



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C21D 8/12, C22C 38/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/02591 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Januar 1998 (22.01.98)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03510 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1997 (03.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 28 136.9 12. Juli 1996 (12.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THYSSEN STAHL AG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D- 47166 Duisburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ESPENHAHN, Manfred [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 65, D-45259 Essen (DE). BÖTTCHER, Andreas [DE/DE]; Dauner Strasse 53, D- 47259 Duisburg (DE). GÜNTHER, Klaus [DE/DE]; Ritter- steg 4, D-46562 Voerde (DE). (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Postfach 33 02 29, D- 40435 Düsseldorf (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03510 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1997 (03.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 28 136.9 12. Juli 1996 (12.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THYSSEN STAHL AG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D- 47166 Duisburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ESPENHAHN, Manfred [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 65, D-45259 Essen (DE). BÖTTCHER, Andreas [DE/DE]; Dauner Strasse 53, D- 47259 Duisburg (DE). GÜNTHER, Klaus [DE/DE]; Ritter- steg 4, D-46562 Voerde (DE). (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Postfach 33 02 29, D- 40435 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03510 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1997 (03.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 28 136.9 12. Juli 1996 (12.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THYSSEN STAHL AG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D- 47166 Duisburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ESPENHAHN, Manfred [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 65, D-45259 Essen (DE). BÖTTCHER, Andreas [DE/DE]; Dauner Strasse 53, D- 47259 Duisburg (DE). GÜNTHER, Klaus [DE/DE]; Ritter- steg 4, D-46562 Voerde (DE). (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Postfach 33 02 29, D- 40435 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A GRAIN-ORIENTATED ELECTRICAL STEEL SHEET (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KORNIORIENTIERTEM ELEKTROBLECH (57) Abstract The invention relates to a process for producing a grain-orientated electrical steel sheet in which a steel slab is soaked at a temperature which is lower than the solubility temperature for manganese sulphide but above the solubility temperature for copper sulphide. The slab is subsequently hot-rolled at a starting temperature of at least 960 °C and at an end temperature in the range of 880 to 1000 °C to provide a hot-strip final thickness in the range of 1.5 to 7.0 mm. The hot strip is subsequently annealed at a temperature in the range of 880 to 1150 °C and cooled at a rate of above 15 K/s. The hot strip is cold rolled in one or a plurality of cold rolling stages. There follows recrystallising annealing with simultaneous decarburisation, application of a separating agent, high temperature annealing and, after application of an insulating layer, final annealing. The invention is characterised in that the cold strip for high-temperature annealing is heated in an atmosphere containing less than 25 vol. % of H₂, the remainder being nitrogen and /or a noble gas, at least until the critical temperature is obtained. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech, bei dem eine Stahlbramme bei einer Temperatur, die tiefer als die Löslichkeitstemperatur für Mangansulfid, aber oberhalb der Löslichkeitstemperatur für Kupfersulfide liegt, durcherwärmt wird. Im Anschluß daran wird die Bramme mit einer Anfangstemperatur von mindestens 960 °C und mit einer Endtemperatur im Bereich von 880 bis 1000 °C bis auf Warmband-Enddicke im Bereich von 1,5 bis 7,0 mm warmgewalzt. Das Warmband wird danach 100 bis 600 s lang bei einer Temperatur im Bereich von 880 bis 1150 °C geglüht und danach mit einer Abkühlrate von größer als 15 K/s abgekühlt. In einem oder mehreren Kaltwalzschritten wird das Warmband kaltgewalzt. Daran schließt sich ein rekristallisierendes Glühen mit gleichzeitiger Entkohlung, ein Aufbringen eines Trennmittels, eine Hochtemperaturglühung und nach dem Aufbringen einer Isolierbeschichtung eine Schlußglühung an. Kennzeichen der Erfindung ist, daß das Kaltband zur Hochtemperaturglühung in einer weniger als 25 Vol.-% H₂, Rest Stickstoff und/oder Edelgas enthaltenden Atmosphäre mindestens bis zum Erreichen der Haltetemperatur aufgeheizt wird.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech, bei dem eine Bramme aus einem Stahl mit (in Masse-%) mehr als 0,005 bis 0,10 % C, 2,5 bis 4,5 % Si, 0,03 bis 0,15 % Mn, mehr als 0,01 bis 0,05 % S, 0,01 bis 0,035 % Al, 0,0045 bis 0,012 % N, 0,02 bis 0,3 % Cu, Rest Fe einschl. unvermeidbarer Verunreinigungen bei einer Temperatur, die tiefer als die Löslichkeitstemperatur für Mangansulfide, jedenfalls unter 1320 °C, aber oberhalb der Löslichkeitstemperatur für Kupfersulfide liegt, durcherwärmt wird, im Anschluß daran mit einer Anfangstemperatur von mindestens 960 °C und mit einer Endtemperatur im Bereich von 880 bis 1000 °C bis auf Warmband-Enddicke im Bereich von 1,5 bis 7,0 mm warmgewalzt wird, das Warmband danach 100 bis 600 s lang bei einer Temperatur im Bereich von 880 bis 1150 °C geglüht, sodann mit einer Abkühlrate von größer als 15 K/s abgekühlt und in einem oder mehreren Kaltwalzschritten bis auf Kaltband-Enddicke kaltgewalzt wird, worauf das Kaltband einer rekristallisierenden Glühung in feuchter Wasserstoff und Stickstoff enthaltender Atmosphäre mit gleichzeitiger Entkohlung unterworfen wird und nach dem beidseitigen Aufbringen eines im wesentlichen MgO enthaltenden Trennmittels hochtemperaturgeglüht und nach dem Aufbringen einer Isolierbeschichtung schlußgeglüht wird.

Ein solches Verfahren ist in der DE 43 11 151 C1 offenbart. Die Absenkung der Brammenvorwärmtemperatur auf unterhalb der Löslichkeitstemperatur von MnS, in jedem Fall aber unterhalb von 1320 °C, ist durch die Anwendung von Kupfersulfid als wesentlichem Kornwachstumsinhibitor möglich. Dessen Löslichkeitstemperatur liegt derart tief, daß auch durch die Vorwärmung bei dieser abgesenkten Temperatur und dem nachfolgenden Warmwalzen in Verbindung mit der Glühung des warmgewalzten Bandes eine hinreichende Bildung dieser Inhibitorphase möglich ist. MnS spielt wegen seiner sehr viel höheren Löslichkeitstemperatur als Inhibitor keine Rolle und AlN, dessen Löslichkeits- und Ausscheidungseigenschaften zwischen denen von Mn- und Cu-Sulfid liegen, hat nur einen unbedeutenden Anteil an der Inhibition.

Ziel der Temperaturabsenkung vor dem Warmwalzen ist die Vermeidung flüssiger Schlacke auf den Brammen, was den Verschleiß der Glüheinrichtungen verringert und das stoffwirtschaftliche Ausbringen der Produktion erhöht.

