicial era el siguiente: 0,027% de carbono, 0,099% de manganeso, 0,004% de fósforo, 0,026% de azufre y 3,05% de silicio.
10. 2) La tira de silicio-hierro fue descarburizada en una atmósfera de hidrógeno húmedo reductora del hierro.
- 3) Se revistió la tira con magnesia que contenía un 11% en peso de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).
15. 4) La tira revestida fue recocida en caja en una atmósfera de hidrógeno a 1.204°C durante 30 horas.
20. 5) El exceso de revestimiento de magnesia fue eliminado de la tira después de la recocción en caja y se desoxidó a 21°C en una solución ácida que contenía aproximadamente un 20% de ácido sulfúrico, durante 10 segundos. El examen microscópico mostró que la superficie había sido desoxidada y limpiada y que todas las partículas silíceas sub-superficiales fueron separadas.

EJEMPLO C -

25. 1) Se revistieron muestras de tira del material descarburizado del ejemplo B con magnesia que contenía un 3,6% en peso de hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ).
30. 2) Las tiras revestidas fueron recocidas en caja en una atmósfera de hidrógeno a 1.204°C,



durante 30 horas.

5. 3) El exceso de revestimiento de magnesia fue separado de las tiras después de la recocción en caja y se desoxidaron éstas a 212C en una solución ácida que contenía aproximadamente un 20% de ácido sulfúrico, durante 10 segundos. El examen microscópico mostró que las superficies fueron desoxidadas y limpiadas y que se separaron todas las partículas silíceas-sub-superficiales.

10. EJEMPLO D -

- 1) Se revistió el mismo material descarburizado utilizado en el ejemplo B con magnesia que contenía un 5% en peso de hidróxido potásico (KOH).
15. 2) Las tiras revestidas fueron recocidas en caja en una atmósfera de hidrógeno a 1.2042C durante 30 horas.
20. 3) Se separó de las tiras el exceso de revestimiento de magnesia después de la recocción en caja y se desoxidaron a 212C en una solución ácida que contenía un 20% aproximadamente de ácido sulfúrico, durante 10 segundos. El examen microscópico mostró que las superficies fueron desoxidadas y limpiadas y que se separaron todas las partículas sub-superficiales.

25. Por silicio-hierro se entiende en general un material ferroso que contiene del 2,0 al 4,0% de silicio y del 0,03 al 0,15% de manganeso y del 0,015 al 0,030% aproximadamente de azufre. El contenido en carbono deberá ser ordinariamente del 0,025% aproximadamente, siendo el resto de la aleación sustancial-
- 30.

327704

- 14 -



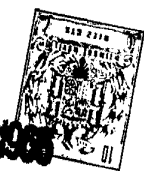
mente hierro en su totalidad, con la excepción de impurezas normales, en cantidades muy pequeñas, propias del modo de fabricación.

5. Se comprenderá la posibilidad de introducir modificaciones sin apartarse del espíritu de la invención y que no se pretende crear ninguna limitación salvo las específicamente expuestas en las siguientes reivindicaciones.

- NOTA -

10. 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.
15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 9 de Junio de 1965, bajo el Nº Ser. 462.708, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE MATERIAL LAMINAR DE SILICIO-HIERRO ORIENTADO"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1º.- Procedimiento de producción de material laminar de silicio-hierro orientado, caracterizado porque se trata un material laminar magnético provisto de sílice por encima y debajo de las superficies del material, con un separador de recocción que comprende una sustancia formadora de vidrio y un material
- 25.
- 30.

8 JUN 1968



327704

- elegido entre la clase consistente en hidróxidos y sulfuros sódicos y potásicos, sometiéndose dicho material laminar a un tratamiento térmico a una temperatura suficiente para causar la fusión de parte de dicha sustancia formadora del vidrio con sílice sobre la superficie del referido material laminar, en presencia de los citados compuestos metálicos alcalinos, formándose así sobre las superficies de dicho material una película delgada y sustancialmente uniforme de un material fácilmente separable y de las superficies de dicho material, separándose la citada película de las superficies del material laminar.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad del compuesto metálico alcalino mencionada es del 0,5 al 15% aproximadamente, basado en el peso de la citada sustancia formadora de vidrio en dicho separador.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la citada sustancia formadora de vidrio es preponderantemente magnesia.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el citado material laminar se somete primeramente a una recocción continua en una atmósfera que contiene hidrógeno húmedo y que es oxidante del carbono y el silicio y reductora del hierro, revistiéndose luego con el citado separador de recocción y sometiéndose al mencionado tratamiento térmico, cuyo tratamiento térmico presenta las características de tiempo y temperatura de una recocción en caja.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación
- 25.
- 30.



2ª, caracterizado porque después de separarse la citada película de las superficies del material laminar, este último se somete a una laminación en frío.

5. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el material laminar se somete a una recocción para obtener una recristalización secundaria a una temperatura de 926 a 1260°C aproximadamente.

10. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque después del citado tratamiento térmico, las superficies del material laminar magnético se limpian y desoxidan en una solución de ácido sulfúrico, en no más de 10 segundos.

15. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque los compuestos metálicos alcalinos mencionados son los sulfuros, mediante los cuales se añade azufre al material laminar.

20. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el citado compuesto metálico alcalino es sulfuro potásico, mediante el cual se añade azufre al material laminar.

25. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque los citados compuestos metálicos alcalinos son los hidróxidos y en el que el separador de recocción se produce suspendiendo magnesia en agua y disolviendo los citados hidróxidos en el mismo agua, siendo aplicado el separador de recocción a las superficies del material laminar y secándose sobre ellas.

30.

387704



58 JUN 1966

11ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el separador de recocción consiste esencialmente en una sustancia formadora de vidrio y un material elegido entre la clase de hidróxidos, sulfuros sódicos y potásicos, siendo la cantidad de dicho material del 0,5 al 15% aproximadamente, basado en el peso de la referida sustancia formadora de vidrio en dicho separador.

5.

12ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el separador de recocción consistente esencialmente en magnesia y un material elegido entre los hidróxidos y sulfuros sódicos y potásicos, siendo la cantidad de dicho material del 0,5 al 15% aproximadamente, basado en el peso de dicha magnesia en el citado separador.

10.

15.

13ª.- "Procedimiento de producción de material laminar de silicio-hierro orientado"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20.

Madrid,

58 JUN 1966

ARMCO STEEL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
 por Firmados A. GARCIA BRANGI