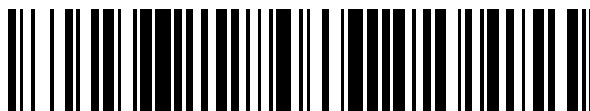


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 335**

51 Int. Cl.:

**C21D 8/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2016 PCT/EP2016/070316**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17037019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2016 E 16759732 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3341500**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una banda de acero eléctrico de grano orientado y banda de acero eléctrico de grano orientado**

30 Prioridad:

**28.08.2015 DE 102015114358**

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

**01.09.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HECHT, CHRISTIAN;  
LAHN, LUDGER y  
SCHEPERS, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 781 335 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

- 5 Procedimiento para la fabricación de una banda de acero eléctrico de grano orientado y banda de acero eléctrico de grano orientado
- La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una tira de acero eléctrico de grano orientado así como a una banda de acero eléctrico de grano orientado.
- 10 Cuando en la presente solicitud se habla de "bandas de acero eléctrico", se trata de chapas magnéticas y bandas de acero eléctrico generadas mediante laminación de acero compuestos de forma adecuada así como platinas y recortes separados a partir de las mismas, que están previstos para la fabricación de piezas para aplicaciones electrotécnicas.
- 15 Las bandas de acero eléctrico de grano orientado del tipo mencionado en el presente documento son adecuadas a este respecto en particular para usos en los que tiene prioridad una pérdida por inversión magnética especialmente baja y se plantean altos requisitos en cuanto a la permeabilidad o polarización. Tales requisitos existen en particular en el caso de piezas para transformadores de potencia, transformadores de distribución y pequeños transformadores de mayor calidad.
- 20 Tal como se explica en detalle, por ejemplo, en el documento EP 1 025 268 B1, en el transcurso de la fabricación de bandas de acero eléctrico se cuela en general en primer lugar un acero que presenta (en % en peso) normalmente del 2,5 al 4,0 % de Si, del 0,010 al 0,100 % de C, hasta el 0,150 % de Mn, hasta el 0,065 % de Al y hasta el 0,0150 % de N, así como en cada caso opcionalmente del 0,010 al 0,3 % de Cu, hasta el 0,060 % de S, hasta el 0,100 % P, hasta el, en cada caso, 0,2 % de As, Sn, Sb, Te y Bi, el resto hierro e impurezas inevitables, para dar un material de partida, tal como un desbaste plano, desbaste delgado o una banda colada. El material de partida se somete después, en caso necesario, a un tratamiento de recocido y se lamina en caliente a continuación para dar una banda laminada en caliente.
- 25
- 30 La banda laminada en caliente obtenida se devana para dar una bobina y puede someterse a continuación, en caso necesario, a un recocido así como a un tratamiento decapante o de descascarillamiento así mismo terminado opcionalmente. Después, a partir de la banda laminada en caliente, se lamina en una o varias etapas una banda laminada en frío, llevándose a cabo, en el caso de una laminación en frío multietapa, que tiene lugar en varias etapas, en caso necesario un recocido intermedio entre las etapas de laminación en frío.
- 35
- La banda laminada en frío obtenida atraviesa a continuación habitualmente un recocido de descarburación, para minimizar, para evitar un envejecimiento magnético, el contenido de carbono de la banda de laminación en frío.
- 40 Después del recocido de descarburación se aplica sobre las superficies de las bandas un separador de recocido, en cuyo caso se trata normalmente de MgO. El separador de recocido impide que las vueltas de una bobina enrollada a partir de la banda laminada en frío suelden entre sí durante un recocido a alta temperatura llevado a cabo a continuación.
- 45 Durante el recocido a alta temperatura, que normalmente se lleva a cabo en un horno de campana bajo gas protector, se genera en la banda laminada en frío, mediante crecimiento de grano selectivo, una textura estructurada que contribuye esencialmente a las propiedades magnéticas.
- Al mismo tiempo, durante el recocido a alta temperatura sobre las superficies de banda, se forma una capa de forsterita, denominada en la bibliografía especializada con frecuencia también "película de vidrio".
- 50
- Además, mediante los procesos de difusión que transcurren durante el recocido a alta temperatura se limpia el material de acero.
- A continuación del recocido a alta temperatura se recubre el producto plano de acero así obtenido, que presenta la capa de forsterita con una capa aislante, se dirige térmicamente y se somete a recocido bajo poca tensión en una un "recocido final" concluyente. Este recocido final puede tener lugar antes o después de la confección del producto plano de acero generado de la manera que se ha descrito anteriormente para dar los recortes necesarios para el procesamiento subsiguiente. Mediante un recocido final, que se lleva a cabo tras la separación de las secciones, pueden reducirse las tensiones adicionales generadas en el transcurso del proceso de trabajo. Las bandas de acero eléctrico así generadas presentan, por regla general, un grosor de 0,15 mm a 0,5 mm.
- 55
- 60 Tal como se explica adicionalmente en el documento WO 03/000951 A1, así mismo pertenece al estado de la técnica que la estructura de dominio pueda mejorarse adicionalmente mediante la aplicación de una capa aislante que ejerce una tensión de tracción permanente sobre el sustrato de chapa, y, además, también un tratamiento en el que se generan líneas de tensiones locales de forma transversal u oblicua a la dirección de laminación sobre el producto plano de acero, pueden mejorarse adicionalmente las propiedades magnéticas de bandas de acero eléctrico de
- 65

grano orientado. Las estructuras superficiales de este tipo pueden generarse por ejemplo mediante deformaciones mecánicas localizadas (documento EP 0 409 389 A2), tratamientos con rayos láser o electrónicos (documentos EP 0 008 385 B1; EP 0 100 638 B1; EP 0 571 705 A2) o grabado de canales (documento EP 0 539 236 B1).

5 Por ejemplo, por el documento EP 0 225 619 B1 se conoce además que también la película de forsterita tiene una influencia importante sobre las propiedades de uso esenciales de las bandas de acero eléctrico. De este modo se influye por ejemplo en las pérdidas, el comportamiento respecto al ruido en el transformador o también la fuerza adhesiva del aislamiento mediante la película de forsterita entre el material de base magnéticamente activo y la capa aislante.

10 En cuanto a la película de forsterita se plantean por lo tanto en la práctica los siguientes requisitos:

- Debe garantizar la fuerza adhesiva de la película aislante en el material de base mediante un engranaje óptimo con el sustrato de acero.
- 15 - Debe ejercer una tensión de tracción sobre el material de base mediante la cual se mejoran esencialmente las propiedades magnéticas de la banda de acero eléctrico.
- Debe garantizar una coloración gris oscura homogénea de las superficies del material acabado.