Die EP-B-0 219 611 beschreibt ein Verfahren, das ebenfalls eine Absenkung der Brammenvorwärmtemperatur in vorteilhafter Weise ermöglicht. Dabei werden (Al,Si)N-Partikel als Kornwachstumsinhibitoren verwendet, die über einen Nitrierprozeß in das auf Fertigbanddicke kaltgewalzte und entkohlte Band eingebracht werden. Als Maßnahme, diesen Nitrierprozeß durchzuführen, wird die Glühatmosfera bei der Hochglühung so gewählt, daß diese ein Nitriervermögen besitzt, oder es werden nitrierende Zusätze zum Glühseparator, bzw. auch Kombinationen aus beiden angeführt.

In der EP-B-0 321 695 ist ein ähnliches Verfahren beschrieben. Als Kornwachstumsinhibitoren werden ausschließlich (Al,Si)N-Partikel verwendet. Es werden zusätzliche Angaben zur chemischen Zusammensetzung gemacht und eine weitere Möglichkeit einer Nitrierbehandlung in Verbindung mit der Entkohlungsglühung aufgezeigt. Weiterhin wird der Hinweis gegeben, daß die Brammenvorwärmtemperaturen vorzugsweise unter 1200 °C liegen sollten.

Die EP-B-0 339 474 beschreibt ebenfalls ein Verfahren, wobei jedoch detailliert eine Nitrierbehandlung in Form einer Durchlaufglühung im Temperaturbereich von 500 bis 900 °C unter Anwesenheit einer ausreichenden Menge von NH₃ im Glühgas durchgeführt wird. Weiterhin wird detailliert beschrieben, wie die Glüh-Nitrierbehandlung direkt der Entkohlungsglühung nachgeschaltet werden kann. Ziel ist auch hier die Bildung von (Al,Si)N-Partikeln als wirksamer Kornwachstumsinhibitor. Dabei wird besonders betont, daß bei einer solchen Nitrierbehandlung mindestens 100 ppm, vorzugsweise aber mehr als 180 ppm Stickstoff eingebracht werden muß. Die Brammenvorwärmtemperatur sollte unter 1200 °C liegen.

Die EP-B-0 390 140 stellt die besondere Bedeutung der Korngrößenverteilung des entkohlten Kaltbandes besonders heraus und gibt verschiedene Methoden zu ihrer Bestimmung an. Als Brammenvorwärmtemperatur wird in jedem Falle eine Temperatur von kleiner 1280 °C angegeben. Jedoch wird immer die Empfehlung gegeben, die Brammen unter 1200 °C vorzuwärmen, sämtliche angeführten Ausführungsbeispiele geben 1150 °C als Vorwärmtemperatur an.

Demgegenüber hat das aus der DE 43 11 151 C1 bekannte Verfahren den wesentlichen Vorteil, die Vorwärmtemperaturen nicht derart tief wie die oben

erwähnten 1150 bis 1200 °C wählen zu müssen. Im oft angewendeten mixed-rolling-Betrieb eines modernen Warmwalzwerkes werden häufig Brammenvorwärmtemperaturen von 1250 bis 1300 °C eingestellt, weil dieser Temperaturbereich aus warmwalz- und energietechnischer Sicht besonders günstig ist. Zum anderen hat die Anwendung von Kupfersulfid als Inhibitor den entscheidenden Vorteil, nicht durch eine zusätzliche Technologie eine Nitrierbehandlung durchführen und beherrschen zu müssen, sondern kann den Kornwachstumsinhibitor bereits am Anfang des Herstellungsweges direkt erzeugen. Die Weiterverarbeitung des Warmbandes bis zum Fertigprodukt wird auf diese Weise erheblich vereinfacht.

Das warmgewalzte Band wird einer Glühung unterzogen, um die Kupfersulfidpartikel auszuscheiden, welche die Inhibitorphase bilden sollen. Danach erfolgt ein Kaltwalzen auf die Fertigbanddicke. Alternativ dazu kann das warmgewalzte Band zunächst einem ersten Kaltwalzschrift unterzogen werden, um danach die inhibitorausscheidende Glühung und das letzte Kaltwalzen auf die Fertigbanddicke durchzuführen. Mit diesem Band wird schließlich eine kontinuierliche Entkohlungsglühbehandlung durchgeführt in einer feuchten Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Glühatmosphäre. Zu Beginn dieser Glühbehandlung wird das Gefüge rekristallisiert und das Band entkohlt. Anschließend wird eine im wesentlichen MgO enthaltende Klebschutzbeschichtung auf die Oberfläche des entkohlten Kaltbandes aufgebracht und das Band aufgewickelt zu Coils.

Die so erzeugten entkohlten Kaltbandcoils werden dann einer Hochtemperatur-Haubenglühung unterzogen, um die Bildung der Gosstextur über den Prozeß der

Sekundärrekristallisation einzuleiten. Üblicherweise werden die Coils mit einer Aufheizrate von etwa 10 bis 30 K/h langsam aufgeheizt in einer Glühatmosphäre, die aus Wasserstoff und Stickstoff besteht. Bei etwa 400 °C Bandtemperatur steigt der Taupunkt des Glühgases stark an, weil dann das Kristallwasser der im wesentlichen MgO enthaltenden Klebschutzbeschichtung freigesetzt wird. Bei etwa 950 bis 1020 °C läuft die Sekundärrekristallisation ab. Damit ist zwar die Gosstexturbildung bereits abgeschlossen, jedoch wird noch weiter bis auf eine Temperatur von mindestens 1150 °C, vorzugsweise mindestens 1180 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur mindestens 2 bis 20 h gehalten. Dies ist notwendig, um das Band von den nicht mehr benötigten Inhibitorpartikeln zu reinigen, weil diese sonst im Material verbleiben und im Fertigprodukt den Ummagnetisierungsprozeß behindern würden. Für einen optimalen Reinigungsvorgang wird nach Beendigung der Sekundärrekristallisation, üblicherweise ab Beginn der Haltephase der Wasserstoffanteil in der Glühatmosphäre stark erhöht, z.B. auf 100 %.

In der Aufheizphase der Hochglühung wird im allgemeinen ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff als Glühgas verwendet, wobei vor allem eine Mischung aus 75 % Wasserstoff und 25 % Stickstoff üblich ist. Bei dieser Gaszusammensetzung wird eine gewisse Aufstickung des Bandes bewirkt, weil bei dieser stöchiometrischen Zusammensetzung genügend viele NH_3 -Moleküle vorhanden sind, die für eine Aufstickung notwendig sind. Dadurch wird die bekanntermaßen auf AlN basierende Inhibition noch weiter verstärkt.

