

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 788**

51 Int. Cl.:

C21D 8/12 (2006.01)

H01F 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2014** **E 14153305 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 2902509**

54 Título: **Producto plano de acero eléctrico de grano orientado que comprende un revestimiento aislante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2018

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP ELECTRICAL STEEL GMBH
(100.0%)
Kurt-Schumacher-Strasse 95
45881 Gelsenkirchen, DE**

72 Inventor/es:

**BELGRAND, THIERRY;
LE BACQ, CHRISTOPHE;
LEMAÎTRE, RÉGIS y
SCHEPERS, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 693 788 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producto plano de acero eléctrico de grano orientado que comprende un revestimiento aislante

5 La invención se refiere a un producto plano de acero eléctrico de grano orientado que comprende una capa de revestimiento aislante que se aplica sobre al menos una superficie del producto plano, comprendiendo el revestimiento aislante una matriz que contiene fosfato y sílice.

10 En el campo de la invención "productos planos" son tiras, chapas, láminas planas o similares que se obtienen por laminado en caliente o en frío de un producto a base de acero.

15 El acero eléctrico de grano orientado es un material de hierro ferromagnético que es un importante bloque de construcción para la producción de transformadores de eficiencia energética y generadores grandes de alto rendimiento. En la forma de chapas laminadas, enrolladas o perforadas, es el material de núcleo esencial de los transformadores eléctricos, como por ejemplo transformadores de distribución, transformadores de energía y transformadores pequeños. Normalmente, los productos de acero eléctrico de grano orientado están en forma de tiras con un espesor comprendido entre 0,15 mm y 0,50 mm.

20 Para satisfacer las grandes demandas que debe satisfacer el producto de acero eléctrico de grano orientado cuando se utiliza como material de núcleo de un transformador eléctrico, normalmente se aplica un revestimiento aislante en la superficie del producto de acero eléctrico de grano orientado.

25 En los transformadores, aparte de las pérdidas de energía, el ruido generado durante el funcionamiento es un importante elemento determinante de la calidad. Las demandas que han de satisfacerse en lo que respecta a los niveles de ruido generados durante el funcionamiento de los transformadores aumentan de manera constante y son objeto de requisitos legales y normas cada vez más rigurosos. Por ejemplo, la aceptación de grandes transformadores próximos a edificios residenciales depende de forma crucial de las emisiones de ruido generadas por dichos transformadores. Se cree que el ruido de su funcionamiento es causado por el efecto físico conocido como magnetostricción y está influido entre otras cosas por las propiedades del revestimiento aislante aplicado en el producto de acero eléctrico de grano orientado utilizado como núcleo en el transportador.

30 Se sabe que el revestimiento aislante aplicado en el producto de acero eléctrico de grano orientado tiene el efecto positivo de reducir al mínimo las pérdidas por histéresis. El revestimiento aislante puede transferir el esfuerzo de tracción al material base, que no solamente mejora los valores de pérdida magnética del producto de acero eléctrico de grano orientado, sino que también reduce la magnetostricción, que a su vez, tiene un efecto positivo en el comportamiento de ruido del transformador acabado.

35 Las propiedades magnéticas del producto de acero eléctrico de grano orientado se conseguirán únicamente si la orientación cristalográfica está en forma de una textura especial denominada textura Goss, de manera que la dirección de fácil magnetización es la dirección de laminado. Los procesos para obtener la textura de Goss son conocidos entre las personas especializadas en la técnica e implican las etapas de laminado en frío y recocido que conducen a varios procesos de recristalización. Además de la textura, la estructura de dominio también influye en las propiedades magnéticas del producto de acero eléctrico de grano orientado. La estructura de dominio puede estar influida por los efectos físicos de tal manera que se reduce al mínimo la pérdida de energía causada por la inversión magnética. En este contexto, un factor importante es la tensión impartida sobre el material base ferromagnético por el revestimiento aislante.

40 Asimismo, se sabe por la bibliografía (véase p.ej., P. Anderson, "Measurement of the stress sensitivity of magnetostriction in electrical steels under distorted waveform conditions", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) e583-e588) que una alta tensión impartida tiene como resultado una mejor magnetostricción (es decir, más baja) y por tanto, un mejor comportamiento de ruido del material y el transformador acabado. Por otra parte, la sensibilidad de las pérdidas del núcleo y la magnetostricción contra las tensiones externas en un núcleo de transformador también disminuyen cuando se utiliza un producto de acero eléctrico de grano orientado con un revestimiento aislante.

55 En suma, los revestimientos aislantes utilizados actualmente en la técnica cumplen estas tres funciones principales:

- aislamiento eléctrico del material base metálico
- impartir un esfuerzo de tracción al material base metálico
- 60 - proporcionar resistividad química y térmica al material base metálico.

El revestimiento aislante más comúnmente empleado con éxito para acero eléctrico de grano orientado tiene una estructura de dos capas, que comprende una llamada película de vidrio y un revestimiento de fosfato depositado encima de ella.

La película de vidrio consiste normalmente en un silicato de magnesio, como forsterita, que se deposita en forma de una capa fina sobre la superficie de metal proporcionada por el producto de acero eléctrico de grano orientado. La película de vidrio se produce por recocido a alta temperatura en una reacción entre el óxido de magnesio añadido, óxidos de silicio y hierro, que se forma en la superficie del metal durante el proceso de recocido.

5 La formación del revestimiento de fosfato implica aplicar una solución acuosa de fosfato metálico que contiene sílice coloidal y compuestos de cromo sobre la superficie de la chapa de acero y el horneado de la misma a temperatura en el intervalo de 800 °C a 950 °C. El revestimiento de fosfato se aplica normalmente en la parte superior de la película de vidrio. Sin embargo, también es posible aplicar el fosfato directamente sobre la superficie de acero sin película de vidrio entre medias.

Las composiciones y las soluciones de tratamiento para aplicar los revestimientos de fosfato de la técnica anterior sobre el acero eléctrico de grano orientado consisten normalmente en:

- 15 - uno o más fosfatos primarios (p.ej., fosfato de magnesio o aluminio) diluido en agua
- uno o más compuestos de óxido coloidal, p.ej., sílice coloidal
- 20 - uno o más compuestos de cromo, p.ej., trióxido de cromo o ácido crómico

Dicha composición se describe p.ej., en la patente japonesa JP 1971000075233 y la patente estadounidense 3.856.568. De acuerdo con estos documentos de la técnica anterior, la función principal de los compuestos de Cr en la composición es evitar las burbujas de gas – y la consiguiente porosidad – en la capa de revestimiento resultante por unión de ácido fosfórico, aplicado independientemente durante el proceso de horneado. De esta forma, se mejora la tensión impartida al material base por la capa de revestimiento. Se cree asimismo que los compuestos de Cr también mejoran la resistencia a la corrosión del revestimiento a base de fosfato y contribuyen a la estabilidad de la composición de tratamiento.

30 Sin embargo, una clara desventaja del uso de compuestos de Cr en los revestimientos aislantes normales de la técnica anterior es su toxicidad y cancerogenicidad. Su uso está asociado a importantes riesgos durante el manejo y el almacenamiento. Por lo tanto, la legislación es cada vez es más restrictiva en cuanto al uso de compuestos de Cr peligrosos, sobre todo en equipos eléctricos.