20 En el documento WO 95/25820 A1, por ejemplo, se explican posibilidades para optimizar el efecto de la película de forsterita mediante aditivos químicos al separador de recocido aplicado sobre el producto plano de acero laminado en frío antes del recocido a alta temperatura.

25 Así mismo se conoce que puede influirse en las propiedades y el efecto de la película de forsterita también mediante las etapas de proceso que termina el sustrato de acero durante la fabricación de bandas de acero eléctrico de grano de acero antes de la aplicación del separador de recocido. Un indicador es en este sentido la composición de la capa de óxido presente sobre el sustrato de acero antes del recocido en campana, que en el caso de un recocido a alta temperatura realizado de acuerdo con el estado de la técnica con posterior recocido de normalización así como tratamiento con láser opcional llevado a cabo adicionalmente para dar películas de vidrio reproducibles.

30 Al considerar la relación entre el estado que presenta el sustrato de acero durante la generación de bandas de acero eléctrico de grano orientado antes de la aplicación del separador de recocido y del recocido a alta temperatura, y las propiedades resultantes de ello de la película de forsterita obtenida, en la bibliografía, la atención se centra normalmente en el engranaje de la forsterita con el sustrato de acero, dado que de esto depende esencialmente la adherencia de la interconexión, formada en las etapas de trabajo siguientes, de película de forsterita y recubrimiento aislante.

35 De este modo, por ejemplo en el documento JP 2004/191217 A1 o JP 2005 069 917 se ha propuesto, para mejorar la fuerza adhesiva de la capa aislante, optimizar la capa de óxido superior por medio de exámenes basados en la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier "FTIR". Para ello se emite un rayo infrarrojo con un ángulo definido hacia la superficie y se mide la reflexión dirigida. Dado que dentro del material aparecen reflexiones múltiples, puede, en función del ángulo de incidencia, medirse únicamente la parte superior de la capa de óxido. Por lo tanto, este procedimiento permite únicamente conclusiones sobre la fuerza adhesiva, otras propiedades, tales como, por ejemplo, la tensión de tracción posterior, no pueden determinarse con ello.

40 Por lo tanto, en el documento JP 2004/191217 A1 ya mencionado o en otras publicaciones especializadas, tales como, por ejemplo, en el artículo "Rapid quantitative analysis of fayalite and silica formed during decarburization of electrical steel" de Jung et al., publicado en Surface Interface Analysis 2012, 44, 270-275 o en el artículo "Characterization of chemical information and morphology for in-depth oxide layers in decarburized electrical steel with glow discharge sputtering" igualmente de Jung et al, publicado en Surface Interface Analysis 2013, 45, 1119-1128, se discute una combinación con técnicas invasivas, tales como, por ejemplo, rf-GDOES o también química húmeda. Estos métodos no permiten ya, sin embargo, ninguna declaración sobre la composición molecular de la capa de óxido o de la capa de forsterita generada sobre la misma, dado que, mediante la erosión de la superficie se altera la composición molecular. También en el caso de una combinación con procedimientos microscópicos, tal como se ha propuesto en el segundo artículo mencionado anteriormente de Jung et al, no resulta declaración alguna, con la que pudiera describirse la capa de óxido de una manera que permitiera sacar conclusiones directas para la aplicación práctica.

55 En vista de los antecedentes del estado de la técnica, resultó el objetivo de dar a conocer un procedimiento para la fabricación de bandas de acero eléctrico de grano orientado, con el que pueda ajustarse de manera dirigida la constitución superficial del producto plano de acero respectivo antes de la aplicación del separador de recocido, de modo que se obtenga una película de forsterita con efecto óptimo en cuanto a las propiedades magnéticas de la banda de acero eléctrico que va a fabricarse.

60 La invención ha conseguido este objetivo por que en la fabricación de bandas de acero eléctrico de grano orientado

se procede conforme al procedimiento indicado en la reivindicación 1.

Configuraciones ventajosas de la invención están indicadas en las reivindicaciones dependientes y se explican en detalle a continuación como la idea general de la invención.

5 De acuerdo con la invención, en la fabricación de bandas de acero eléctrico de grano orientado se recorren las etapas de trabajo previstas habitualmente en el estado de la técnica para ello. Entre estas figuran

10 a) fundir una masa fundida, que se compone de (en % en peso) el 2,0 - 4,0 % de Si, el 0,010 - 0,100 % de C, hasta el 0,065 % de Al y hasta el 0,020 % de N, así como en cada caso opcionalmente hasta el 0,5 % de Cu, hasta el 0,060 % de S y así mismo opcionalmente en cada caso hasta el 0,3 % de Cr, Mn, Ni, Mo, P, As, Sn, Sb, Se, Te, B o Bi, el resto hierro e impurezas inevitables;

15 b) colar la masa fundida de acero para dar un material de partida, tal como un desbaste plano, desbaste delgado o una banda colada;

c) laminar en caliente el material de partida para dar una banda laminada en caliente;

20 d) devanar la banda laminada en caliente para dar una bobina;

e) recocer opcionalmente la banda laminada en caliente;

25 f) laminar en frío la banda laminada en caliente en una o varias etapas de laminación en frío para dar una banda laminada en frío;

g) recocer por oxidación/recristalización primaria la banda laminada en frío, en el que esta etapa de trabajo comprende opcionalmente un tratamiento de descarburación y en el que la banda laminada en frío después del recocido por oxidación/recristalización primaria presenta sobre su superficie una capa de óxido;

30 h) aplicar una capa de separador de recocido sobre la superficie que presenta la capa de óxido de la banda de laminación en frío;

35 i) recocer a alta temperatura la banda de laminación en frío recubierta con el separador de recocido con la formación de una capa de forsterita sobre la superficie de la banda laminada en frío recocida;

j) aplicar una capa aislante sobre la superficie que presenta la capa de forsterita de la banda de laminación en frío;

40 k) recocer de forma final la banda de laminación en frío.

l) tratar con láser opcionalmente la banda de laminación en frío;

45 Se sobreentiende que el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender etapas de trabajo adicionales que se llevan a cabo en la fabricación convencional de bandas de acero eléctrico, para conseguir propiedades magnéticas optimizadas o importantes para el uso práctico. Entre estas figuran, por ejemplo, un recalentamiento del producto previo obtenido después de la colada del acero, un descascarillado de la banda laminada en caliente antes de la laminación en frío o, en el caso de la realización en varias etapas de la laminación en frío, un recocido intermedio llevado a cabo de manera convencional en cada caso entre los pasos de laminación en frío.

