

404424

14



Ini. Cl.º: H01B

F. e. 3-9-75

NUMERO 404.424

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: MERCK & CO., INC.

RESIDENCIA: 126 East Lincoln Avenue, RAHWAY, New

Jersey, USA.

ENUNCIADO: UN METODO DE PRODUCCION DE UNA PELICU

LA AISLANTE ELECTRICA.

Prioridad: Patente n.º del

l. a.



404424

1

Esta invención se refiere a recubrimientos para material ferroso y, más especialmente, a un recubrimiento mejorado de óxido magnésico/hidróxido magnésico para acero al silicio de grano orientado y al material recubierto por este procedimiento.

5

10

15

20

25

30

En muchos campos de aplicación y, en especial, en la industria eléctrica, es necesario proporcionar un recubrimiento sobre un material ferroso. Es conveniente que este recubrimiento realice la función de separar y purificar el material ferroso y reaccione con la sílice superficial del acero para formar una capa aislante eléctrica. Por ejemplo, en transformadores, los núcleos de los mismos están formados habitualmente por un material ferroso como, por ejemplo, acero al silicio, que puede estar provisto de una orientación preferida de crecimiento del grano para proporcionar las propiedades eléctricas y magnéticas óptimas. Se ha encontrado que es necesario aplicar un recubrimiento sobre el material ferroso antes del templado final a alta temperatura para el crecimiento del grano. Este recubrimiento ejercerá tres funciones independientes. La primera función del recubrimiento es proporcionar la separación de las varias espiras o capas del material arrollado para evitar que se peguen o suelden entre sí durante el templado a alta temperatura. La segunda función es la de contribuir a la purificación química del material ferroso para que desarrolle las características magnéticas óptimas deseadas de dicho material. La tercera función del recubrimiento es formar sobre la superficie del material ferroso un recubrimiento de tipo refractario que proporcione el aislamiento eléctrico entre una capa de material ferroso y la próxima, por ejemplo

404424

14



1 durante su uso como núcleo en un transformador.

En el estado actual de la técnica de los aparatos eléctricos, el recubrimiento más ampliamente utilizado para el material ferroso que se emplea como núcleo magnético del aparato eléctrico es un recubrimiento de óxido magnésico y/o hidróxido magnésico. En general, estos recubrimientos son aplicados al material ferroso en forma de una suspensión de óxido magnésico y/o hidróxido magnésico en agua. La suspensión comprende una cierta cantidad de óxido magnésico en agua y se mezcla suficientemente para la aplicación deseada, hidratándose el óxido magnésico hasta un grado que depende del carácter del óxido empleado, de la duración de la mezcla y de la temperatura de la suspensión. Por lo tanto, el término recubrimiento de óxido magnésico se refiere a un recubrimiento de hidróxido magnésico que puede contener óxido magnésico que no haya sido hidratado.

Como se indica en la patente estadounidense número 2.385.332, a nombre de Victor W. Carpenter y colaboradores, durante un tratamiento térmico a temperaturas adecuadas ciertas partes de un separador de templado de óxido magnésico pueden ser obligadas a reaccionar con las partículas de sílice situadas sobre o cerca de las superficies de la lámina de hierro al silicio previamente oxidada, para formar un recubrimiento vítreo, el cual es útil como aislante interlaminar en el uso del hierro al silicio en aparatos eléctricos, por ejemplo en los núcleos de los transformadores.

En la producción de acero al silicio para los núcleos magnéticos de los transformadores, generalmente el acero es templado para conseguir el crecimiento óptimo y

404424

14 ENE 1960



1 la orientación óptima del grano, que desarrolla las propieda
des magnéticas del acero al silicio. Este templado se rea-
liza habitualmente en atmósfera de hidrógeno a temperaturas
comprendidas entre 950 y 1500°C aproximadamente, durante
5 unas 2 a 50 horas. Este templado también contribuye a puri-
ficar el acero, favorecido por el recubrimiento colocado
sobre este último. Durante el templado, una parte del recu-
brimiento de óxido magnésico reacciona con la sílice situa-
da sobre la superficie del acero al silicio para formar un
10 recubrimiento vítreo de silicato magnésico. Este recubrimien-
to vítreo proporciona aislamiento eléctrico durante el uso
del acero al silicio en los aparatos eléctricos, por ejem-
plo en los núcleos de los transformadores.