35 Lamentablemente, la simple omisión de compuestos de Cr sin reemplazarlos por otros aditivos no conduce a resultados aceptables. Se ha hecho un esfuerzo por reemplazar o evitar la necesidad de compuestos de Cr en las capas de revestimiento para acero eléctrico de grano orientado anteriormente. Sin embargo, se sigue necesitando un agente de reemplazamiento potente para sustituir los compuestos de Cr en las capas de revestimiento para los productos de acero eléctrico de grano orientado.

40 La patente internacional WO 2013/064260 A1 describe una mezcla de revestimiento sin cromo que comprende un fosfato de metal, partículas de sílice y un organosilano.

45 La patente europea EP 0 555 867 describe un sistema de revestimiento cristalino-amorfo que comprende un sol, que puede ser de SiO₂, TiO₂ u otros óxidos y un segundo componente que puede ser por ejemplo un fosfato.

50 La patente internacional WO 2009/101129 A2, que corresponde a la patente europea EP 2 252 722, describe la adición de estabilizantes coloides e inhibidores de decapado para reponer las funciones del componente de cromo omitido. Sin embargo, si bien mejora la estabilidad de la composición, la tensión impartida al material base ferromagnético no es tan buena como en los productos de referencia que contienen Cr.

55 La patente alemana DE 10 2010 054 509 A1 tiene por objetivo mejorar aún más los revestimientos de fosfato descritos en la patente internacional WO 2009/101129 A2 añadiendo además compuestos de Cr-III a la solución de tratamiento. En las patentes europeas EP-A1-2180082, EP-A1-2186924 y en el patente japonesa JP S54143737se divulga el uso de capas aislantes sin Cr que contiene uno o más entre partículas de sílice, alúmina o titanía. Frente a estos antecedentes de la técnica anterior, un objetivo de la invención es proporcionar un producto plano de acero eléctrico de grano orientado con un revestimiento aislante que obvia la necesidad de añadir compuestos de cromo al revestimiento aislante. Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un potente agente de reemplazamiento para compuestos de Cr en capas de revestimiento convencionales para productos de acero eléctrico de grano orientado.

60 Dicho objetivo se consigue mediante el producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la reivindicación 1.

65 Las realizaciones ventajosas de la invención quedan indicadas en las reivindicaciones dependientes y se explicarán con detalle a continuación junto con el concepto básico de la invención.

La composición de acuerdo con la invención para formar un revestimiento aislante sobre un acero eléctrico de grano orientado comprende fosfato y sílice y se caracteriza por un tipo de partículas de carga en particular comprendido en él. Dichas partículas de carga, es decir, las partículas de carga de acuerdo con la invención comprenden un núcleo y una cubierta que rodea dicho núcleo (partículas de carga núcleo-cubierta). "Rodear" tal como se utiliza en el presente documento debe entenderse en el sentido de "rodear al menos parcialmente". El material de la cubierta de las partículas se selecciona para que las partículas se unan a la matriz a través de su cubierta.

Es posible obtener un efecto optimizado de las partículas de carga que están presentes en la capa de aislamiento del producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la invención si la capa de revestimiento aislante comprende 0,1 - 50 % en peso de partículas de carga.

Las partículas de carga de acuerdo con la invención son partículas que tienen un diámetro promedio de aproximadamente 10 a 1000 nm (es decir, nanopartículas) y que pueden utilizarse como material de carga en revestimientos. Cada una de las partículas individuales comprende un núcleo como unidad de construcción básica y una cubierta formada de un material diferente del material del núcleo y que lo rodea al menos parcialmente. En la práctica, dichas partículas de carga núcleo-cubierta se pueden obtener preparando partículas del material de núcleo y recubriéndolas con el material que formará la cubierta.

Dichas partículas son conocidas en principio, si bien, hasta el momento solamente se han utilizado como pigmentos en la producción de pinturas y barnices a base de disolvente y agua. Para obtener dichos pigmentos de partículas de carga, se trata superficialmente un núcleo compuesto, p.ej., de un óxido de titanio o zirconio, con un material como óxido de silicio o hidróxido de aluminio y, opcionalmente, modificadores superficiales orgánicos adecuados, para mejorar la dispersabilidad de los diversos sistemas de dispersión utilizados para la producción de pinturas y barnices.

Sorprendentemente, resulta que con la adición de dichas partículas de carga a un revestimiento aislante para un producto plano de acero eléctrico de grano orientado es posible evitar la necesidad de compuestos con contenido de Cr en estas composiciones. Por lo tanto, la invención da directrices sobre el uso de partículas de carga núcleo-cubierta como potentes agentes de reemplazamiento de compuestos de Cr en capas de revestimiento convencionales para productos de acero eléctrico de grano orientado.

Para el uso de la invención como componente del revestimiento aislante de acero eléctrico de grano orientado, la dispersabilidad mejorada de estas partículas no es el único factor decisivo, sino que además, las pruebas experimentales han revelado que sorprendentemente desciende la porosidad de la capa acabada del revestimiento y aumenta la tensión impartida del revestimiento a la base de metal en comparación con el uso de un revestimiento sin Cr sin ninguna partícula o un revestimiento sin Cr sin partículas de núcleo-cubierta con alto módulo de Young, p.ej., partículas de TiO₂ puras que carecen de cubierta.

La capa del revestimiento aislante obtenida de acuerdo con la invención se caracteriza por una destacada densidad y niveles ínfimos de porosidad. La alta densidad y la baja porosidad del revestimiento aislante que se consigue mediante la invención aseguran que la tensión impartida por la capa de revestimiento se distribuye homogéneamente a través de toda la superficie del acero eléctrico.

En consecuencia, el menor nivel de magnetostricción del acero conseguido de esta forma es efectivo de forma continua sobre toda la superficie con pocas fluctuaciones o sin ellas. En línea con los estudios de P. Anderson (véase lo anterior), se espera que el uso de productos de acero eléctrico de grano orientado revestidos con una composición de acuerdo con la invención como material núcleo para transformadores reduzca significativamente el comportamiento de ruido de los transformadores acabados.

Otras características y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto con la siguiente descripción detallada de algunas de sus realizaciones que se presentan como ejemplos no exhaustivos, entre otros, en los dibujos que la acompañan, en los que:

La Fig. 1 es una ilustración esquemática (sección transversal) de la estructura de capa superficial de un acero eléctrico de grano orientado que lleva un revestimiento aislante de acuerdo con la invención, que comprende partículas de carga de núcleo-cubierta de alto módulo de Young en la capa más externa;

La Fig. 2 es una ilustración esquemática del método utilizado en el ejemplo 2 de la presente divulgación para determinar la velocidad de sedimentación;

La Fig. 3 es un gráfico de los datos en el que se demuestra el efecto de la fracción de volumen de las partículas de carga presentes en el revestimiento de aislamiento sobre el módulo de Young efectivo de un revestimiento de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la invención (véase, ejemplo 3, para los detalles);

Las Fig. 4a, 4b representan imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de una muestra en sección transversal de a) un revestimiento sin cromo sin partículas y b) un revestimiento sin Cr de acuerdo con la invención que comprende partículas de carga de núcleo-cubierta de alto módulo de Young.