50 Para que, en la fabricación de bandas de acero eléctrico, se obtenga una constitución superficial del producto plano de acero respectivo antes de la aplicación del separador de recocido que permita la generación fiable de una película de forsterita, con efecto óptimo en cuanto a las propiedades magnéticas de la banda de acero eléctrico que va a fabricarse, es a este respecto decisivo, de acuerdo con la invención, que

55 - después de la etapa de trabajo g) por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflexión difusa se cree un espectro de la capa de óxido presente en la superficie de la banda de laminación en frío,

60 - para el pico presente a  $980\text{ cm}^{-1}$  en el espectro obtenido, que representa las moléculas de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  presentes en la capa de óxido, también denominadas "moléculas de fayalita", la superficie "superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )" se determina mediante integración,

65 - para el pico presente a  $1250\text{ cm}^{-1}$  en el espectro obtenido, que representa las moléculas de  $\alpha\text{SiO}_2$  presentes en la capa de óxido, la superficie "superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ )" se determina mediante integración

y

- la composición del acero (etapa de trabajo a)) o los parámetros del recocido de banda laminada en caliente llevado a cabo opcionalmente (etapa de trabajo e)), de la laminación en frío (etapa de trabajo f)) o del recocido de oxidación/recristalización primaria (etapa de trabajo g)) se ajustan de tal manera que la superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ ) y la superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) cumplen la condición  $0,5 \times \text{superficie}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) \leq \text{superficie}(\alpha\text{SiO}_2) \leq 2 \times \text{superficie}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ .

La invención se basa en este caso en el conocimiento de que, por un lado, la fuerza adhesiva de la película de forsterita sobre el sustrato de acero se controla únicamente a través de las capas atómicas superiores de la capa de óxido, mientras que la tensión que se transmite al material de base puede modificarse únicamente en ciertos límites. Para, sin embargo, aumentar adicionalmente la tensión de tracción, por ejemplo, en el caso de un separador de recocido que se compone esencialmente de MgO dentro de la película de forsterita formada a partir del separador de recocido, debe modificarse la disposición morfológica de los átomos de Mg en la matriz del tetraedro  $\text{SiO}_4$ .

Para ello, de acuerdo con los conocimientos de la invención, es necesario no solo controlar la composición molecular de la capa próxima a la superficie y la composición atómica de la capa de óxido, sino caracterizar molecularmente la capa de óxido completa e influir de manera dirigida en la misma.

Para garantizar esto, de acuerdo con la invención, la capa de óxido se caracteriza por medio de la denominada "espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflexión difusa", denominada de forma abreviada también "procedimiento DRIFT". En el procedimiento de DRIFT se dirige un rayo de luz IR por medio de espejos cóncavos hacia la superficie de muestra y la luz reflejada se detecta también por medio de espejos cóncavos (véase Beasley et al., "Comparision of transmission FTIR, ATR and DRIFT sprecta", Journal of Archeological Sience, Vol. 46, junio de 2014, páginas 16 - 22). Esto permite la evaluación de capas de óxido situadas a mayor profundidad y, con ello, un análisis más profundo de las partes moleculares en la capa de óxido. Basándose en el resultado del examen de DRIFT, después, durante el procesamiento posterior de los productos planos de acero, se ajustan los parámetros de proceso de modo que se forma una capa de óxido sobre el sustrato de acero, favorable para la generación de una película de forsterita de adherencia óptima y que ejerce, al mismo tiempo, tensiones de tracción óptimamente elevadas.

El análisis del espectro de DRIFT de la capa de óxido presente sobre la superficie del producto plano de acero después de la laminación en frío, se examinará de manera continua, para, por un lado, registrar para cada lote de bandas de acero eléctrico la calidad de la película de óxido a lo largo de toda la superficie del producto plano de acero en cuestión. Por otro lado, la información derivada del espectro de DRIFT de acuerdo con la invención, permite optimizar los resultados de la fabricación de lotes posteriores de bandas de acero eléctrico. Si, del espectro de DRIFT, resulta que la relación de los porcentajes de moléculas de  $\alpha\text{-SiO}_2$  y fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) no corresponde a las especificaciones de acuerdo con la invención, se adaptan para ello las etapas de proceso del procedimiento de acuerdo con la invención recorridas hasta la aplicación del separador de recocido. Es decir, los análisis del acero, los parámetros del recocido de banda laminada en caliente, los parámetros de la laminación en frío y los parámetros del recocido de oxidación/recristalización primaria se ajustan de modo que se cumple la condición planteada de acuerdo con la invención en cuanto las partes moleculares que se representan en el espectro de DRIFT  $0,5 \times \text{superficie}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) \leq \text{superficie}(\alpha\text{SiO}_2) \leq 2 \times \text{superficie}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ .

El recocido por oxidación/recristalización primaria puede combinarse a este respecto de manera conocida por la práctica con un recocido de descarbonación, en el que se minimiza el contenido de C del sustrato de acero, y un comportamiento de nitruración llevado a cabo así mismo opcionalmente de manera en sí igualmente conocida, que tiene como objetivo un aumento del contenido de N del sustrato de acero.

La superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ ) y la superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) pueden determinarse a este respecto para los picos que representan la parte de las moléculas de  $\alpha\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  de manera en sí conocida (véase Foley, "Equations for chromatographic peak modeling and calculation of peak aerea", Analytical Chemistry, vol. 59, 1 de agosto de 1987, páginas 1984 - 1985) como la superficie encerrada por el pico respectivo y su línea de base, estando determinados el principio y el fin de las líneas de base por los dos pies  $F1, F1'$ ;  $F2, F2'$  del pico respectivo, es decir, los puntos en los que el desarrollo del espectro se convierte en el pico respectivo (véase la Figura 1).

Normalmente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la laminación en frío (etapa de trabajo f)) se lleva a cabo en al menos tres etapas de laminación en frío, en el que entre las etapas de laminación en frío tiene lugar habitualmente de manera en sí conocida un recocido intermedio, para eliminar las solidificaciones en frío que se generan en cada caso en la etapa de laminación en frío precedente y garantizar la capacidad de laminación para la siguiente etapa de laminación. Así mismo, en la implementación práctica del procedimiento de acuerdo con la invención, la banda laminada en caliente se somete, de manera así mismo conocida, opcionalmente a un recocido de banda laminada en caliente, para garantizar una capacidad de laminación en frío óptima.

