

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 998 587 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(21) Anmeldenummer: **98945171.1**

(22) Anmeldetag: **06.08.1998**

(51) Int Cl.7: **C21D 8/12**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/05008

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/09221 (25.02.1999 Gazette 1999/08)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KORNIORIENTIERTEM ELEKTROBLECH**

METHOD FOR PRODUCING GRAIN ORIENTED ELECTRIC SHEETS

PROCEDE DE FABRICATION DE TOLES ELECTRIQUES A GRAINS ORIENTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FI FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **13.08.1997 DE 19735062**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

10.05.2000 Patentblatt 2000/19

(73) Patentinhaber: **Thyssen Krupp Stahl AG**
40211 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **ESPENHAHN, Manfred**
D-45259 Essen (DE)
- **GÜNTHER, Klaus**
D-46562 Voerde (DE)
- **BÖTTCHER, Andreas**
D-47259 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: **Simons, Johannes, Dipl.-Ing.**

Cohausz & Florack

Patentanwälte

Kanzlerstrasse 8 A

40472 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 2 252 784

DE-A- 2 316 808

DE-A- 2 735 667

DE-A- 2 909 500

DE-C- 4 311 151

DE-C- 19 628 136

- **P. STADLER ET AL.:** "Untersuchung der Erstarrungsstruktur und Makroseigerung von stranggegossenen Stahlbrammen" STAHL UND EISEN, Bd. 102, Nr. 9, 3. Mai 1982, Seiten 451-459, XP002085519 in der Anmeldung erwähnt
- **K.-H. GERDOM ET AL.:** "Elektromagnetisches Rühren im Sekundärkühlbereich von Brammenstranggiessanlagen" STAHL UND EISEN, Bd. 104, Nr. 9, 30. April 1984, Seiten 435-441, XP002085520 in der Anmeldung erwähnt

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 998 587 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech. 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 einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen wird bei einer Temperatur, die tiefer als die Löslichkeitstemperatur für Mangansulfide, jedenfalls unter 1320 °C, aber oberhalb der Löslichkeitstemperatur für Kupfersulfide liegt, durcherwärmt. 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 dann 100 bis 600 s lang bei einer Temperatur im Bereich von 880 bis 1150 °C geglüht und mit einer Abkühlrate von größer als 15 K/s abgekühlt. In einem oder mehreren Kaltwalzsritten wird das Warmband bis auf Enddicke kaltgewalzt. Das Kaltband wird einer rekristallisierenden Glühung in feuchter Wasserstoff und Stickstoff enthaltender Atmosphäre mit gleichzeitiger Entkohlung unterworfen. Nach dem beidseitigen Aufbringen eines im wesentlichen MgO enthaltenden Trennmittels wird das Kaltband hochtemperaturgeglüht und nach dem Aufbringen einer Isolierbeschichtung schlußgeglüht.

[0002] 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.

[0003] 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 während der Hochglühung gelegentlich Streuungen beim Ablauf der Texturbildung (Sekundärrekristallisation) auf. Diese Streuungen wirken sich direkt auf die magnetischen Werte ungünstig aus.

[0004] Zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech wird die Stahlschmelze üblicherweise mit einer hinreichend weit, typischerweise 25 °C, oberhalb der Liquidustemperatur liegenden Temperatur vergossen, woraus sich entsprechende logistische Freiräume ergeben.

[0005] Nach dem Vergießen in der Kokille muß mittels leistungsfähiger Kühlungen in kurzer Zeit die Temperatur während der Erstarrung im gesamten Volumen auf unterhalb der Solidustemperatur fallen. Dabei bilden sich feste Keime in der flüssigen Phase. Deren Bildungs- und Wachstumsrate bestimmen schließlich das Gefüge der fertigen Bramme. Wegen der besonders kalten Kokillenwand bildet sich dort eine sog. "Strangschale" aus kleinen globulitischen Körnern aus. Weiter innen jedoch können dendritisch-stengelige Körner mit einem großen Streckungsfaktor, F_{shape} entstehen. Fertig erstarrte Brammen zeigen im Querschnitt häufig dendritisch erstarrte Zonen, die einen Volumenanteil von mehr als 10 % gegenüber dem globulitisch erstarrten Restgefüge einnehmen können.