Bei Anwendung des in DE 43 11 151 C1 offenbarten Verfahrens, bei dem die Inhibition nicht auf AlN-Partikeln, sondern auf Kupfersulfid beruht, treten jedoch bei Anwendung dieser Art der Hochglühung gelegentlich

Streuungen beim Ablauf der Texturbildung (Sekundärrekristallisation) während der Hochtemperaturglühung auf. Diese Streuungen wirken sich direkt auf die magnetischen Werte ungünstig aus. Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, während der Hochglühung diese Streuungen deutlich zu verringern und dadurch den Ablauf der Sekundärrekristallisation zu stabilisieren, wodurch die magnetischen Werte auf ein sehr gutes Niveau gebracht werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß bei dem gattungsgemäßen Verfahren vorgeschlagen, daß das Kaltband zur Hochtemperaturglühung in einer weniger als 25 Vol.-% H_2 , Rest Stickstoff und/oder Edelgas, wie Argon, enthaltenden Atmosphäre mindestens bis zum Erreichen der Haltetemperatur aufgeheizt wird. Nach dem Erreichen der Haltetemperatur kann der H_2 -Anteil stetig bis auf 100 % erhöht werden.

Um den Ablauf der Sekundärrekristallisation bewerten und vergleichen zu können, wurde eine Anzahl identisch entkohlter Kaltbandproben einer Laborsimulation der betrieblichen Hochtemperatur-Haubenglühung unterzogen. Bei Erreichen bestimmter, zuvor festgelegter Temperaturen während der Aufheizung wurden einzelne Proben diesem Stapel entnommen. In diesen Proben waren Teilzustände des Materials in dieser Phase der Hochglühung eingefroren. Als Temperaturintervall wurde der Bereich zwischen 900 und 1045 °C gewählt, weil dort die Sekundärrekristallisation abläuft. An allen Proben wurde die Koerzitivfeldstärke bestimmt und gegen die Entnahmetemperatur in Fig. 1 grafisch aufgetragen. Die Koerzitivfeldstärke verhält sich umgekehrt proportional zur mittleren Korngröße des Gefüges.

Danach läßt sich der Beginn der Sekundärrekristallisation als ein plötzlicher Steilabfall der Koerzitivfeldstärke bei einer bestimmten Probenentnahmetemperatur erkennen. Dieser Steilabfall als Indikator für den Beginn der Sekundärrekristallisation ist in Fig. 1 sichtbar. Diese Art der Untersuchung wird als "Rekristallisationstest" bezeichnet (vgl. M. Hastenrath et al., *Anales de Fisika B*, Vol. 86 (1990), pp. 229-231). Gleichzeitig wurden an diesen Rekristallisationstestproben die Gehalte an Stickstoff und Schwefel bestimmt. Diese Untersuchungen zeigten, daß auch entkohltes Kaltband, das gemäß DE 43 11 151 erzeugt wurde, in hohem Maße aufgestickt wird, wenn es mit der üblichen Hochglühung, die 75 % Wasserstoff und 25 % Stickstoff in der Aufheizphase enthält, geglüht wird. Gleichzeitig jedoch fällt der Schwefelgehalt im Verlaufe dieser Hochglühung stark ab. Dies bedeutet aber eine Schwächung der Inhibition, die auf der Wirkung von Kupfersulfiden beruht. Diese Entschwefelung erfolgt außerdem in inhomogener Weise, woraus die beobachteten Streuungen der magnetischen Werte erklärbar sind. Wird aber die Hochglühung in erfindungsgemäßer Weise verändert und der Wasserstoffanteil während der Aufheizung auf maximal 25 Vol.-% begrenzt, so tritt nur eine sehr viel schwächere Entschwefelung auf. Der Schwefelgehalt nimmt erst bei höheren Temperaturen merklich ab, wenn die Sekundärrekristallisation bereits beendet ist. Dieser Sachverhalt wird weiter unten anhand der Beispiele demonstriert.

Die Anwendung niedriger Wasserstoffanteile während der Aufheizphase erhöht jedoch auch deutlich das Oxidationspotential der Glühatmosfera, was sich in Einzelfällen ungünstig auf die spätere Ausbildung der isolierenden Phosphatschicht und deren Haftung auswirken kann. Dieses Problem tritt aber nur am Anfang der Aufheizphase merklich in Erscheinung, wenn der Taupunkt

des Glühgases durch Freisetzung von Wasserdampf aus der Klebschutzbeschichtung deutlich ansteigt. Eine Veränderung der Inhibitorphase durch Entschwefelung tritt aber bei diesen tiefen Temperaturen noch nicht in Erscheinung, sondern tritt erst bei höheren Temperaturen auf. Um eine ungünstige Beeinflussung der Oberflächenbeschaffenheit zu vermeiden, sollte die Gaszusammensetzung während der Aufheizphase gewechselt werden. So ist es günstig, eine Hochglühung mit einer Glühatmosphäre zu beginnen, die einen hohen Wasserstoffanteil besitzt, und unter diesen Bedingungen bis zu einer Temperatur von 450 bis 750 °C aufzuheizen. Dann sollte die Glühatmosphäre gewechselt und ein niedriger Wasserstoffanteil, z.B. 5 bis 10 Vol.-% eingestellt und die Aufheizung bis zum Erreichen der Haltestufe fortgesetzt werden. Ab Beginn der Haltephase wird dann in gewohnter Weise der Wasserstoffanteil auf 100 % erhöht.

Aus den Beispielen wird die Wirkung der erfinderischen Maßnahme deutlich. Warmbänder aus Schmelzen mit den in Tafel 1 aufgeführten chemischen Zusammensetzungen wurden gemäß dem in DE 43 11 151 C1 beschriebenen Verfahren zu entkohltem Kaltband weiterverarbeitet. Dieses entkohlte Kaltband wurde aufgeteilt und in Betriebsversuchen drei unterschiedlichen Hochglühungen unterzogen:

Variante "Referenz": Die erste als "Referenz" bezeichnete Hochglühung entsprach dem Stand der Technik und beinhaltete eine Atmosphäre von 75 Vol.-% H₂ + 25 Vol.-% N₂ in der Aufheizphase. Von Umgebungstemperatur wurde mit 15 K/h bis auf eine Haltetemperatur von 1200 °C aufgeheizt, 20 h lang diese Temperatur gehalten und anschließend langsam abgekühlt. Von Beginn der Haltezeit an wurde auf eine Atmosphäre von 100 % H₂ umgeschaltet.

Variante "neu": Die zweite als "neu" bezeichnete Hochglühung repräsentierte die erfindungsgemäße Maßnahme und beinhaltete im Unterschied zu "Referenz" eine Atmosphäre von 10 Vol.-% H_2 + 90 Vol.-% N_2 in der Aufheizphase.

Variante "inert": Die dritte als "inert" bezeichnete Hochglühung repräsentierte ebenfalls die erfindungsgemäße Maßnahme, jedoch wurde im Unterschied zu "neu" anstelle von N_2 in der Aufheizphase das Inertgas Argon benutzt.