La acuñación de la capa de óxido sobre la banda laminada en frío obtenida después de la laminación en frío puede verse afectada entonces por la composición del acero fundida en la etapa de trabajo a) así como el ajuste de los parámetros del recocido de banda laminada en caliente opcional, de la laminación en frío y del recocido de

oxidación/recristalización primaria teniendo en cuenta en cada caso la siguiente condición de acuerdo con la invención, pudiendo usarse las medidas en cuestión en combinación entre sí o como alternativa una respecto a otra:

- 5 - en el caso de que se lleve a cabo un recocido de banda laminada en caliente (etapa de trabajo e)), se determina un valor característico kH según la Fórmula

$$kH = T_{max}/(8 \times DP_{max} + 10 \times K)$$

- 10 con  $T_{max}$ : temperatura máxima, indicada en °C, del recocido de banda laminada en caliente,  
 $DP_{max}$ : punto de rocío alcanzado como máximo, indicado en °C, de la atmósfera bajo la que tiene lugar el recocido de banda laminada en caliente,  
 K: tasa de enfriamiento indicada en °C/s durante el enfriamiento llevado a cabo después del recocido de banda laminada en caliente en el intervalo de temperatura de 700 - 400°C.

- 15 - Se determina para la laminación en frío (etapa de trabajo f)) un valor característico kC según la Fórmula

$$kC = T_{ob}/(2 \times Ab)$$

- 20 con  $T_{ob}$ : temperatura superficial promedio, indicada en °C, durante las tres últimas pasadas de laminación en frío,  
 $Ab$ : reducción total del espesor de la banda de laminación en frío, conseguida a lo largo de las tres últimas pasadas de laminación en frío, indicada en %,

- 25 - Se determina para el recocido por oxidación/recristalización primaria (etapa de trabajo g)) un valor característico kOx según la Fórmula

$$kOx = T_{ox}/(5 \times DP_{ox})$$

- 30 con  $T_{ox}$ : temperatura alcanzada como máximo, indicada en °C, durante el recocido de oxidación/recristalización primaria con parte de nitruración opcional,  
 $DP_{ox}$ : punto de rocío alcanzado como máximo, indicado en °C, de la atmósfera bajo la que tiene lugar el recocido por oxidación/recristalización primaria,

35 Después se ajustan los parámetros  $T_{max}$ ,  $DP_{max}$ , K,  $T_{ob}$ ,  $Ab$ ,  $T_{ox}$  y  $DP_{ox}$  de las etapas de trabajo a), f), g) del procedimiento de acuerdo con la invención y la composición del sustrato de acero procesado de acuerdo con la invención aceros de modo que los valores característicos kH, kC y kOx cumplen las condiciones

40 (1)  $\%Sn/\%Cu \leq kC \leq 3 \times (\%Sn/\%Cu + \%Cr + kH)$

(2)  $1/4 \times (kH+kC+\%Sn/\%Cu) \leq kOx \leq 2 \times (kH+kC+\%Sn/\%Cu+\%Cr)$

y, siempre que se lleve a cabo un recocido de banda laminada en caliente,

45 (3)  $\gamma_{1150}/100 \times 3 \leq kH \leq \gamma_{1150}/100 \times 15,$

en donde

50  $\gamma_{1150} = 694x\%C - 23x\%Si + 64,8$

y estando designados con %C el contenido de C de la masa fundida de acero, con %Sn el contenido de Sn de la masa fundida de acero, con %Cu el contenido de Cu de la masa fundida de acero y con %Cr el contenido de Cr de la masa fundida de acero, indicados en cada caso en % en peso.

55 En el caso del parámetro  $\gamma_{1150}$  se trata de la conversión alfa/gamma porcentual, que se explica en detalle en el documento EP0600181.

60 Sorprendentemente se ha mostrado que una capa de óxido generada conforme a la invención, refuerza la difusión de nitrógeno en el material de base de acero, cuando el sustrato de acero procesado de acuerdo con la invención se somete a un proceso de nitruración, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 0 950 120 A1.

Para los fines de acuerdo con la invención son adecuados en particular aquellos separadores de recocido convencionales para el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que se componen en su mayor parte, es decir, normalmente en al menos el 85 % en peso, de MgO.

65 En principio es concebible realizar el recocido a alta temperatura en el pase continuo. Resulta especialmente

ventajoso con respecto a la optimización pretendida de las propiedades magnéticas y la practicidad de las bandas de acero eléctrico generadas de acuerdo con la invención sin embargo un recocido a alta temperatura (etapa de trabajo i)), que se lleva a cabo como recocido en campana. Las temperaturas del recocido a alta temperatura se encuentran a este respecto normalmente en el intervalo de temperatura en sí conocido para ello de 1000 - 1250 °C.

Las explicaciones anteriores comprenden de manera correspondiente una banda de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la invención, un sustrato de acero laminado en frío, que se compone de un acero con (en % en peso) el 2,0 - 4,0 % de Si, hasta el 0,100 % de C, hasta el 0,065 % de Al y hasta el 0,020 % de N, así como en cada caso opcionalmente hasta el 0,5 % de Cu, hasta el 0,060 % de S y así mismo opcionalmente en cada caso hasta el 0,3 % de Cr, Mn, Ni, Mo, P, As, Sn, Sb, Se, Te, B o Bi, el resto hierro e impurezas inevitables, estando presente sobre el sustrato de acero una película de forsterita, que se caracteriza por que esta, en un espectro creado por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflexión difusa presenta al número de onda 977  $\text{cm}^{-1}$  un pico superior que al número de onda 984  $\text{cm}^{-1}$ . Una banda de acero eléctrico de este tipo puede generarse en particular mediante aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención.

El contenido de carbono de la banda de acero eléctrico creada de acuerdo con la invención asciende normalmente al menos al 0,01 % en peso, pero, como consecuencia de las etapas de proceso atravesadas durante su fabricación, en particular durante la realización correspondiente del recocido de descarbonación opcional, también puede ser menor.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos de realización. Las Figuras muestran:

la Figura 1 espectros de DRIFT de capas de óxido que están presentes sobre una muestra de acuerdo con la invención y una muestra no de acuerdo con la invención;

la Figura 2 espectros de DRIFT de películas de forsterita que están presentes sobre una muestra de acuerdo con la invención y una muestra no de acuerdo con la invención.

Las masas fundidas A - F con las composiciones indicadas en la Tabla 1 están fundidas y se cuelan formando una hebra de 65 mm, de la que se han separado desbastes delgados como producto previo.

En 28 ensayos se han fabricado, a partir de los desbastes delgado, de la manera que se describe a continuación, bandas laminadas en frío para la fabricación de bandas de acero eléctrico de grano orientado.

Después de un recalentamiento hasta una temperatura de recalentamiento que normalmente asciende a 1170 °C, se han laminado en caliente los desbastes delgados para dar una banda laminada en caliente con un espesor de normalmente 2,3 mm, que después se ha devanado para dar una bobina. La temperatura de devanado ascendió a este respecto normalmente a 540 °C.

A continuación se ha sometido la banda laminada en caliente respectiva a un recocido de banda laminada en caliente, en el que se ha calentado en cada caso a una temperatura máxima  $T_{\text{max}}$  bajo una atmósfera con un punto de rocío máximo  $Dp_{\text{max}}$  y después del cual se ha enfriado en cada caso hasta a temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento K.