5 La Fig. 5 es una ilustración esquemática (sección transversal) de una estructura de capa superficial de un acero eléctrico de grano orientado de la técnica anterior convencional que lleva un revestimiento aislante de dos capas que comprende una capa de vidrio y una capa de fosfato;

10 De acuerdo con la invención "partículas de carga de núcleo-cubierta" se definen como partículas de carga que comprenden un núcleo y una cubierta que rodea el menos parcialmente dicho núcleo. A lo largo de la presente divulgación, el término "partícula de carga" se refiere a dichas "partículas de carga de núcleo-cubierta" de la invención.

15 De acuerdo con la invención, las partículas de carga utilizadas en el revestimiento aislante de acuerdo con la invención tienen diversos tamaños de partícula, si bien generalmente presentan un diámetro promedio de aproximadamente 10 a 1000 nm.

20 El tamaño de partícula de las partículas de carga puede determinarse p.ej., por microscopía electrónica. En el caso de partículas con forma irregular, se debe determinar el diámetro equivalente (es decir, el diámetro de una esfera con una superficie o volumen equivalente). Los experimentos prácticos han demostrado que es posible obtener unos resultados excelentes cuando las partículas de carga utilizadas de acuerdo con la invención tienen un diámetro promedio de aproximadamente 10 a 600 nm, en particular, de 100 a 400 nm. Se consiguieron unos resultados particularmente satisfactorios con partículas que tienen un diámetro promedio de 200 a 300 nm.

25 En una realización de la invención, el núcleo de las partículas de carga utilizadas de acuerdo con la invención consiste en un material que imparte rigidez a la partícula, mientras que el material que compone la cubierta media las interacciones con los demás componentes del revestimiento aislante, potenciando así la dispersabilidad de las partículas de carga de núcleo-cubierta en el mismo.

30 De acuerdo con la invención, el material que forma el núcleo de las partículas de carga es un material de alto módulo de Young caracterizado por un módulo de Young de al menos 200 GPa. Si el módulo de Young equivale a al menos 250 GPa, pueden esperarse efectos optimizados de las partículas de carga. Las partículas de carga de módulo de Young alto deben permitir un cortado adecuado del metal de acero eléctrico GO revestido. Por lo tanto, el módulo de Young no deberá exceder 650 GPa. Se pueden optimizar los efectos de la presencia de las partículas de carga si el módulo de Young de las partículas de carga equivale a 250 – 650 GPa.

35 El módulo de Young es una medida muy conocida de la rigidez de un material elástico. Los métodos para determinar este parámetro son conocidos entre las personas especializadas. Los valores del módulo de Young especificados en el presente documento pueden extraerse de "Materials Science and Engineering Handbook", tercera edición - CRC Press LLC, 2001 (Tabla 223. YOUNG'S MODULUS OF CERAMICS - p788).

40 Es posible utilizar diversos materiales de alto módulo de Young para formar el núcleo de las partículas de carga empleadas de acuerdo con la invención. Las personas especializadas podrán determinar fácilmente la idoneidad de un material de alto módulo de Young dado para los fines de la invención empleando partículas derivadas del mismo con los protocolos de ensayo especificados en los ejemplos más adelante.

45 Los materiales de alto módulo de Young que según se ha demostrado son materiales particularmente adecuados para el núcleo de acuerdo con la invención son óxidos de metal de transición y óxidos de metal. Por consiguiente, el núcleo de las partículas de carga puede comprender al menos un óxido de metal de transición y/o óxido de metal. En una realización particularmente práctica, el núcleo consiste en los mismos. Los experimentos prácticos han revelado que pueden conseguirse resultados muy satisfactorios cuando el óxido de metal de transición y/o óxido de metal es un óxido de aluminio, titanio y/o zirconio, es decir, Al_2O_3 , TiO_2 y/o ZrO_2 .

50 En lo que respecta a la composición de la cubierta, es posible utilizar diversos materiales. Es importante que el material para la cubierta actúe como mediador de cierto tipo de interacción o "unión" con los demás componentes presentes en la composición y el revestimiento, en particular, con los componentes de fosfato y sílice. En el caso de que la matriz de la capa de aislamiento sea a base de fosfato de metal y sílice coloidal, el material que forma la cubierta deberá actuar como mediador de las interacciones con el fosfato de metal y sílice coloidal. Las interacciones pueden ser de carácter no covalente o covalente.

55 De acuerdo con otra realización, el material para la cubierta comprende un compuesto de aluminio, un compuesto silíceo o una mezcla de los mismos. Pueden obtenerse mejores resultados si la cubierta consiste en dichos compuestos. Se consiguieron unos resultados particularmente buenos en los casos en los que la cubierta comprendió o consistió en óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sílice, en particular, Al_2O_3 y/o SiO_2 .

Los experimentos en los que se analizaron partículas de alto módulo de Young compuestas, p.ej., de TiO_2 y/o ZrO_2 , que, sin embargo, carecían de una cubierta como la descrita, revelaron que la cubierta es crucial para conseguir el efecto de la invención. El uso de dichas partículas “desnudas” en los revestimientos aislantes para acero eléctrico tuvo como resultado propiedades de las capas acabadas que no fueron satisfactorias, en particular, la “unión de ZrO_2 o TiO_2 al componente de sílice/fosfato del revestimiento aislante fue débil, los poros no se rellenaron completamente y la tensión impartida del revestimiento no fue lo suficientemente alta. Esto subraya la importancia de la estructura de núcleo-cubierta de las partículas para las directrices de la invención.

El material para la cubierta y el núcleo, naturalmente, no ha de ser el mismo. De acuerdo con una realización de la invención, si tanto la cubierta como el núcleo comprenden Al_2O_3 , no tienen que hacerlo en el mismo grado. De acuerdo con una realización en particular, si tanto la cubierta como el núcleo comprenden Al_2O_3 , la cubierta debe comprender un porcentaje en peso mayor de Al_2O_3 que el núcleo. De acuerdo con otra realización más, el núcleo puede no contener Al_2O_3 si la cubierta comprende o consisten principalmente en Al_2O_3 .

En las pruebas de ensayo con diversos materiales para el núcleo y la cubierta, se consiguieron resultados superiores con la siguiente combinación de materiales de núcleo y de cubierta: un núcleo que consiste principalmente en TiO_2 y/o ZrO_2 y una cubierta que consiste principalmente en Al_2O_3 y/o SiO_2 .

A lo largo de la presente divulgación, “que consiste principalmente en” significa que consiste en un grado superior a un 75 % en peso, en particular, superior a 85 % en peso o 95 % en peso de un material dado.

Dichas partículas de carga de núcleo-cubierta están disponibles en el mercado como pigmentos blancos para su uso en la producción de pinturas y barnices de base acuosa y disolvente. Entre los ejemplos de partículas de carga de núcleo-cubierta disponibles en el mercado que se pueden utilizar en el revestimiento aislante de acuerdo con la invención se incluyen por ejemplo TIOXIDE® R-HD2 de Huntsman Pigments o pigmento de dióxido de titanio Crimea TiO_x -230 de Crimea TITAN.

Si bien se han descrito ya partículas de núcleo-cubierta adecuadas como pigmentos blancos para pinturas y barnices, la invención instruye por primera vez sobre el uso de dichas partículas de carga como componentes de un revestimiento aislante para acero eléctrico de grano orientado. Sorprendentemente, dicho uso de las partículas de carga tiene como resultado unas mejores propiedades de aislamiento, imparte mejor el esfuerzo de tracción al material metálico base mediante el material de aislamiento y, lo que es sobre todo importante, evita la necesidad de compuestos de cromo en los revestimientos aislantes de la técnica anterior. Esto resulta sorprendente porque se ha atribuido principalmente a las partículas de carga núcleo-cubierta de pigmento blanco de la técnica anterior una mejor dispersabilidad de los pigmentos en los disolventes comunes utilizados para la producción de pinturas y barnices.