Dabei wurden die in Tafel 2 zusammengestellten magnetischen Eigenschaften erzielt. Diese Werte sind in den Fig. 2a und 2b grafisch dargestellt. Gegenüber der "Referenz"-Hochglühung (Stand der Technik) zeigen die erfindungsgemäßen Hochglühvarianten "neu" und "inert" wesentlich einheitlichere magnetische Werte, repräsentiert durch die Polarisierung, woraus der stabilisierende Effekt ersichtlich wird. Diese Werte liegen außerdem auf einem hohen Niveau. Der Vergleich der beiden erfindungsgemäßen Varianten "neu" und "inert" zeigt, daß Stickstoff als Hauptbestandteil des Glühgases am besten geeignet ist. Die Verwendung eines Inertgases wie Argon ist aus Kostengründen nicht sinnvoll. Die "inert"-Variante zeigt aber ebenfalls eine Verbesserung und Stabilisierung der magnetischen Eigenschaften, was beweist, daß der Stickstoff als Hauptbestandteil der Glühatmosphäre nicht entscheidend dafür ist, sondern der geringe Wasserstoffanteil.

Vor den durchgeführten Hochglühungen wurden Proben von entkohltem Kaltband Rekristallisationstests der oben beschriebenen Art durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls drei Varianten gebildet mit den entsprechenden Gasatmosphären in der Aufheizphase wie bei den oben beschriebenen Versuchen.

Fig. 1 zeigt anhand der Steilabfälle der Koerzitivfeldstärke, daß in allen drei Fällen eine Sekundärrekristallisation stattgefunden hat. Die einzelnen Rekristallisationstestproben wurden chemisch auf ihren Gehalt an Stickstoff und Schwefel analysiert.

Fig. 3 zeigt die Entwicklung des Stickstoffgehaltes und Fig. 4 die Entwicklung des Schwefelgehaltes im Temperaturintervall von 900 °C bis 1045 °C während der Aufheizphase der Hochglühung. Für beide Darstellungen wurden Mittelwerte der Meßwerte aller Bänder der in Tafel 1 aufgeführten Schmelzen A bis E gebildet. Die Bänder wurden auf eine Fertigbanddicke von 0,30 mm gewalzt.

Die Entwicklung des Stickstoffgehaltes während der Aufheizphase in Fig. 3 zeigt bei der "Referenz"-Variante den erwarteten hohen Anstieg bereits bei Temperaturen unterhalb von 1020 °C. Demgegenüber ist der Anstieg bei der erfindungsgemäßen Variante "neu" deutlich schwächer ausgeprägt und wird erst bei hohen Temperaturen dominierend, dann wenn die Sekundärrekristallisation bereits abgeschlossen ist. Im Falle der ebenfalls erfindungsgemäßen Variante "inert" tritt überhaupt keine Erhöhung des Stickstoffgehaltes auf, weil das Glühgas keinen Stickstoff enthält. Eine merkliche Entstickung tritt aber erst bei hohen Temperaturen oberhalb der Sekundärrekristallisation auf. Die Wirkungen der beiden erfindungsgemäßen Hochglühvarianten auf die Entwicklung des Stickstoffgehaltes im Verlaufe der Glühung ist somit gegensätzlich. Die Wirkungen auf die magnetischen Eigenschaften jedoch ist ungefähr dieselbe. Somit kann die Beeinflussung des Stickstoffgehaltes bei Material, das nach dem in DE 43 11 151 C1 offenbarten Verfahren hergestellt wird, nicht die Ursache für die erfindungswesentliche Verbesserung sein.

Betrachtet man jedoch die Entwicklung des Schwefelgehaltes während der Aufheizung und vergleicht dabei die drei hier betrachteten Varianten, so läßt sich der Wirkungsmechanismus des erfindungsgemäßen Verfahrens leicht erkennen: Während bei der "Referenz"-Variante der Schwefelgehalt recht schnell im Verlaufe der Aufheizung, noch vor Beginn der Sekundärrekristallisation, abfällt, ist dieser Abfall bei den erfindungsgemäßen Varianten "neu" und "inert" wesentlich schwächer ausgeprägt. Eine Verringerung des Schwefelgehaltes ist nur mit einem entsprechenden Abbau der als Inhibitoren wirkenden Kupfersulfide zu erklären. Im Falle der "Referenz"-Hochglühvariante vollzieht sich dieser Abfall recht schnell, wodurch die Inhibitionswirkung frühzeitig nachläßt und dadurch der Texturselektionsprozeß zu Beginn der Sekundärrekristallisation gewissen Streuungen unterworfen wird. Durch Anwendung einer erfindungsgemäßen Hochglühvariante wird die Wirkung der Inhibitorphase zeitlich verlängert, was sich dementsprechend günstig auf den Selektionsprozeß bei der Sekundärrekristallisation auswirkt.

Die Entwicklung der Schwefelgehalte unterscheidet sich zwischen den erfindungsgemäßen und den nicht erfindungsgemäßen Hochglühvarianten in nennenswerter Weise erst ab Bandtemperaturen oberhalb von 900 °C. Somit stellt sich die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Variante auch dann ein, wenn die wasserstoffarme Glühatmosphäre erst zu einem späteren Zeitpunkt während der Aufheizung zur Anwendung kommt. Wenn beispielsweise die Anwendung sehr wasserstoffarmer Glühatmosphären in der Aufheizphase (z.B. 5 Vol.-% Wasserstoff) aufgrund ihres sehr hohen Oxidationspotentials Probleme mit der Oberflächenbeschaffenheit des Bandes machen sollte,

- 12 -

so läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in folgender Weise abändern: Die Glühung beginnt mit einer wasserstoffreichen Glühatmosphäre. Nach Erreichen einer Bandtemperatur von mindestens 450 °C und höchstens 750 °C wird die Zusammensetzung des Glühgases gewechselt und die Glühung in einer wasserstoffarmen Atmosphäre fortgesetzt. Prinzipiell wäre es möglich, den Wechsel der Glühatmosphäre erst bei 900 °C vorzunehmen, jedoch dürfte es schwierig sein, bei einer Haubenglüheinrichtung, die für derartige Hochglühungen verwendet wird, wegen der hohen Wärmekapazität des eingesetzten gecoilten Materials und der daraus sich ergebenden Temperaturgradienten die Bandtemperatur hinreichend genau festzulegen. Ab Erreichen der Haltetemperatur von mindestens 1150 °C wird die Gasatmosphäre wiederum gewechselt und der Wasserstoffanteil stark erhöht, vorzugsweise auf 100 %. Diese Abänderung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hinsichtlich seiner Wirkung mit dem weiter oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren identisch.