Las bandas laminadas en caliente se han laminado en frío a continuación en cinco pasadas para dar en cada caso una banda laminada en frío. A este respecto, se determinaron la temperatura superficial media  $T_{\text{ob}}$  de la banda de laminación en frío durante las tres últimas pasadas de la laminación en frío y la reducción total del espesor  $Ab$  conseguida a lo largo de las tres últimas pasadas de la laminación en frío.

Las bandas laminadas en frío obtenidas después de la laminación en frío se han sometido a un tratamiento de recocido combinado, en el que se han llevado a cabo una descarbonación bajo una atmósfera con un punto de rocío máximo  $Dp_{\text{dec}}$  y una temperatura de recocido máxima  $T_{\text{dec}}$ , una recristalización de oxidación/primaria a una temperatura de recocido máxima  $T_{\text{ox}}$  y un punto de rocío máximo  $Dp_{\text{ox}}$  así como, en el caso de algunas muestras seleccionadas, un tratamiento de nitruración a una temperatura máxima  $T_{\text{nit}}$  bajo una atmósfera con un punto de rocío máximo  $Dp_{\text{nit}}$ .

Sobre las bandas laminadas en frío así obtenidas estaba presente en cada caso una capa de óxido, para la que se ha obtenido en cada caso un espectro de DRIFT.

Adicionalmente, para las muestras se han determinado los valores característicos  $kH$ ,  $kC$  y  $kOx$  así como las superficies "superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )" y "superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ )", que se toman de los picos asociados a las moléculas de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  y a las moléculas de  $\alpha\text{SiO}_2$  a un número de onda 980  $\text{cm}^{-1}$  (moléculas de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y 1250  $\text{cm}^{-1}$  (moléculas de  $\alpha\text{SiO}_2$ ), y la relación "superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )/superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ )". Muestras, en las que la relación superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )/superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ ) se encuentra en el intervalo de 0,5 - 2, cumplen los requisitos de la invención.

Sobre las bandas laminadas en frío se ha aplicado a continuación un separador de recocido que se componía de

MgO hasta un 90 %.

5 Las bandas laminadas en frío recubiertas se han sometido a un recocido a alta temperatura llevado a cabo como recocido en campana, cuya temperatura máxima ascendía a 1200 °C. A este respecto, las bandas laminadas en frío se han mantenido en primer lugar de manera en sí conocida bajo una atmósfera que se compone hasta un 75 % en volumen de hidrógeno así como un 25 % en volumen de nitrógeno y, por último, en una fase de limpieza bajo una atmósfera que se compone hasta un 100 % en volumen de hidrógeno.

10 Después del enfriamiento, estaba presente sobre las muestras en cada caso una película de forsterita, de la que ha obtenido a su vez en cada caso un espectro de DRIFT. En los espectros de DRIFT de la película de forsterita obtenidos para las 28 muestras se han determinado las alturas de pico a los números de onda 977 cm<sup>-1</sup> y 984 cm<sup>-1</sup> y se han comparado entre sí. Muestras, en las que la altura de pico al número de onda 977 cm<sup>-1</sup> es inferior a la del número de onda 984 cm<sup>-1</sup>, no son de acuerdo con la invención.

15 En la Tabla 2 están indicados para los Ejemplos 1 - 28 de las aleaciones A - F indicadas en la Tabla 1, de las que se componía el sustrato de acero de la muestra respectiva, la temperatura T<sub>max</sub> y el punto de rocío máximo Dp<sub>max</sub> del recocido de banda laminada en caliente, la velocidad de enfriamiento K durante el enfriamiento posterior, la temperatura superficial media T<sub>ob</sub> de la banda de laminación en frío durante las tres últimas pasadas de la laminación en frío y la reducción total del espesor Ab conseguida a lo largo de las tres últimas pasadas de la laminación en frío, el punto de rocío máximo Dp<sub>dec</sub> y la temperatura de recocido máxima T<sub>dec</sub> del recocido de descarbonación, la temperatura de recocido máxima T<sub>ox</sub> y el punto de rocío máximo Dp<sub>ox</sub> del recocido de oxidación/recristalización primaria, La temperatura máxima T<sub>nit</sub> y el punto de rocío máximo Dp<sub>nit</sub> del tratamiento de nitruración llevado a cabo opcionalmente, .

25 En la Tabla 3 están indicados para los Ejemplos 1 - 28 los valores característicos kH, kC y kOx así como los valores "superficie(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)", "superficie(αSiO<sub>2</sub>)", la relación F/αS, es decir, la relación "superficie(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)"/"superficie(αSiO<sub>2</sub>)", las alturas de pico a los números de onda 977 cm<sup>-1</sup> y 984 cm<sup>-1</sup>, la diferencia 977-984, es decir, la "altura de pico al número de onda 977 cm<sup>-1</sup>" - "altura de pico al número de onda 984 cm<sup>-1</sup>". Adicionalmente, en la Tabla 3 se deduce cuáles de los Ejemplos 1 - 28 son de acuerdo con la invención y cuáles no.

30 La tensión de tracción ejercida a través de la película de forsterita obtenida sobre las muestras 1 - 28 sobre el sustrato de acero respectivo, era, en las muestras de acuerdo con la invención, normalmente de 6 MPa.

35 Todas las mediciones en las muestras 1 - 28 se efectuaron con equipos de medición convencionales. Para las mediciones de FTIR, que se efectuaron tanto en el estado después del recocido de descarbonación como después del recocido en campana, se empleó un aparato Bruker Tensor 27 de Bruker Corporation y para las mediciones de DRIFT se empleó una célula "Praying Mantis", que se fabrica por HARRICK SCIENTIFIC PRODUCTS INC.

40 En la Figura 1, los espectros de DRIFT para la muestra de acuerdo con la invención 11 en línea continua y para la muestra no de acuerdo con la invención 18 en línea de puntos está representada la capa de óxido presente antes de la aplicación del separador de recocido.

45 En la Figura 2, para la muestra de acuerdo con la invención 11 en línea continua y para la muestra no de acuerdo con la invención 18 en línea de puntos, está representada la capa de forsterita presente después del recocido a alta temperatura.