Los experimentos prácticos han demostrado que para conseguir el efecto de la invención, es suficiente que la cubierta de las partículas de carga sea relativamente fina en comparación con el tamaño de la partícula de carga completa. Por consiguiente, las partículas de carga de núcleo-cubierta pueden consistir principalmente en un material de núcleo que está revestido con una capa fina de material de cubierta. Para la mayoría de las aplicaciones, el espesor promedio de la cubierta puede oscilar entre 2 nm y 20 nm. Es posible esperar los mejores resultados si el espesor de las partículas oscila entre 3 nm y 10 nm.

El material núcleo de las partículas de carga puede constituir hasta 80,0 a 99,9 % en peso, particularmente de 90,0 a 99,5 % en peso, p.ej. de 95,0 a 99,0 % en peso, del peso total de las partículas de carga. Por consiguiente, la cubierta de las partículas de carga puede constituir de 0,1 a 20,0 % en peso, particularmente de 0,5 a 10,0 % en peso, p.ej. de 1,0 a 5,0 % en peso del peso total de las partículas de carga.

En la práctica, las partículas de carga no se formarán normalmente como núcleos perfectamente esféricos con una cubierta exterior impecablemente contigua, sino que, debido a los métodos de producción habituales para dichas partículas, normalmente se compondrán de dos o más fases de varias geometrías o morfologías, como por ejemplo, partículas de núcleo/cubierta o núcleo/funda, partículas de núcleo/cubierta con fases de cubierta que encapsulan incompletamente el núcleo, partículas de núcleo/cubierta con varios núcleos y partículas de redes interpenetrantes.

En todos estos casos, la mayor parte del área superficial de la partícula estará ocupada por al menos una fase exterior (denominada “cubierta” a lo largo de la presente divulgación) y el interior de la partícula estará ocupado por al menos una fase interna (denominada “núcleo” a lo largo de la presente divulgación). Una forma económicamente viable de producir partículas de carga adecuadas para su uso de acuerdo con la presente invención es moler el material para el núcleo en partículas de un tamaño adecuado y revestirlas con el material para la cubierta, que se puede aplicar en forma de un polvo o suspensión espesa.

En la capa de aislamiento compuesta de acuerdo con la invención, la concentración de las partículas de carga puede oscilar entre 0,1 y 50,0 % en peso, particularmente entre 1 y 40,0 % en peso, p.ej. entre 10 y 30,0 % en peso, sobre la base del peso total de la composición

Si la capa de aislamiento sin Cr que contiene partículas de carga en este intervalo de concentración se aplica a un acero eléctrico de grano orientado, esto proporciona al menos el mismo rendimiento de revestimiento por lo que respecta a la tensión y las propiedades magnéticas que los revestimientos a base de fosfato de la técnica anterior en los que están presentes compuestos de Cr.

5 Al igual que las composiciones para formar revestimientos aislantes sobre un acero eléctrico de grano orientado conocidos de la técnica anterior, la composición que se aplica para formar el revestimiento sobre el producto plano en tira de acero eléctrico de acuerdo con la presente invención es preferentemente un líquido. Sin embargo, son posibles otras formas, como por ejemplo pastas, para determinadas aplicaciones también. Por ejemplo, la
10 composición puede ser acuosa. En otra realización, se disuelve el fosfato en el agua presente en la composición, es decir, forma una solución. Esto se puede aplicar asimismo a otros componentes hidrosolubles presentes en la composición. Las partículas de carga de la invención se dispersan preferentemente en la composición líquida. Si bien, de acuerdo con la invención, son preferentes composiciones de base acuosa, son posibles otros disolventes en principio, especialmente, disolventes que presentan una polaridad e hidrofilia similares a la del agua. Sin embargo,
15 se ha demostrado que las composiciones de base acuosa son particularmente útiles y rentables en la práctica y por lo tanto son preferentes.

El revestimiento aislante de la invención es del tipo fosfato descrito para la técnica anterior. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferente, el revestimiento comprende al menos un fosfato de metal, en particular, un fosfato de metal seleccionado del grupo que consiste en fosfato de aluminio, fosfato de níquel y fosfato de magnesio o una
20 mezcla de los mismos.

En principio, la capa aislante proporcionada sobre un producto plano de acuerdo con la invención puede contener la misma cantidad de fosfato que la publicada para las composiciones de base de fosfato de la técnica anterior. Siendo así, la concentración de fosfato, en particular fosfato de metal, en la capa aislante puede oscilar entre 0,1 y 50,0 % en peso, particularmente entre 1,0 y 45,0 % en peso, p.ej. entre 10,0 y 40,0 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de la capa aislante. Un contenido de fosfato o fosfato de metal por encima de 55 % en peso tiene como resultado un revestimiento curado con una reducida integridad de revestimiento. Un contenido de fosfato o fosfato de metal por debajo de 20 % tiene como resultado un revestimiento que es poroso y que no proporciona suficiente tensión al producto de acero eléctrico de grano orientado. Las composiciones que comprenden de 25 a
30 50 % en peso, en particular de 30 a 45 % en peso de fosfato o fosfato de metal, sobre la base del peso total de la composición son preferentes, como un buen equilibrio entre la integridad del revestimiento y la tensión.

La capa aislante proporcionada sobre un producto plano de acero eléctrico de acuerdo con la invención se beneficia de la presencia de sílice, en particular, sílice coloidal. De acuerdo con una realización de la invención, la concentración de sílice y/o sílice coloidal en la capa aislante es de 20 a 65 % en peso, preferentemente de 25 a 50 % en peso, particularmente preferentemente de 30 a 40 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. Un contenido de sílice por encima de 65 % en peso puede tener como resultado mezclas de revestimiento viscosas que son difíciles de procesar, mientras que un contenido de sílice por debajo de 20 % reduce la densidad de empaquetamiento, lo cual limita la cantidad de tensión de revestimiento que se puede proporcionar al producto de acero eléctrico de grano orientado.
40

De acuerdo con una realización particularmente preferente de la invención, los componentes principales de la composición de la invención, además de agua o disolvente, son fosfato y sílice. A este respecto, la composición puede consistir principalmente en agua, fosfato y sílice, siendo la concentración de las partículas de carga la que se ha señalado. Los experimentos prácticos han señalado que puede ser ventajoso que la composición comprenda un estabilizante coloidal y/o un inhibidor de decapado. Estos aditivos se describen en detalle en la patente internacional WO 2009/101129 A2. Estos mismos aditivos también son adecuados para las composiciones y revestimientos de la presente invención.
50

Así pues, los estabilizantes coloidales se describen en la página 8, segundo párrafo hasta la página 11, tercer párrafo de la patente internacional WO 2009/101129 A2. De manera similar, se divulgan inhibidores de decapado particularmente adecuados en la página 12, segundo párrafo hasta la página 15, segundo párrafo de la patente internacional WO 2009/101129 A2. Son preferentes ésteres de ácido fosfórico, en particular, fosfato de monoetilo y/o fosfato de dietilo, como estabilizantes coloidales de acuerdo con la invención. Preferentemente, el inhibidor de decapado se selecciona del grupo que consiste en un derivado de tiourea, como dietil-tiourea, alquilol de C2-C10, como prop-2-in-1-ol o butin-1,4-diol, un derivado de triacina, ácido tioglicólico, una alquilamina de C1-4, hexametilentetramina, un ácido hidroxil-tiocarbónico de C2-8 y un éster poliglicólico de alcohol graso o combinaciones de los mismos.
60

Las realizaciones preferentes, en particular en lo que se refiere a la composición de la capa aislante, los materiales de partida y las propiedades, se han descrito en detalle ya para la composición de la invención para formar un revestimiento aislante sobre un acero eléctrico de grano orientado. Naturalmente, estas realizaciones se aplican igualmente al revestimiento aislante de la invención que se puede obtener utilizando la composición de la invención en un método para producir acero eléctrico de grano orientado revestido. Dicho revestimiento aislante que se caracteriza opcionalmente por una cualquiera o cualquiera de las combinaciones de características descritas para la
65

composición forma parte también de la invención.