15 En el pasado se han propuesto diversos aditivos
para ser agregados al hidróxido magnésico y/o al óxido mag-
nésico con objeto de mejorar la reacción $MgO - SiO_2$. Por
ejemplo, la patente estadounidense nº 2.809.137 (Robinson)
supone el uso de sílice para ser combinada con el MgO y/o
el $Mg(OH)_2$ con objeto de mejorar las propiedades aislantes
20 de la película vítrea obtenida después del templado a alta
temperatura. La patente estadounidense nº 2.394.047 (Elsey
y colaboradores) se refiere al uso de aditivos para producir
un metal de superficie oxidada y estimular la formación de
una película vítrea.

25 Esta invención se refiere a un recubrimiento mejo-
rado de $MgO/Mg(OH)_2$ que forma una película vítrea aislante
superior cuando se aplica a superficies de acero al silicio
que han sido previamente oxidadas. Por ejemplo, uno de estos
métodos de oxidación que puede ser empleado es el descrito
30 en la patente estadounidense nº 2.385.332 antes citada. Más

404424



1 especialmente, la invención se refiere a recubrimientos
que contienen óxido magnésico/hidróxido magnésico y com-
puestos de litio orgánicos o inorgánicos, que, cuando son
5 aplicados a la lámina de acero al silicio comunican ines-
peradas y mejoradas propiedades de aislamiento al acero al
silicio después del templado final a alta temperatura.

Son miembros representativos de la clase de com-
puestos de litio orgánicos e inorgánicos los siguientes:

acetato de litio

10 borato de litio, como metaborato de litio, hidrato de meta-
borato de litio, pentaborato de litio, tetraborato de li-
tio y borchidrato de litio

cromato de litio

fluoruro de litio

15 hidróxido de litio

lactato de litio

nitrato de litio

fosfato de litio

silicato de litio

20 sulfato de litio

circonato de litio

circonio-silicato de litio

monohidrato de hidróxido de litio

carbonato de litio

25 acetilsalicilato de litio

meta-aluminato de litio

hidruro de litio y aluminio

amida de litio

30 antimoniuro de litio

404424



- 1 ortoarseniato de litio
- azida de litio
- benzoato de litio
- bromuro de litio
- 5 dihidrato de bromuro de litio
- carburo de litio
- bicarbonato de litio
- clorato de litio
- hidrato de clorato de litio
- 10 perclorato de litio
- trihidrato de perclorato de litio
- cloruro de litio
- monohidrato de cloruro de litio
- cloroplatinato de litio
- 15 dihidrato de bicromato de litio
- dicromato de litio
- cittrato de litio
- fluorsilicato de litio
- fluosulfonato de litio
- 20 monohidrato de formiato de litio
- hidruro de litio y galio
- nitruro de litio y galio
- metagermanato de litio
- hidruro de litio
- 25 yodato de litio
- yoduro de litio
- trihidrato de yoduro de litio
- laurato de litio
- 30 permanganato de litio
- molibdato de litio

404424



- 1 miristato de litio
- trihidrato de nitrato de litio
- nitruro de litio
- nitrito de litio
- 5 oxalato de litio
- oxalato ácido de litio
- óxido de litio
- palmitato de litio
- metafosfato de litio
- 10 ortofosfato de litio
- hidrato de ortofosfato de litio
- fosfato dihidrógeno de litio
- salicilato de litio
- selenuro de litio
- 15 metasilicato de litio
- ortosilicato de litio
- siliciuro de litio
- estearato de litio
- sulfato de litio
- 20 sulfato hidrógeno de litio
- monohidrato de sulfato de litio
- sulfuro de litio
- hidrosulfuro de litio
- monohidrato de sulfito de litio
- 25 tartrato de litio
- dl-tartrato de litio y talio
- ditionato de litio
- tiocianato de litio
- wolframato de litio
- 30 titanato de litio

404424



1 manganito de litio
vanadato de litio
cobaltito de litio y similares.