Tabla 1

Masa fundida	C	Si	Cr	Cu	Sn
A	0,04	3,07	0,069	0,18	0,061
B	0,04	3,12	0,023	0,068	0,079
C	0,04	3,252	0,039	0,071	0,116
D	0,04	3,16	0,014	0,069	0,081
E	0,04	3,21	0,11	0,013	0,048
F	0,04	3,19	0,055	0,006	0,05
datos en % en peso, el resto Fe e impurezas					



Tabla 2

Muestra	Masa fundida	T <sub>max</sub> °C	Dp <sub>max</sub> °C	K <sup>1</sup> °C s <sup>-1</sup>	Ab %	T <sub>ob</sub> °C	T <sub>dec</sub> °C	Dp <sub>dec</sub> °C	T <sub>nit</sub> °C	Dp <sub>nit</sub> °C	T <sub>ox</sub> °C
1	A	950	25	20	80	200	860	67	---	---	860
2	A	1130	20	20	70	250	820	24	---	---	820
3	A	1130	20	20	60	180	840	76	860	45	860
4	B	1130	15	60	65	300	830	34	900	45	900
5	B	950	5	60	70	200	880	48	---	---	880
6	B	1050	20	60	80	225	820	12	900	45	900
7	B	1100	15	40	85	225	840	69	820	45	840
8	B	1100	20	40	75	225	840	44	---	---	840
9	C	1100	25	40	70	200	850	31	---	---	850
10	C	950	20	20	73	225	820	22	---	---	820
11	C	1130	20	80	84	200	860	63	860	45	860
12	C	950	20	20	76	180	820	48	900	45	900
13	D	950	15	20	83	250	860	34	---	---	860
14	E	1130	25	60	85	200	830	36	800	45	830
15	A	950	20	40	75	230	860	15	---	---	860
16	F	950	5	60	70	200	880	48	---	---	880
17	E	950	20	50	84	190	860	35	860	45	860
18	E	1050	40	60	67	150	850	64	---	---	850
19	F	1050	40	70	87	220	860	78	---	---	860
20	A	1050	5	20	80	200	870	22	---	---	870
21	C	1100	5	30	77	230	830	40	900	45	900
22	F	1100	15	50	70	250	810	64	820	45	820
23	A	1100	20	60	75	300	850	20	---	---	850
24	F	1100	15	50	70	180	830	29	920	45	920
25	F	1100	40	40	75	190	820	35	770	-5	820
26	C	1100	20	20	65	200	860	48	---	---	860
27	F	950	20	40	74	180	830	64	820	45	830
28	C	1130	20	20	73	240	880	16	900	45	900

Tabla 3

Muestra	Dp <sub>ox</sub> °C	kH	kC	kOx	superficie αSiO <sub>2</sub>	superficie Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	F/αS	Altura de pico 984	Altura de pico 977	Diferencia 977- 984	*)
1	67	2,38	3,75	2,57	0,169	0,233	1,378	0,364	0,492	0,127	S
2	24	3,14	5,36	6,83	0,02	0,039	1,998	0,244	0,26	0,016	S
3	76	3,14	4,50	2,26	0,134	0,19	1,419	0,371	0,462	0,09	S
4	45	1,57	6,92	4,00	0,064	0,117	1,826	0,336	0,492	0,156	S
5	48	1,48	4,29	3,67	0,029	0,047	1,644	0,365	0,369	0,004	S
6	45	1,38	4,22	4,00	0,061	0,052	0,865	0,278	0,308	0,029	S
7	69	2,12	3,97	2,43	0,062	0,055	0,896	0,319	0,474	0,155	S
8	44	1,96	4,50	3,82	0,049	0,097	1,983	0,34	0,469	0,129	S
9	31	1,83	4,29	5,48	0,041	0,055	1,352	0,355	0,55	0,195	S
10	22	2,64	4,62	7,45	0,012	0,007	0,585	0,214	0,388	0,174	S
11	63	1,18	3,57	2,73	0,142	0,112	0,789	0,38	0,388	0,008	S
12	48	2,64	3,55	3,75	0,159	0,09	0,567	0,379	0,395	0,016	S
13	34	2,97	4,52	5,06	0,035	0,055	1,578	0,233	0,249	0,017	S
14	45	1,41	3,53	3,69	0,124	0,241	1,947	0,304	0,396	0,092	S
15	15	1,70	4,60	11,47	0,084	0,003	0,038	0,328	0,314	-0,014	N
16	48	1,48	4,29	3,67	0,05	0,013	0,25	0,304	0,234	-0,07	N
17	45	1,44	3,39	3,82	0,087	0,007	0,082	0,208	0,15	-0,058	N
18	64	1,14	3,36	2,66	0,154	0,051	0,331	0,381	0,377	-0,004	N
19	78	1,03	3,79	2,21	0,091	0,033	0,36	0,282	0,225	-0,057	N
20	22	4,38	3,75	7,91	0,093	0,029	0,314	0,339	0,157	-0,182	N
21	45	3,24	4,48	4,00	0,006	0,016	2,575	0,365	0,178	-0,187	N
22	64	1,77	5,36	2,56	0,188	0,463	2,457	0,33	0,23	-0,1	N
23	20	1,45	6,00	8,50	0,136	0,329	2,415	0,228	0,217	-0,011	N
24	45	1,77	3,86	4,09	0,113	0,246	2,176	0,385	0,382	-0,003	N
25	35	1,53	3,80	4,69	0,082	0,235	2,856	0,396	0,375	-0,021	N
26	48	3,06	4,62	3,58	0,063	0,18	2,857	0,297	0,177	-0,12	N
27	64	1,70	3,65	2,59	0,05	0,143	2,835	0,314	0,145	-0,169	N
28	45	3,14	4,93	4,00	0,05	0,102	2,024	0,281	0,265	-0,016	N

\*) ¿de acuerdo con la invención? (S = Sí; N = No)

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una banda de acero eléctrico de grano orientado que comprende las siguientes etapas de trabajo:

- 5 a) fundir una masa fundida de acero, que se compone (en % en peso) del 2,0 - 4,0 % de Si, del 0,010 - 0,100 % de C, hasta el 0,065 % de Al y hasta el 0,02 % de N, y que presenta en cada caso opcionalmente hasta el 0,5 % de Cu, hasta el 0,060 % de S y así mismo opcionalmente en cada caso hasta el 0,3 % de Cr, Mn, Ni, Mo, P, As, Sn, Sb, Se, Te, B o Bi, el resto hierro e impurezas inevitables;
- 10 b) colar la masa fundida de acero para dar un material de partida, tal como un desbaste plano, un desbaste delgado o una banda colada;
- c) laminar en caliente el material de partida para dar una banda laminada en caliente;
- d) devanar la banda laminada en caliente para dar una bobina;
- e) recocer opcionalmente la banda laminada en caliente;
- 15 f) laminar en frío la banda laminada en caliente en una o varias etapas de laminación en frío para dar una banda laminada en frío;
- g) recocer por oxidación/recristalización primaria la banda laminada en frío, en donde esta etapa de trabajo comprende en cada caso opcionalmente un tratamiento de descarburación y/o de nitruración y en donde la banda laminada en frío después del recocido por oxidación/recristalización primaria presenta sobre su superficie una capa de óxido;
- 20 h) aplicar una capa de separador de recocido sobre la superficie de la banda de laminación en frío que presenta la capa de óxido;
- i) recocer a alta temperatura la banda de laminación en frío recubierta con el separador de recocido con la formación de una capa de forsterita sobre la superficie de la banda laminada en frío recocida;
- 25 j) aplicar una capa aislante sobre la superficie de la banda de laminación en frío que presenta la capa de forsterita;
- k) recocer de forma final la banda de laminación en frío;
- l) tratar con láser opcionalmente la banda de laminación en frío;