	C	Mn	S	Si	Cu	Al	N
Schmelze A:	0,061	0,080	0,023	3,08	0,068	0,020	0,0079
Schmelze B:	0,048	0,089	0,024	3,20	0,077	0,022	0,0086
Schmelze C:	0,058	0,097	0,022	3,21	0,070	0,021	0,0073
Schmelze D:	0,057	0,081	0,027	3,12	0,078	0,022	0,0074
Schmelze E:	0,085	0,081	0,023	3,20	0,071	0,023	0,0085

Tafel 1: Chemische Zusammensetzung des Versuchsmaterials in Masse-%

Typ der Hochglühung						
Schmelze	"Referenz"		"neu"		"inert"	
	J_{800} in T	$P_{1.7}$ in W/kg	J_{800} in T	$P_{1.7}$ in W/kg	J_{800} in T	$P_{1.7}$ in W/kg
A	1,91	1,11	1,94	0,91	1,93	1,00
B	1,94	1,03	1,93	0,95	1,92	1,04
C	1,92	1,06	1,94	0,91	1,93	1,01
D	1,89	1,15	1,93	0,95	1,93	0,99
E	1,91	1,09	1,94	0,92	1,93	1,03
Mittelwert	1,912	1,09	1,936	0,93	1,925	1,01

Tafel 2: Magnetische Eigenschaften der in den Beispielen vorgeführten Bänder nach unterschiedlichen Hochglühungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech, bei dem eine Bramme aus einem Stahl mit (in Masse-%)

mehr als 0,005 bis 0,10 % C,
2,5 bis 4,5 % Si,
0,03 bis 0,15 % Mn,
mehr als 0,01 bis 0,05 % S,
0,01 bis 0,035 % Al,
0,0045 bis 0,012 % N,
0,02 bis 0,3 % Cu,
Rest Fe einschl. unvermeidbarer
Verunreinigungen

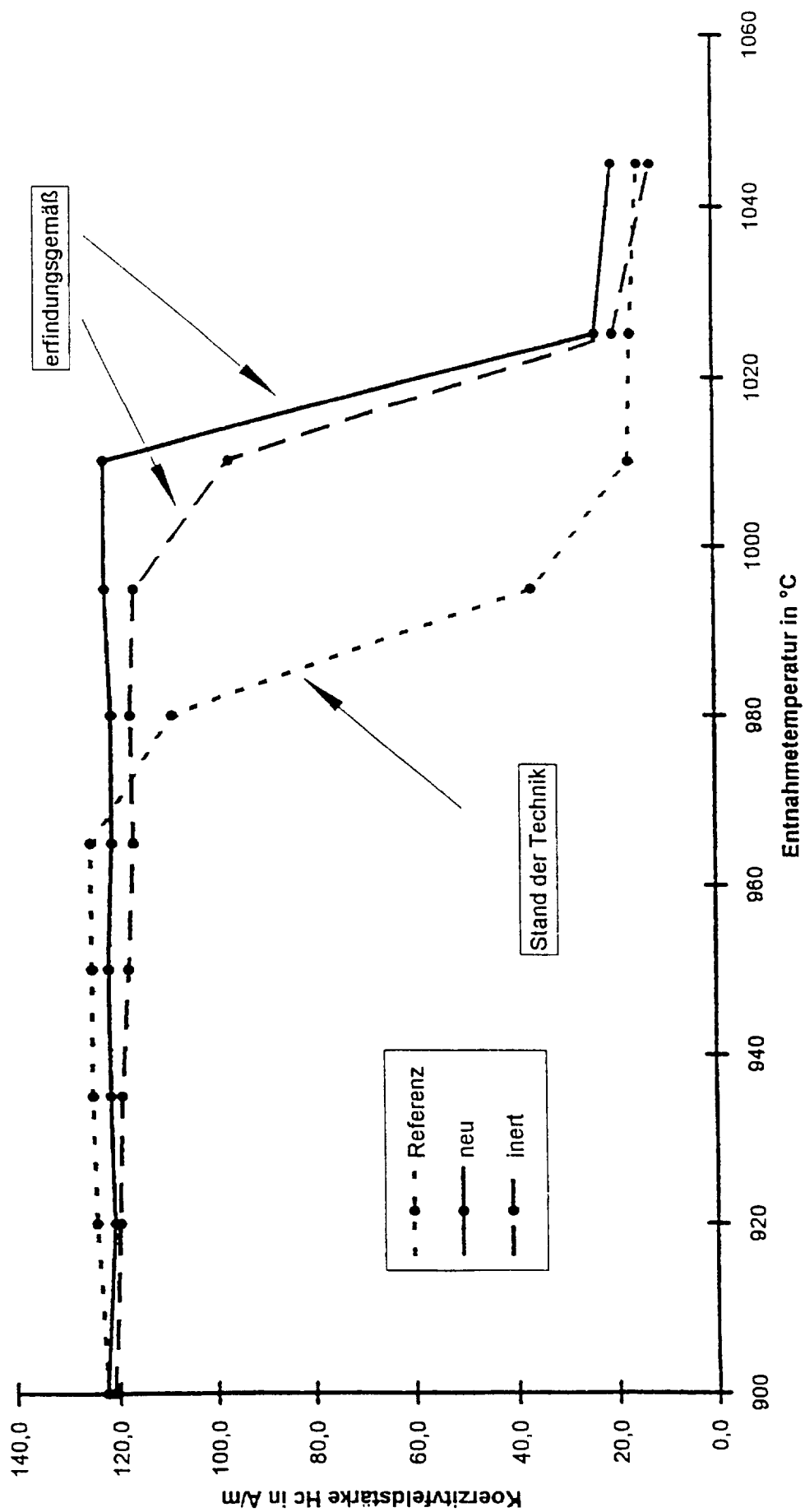
bei einer Temperatur, die tiefer als die Löslichkeitstemperatur für Mangansulfid, jedenfalls unter 1320 °C, aber oberhalb der Löslichkeitstemperatur für Kupfersulfide liegt, durcherwärmt wird, im Anschluß daran mit einer Anfangstemperatur von mindestens 960 °C und mit einer Endtemperatur im Bereich von 880 bis 1000 °C bis auf Warmband-Enddicke im Bereich von 1,5 bis 7,0 mm warmgewalzt wird, das Warmband danach 100 bis 600 s lang bei einer Temperatur im Bereich von 880 bis 1150 °C geglüht, sodann mit einer Abkühlrate von größer als 15 K/s abgekühlt und in einem oder mehreren Kaltwalzschritten bis auf Kaltband-Enddicke kaltgewalzt wird, worauf das Kaltband einer rekristallisierenden Glühung in feuchter Wasserstoff und Stickstoff enthaltender Atmosphäre mit gleichzeitiger Entkohlung unterworfen wird und nach dem beidseitigen Aufbringen eines im wesentlichen MgO enthaltenden Trennmittels hochtemperaturgeglüht und nach dem Aufbringen einer Isolierbeschichtung schlußgeglüht wird,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Kaltband zur Hochtemperaturglühung in einer weniger als 25 Vol.-% H_2 , Rest Stickstoff und/oder Edelgas, wie Argon, enthaltenden Atmosphäre mindestens bis zum Erreichen der Haltetemperatur bei mindestens 1150 ... 1200 °C, vorzugsweise 1180 °C, aufgeheizt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß nach dem Erreichen der Haltetemperatur der H_2 -Anteil der Glühgasatmosphäre stetig auf bis zu 100 % erhöht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Glühgasatmosphäre bis zum Erreichen einer Temperatur im Bereich von 450 bis 750 °C mehr als 50 Vol.-% H_2 enthält, daß nach dem Überschreiten dieser Temperatur der H_2 -Anteil auf unter 25 Vol.-% gesenkt wird und nach dem Erreichen der Haltetemperatur der H_2 -Anteil auf bis zu 100 % erhöht wird.