La investigación que ha llevado a la presente invención ha demostrado que, en comparación con el uso de un revestimiento aislante sin Cr, sin partículas de alto módulo de Young, o revestimientos aislantes sin Cr sin partículas de alto módulo de Young de núcleo/cubierta, p.ej., partículas de TiO_2 puras que carecen de cubierta, el revestimiento aislante de la invención se caracteriza por un mejor módulo de Young efectivo, independiente de la presencia o ausencia de Cr en el revestimiento.

Las personas especializadas podrán apreciar que el espesor del revestimiento aislante depende de la aplicación pretendida para el producto de acero eléctrico de grano orientado revestido y se satisfarán las demandas relacionadas con el aislamiento, la resistividad y el nivel de magnetostricción del material. En la práctica, se han podido conseguir resultados satisfactorios ya cuando los revestimientos aislantes de la invención tenían un espesor en el intervalo de 0,5 a 10 μm . Son preferentes espesores de capa en el intervalo de 1,0 a 5,0 μm , particularmente de 2,0 a 4,0 μm , para el revestimiento aislante de acuerdo con la invención.

La tensión inducida por un revestimiento dado es en su mayor parte proporcional al espesor del revestimiento. Por tanto, cuando el espesor es inferior a 0,5 μm , la tensión inducida por un revestimiento puede ser insuficiente dependiendo de los fines. En cambio, cuando el espesor de la misma excede 10,0 μm , el factor de apilamiento disminuye a veces más de lo necesario. Las personas especializadas saben cómo ajustar el espesor del revestimiento aislante a un valor objetivo deseado, p.ej., ajustando la concentración, la cantidad de aplicación y las condiciones de aplicación (p.ej., condiciones de presión del revestidora de rodillos), etc., de la composición utilizada para el revestimiento aislante.

En una realización preferente de la invención, el espesor del revestimiento aislante se selecciona para que el producto de acero de grano orientado revestido con el mismo sea térmicamente estable hasta 850 °C a la presión atmosférica permitiendo que el revestimiento soporte las condiciones de procesamiento empleadas durante el aplanamiento térmico de la tira revestida en un horno de reconocido continuo.

Tal como se ha descrito y como se demuestra a través de los ejemplos más adelante, el uso de la invención de partículas de carga de núcleo-cubierta da cabida a composiciones sin Cr y, en consecuencia, revestimientos aislantes sin Cr. Naturalmente, la composición y el revestimiento aislante de la invención pueden seguir conteniendo cromo. Preferentemente, sin embargo, la composición y el revestimiento aislante de acuerdo con la invención no contienen sustancialmente Cr. En particular, la concentración de cromo en la composición y el revestimiento aislante resultante puede ser menos de 0,2 % en peso, preferentemente menos de 0,1 % en peso, y siendo sobre todo preferente menos de 0,01 % en peso, sobre la base del peso de toda la composición o el revestimiento aislante.

La invención proporciona también un método para producir acero eléctrico de grano orientado con una capa aislante, comprendiendo dicho proceso las etapas de aplicación de una capa de una composición, tal como se ha descrito en detalle, en la superficie de un acero eléctrico y el horneado del mismo para formar la capa aislante.

La composición de la invención puede aplicarse a la superficie de un acero eléctrico independientemente de si se ha formado o no una película de vidrio sobre la superficie. Preferentemente, sin embargo, antes de aplicar la composición de la invención, se produce una película de vidrio que consiste en silicato de magnesio, como por ejemplo forsterita, por recocido a alta temperatura en presencia de óxido de magnesio, tal como se describe en la técnica anterior.

La composición de la invención puede aplicarse a la superficie del acero eléctrico a través de métodos conocidos en la producción de acero eléctrico de grano orientado revestido que implican soluciones de tratamiento a base de fosfato de la técnica anterior. La composición de la invención puede diluirse por adición de agua o similar para ajustar la densidad para mejorar las propiedades de revestimiento. Para la aplicación de la composición, es posible utilizar medios conocidos como una revestidora de rodillo. De acuerdo con una realización preferente, la composición de la invención se aplica mediante rodillos de revestimiento.

El curado por calor para formar el revestimiento aislante se realiza normalmente por horneado a temperaturas en el intervalo de 800 °C a 950 °C. Se ha demostrado mediante experimentos prácticos que el horneado en este intervalo de temperatura tiene como resultado la inducción de tensión óptima mediante el revestimiento resultante.

Al utilizar la composición de la invención en los métodos conocidos entre las personas especializadas para producir productos de acero eléctrico de grano orientado, es posible obtener un producto de acero eléctrico de grano orientado de la invención que comprende una capa de revestimiento aislante tal como se ha definido.

“Producto de acero eléctrico de grano orientado”, tal como se utiliza en el presente documento, puede ser cualquier producto fabricado en acero eléctrico de grano orientado. De acuerdo con una realización preferente de la invención, el producto de acero eléctrico de grano orientado es una chapa o tira, en particular, una chapa laminada, enrollada o perforada. Si se pretende para su uso como material de núcleo de transformadores eléctricos, el producto de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en forma de tiras con un

espesor comprendido entre 0,15 mm y 0,50 mm.

Es posible aumentar la tensión del material de núcleo ferromagnético del producto de acero eléctrico de grano orientado de la invención depositando una película de vidrio entre el revestimiento aislante de acuerdo con la invención y el acero eléctrico. "Película de vidrio", tal como se utiliza en el presente documento significa una capa de tipo cerámico, que contiene preferentemente principalmente silicato de magnesio y, opcionalmente, sulfuros incorporados. La película de vidrio se forma preferentemente según el modo convencional, tal como se describe en la técnica anterior, es decir, durante el recocido de grano grueso del óxido de magnesio y el óxido de hierro y silicio sobre la superficie del acero eléctrico.

El revestimiento aislante de la invención y, opcionalmente, la película de vidrio presente, se pueden depositar por encima y/o por debajo del producto de acero eléctrico de grano orientado de la invención. Preferentemente, el revestimiento aislante de la invención y la capa de vidrio están presentes encima y debajo del producto de acero eléctrico de grano orientado de la invención.