[0006] Nach der Weiterverarbeitung solcher Brammen zu Warmband zeigt sich darin eine innere Struktur, die von diesem dendritischen Gefügeanteil der vormaligen Bramme nachteilig beeinflusst wird. Das aus einem solchen Warmband über Herstellungsschritte wie Glühen und Kaltwalzen, z.B. gemäß DE 29 09 500 C2 ("normales HGO") erzeugte Fertigprodukt zeigt keine Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von dieser inneren Beschaffenheit des Warmbandes, die von der Gestaltung des Erstarrungsgefüges herrühren.

[0007] Wird jedoch ein Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroblech durchgeführt, bei dem zur Vermeidung flüssiger Schlackeanteile auf der Brammenoberfläche die Brammenvorwärmtemperatur auf unter 1320 °C abgesenkt ist und bei dem Kupfersulfid als wesentlicher Kornwachstumsinhibitor benutzt wird, wie in der gattungsbildenden DE 43 11 151 C2 beschrieben, so zeigt die in der betrieblichen Praxis gewonnene Erfahrung, daß zunächst unerklärliche Schwankungen der magnetischen Eigenschaften bei ansonsten identischen Erzeugungsparametern auftreten können. Es treten mitunter, vor allem an kritischen Stellen, z.B. dort, wo die Brammen im Vorwärmofen auf Gleitschienen (skid marks) liegen, oder auch am Brammenanfang bzw. -ende, lokal schlechtere magnetische Werte auf.

[0008] Die DE 27 35 667 C2 zeigt ebenfalls die Notwendigkeit eines homogen erstarrten Brammengefüges bei kornorientiertem Elektroblech. Dort wird die Verwendung von Stranggußbrammen geschützt, bei denen mindestens 95 % der Körner einer Kernzone maximal 9 mm² Korngröße besitzen, sowie Maßnahmen beim Stranggießen, um dies zu ermöglichen. Dabei handelt es sich jedoch um Brammen für kornorientiertes Elektroblech mit der herkömmlichen Vorwärmung auf bis zu 1400 °C vor dem Warmwalzen. In derart hoch erwärmten Brammen kann ein starkes transkristallines Kornwachstum ablaufen, das ähnlich wie bei der Erstarrung einen dendritischen Gefügeanteil bewirkt. Dieses Problem kann durch die in DE 27 35 667 C2 beschriebenen Maßnahmen überwunden werden. Aber auch der als "Pre-Rolling" bekannte Verfahrensschritt (DE 22 52 784 C, DE 23 16 808 B2), bei dem zwischen zwei Stadien einer mehrstufigen Brammenvorwärmung ein Verfor-

mungsschritt eingefügt wird, um den dendritischen Gefügeanteil zu verringern, hat dieselbe Wirkung.

[0009] Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die vorerwähnten Streuungen der magnetischen Werte zu minimieren und auf einen engen Bereich zu begrenzen.

[0010] Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei dem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß eine Bramme mit feinkörnigem globulitischem Gefüge verwendet wird. Feinkörnig globulitisch ist ein Gefüge nach der Definition im Anspruch 1 dann, wenn mindestens 90 % der Körner einen Durchmesser von höchstens $1/25$ der Brammendicke und einen Streckungsfaktor $F_{\text{Shape}} = d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$ von mindestens 0,5 aufweisen. Dabei wird der Korndurchmesser als Durchmesser eines flächenäquivalenten Kreises angegeben mit d_{min} als minimalem und d_{max} als maximalem realem Korndurchmesser. Wenn der Volumenanteil von dendritisch erstarrtem Brammengefüge nicht mehr als 10 % beträgt, treten Schwankungen der magnetischen Eigenschaften nicht auf. Metallkundliche Untersuchungen ergaben, daß eine stabile Ausbildung guter magnetischer Eigenschaften immer dann gegeben ist, wenn das Warmband in der Bandmitte ein möglichst feinkörniges Ferritgefüge aufweist und daß dieses besonders stabil dadurch reproduzierbar erzeugbar ist, wenn die vorherige Bramme ein vollglobulitisch erstarrtes Gefüge besaß. Dies ist die beste Voraussetzung, um mit dem in DE 43 11 151 C1 offenbarten Verfahren zur Herstellung kornorientierter Elektrobleche gute und gleichmäßige magnetische Eigenschaften zu erzielen. Die Ausbildung eines solchen Erstarrungsgefüges kann durch die erfindungsgemäß beanspruchten Maßnahmen erreicht werden.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Kombination mit den in DE 43 11 151 C1 offenbarten gattungsgemäßen Maßnahmen wichtig. Dies rührt zum einen daher, daß fast ausschließlich Kupfersulfide als Inhibitoren zur Steuerung des Sekundärrekristallisationsprozesses dienen. Diese benötigen bei der Warmbandglühung ausreichend viele Keimstellen für ihre Ausscheidung, weshalb ein möglichst feinkörniges Gefüge sinnvoll ist. Zum anderen steht dem Verfahren gemäß DE 43 11 151 C1 keine weitere Möglichkeit der nachträglichen Verfeinerung des Brammengefüges zur Verfügung, so daß bereits das Erstarrungsgefüge die weitere Entwicklung bestimmt.