Fig. 1 Rekristallisationstest



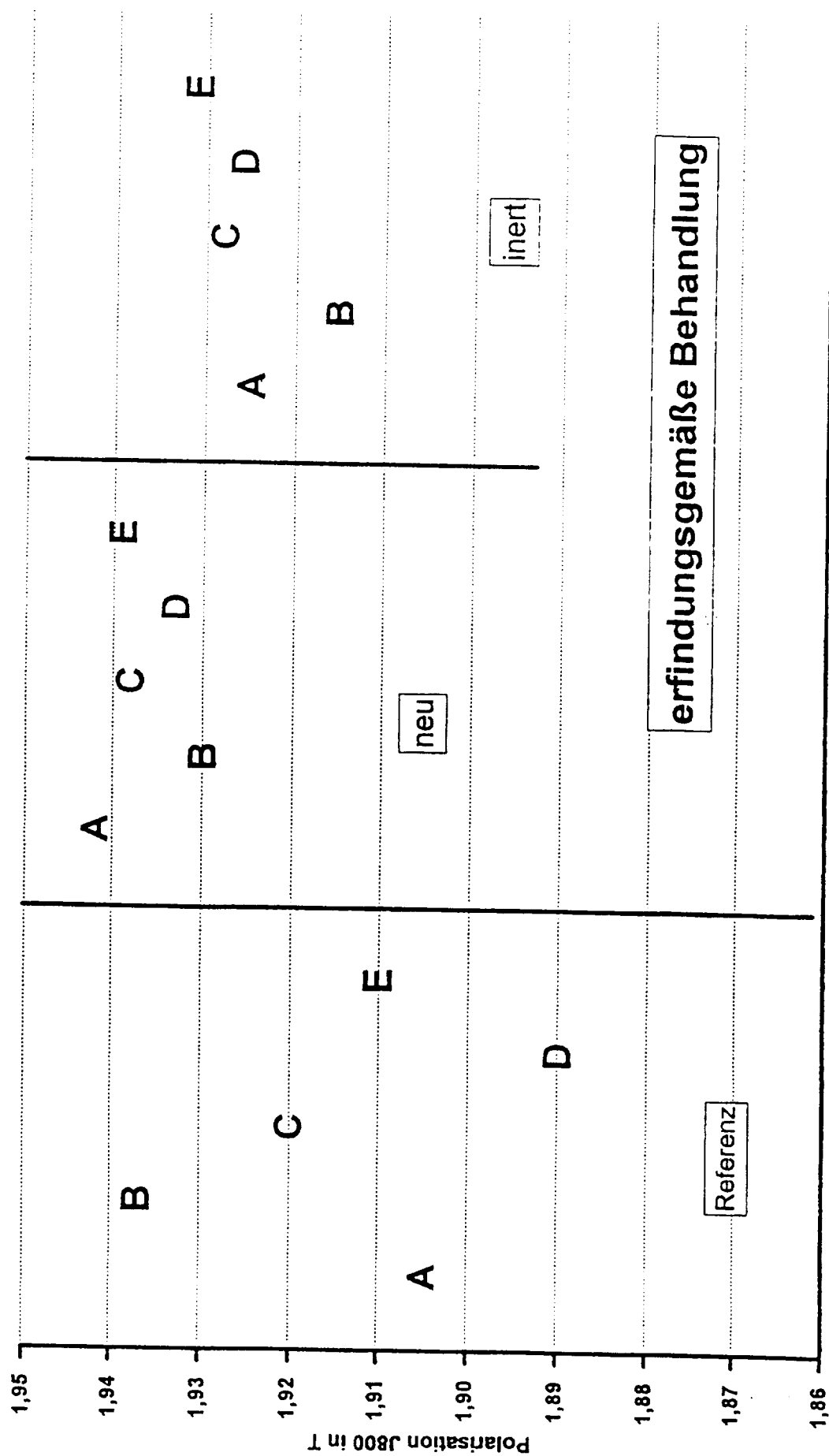


Fig. 2a

Magnetisches Ergebnis der Bänder aus den Schmelzen A bis E gemäß Tafel 1

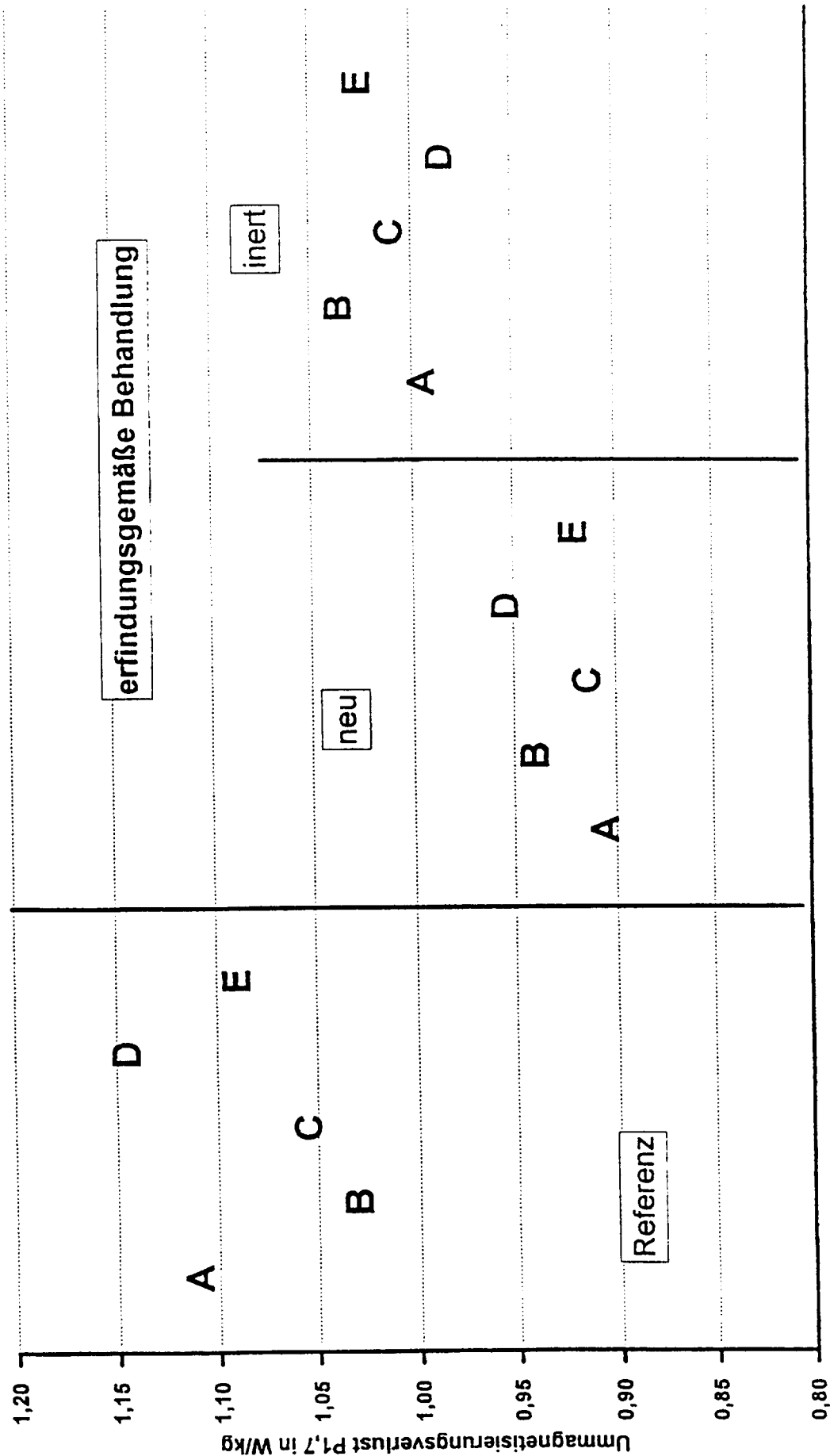


Fig. 2b

Magnetisches Ergebnis der Bänder aus den Schmelzen A bis E gemäß Tafel 1

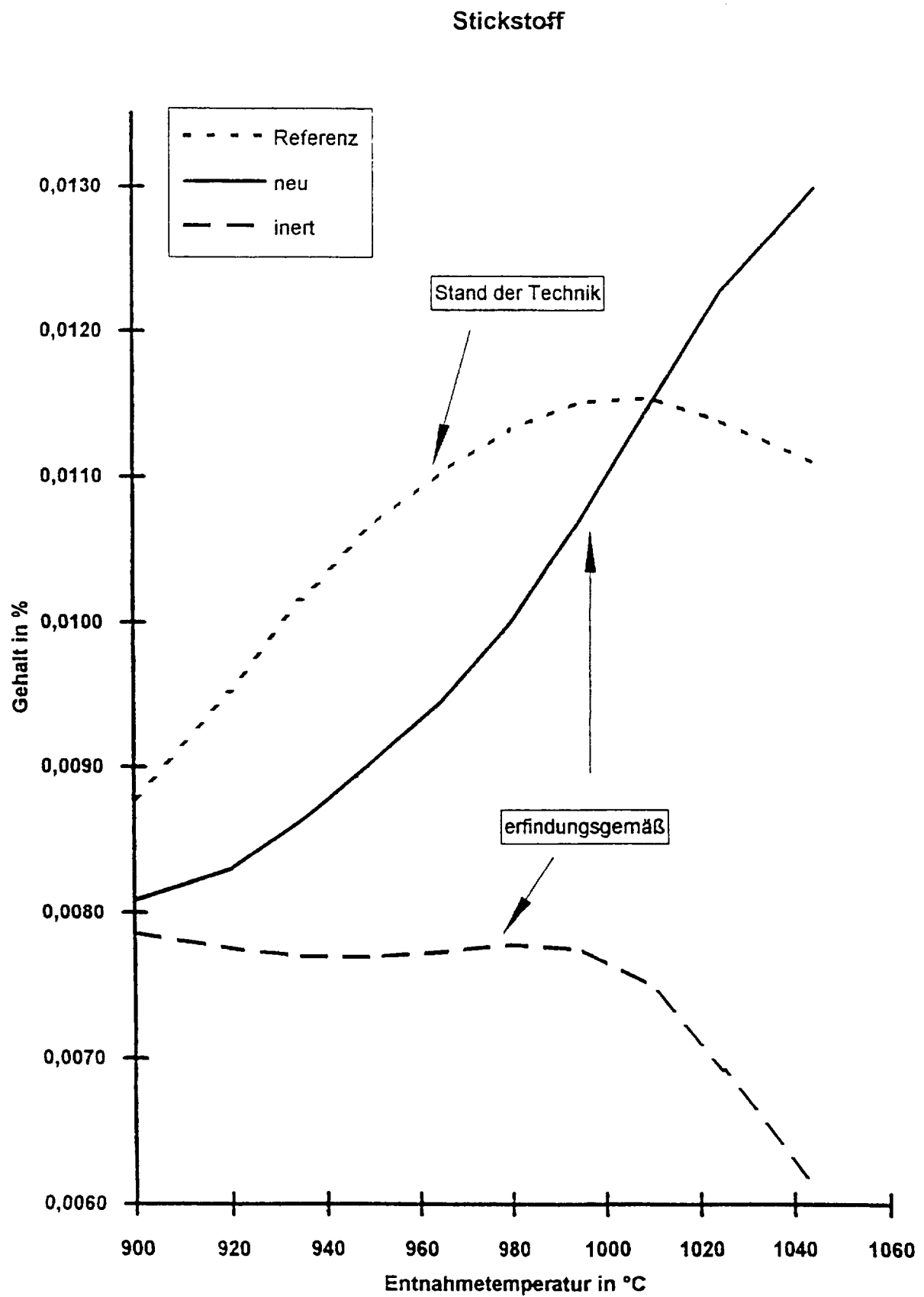


Fig. 3

Schwefel

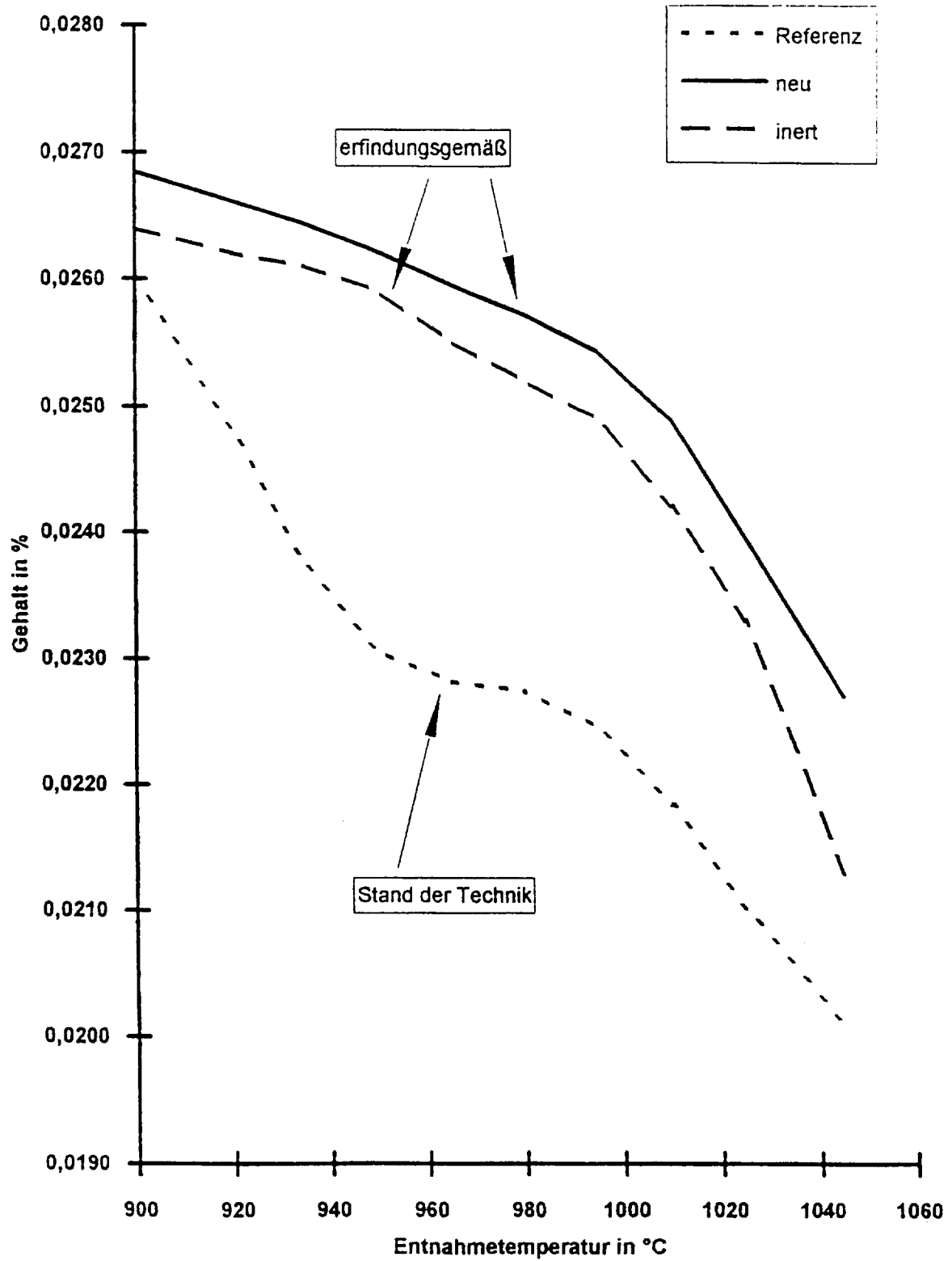


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C21D8/12 C22C38/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C21D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 43 11 151 C (THYSSEN STAHL AG) 28 July 1994 cited in the application see claims; examples ---	1
Y	EP 0 307 905 A (NIPPON STEEL CORP) 22 March 1989 see claims; examples ---	1
A	EP 0 709 470 A (PO HANG IRON & STEEL ; RES INST IND SCIENCE & TECH (KR)) 1 May 1996 ---	
A	EP 0 125 653 A (NIPPON STEEL CORP) 21 November 1984 ---	
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 1997

Date of mailing of the international search report

13. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03510

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 196 28 136 C (THYSSEN STAHL AG) 24 April 1997 cited in the application see the whole document ---	1-3