El producto de acero eléctrico de grano orientado de la invención descrito en el presente documento es adecuado para diversas aplicaciones. Es particularmente útil como material de núcleo mejorado en transformadores eléctricos. Entre las aplicaciones para el acero eléctrico de grano orientado de la invención se incluyen su uso en transformadores de energía, transformadores de distribución, transformadores pequeños, transformadores de corriente, reactores de derivación, núcleos bobinados y otros generadores eléctricos. Por tanto las instrucciones de la invención también incluyen dichos dispositivos que comprenden el producto de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la invención.

En suma, la invención proporciona revestimientos aislantes, composiciones, productos de acero eléctrico de grano orientado y dispositivos que los comprenden, que presentan la siguiente combinación de ventajas:

1. Obvia la necesidad de compuestos de Cr en las composiciones utilizadas para revestimientos aislantes sobre acero eléctrico de grano orientado. Se trata de una importante ventaja por lo que respecta a la seguridad en el trabajo y la normativa sobre medioambiente.
2. Mejora el esfuerzo de tracción impartido del revestimiento aislante sobre el material base ferromagnético. Se trata de un importante factor para reducir la pérdida de núcleo y el ruido de transformadores construidos a partir de productos de acero eléctrico de grano orientado de la invención.
3. Mejora la magnetostricción y la adherencia. Se trata de una importante ventaja por lo que respecta a reducir el nivel de ruido de los transformadores con vistas a cumplir la posible normativa futura sobre los umbrales de emisión de ruido.

Por otra parte, se ha demostrado que las chapas de acero eléctrico de grano orientado revestidas según la manera de la invención satisfacen todas las demandas físicas y químicas básicas que deben satisfacer las capas de revestimiento aislantes de chapas de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la práctica industrial actual.

Ejemplos

A continuación, se describen las ventajas conseguidas mediante la invención, así como determinadas realizaciones alternativas con mayor detalle y de forma específica haciendo referencia a los ejemplos, con los que no se pretende sin embargo limitar la presente divulgación.

Ejemplo 1

Se preparó una serie de composiciones acuosas para revestimientos aislantes de acuerdo con la invención con las composiciones que se dan en la Tabla 1 a continuación. Con fines comparativos, la serie incluyó también un grupo de soluciones de referencia que no forman parte de la invención. A no ser que se señale lo contrario, todos los porcentajes se dan en % en peso, para las líneas 1 a 21 de la Tabla 1, los valores de % en peso se basan en el peso total de la composición de suspensión espesa.

Ejemplo 2

Se evaluaron las propiedades físico-químicas clave de las composiciones preparadas en el ejemplo 1. En particular, se estudiaron los comportamientos de sedimentación, las viscosidades y las velocidades de gelificación. En la Tabla 2 a continuación, se compendian los resultados.

Se determinó el comportamiento de sedimentación en función del tiempo de acuerdo con el método presentado en la Fig. 2. Para este fin, se incubó la composición durante 6 horas a temperatura ambiente. En el caso de observarse separación de fases, se determinaron los volúmenes de las dos fases. La sedimentación al cabo de 6 horas se da según el porcentaje entre el volumen total y el volumen de fase sedimentada (véase Fig. 2 $100 * V_0/V_x$).

Se midieron las viscosidades directamente tras la preparación de las soluciones correspondientes. Se llevaron a cabo las mediciones utilizando un viscosímetro de Brookfield DV-II+ (huso: LV1, motor: 50 rpm, T = 50°C).

5 El parámetro “tiempo hasta la gelificación” en la Tabla 2 es el tiempo necesario hasta que se gelifica la solución. El punto temporal de gelificación va acompañado de un abrupto aumento de la viscosidad a 50 °C, que permite su determinación. Cuanto más largo es el período de tiempo hasta la gelificación de una composición en particular, más atractiva es la solución desde el punto de vista industrial.

10 Tal como se puede apreciar de los resultados de la Tabla 2, el comportamiento de sedimentación de la composición que comprende partículas de núcleo-cubierta de acuerdo con la invención es superior a la de los ejemplos comparativos que no comprenden partículas de núcleo-cubierta o partículas de núcleo-cubierta con una cubierta orgánica.

15 Asimismo, la presencia de partículas de núcleo-cubierta en las soluciones de tratamiento de acuerdo con la invención también influye positivamente en la viscosidad y el período de tiempo hasta la gelificación

Ejemplo 3

20 Se revistieron muestras de acero eléctrico de grano orientado de 0,30 mm de espesor en el estado de recocido en caja (es decir, un revestimiento de forsterita de acuerdo con el estado de la técnica) con las soluciones de tratamiento 1-21 enumeradas en la Tabla 1. Se realizó el revestimiento con rodillos de una revestidora. Se midió el espesor de revestimiento tras el horneado con un microscopio electrónico de barrido con cañón de electrones de emisión de campo (SEM FEG por sus siglas en inglés) o un dispositivo inductivo-magnético (p.ej., Fischer Permascope) y se determinó que era 2,25 µm. La temperatura del horneado varió dentro del intervalo de 800 °C a 950 °C.

25 Se observó que la adición de partículas de carga de núcleo-cubierta a la composición de acuerdo con la invención va acompañada de una mejora del módulo de Young de la capa de revestimiento resultante, el llamado Modulo de Young Efectivo. Se determina el módulo de Young a través del método de haz de Oberst.

30 Este efecto puede ilustrarse por la aplicación del modelo de Hashin-Shtrikman de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$E_2 + \frac{C_1}{\frac{1}{E_1 - E_2} + \frac{C_2}{3E_2}} \leq E_{eff} \leq E_1 + \frac{C_2}{\frac{1}{E_2 - E_1} + \frac{C_1}{3E_1}}$$

35 C_1 fracción de volumen de partículas de carga
 C_2 fracción de volumen de matriz de revestimiento final $C_2 = 1 - C_1$

40 La Fig. 3 representa el gráfico de los datos correspondientes que demuestra el efecto de la fracción de volumen de las partículas de carga presentes en el revestimiento aislante en el módulo de Young efectivo del revestimiento de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la invención.

45 Se determinaron las propiedades claves, incluyendo la tensión impartida y la porosidad de las diversas chapas de acero eléctrico de grano orientado revestidas con las soluciones tratadas de la Tabla 1. En la Tabla 3 se compendian los resultados de una serie de muestras obtenidas cuando se estableció la temperatura de horneado a 850°C. Estos resultados son representativos de otros experimentos más realizados con una muestra obtenida en diferentes condiciones de horneado.

50 Se determinaron las curvaturas de las muestras de acero eléctrico de grano orientado antes y después de su revestimiento sobre una de las caras con la composición de acuerdo con la Tabla 1. A partir de esta diferencia en la curvatura, se pudo calcular la tensión impartida por el revestimiento aislante. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

55 Por otra parte, se evaluaron las porosidades examinando imágenes transversales registradas con un microscopio electrónico de barrido (SEM). La Fig. 4a) y 4b) representan imágenes transversales representativas de un revestimiento obtenido con la composición No. 3 (ejemplo comparativo) y No. 6 (de acuerdo con la invención), respectivamente.

60 Tal como se puede apreciar de los resultados compendiados en la Tabla 3, las composiciones de la invención tienen como resultado una tensión impartida mucho más alta de los revestimientos aislantes acabados en comparación con las muestras de referencia sin Cr. El efecto positivo que tienen las partículas de carga de acuerdo con la invención sobre la tensión impartida es comparable a la de los compuestos en los que se añade Cr de acuerdo con la técnica

anterior (muestra No. 1) o incluso mejor.