[0012] Durch die erfindungsgemäß vorgeschlagene Einstellung des feinkörnigen globulitischen Gefüges in der Stahlbramme wird ein homogenes und feinstrukturiertes Warmbandgefüge erzielt. Untersuchungen haben ergeben, daß die Streuungen der magnetischen Werte auf ein engeres Streuband beschränkt werden können, wenn man erfindungsgemäß als Vormaterial für die Erzeugung von kornorientiertem Elektroblech Stahlbrammen aus einem Stahl der im Anspruch 1 genannten Zusammensetzung mit feinkörnigem globularem Gefüge verwendet. Dies kann anhand der Zeich-

nung verdeutlicht werden.

Fig. 1 zeigt die Höhe des Wattverlustes über die Länge eines 0,30 mm dicken Bandes, welches aus einer normal erzeugten Stahlbramme gewonnen wurde und

Fig. 2 zeigt den Wattverlust-Verlauf über die Länge eines Bandes gleicher Dicke, das aus einer in erfindungsgemäßer Weise hergestellten Stahlbramme erzeugt wurde.

[0013] Deutlich sichtbar ist die geringere Streuung der Werte eines in erfindungsgemäßer Weise erzeugten Elektrobandes.

[0014] Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die starke Streuung der magnetischen Eigenschaftswerte auf der Verwendung von Stahlbrammen als Vormaterial für die Erzeugung von kornorientiertem Elektroblech beruhen, die ein Stengelkristallgefüge aufweisen.

[0015] Durch die erfindungsgemäß vorgeschlagene Einstellung des feinkörnigen globulitischen Gefüges an der Stahlbramme wird ein homogenes und feinstrukturiertes Warmbandgefüge erzielbar. Methoden zur Erzeugung eines homogenen Brammengefüges sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Homogenes Brammengefüge läßt sich durch Vergießen einer Stahlschmelze mit einer Überhitzungstemperatur von max. 12°C über der Solidustemperatur in das Verteilergefäß der Stranggießanlage erzielen, wie dies aus Stahl und Eisen (1982), S. 451 ff., an sich bekannt war. Es ist dies die Methode, die mit dem geringsten apparativen Aufwand verbunden ist.

[0016] Alternativ oder zusätzlich kann die Stahlschmelze mit Inertgas in der Stranggußkokille mechanisch und/oder mit einer Zentrumsinduktion von 0,02 bis 0,8 T in der Stranggußkokille elektromagnetisch gerührt werden, wie an sich aus Stahl und Eisen (1984), S. 435 ff. bekannt war.

[0017] Zur Förderung der homogenen feinkörnigen globulitischen Erstarrung des Brammengefüges kann bevorzugt der aus der Stranggußkokille ausgezogene Strang mit Spritzwasser in einer Menge von mindestens 0,8 l/kg Stahlschmelze gekühlt werden.

Patentansprüche

- 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

(fortgesetzt)

	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,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Bramme mit feinkörnigem globulitischem Gefüge verwendet wird, in dem mindestens 90 % der Körner einen Durchmesser von höchstens $1/25$ der Brammendicke und einen Streckungsfaktor $F_{\text{Shape}} = d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$ von mindestens 0,5 aufweisen, wobei Korndurchmesser = Durchmesser eines flächenäquivalenten Kreises mit d_{min} = minimaler und d_{max} = maximaler realer Korndurchmesser.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das homogene Brammengefüge durch das Vergießen einer Stahlschmelze mit einer Überhitzungstemperatur von maximal 12 °C über der Solidustemperatur in das Verteilergefäß der Stranggießanlage erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stahlschmelze mit Inertgas in der Stranggußkokille mechanisch und/oder mit einer Zentrumsinduktion von 0,02 bis 0,8 T in der Stranggußkokille elektromagnetisch gerührt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aus der Stranggußkokille ausgezogene Strang mit Spritzwasser in einer Menge von mindestens 0,8 l/kg Stahlschmelze gekühlt wird.