A,P	EP 0 732 413 A (USINOR SACILOR) 18 September 1996 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4311151 C	28-07-94	AU 673720 B AU 5924394 A BR 9401398 A CA 2120438 A CN 1098440 A CZ 9400671 A EP 0619376 A HU 70224 A JP 6322443 A SK 38894 A	21-11-96 27-10-94 18-10-94 06-10-94 08-02-95 15-12-94 12-10-94 28-09-95 22-11-94 09-11-94
EP 0307905 A	22-03-89	JP 1075627 A JP 2110238 C DE 3886485 D DE 3886485 T US 4888066 A	22-03-89 21-11-96 03-02-94 07-07-94 19-12-89
EP 0709470 A	01-05-96	KR 9703789 B KR 9707030 B KR 9707031 B KR 9707032 B KR 9707033 B US 5653821 A US 5532746 A JP 2607869 B WO 9513401 A	21-03-97 02-05-97 02-05-97 02-05-97 02-05-97 05-08-97 02-07-96 07-05-97 18-05-95
EP 0125653 A	21-11-84	JP 59208020 A US 4615750 A	26-11-84 07-10-86
DE 19628136 C	24-04-97	NONE	
EP 0732413 A	18-09-96	FR 2731713 A CZ 9603684 A WO 9628576 A PL 317155 A	20-09-96 16-04-97 19-09-96 17-03-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C21D8/12 C22C38/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C21D C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 43 11 151 C (THYSSEN STAHL AG) 28.Juli 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1
Y	EP 0 307 905 A (NIPPON STEEL CORP) 22.März 1989 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP 0 709 470 A (PO HANG IRON & STEEL ; RES INST IND SCIENCE & TECH (KR)) 1.Mai 1996 ---	