Sin pretender vincularse a teoría científica alguna, se cree que la razón de dicho efecto positivo es una mejor densidad (es decir, menos porosidad) combinada con un módulo de Young efectivo más alto de los revestimientos de la invención, en comparación con los revestimientos sin Cr.

El bajo nivel de porosidad observada en los revestimientos preparados de acuerdo con la invención, en combinación con el hecho de que es posible omitir con éxito los compuestos de Cr en el revestimiento de aislamiento de la invención, constituye una de las ventajas clave que proporcionan las instrucciones de la invención.

Las pruebas experimentales parecen indicar cuál pueda ser la razón de que se mejora la tensión impartida y la porosidad de los revestimientos aislantes. Por lo que respecta a la microestructura, los revestimientos de acuerdo con la invención se caracterizan por un material compuesto denso y formado de manera única que parece tener como resultado las mejores propiedades físicas observadas y un módulo de Young efectivo más alto al mismo tiempo que se mantiene un coeficiente de expansión térmico similarmente bajo tras el proceso de horneado como en los revestimientos aislantes que contienen Cr de la técnica anterior.

Tabla 1

No	Fosfato de metal (conc. 50%)	Sílice coloidal (conc. 30%)	Partículas de carga con alto módulo de Young (% p en solución)	CrO ₃ (conc. 50%)	CS ¹ +PI ²	¿Es un ejemplo de acuerdo con la invención?
1	43% Al(H ₂ PO ₄) ₃	50%	-	7%	-	NO
2	47% Al(H ₂ PO ₄) ₃	50%	-	-	3%	NO
3	47% Al(H ₂ PO ₄) ₃	53%	-	-	-	NO
4	41% Al(H ₂ PO ₄) ₃	55%	1% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
5	40% Al(H ₂ PO ₄) ₃	54%	3% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
6	39% Al(H ₂ PO ₄) ₃	52%	6% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
7	40% Al(H ₂ PO ₄) ₃	54%	6% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	-	SÍ
8	38% Al(H ₂ PO ₄) ₃	50%	9% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
9	39% Al(H ₂ PO ₄) ₃	52%	9% ZrO ₂ (cubierta de alúmina)	-	-	SÍ
10	39% NiHPO ₄	52%	6% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
11	40% NiHPO ₄	54%	6% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	-	SÍ
12	38% NiHPO ₄	50%	9% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
13	39% MgHPO ₄	52%	6% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
14	40% MgHPO ₄	54%	6% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	-	SÍ
15	38% MgHPO ₄	50%	9% TiO ₂ (cubierta de alúmina)	-	3%	SÍ
16	40% Al(H ₂ PO ₄) ₃	47%	10% TiO ₂ (alúmina/cubierta de sílice)	-	3%	SÍ
17	42% Al(H ₂ PO ₄) ₃	49%	6% TiO ₂ (sin cubierta)	-	3%	NO
18	40% Al(H ₂ PO ₄) ₃	47%	10% TiO ₂ (cubierta orgánica)	-	3%	NO
19	40% Al(H ₂ PO ₄) ₃	47%	10% Al ₂ O ₃ (sin cubierta)	-	3%	NO
20	40% Al(H ₂ PO ₄) ₃	47%	10% Al ₂ O ₃ (cubierta de sílice)	-	3%	SÍ
21	33% Al(H ₂ PO ₄) ₃	39%	25% ZrO ₂ (sin cubierta)	-	3%	NO

¹ CS = "estabilizante coloidal" según la patente internacional WO 2009/101129 A2 es un éster de ácido fosfórico (un fosfato de mono-etilo y/o fosfato de dietilo)

² PI = "inhibidor de decapado" según la patente internacional WO 2009/101129 A2 es un derivado de tiourea, un alquilol de C2C10, un derivado de triazina, ácido tioglicólico, una alquil amina de C1C4, un ácido hidroxitiocarboxílico de C2-C8 y/o un éter poliglicólico de alcohol graso.

Tabla 2

No. solución de Tabla 1	Sedimentación tras 6 horas	Viscosidad tras preparación	Tiempo hasta gelificación	¿Es un ejemplo de acuerdo con la invención?
1	-	7,5 mPa·s	33 h	NO
2	-	7,9 mPa·s	31 h	NO
3	-	10,8 mPa·s	12 h	NO
4	0%	7,1 mPa·s	34 h	SÍ
5	0%	8,0 mPa·s	35 h	SÍ
6	0%	8,6 mPa·s	32 h	SÍ
7	0%	8,0 mPa·s	30 h	SÍ
8	0%	7,9 mPa·s	31 h	SÍ
9	0%	8,8 mPa·s	29 h	SÍ
10	0%	7,7 mPa·s	33 h	SÍ
11	0%	7,9 mPa·s	33 h	SÍ
12	0%	8,3 mPa·s	30 h	SÍ
13	0%	7,4 mPa·s	35 h	SÍ
14	0%	7,9 mPa·s	31 h	SÍ
15	0%	8,0 mPa·s	30 h	SÍ
16	0%	7,5 mPa·s	32 h	SÍ
17	22%	7,9 mPa·s	31 h	NO
18	29%	8,7 mPa·s	24 h	NO
19	57%	9,5 mPa·s	22 h	NO
20	1%	7,9 mPa·s	32 h	SÍ
21	60%	10,1 mPa·s	19 h	NO

Tabla 3

Muestra revestida con solución No. de la tabla 1	Porosidad	Ganancia de tensión impartida (en comparación con la referencia sin Cr)	¿Es un ejemplo de la invención?
1	baja	+2,5 MPa	NO
2	alta	Referencia sin Cr	NO
3	muy alta	Referencia sin Cr	NO
4	baja	+1,9 MPa	SÍ
5	baja	+2,2 MPa	SÍ
6	muy baja	+2,8 MPa	SÍ
7	muy baja	+2,7 MPa	SÍ
8	muy baja	+2,9 MPa	SÍ
9	muy baja	+3,0 MPa	SÍ
10	baja	+2,4 MPa	SÍ
11	baja	+2,6 MPa	SÍ
12	baja	+2,5 MPa	SÍ
13	muy baja	+2,9 MPa	SÍ
14	baja	+2,5 MPa	SÍ
15	baja	+2,7 MPa	SÍ
16	muy baja	+3,1 MPa	SÍ
17	muy alta	-0,5 MPa	NO
18	alta	+0,3 MPa	NO
19	alta	+0,3 MPa	NO
20	muy baja	+ 2,8 MPa	SÍ
21	alta	-0,1 MPa	NO

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado que comprende una capa de revestimiento aislante que está aplicada sobre al menos una superficie de un producto plano, comprendiendo el revestimiento aislante una matriz que contiene fosfato y sílice,
caracterizado por que el revestimiento aislante contiene adicionalmente partículas de carga, comprendiendo dichas partículas de carga
- 10 - un núcleo que consiste en un material de alto módulo de Young, siendo el módulo de Young al menos 200 GPa y comprendiendo o consistiendo el material del núcleo en Al_2O_3 , TiO_2 y/o ZrO_2 ,
y
 - una cubierta, rodeando la cubierta dicho núcleo y consistiendo en un material inorgánico mediante el cual las partículas de carga están unidas a la matriz.
- 15 2. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado por que la capa de revestimiento aislante comprende el 0,1 - 50,0 % en peso de partículas de carga.
- 20 3. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2,
caracterizado por que dichas partículas de carga tienen un diámetro promedio de 10 a 1000 nm.
- 25 4. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que el núcleo de las partículas está hecho de un material que tiene un módulo de Young de 250 - 650 GPa.
- 30 5. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que la cubierta de las partículas de carga comprende o consiste en óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sílice.
- 35 6. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que el material del núcleo de las partículas de carga constituye hasta el 80,0 - 99,9 % en peso de las partículas de carga.
- 40 7. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que la concentración de las partículas de carga en la capa aislante es del 0,1 - 50,0 % en peso.
- 45 8. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que el componente de fosfato de la matriz de la capa aislante está en forma de al menos un fosfato de metal.
- 50 9. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que el componente de sílice de la matriz de la capa aislante es sílice coloidal.
10. Producto plano de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que la capa aislante está desprovista de compuestos de cromo.