5 Se observará que los compuestos de litio con un porcentaje en peso relativamente alto de litio son los preferidos para uso de esta invención, ya que la parte aniónica del compuesto de litio (suponiendo que sea una sal), normalmente no sirve para ningún fin. Sin embargo, hay que insistir en que puede utilizarse cualquier compuesto de litio
10 (o mezclas de estos compuestos) para conseguir la ventajosa función aquí implicada, ya que la clave de esta función es la presencia del átomo o ión de litio. El análisis de la composición de la película vítrea formada de acuerdo con la práctica de esta invención revela la presencia de una nueva película que contiene predominantemente MgO bien cristalizado, silicato magnésico y litio.

15 La concentración del compuesto de litio, calculada como LiO_2 con respecto a la cantidad del MgO empleado en el recubrimiento, no es crítica y puede variar entre alrededor de 0,1 y 30 % del peso del óxido magnésico. Se ha encontrado que una concentración satisfactoria para la mayoría de los fines prácticos (calculada como Li_2O) es de alrededor de 0,2 a 12,5 % en peso de MgO. Debe advertirse que la calidad particular de MgO a utilizar no es crítica y puede emplearse cualquier MgO comercial en la puesta en práctica de
20 esta invención.

25 Los recubrimientos de litio-MgO/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de la invención pueden ser aplicados al acero al silicio de grano orientado, utilizando las técnicas convencionalmente empleadas en
30 el recubrimiento de estos materiales. Entre los procedimientos

- 9 -
404424



1 tos conocidos que se emplean en la actualidad para aplicar
los recubrimientos de $MgO/Mg(OH)_2$, citaremos el que consis-
te en hacer pasar una tira continua de material ferroso a
través de un baño que contiene la suspensión de $MgO/Mg(OH)_2$
5 y después a través de un horno secador. Además de emplear
técnicas de recubrimiento convencionales, la cantidad de
 $MgO/Mg(OH)_2$ (con exclusión del aditivo de litio) que es
aplicada al acero al silicio en la puesta en práctica de
esta invención es similar a las cantidades que han sido
10 empleadas antes de ahora en los recubrimientos de $MgO/Mg(OH)_2$
y en general oscilan entre alrededor de 0,020 y 0,060 o más
de MgO por pie^2 de superficie de acero (6,69 y 20,08 g/m^2).

La manera y el momento en que se combinan los com-
puestos de litio con el óxido magnésico no son críticos.
15 Como se describe en los diversos ejemplos dados a continua-
ción, estos procedimientos consisten en agregar el compues-
to de litio a un material magnésico, tal como carbonato mag-
nésico básico o $Mg(OH)_2$, antes de su conversión en óxido
magnésico; mezclar el material de litio con el MgO o el
20 $Mg(OH)_2$, agregar independientemente el compuesto de litio
durante la preparación de la suspensión para recubrimiento
o mezclar el material de litio en el agua utilizada para
preparar la suspensión de recubrimiento antes de la adición
del MgO en polvo.

25 El templado del acero al silicio que ha sido pre-
viamente recubierto con la composición recubriente de la
invención puede ser realizado en una atmósfera reductora,
a temperaturas que oscilan aproximadamente entre 950° y
30 $1500^{\circ}C$, durante unas 2 a 50 horas, utilizando técnicas muy
conocidas.