A	EP 0 125 653 A (NIPPON STEEL CORP) 21.November 1984 ---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13. 11. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mollet, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 196 28 136 C (THYSSEN STAHL AG) 24.April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3
A,P	EP 0 732 413 A (USINOR SACILOR) 18.September 1996 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4311151 C	28-07-94	AU 673720 B	21-11-96
		AU 5924394 A	27-10-94
		BR 9401398 A	18-10-94
		CA 2120438 A	06-10-94
		CN 1098440 A	08-02-95
		CZ 9400671 A	15-12-94
		EP 0619376 A	12-10-94
		HU 70224 A	28-09-95
		JP 6322443 A	22-11-94
		SK 38894 A	09-11-94
EP 0307905 A	22-03-89	JP 1075627 A	22-03-89
		JP 2110238 C	21-11-96
		DE 3886485 D	03-02-94
		DE 3886485 T	07-07-94
		US 4888066 A	19-12-89
EP 0709470 A	01-05-96	KR 9703789 B	21-03-97
		KR 9707030 B	02-05-97
		KR 9707031 B	02-05-97
		KR 9707032 B	02-05-97
		KR 9707033 B	02-05-97
		US 5653821 A	05-08-97
		US 5532746 A	02-07-96
		JP 2607869 B	07-05-97
		WO 9513401 A	18-05-95
EP 0125653 A	21-11-84	JP 59208020 A	26-11-84
		US 4615750 A	07-10-86
DE 19628136 C	24-04-97	KEINE	
EP 0732413 A	18-09-96	FR 2731713 A	20-09-96
		CZ 9603684 A	16-04-97
		WO 9628576 A	19-09-96
		PL 317155 A	17-03-97