Claims

1. A process for the production of grain oriented electric quality sheet, wherein a slab of a steel containing in % by weight

more than	0.005 to 0.10% C
	2.5 to 4.5% Si
	0.03 to 0.15% Mn
more than	0.01 to 0.05% S
	0.01 to 0.035% Al
	0.0045 to 0.012% N
	0.02 to 0.3% Cu,

residue Fe, including unavoidable impurities, is thoroughly heated at a temperature lower than the solubility temperature of manganese sulphide, at any rate below 1320°C, but above the solubility temperature of copper sulphides, whereafter hot rolling is performed with an initial temperature of at least 960°C and a final temperature in the range of 880 to 1000°C to a final hot strip thickness in the range of 1.5 to 7.0 mm, and then the hot strip is annealed for 100 to 600 sec at a temperature in the range of 880 to 1150°C, then cooled at a cooling rate higher than 15 K/sec and cold rolled in one or more cold rolling steps to final cold strip thickness, whereafter the cold strip is subjected to a recrystallising annealing in a moist atmosphere containing hydrogen and nitrogen, accompanied by decarburisation, high temperature annealing then being performed after a separating agent substantially containing MgO has been applied on both sides and final annealing being performed after an insulating coating has been applied,

characterised in that a slab of finely granular globulitic structure is used in which at least 90% of the grains of which have a maximum diameter of $1/25$ of slab thickness and a stretch factor $F_{\text{shape}} = d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$ of at least 0.5, wherein grain diameter = diameter of a surface-equivalent circle with d_{min} = minimum and d_{max} = maximum real grain diameter.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** the homogeneous slab structure is produced by the casting into the distributing vessel of the continuous casting installation of a steel melt having a maximum superheating temperature 12°C above the solidus temperature.
3. A process according to claims 1 or 2, **characterised in that** the steel melt is mechanically agitated with inert gas in the continuous casting chill mould and/electromagnetically agitated with a centre induction of 0.02 to 0.8 tonnes in the continuous casting chill mould.

4. A process according to claims 1 to 3, **characterised in that** the strand drawn out of the continuous casting chill mould is cooled with sprayed water in a minimum quantity of 0.8 l/kg steel melt.

Revendications

1. Procédé pour fabriquer des tôles électriques à grains orientés, selon lequel on chauffe à coeur une brame formée d'un acier contenant en % en masse,

plus de	0,005 à 0,10 % C, 2,5 à 4,5 % Si,
plus de	0,03 à 0,15 % Mn, 0,01 à 0,05 % S, 0,01 à 0,035 % Al, 0,0045 à 0,012 % N, 0,02 à 0,3 % Cu,