404424



1 Las propiedades no evidentes e inesperadas de esta invención son puestas de manifiesto claramente mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

5 Se prepara una suspensión que contiene alrededor de 1 libra/galón (117,3 g/litro) de MgO, mezclando 60 g de un MgO de calidad comercial con 6 g de carbonato de litio de calidad reactivo y después añadiendo 500 ml de agua desionizada en una mezcladora Waring, durante un minuto.
10 La suspensión resultante se aplica sobre tiras de acero al silicio (tamaño: 3 x 30,5 mm), hasta un peso de recubrimiento de 0,038 onzas/pie² (12,72 g/m²), se seca a 250-275°C y se temple en atmósfera de hidrógeno a 1200°C durante unas 30 horas. Con fines comparativos, unas tiras de acero al silicio idénticas se recubren con una suspensión idéntica de MgO, a la misma concentración, pero sin el compuesto de litio. Después de templar y enfriar, se frota el exceso de recubrimiento de óxido magnésico de todas las muestras mediante un cepillo de nylon y un paño. En estas tiras se determina la resistencia sobre ambas superficies con un aparato Franklin (ASTM-A344-60T). Los resultados son los siguientes:

<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
0 %	3,7 ohmios-cm ²
10 % Li ₂ CO ₃ (4,0 % como Li ₂ O)	infinita (aislamiento completo)

EJEMPLO 2

30 Se prepara una suspensión que contiene alrededor de 0,5 libras/galón (58,5 g/litro) de MgO, mezclando 30 g de MgO de calidad comercial con 0,3 g de un carbonato de

404424



1 litio de calidad reactivo y después añadiendo 500 ml de
 agua desionizada en una mezcladora Waring, durante un mi-
 nuto. La suspensión se aplica sobre tiras de acero al si-
 licio y se ensaya en la misma forma descrita en el Ejem-
 5 plo 1. Los resultados del ensayo Franklin son los si-
 guientes:

<u>Aditivo (sobre MgO).</u>	<u>Resistencia</u>
0 %	3,9 ohmios-cm ²
1 % Li ₂ CO ₃ (0,4 % como Li ₂ O)	11,0 ohmios-cm ²

EJEMPLO 3

10 Se introducen 60 g de un óxido magnésico de ca-
 lidad comercial en una mezcladora Waring que contiene
 500 ml de agua desionizada. Después se añaden 4,8 g de
 hidróxido de litio de calidad reactivo y se mezcla íntima-
 15 mente durante un minuto. La suspensión se aplica sobre
 tiras de acero al silicio y se ensaya en la forma descri-
 ta en el Ejemplo 1. Los resultados del ensayo Franklin son
 los siguientes:

<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
0 %	1,8 ohmios-cm ²
8 % LiOH (5,0 % como Li ₂ O)	infinita (aislamien- to completo)

EJEMPLO 4

20 Se mezclan íntimamente 60 g de óxido magnésico
 de calidad comercial y 12 g de monohidrato de hidróxido de
 25 litio de calidad reactivo antes de añadir la mezcla a
 500 ml de agua desionizada contenida en una mezcladora
 Waring. La suspensión resultante se aplica sobre tiras de
 acero al silicio y se ensaya en la forma descrita en el
 30 Ejemplo 1. Los resultados del ensayo Franklin son los si-
 guientes:



404424

1	<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
	0 %	1,8 ohmios-cm ²
	20 % LiOH.H ₂ O (7,1 % como Li ₂ O)	infinita (aislamiento completo)

EJEMPLO 5

5

Se mezclan 0,3 g de fluoruro de litio con 500 ml de agua desionizada. En la mezcladora que contiene la mezcla de fluoruro de litio se vierten 60 g de un óxido magnésico de calidad comercial y se mezcla durante un minuto. La suspensión resultante se aplica sobre tiras de acero

10

al silicio, se seca y se temple en la forma descrita en el Ejemplo 1. También se prepara una muestra comparativa utilizando tiras idénticas de acero al silicio, ensayadas de la misma forma. Los resultados del ensayo Franklin son los siguientes:

15	<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
	0 %	3,4 ohmios-cm ²
	0,5 % LiF (0,3 % como Li ₂ O)	6,7 ohmios-cm ²

EJEMPLO 6

20

Se añaden simultáneamente a una mezcladora Waring 60 g de óxido magnésico comercial, 3 g de metaborato de litio y 500 ml de agua desionizada y se mezcla para formar una suspensión de recubrimiento lisa. Esta suspensión se aplica sobre tiras de acero al silicio y se ensaya en la forma descrita en el Ejemplo 1. Los resultados del

25

ensayo Franklin son los siguientes:

30	<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
	0 %	2,6 ohmios-cm ²
	5 % LiBO ₂ (1,5 % como Li ₂ O)	infinita (aislamiento completo)



404424

EJEMPLO 7

Se mezclan íntimamente 60 g de óxido magnésico comercial y 6 g de acetato de litio ($\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y se añaden a 500 ml de agua desionizada en una mezcladora Waring. La suspensión resultante se aplica sobre tiras de acero al silicio y se ensaya en la forma descrita en el Ejemplo 1. Los ensayos Franklin sobre la superficie dan los siguientes resultados:

<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
0 %	2,6 ohmios-cm ²
10 % $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,5 % como Li_2O)	38,3 ohmios-cm ²

EJEMPLO 8

Se mezclan en una mezcladora Waring 60 g de óxido magnésico comercial, 0,6 g de sulfato de litio y 500 ml de agua desionizada. La suspensión se aplica sobre tiras de acero al silicio en la forma descrita en el Ejemplo 1. Los ensayos Franklin dan los siguientes resultados:

<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
0 %	1,8 ohmios-cm ²
1 % $\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 % como Li_2O)	8,8 ohmios-cm ²

EJEMPLO 9

Se mezclan en una mezcladora Waring 0,6 g de nitrato de litio, 500 ml de agua desionizada y 60 g de un óxido magnésico de calidad comercial y la suspensión se aplica sobre tiras de acero al silicio. Las tiras se secan, se templan y se frotran en la forma descrita en el Ejemplo 1. Los resultados del ensayo Franklin son los siguientes:

1
5
10
15
20
25
30

404424



1	<u>Aditivo (sobre MgO)</u>	<u>Resistencia</u>
	0 %	1,8 ohmios-cm ²
	1 % LiNO ₃ (0,2 % como Li ₂ O)	7,4 ohmios-cm ²

EJEMPLO 10

5 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y utilizando tiras idénticas de acero al silicio, se obtienen los siguientes resultados:

	<u>Aditivo</u>	<u>Proporción (sobre MgO)</u>	<u>Como porcen taje de Li₂O</u>	<u>Resistividad</u>
10	Control	-	-	1,8 ohmios-cm ²
	Lactato de litio (LiC ₃ H ₅ O ₃)	1 %	0,15	6,9
		5 %	0,73	15,0
		10 %	1,46	38,3
15	Tetraborato de litio (Li ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O)	1 %	0,12	4,3
		5 %	0,58	infinita (aislamiento completo)
		10 %	1,15	" "
	Fosfato de litio (2Li ₃ PO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O)	1 %	0,36	8,0
20		5 %	1,80	24,7
	Silicato de litio (Li ₂ SiO ₃)	1 %	0,33	4,7
		5 %	1,67	10,3
	Circonato de litio (Li ₂ ZrO ₃)	1 %	0,20	12,1
25		5 %	0,98	infinita (aislamiento completo)
	Silicato de litio y circonio (2Li ₂ O·ZrO ₂ ·SiO ₂)	1 %	0,14	12,9
		5 %	0,70	11,8
	Dicromato de litio (Li ₂ Cr ₂ O ₇ ·H ₂ O)	1 %	0,12	3,8
30		5 %	0,60	12,4
		10 %	1,20	infinita (aislamiento completo)