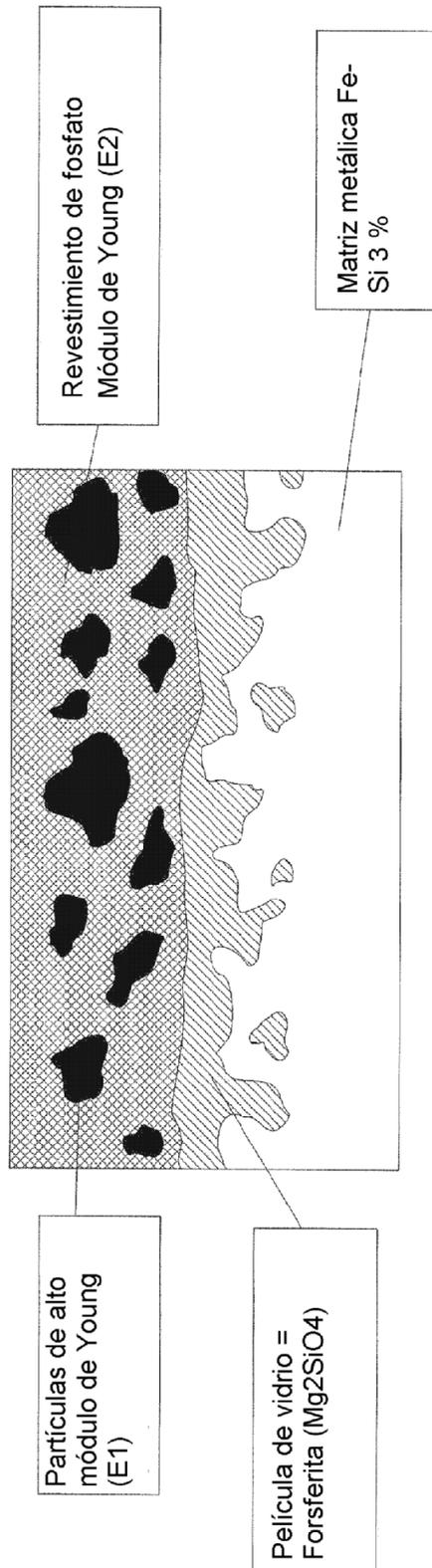


Fig. 1

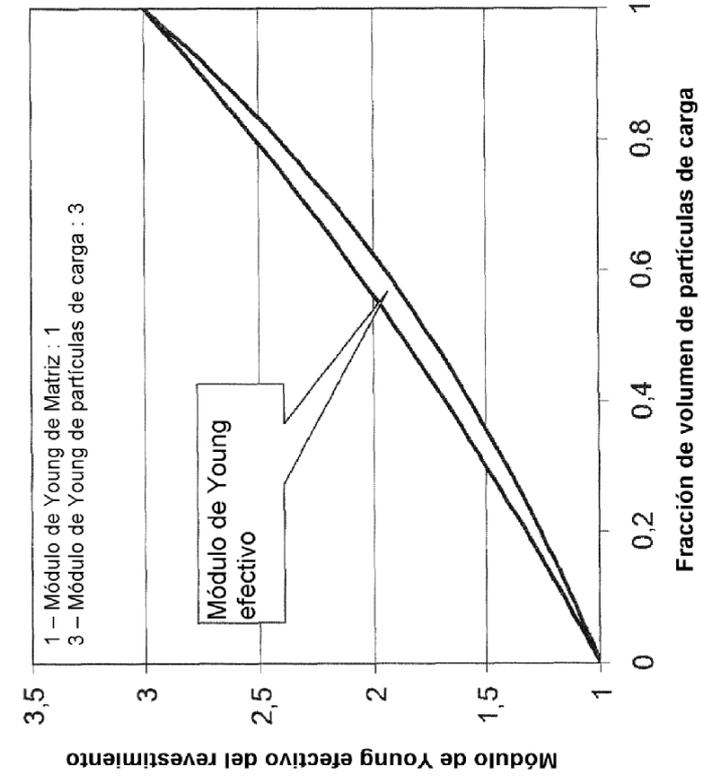


Fig. 3

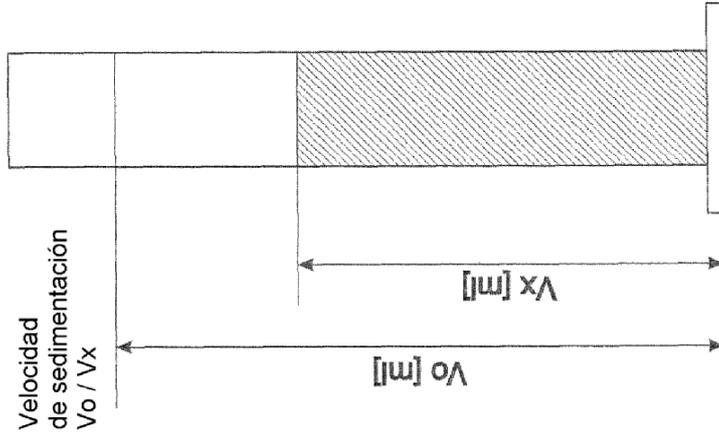


Fig. 2



Fig. 4a



Fig. 4b

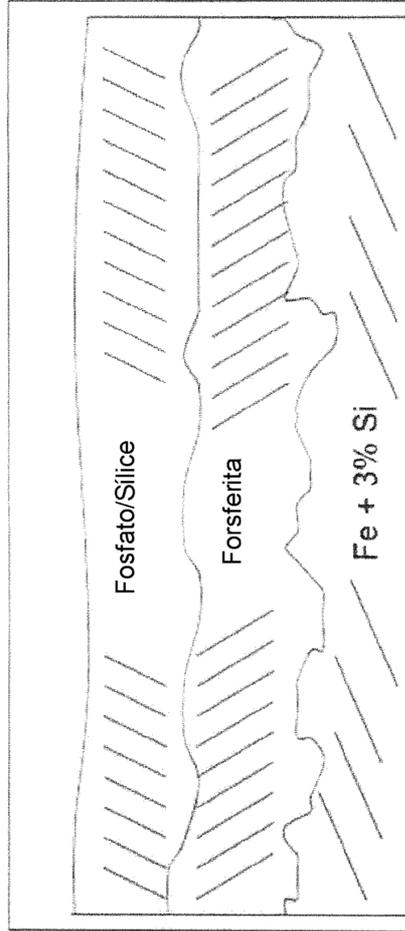


Fig. 5