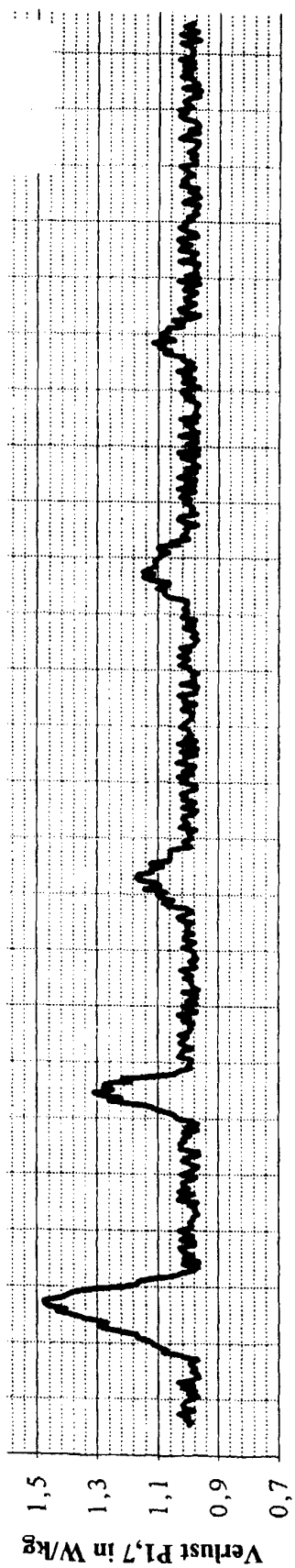
le reste étant formé de Fe y compris des impuretés inévitables, à une température qui est inférieure à la température de solubilité pour le sulfure de manganèse, en tout cas inférieure à 1320°C, mais est supérieure à la température de solubilité pour le sulfure de cuivre, puis on effectue un laminage à chaud de cette brame avec une température initiale égale à au moins 960°C et avec une température finale dans la gamme de 880 à 1000°C jusqu'à ce qu'elle possède l'épaisseur finale du feuillard chaud dans la gamme de 1,5 à 7,0 mm, on applique ensuite un recuit au feuillard chaud pendant une durée de 100 à 600 s à une température située dans la gamme de 880 à 1150°C, puis on le refroidit avec une vitesse de refroidissement supérieure à 15 K/s et on lui applique un laminage à froid en une ou plusieurs étapes de laminage à froid jusqu'à obtenir l'épaisseur finale du feuillard froid, à la suite de quoi on soumet le feuillard froid à un recuit de recristallisation dans une atmosphère humide contenant de l'hydrogène et de l'azote, avec une décarburation simultanée, puis après le dépôt d'un agent de séparation contenant essentiellement du MgO, sur les deux faces du feuillard, on effectue un recuit à haute température et après le dépôt d'un revêtement isolant, on effectue un recuit final, caractérisé en ce qu'on utilise une brame possédant une structure microlithique à grains fins, dans laquelle au moins 90 % des grains possèdent un diamètre égal au maximum à 1/25 de l'épaisseur de la brame et un facteur d'étirage $F_{\text{forme}} = d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$ égal à au moins 0,5, avec un diamètre des grains = diamètre d'un cercle de surface équivalente avec d_{min} = diamètre réel minimum des grains et d_{max} = diamètre réel maximum des grains.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient la structure homogène de la brame par coulée d'une masse fondue d'acier avec une température de surchauffe située au maximum 12°C au-dessus de la température de solidus dans le récipient de distribution de l'installation de coulée continue.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on agite la masse fondue d'acier avec un gaz inerte dans la coquille de coulée continue, mécaniquement et/ou par voie électromagnétique, avec une induction au centre comprise entre 0,02 et 0,8 T dans la coquille de coulée continue.

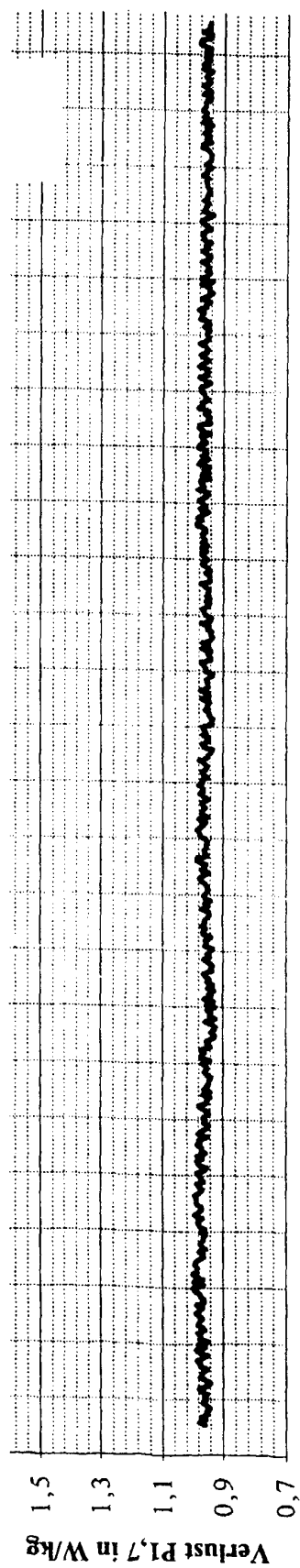
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on refroidit la barre sortant de la coquille de coulée continue avec une pulvérisation d'eau en une quantité égale à au moins 0,8 l/kg de la masse fondue d'acier.

Fig. 1



Bandlänge

Fig. 2



Bandlänge