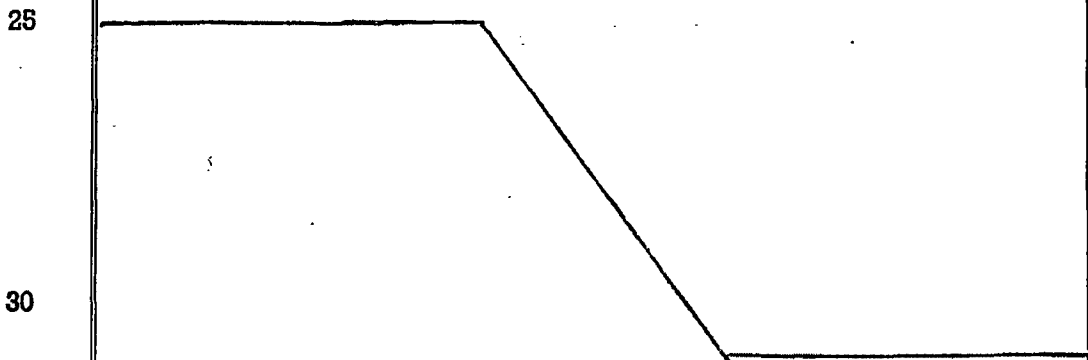
404424



1 Por consiguiente, estos experimentos demuestran
que los óxidos de magnesio actualmente empleados para cu-
brir el acero al silicio de grano orientado dan una resis-
tencia relativamente baja mientras que el mismo recubrimien
5 to de MgO conteniendo un compuesto de litio da lugar a la
producción de una película con una resistencia considera-
blemente mayor, comprendidos los valores de infinito (aisla
miento completo), según la tira de acero al silicio emplea-
da en el estudio y la cantidad y tipo de compuesto de litio
10 utilizado. Se consiguen resultados comparables a los indi-
cados empleando otros compuestos de litio representativos
comprendidos dentro de los límites de la invención. El ex-
perto en la técnica observará que pueden utilizarse otros
tratamientos posteriores del acero recubierto, como los des-
15 critos en la patente estadounidense nº 2.501.846, en la
producción de material ferroso que encuentra aplicación en
la industria de los aparatos eléctricos.

20 Aunque aquí se han descrito realizaciones especí-
ficas de la invención, no pretendemos limitar la invención
exclusivamente a las mismas sino que están incluidas todas
las variaciones y modificaciones evidentes dentro del espí-
ritu y alcance de las reivindicaciones del apéndice.

25 En resumen, la Patente de Invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes:



404424 10 JUN 1950

REIVINDICACIONES

1

1. Un método de producción de una película aislante eléctrica sobre acero al silicio magnético, caracterizado porque consiste en aplicar una composición de recubrimiento que comprende MgO , $Mg(OH)_2$ o sus mezclas y por lo menos un compuesto de litio, sobre el acero al silicio oxidado superficialmente y templar dicho acero al silicio a temperatura elevada.

5

10

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el templado se realiza a unos $950-1500^{\circ}C$, durante 2 a 50 horas aproximadamente.

15

3. Un método según la Reivindicación 2, en el que el compuesto de litio está seleccionado entre el grupo formado por carbonato de litio, hidróxido de litio, fluoruro de litio, borato de litio, acetato de litio, sulfato de litio, óxido de litio, lactato de litio, fosfato de litio, silicato de litio, circonato de litio, silicato de litio y circonio, dicromato de litio y nitrato de litio.

20

4. Un método según la Reivindicación 3, en el que el compuesto de litio es borato de litio.

5. Un método según la Reivindicación 4, en el que el borato de litio es metaborato de litio.

25

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN METODO DE PRODUCCION DE UNA PELICULA AISLANTE ELECTRICA.

30

A handwritten signature or mark, possibly initials, located at the bottom left of the page.

404424



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 30 de junio del 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