30 **caracterizado por que**

- después de la etapa de trabajo g) por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflexión difusa se crea un espectro de la capa de óxido presente en la superficie de la banda de laminación en frío,
- 35 - por que para el pico presente a  $980\text{ cm}^{-1}$  en el espectro obtenido, que representa las moléculas de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  presentes en la capa de óxido, la superficie "superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )" se determina mediante integración,
- por que para el pico presente a  $1250\text{ cm}^{-1}$  en el espectro obtenido, que representa las moléculas de  $\alpha\text{SiO}_2$  presentes en la capa de óxido, la superficie "superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ )" se determina mediante integración

40 y

- por que la composición del acero (etapa de trabajo a)) de la laminación en frío (etapa de trabajo f)) o del recocido de oxidación/recristalización primaria (etapa de trabajo g)) o los parámetros del recocido de banda laminada en caliente llevado a cabo opcionalmente (etapa de trabajo e)) se ajustan de tal manera que la superficie( $\alpha\text{SiO}_2$ ) y la superficie( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) cumplen la condición  $0,5 \times \text{superficie}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) \leq \text{superficie}(\alpha\text{SiO}_2) \leq 2 \times \text{superficie}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ .

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la laminación en frío (etapa de trabajo f)) se lleva a cabo en al menos tres etapas de laminación en frío.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la banda laminada en caliente se somete necesariamente a un recocido de banda laminada en caliente.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado por que**

- para la laminación en frío (etapa de trabajo f)) se determina un valor característico  $kC$  según la Fórmula

$$kC = T_{ob}/(2 \times Ab)$$

60 con  $T_{ob}$ : temperatura superficial promedio, indicada en °C, durante las tres últimas pasadas de laminación en frío,

Ab: reducción total del espesor de la banda de laminación en frío, conseguida a lo largo de las tres últimas pasadas de laminación en frío, indicada en %,

- 65 - para el recocido por oxidación/recristalización primaria (etapa de trabajo g)) se determina un valor característico  $kOx$  según la Fórmula

$$kOx = T_{ox}/(5 \times DP_{ox})$$

con  $T_{ox}$ : temperatura alcanzada como máximo, indicada en °C, durante el recocido de oxidación/recristalización primaria con parte de nitruración opcional,  
 $DP_{ox}$ : punto de rocío alcanzado como máximo, indicado en °C, de la atmósfera bajo la que tiene lugar el recocido por oxidación/recristalización primaria,

y en el caso de que se lleve a cabo un recocido de banda laminada en caliente (etapa de trabajo e)),

- para el recocido de banda laminada en caliente se determina un valor característico kH según la Fórmula

$$kH = T_{max}/(8 \times DP_{max} + 10 \times K)$$

con  $T_{max}$ : temperatura máxima, indicada en °C, del recocido de banda laminada en caliente,  
 $DP_{max}$ : punto de rocío alcanzado como máximo, indicado en °C, de la atmósfera bajo la que tiene lugar el recocido de banda laminada en caliente,  
 K: tasa de enfriamiento indicada en °C/s durante el enfriamiento llevado a cabo después del recocido de banda laminada en caliente en el intervalo de temperatura de 700 - 400 °C,

y los parámetros  $T_{max}$ ,  $DP_{max}$ , K,  $T_{ob}$ , Ab,  $T_{ox}$  y  $DP_{ox}$  se ajustan de tal manera que los valores característicos kH, kC y kOx cumplen las condiciones

$$(1) \%Sn/\%Cu \leq kC \leq 3 \times (\%Sn/\%Cu + \%Cr + kH)$$

$$(2) 1/4 \times (kH+kC+\%Sn/\%Cu) \leq kOx \leq 2 \times (kH+kC+\%Sn/\%Cu+\%Cr)$$

y, siempre que se lleve a cabo un recocido de banda laminada en caliente (etapa de trabajo e)),

$$(3) \gamma_{1150}/100 \times 3 \leq kH \leq \gamma_{1150}/100 \times 15,$$

en donde

$$\gamma_{1150} = 694x\%C - 23x\%Si + 64,8$$

y estando designados con %C el contenido de C de la masa fundida de acero, con %Sn el contenido de Sn de la masa fundida de acero, con %Cu el contenido de Cu de la masa fundida de acero y con %Cr el contenido de Cr de la masa fundida de acero, indicados en cada caso en % en peso.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el separador de recocido aplicado en la etapa de trabajo h) se compone en su mayor parte de MgO.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el recocido a alta temperatura (etapa de trabajo i)) se lleva a cabo como recocido en campana.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la temperatura durante el recocido a alta temperatura asciende a más de 1150 °C.

8. Banda de acero eléctrico de grano orientado, en la que sobre un sustrato de acero laminado en frío, que se compone de un acero con (en % en peso) el 2,0 - 4,0 % de Si, -hasta el 0,100 % de C, hasta el 0,065 % de Al y hasta el 0,020 % de N, así como en cada caso opcionalmente hasta el 0,5 % de Cu, hasta el 0,060 % de S y así mismo opcionalmente en cada caso hasta el 0,3 % de Cr, Mn, Ni, Mo, P, As, Sn, Sb, Se, Te, B o Bi, el resto hierro e impurezas inevitables, está presente una película de forsterita que se caracteriza por que en un espectro creado por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflexión difusa presenta al número de onda 977  $cm^{-1}$  un pico mayor que al número de onda 984  $cm^{-1}$ .

9. Banda de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** su contenido de C asciende al menos al 0,010 % en peso.

10. Banda de acero eléctrico de grano orientado de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizada por que** se ha fabricado mediante la aplicación de un procedimiento configurado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

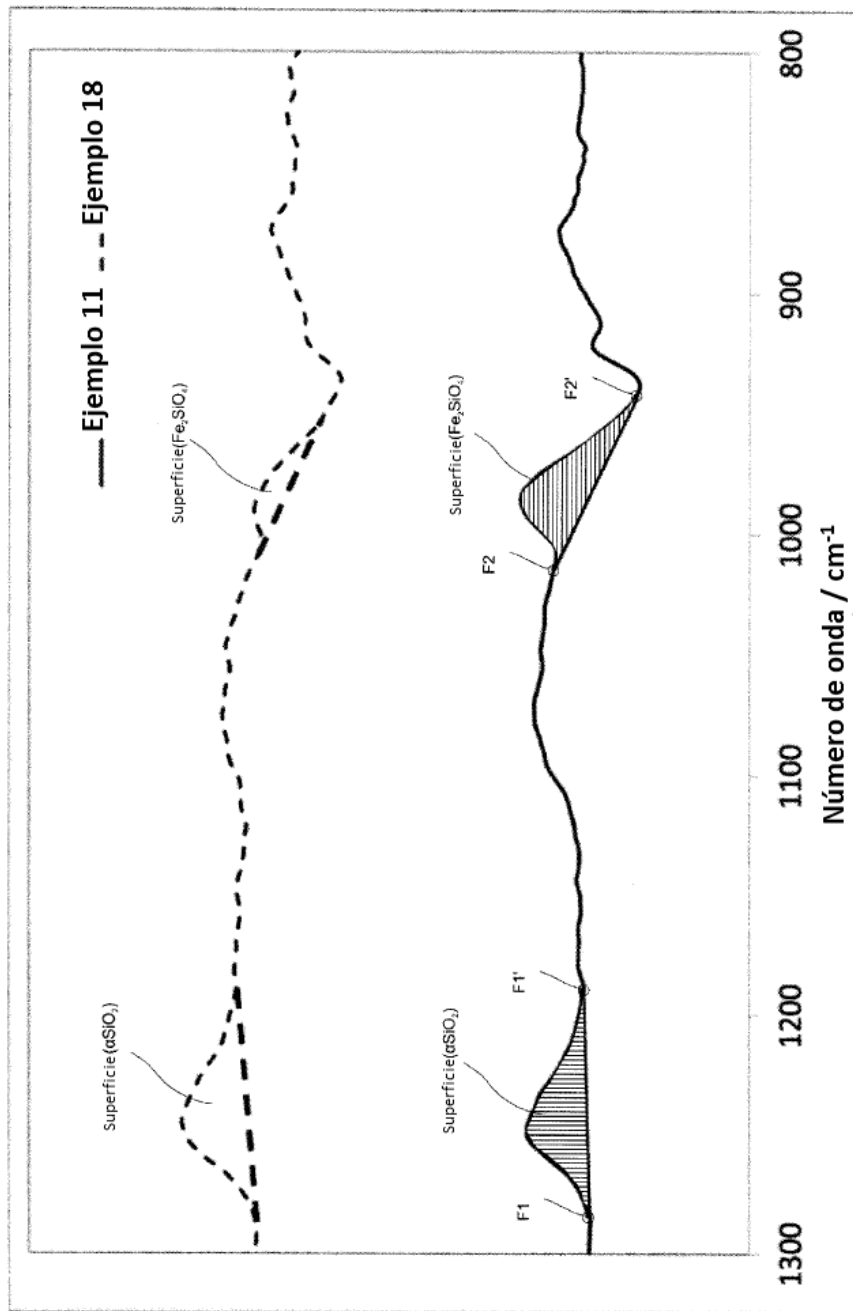


Fig. 1

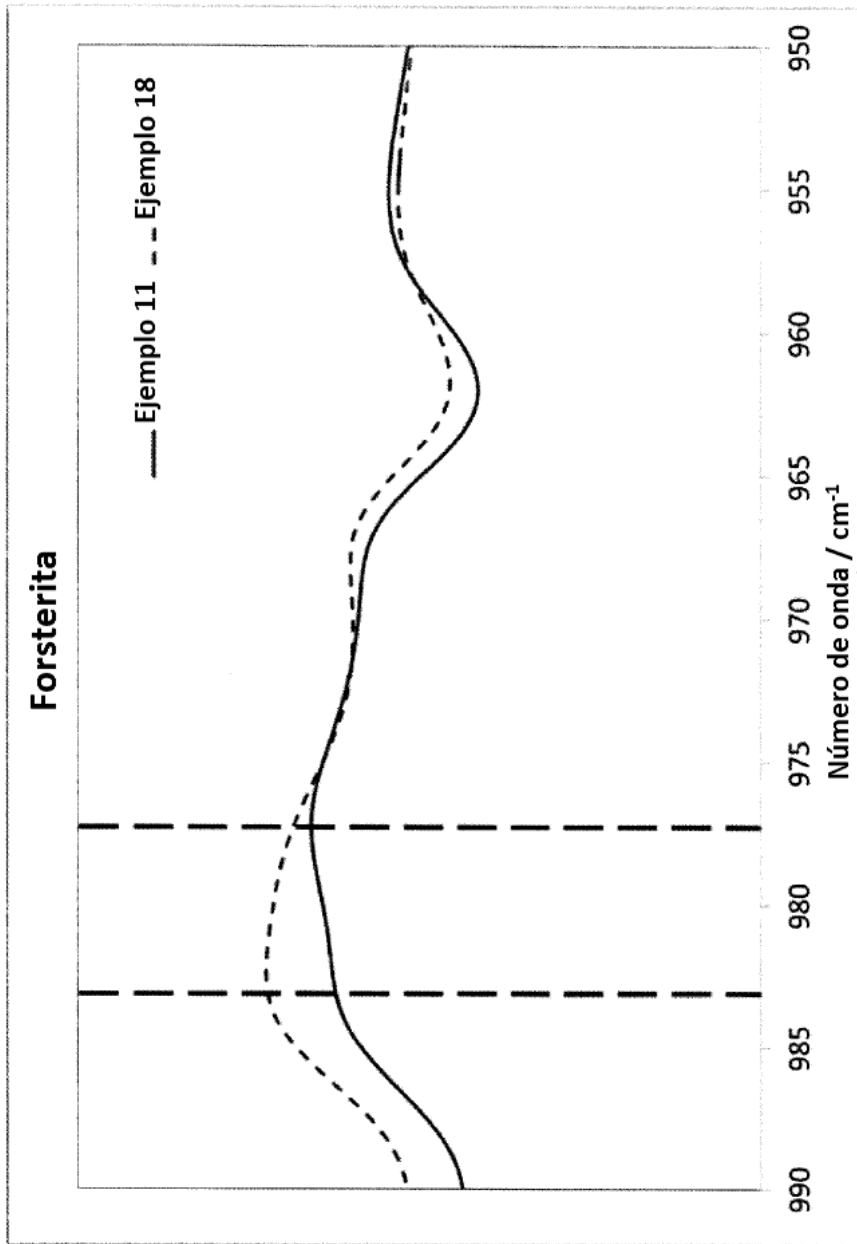


Fig. 2