



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 15 892 T3** 2005.10.20

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 789 093 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 15 892.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP95/02346**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 938 021.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/15291**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.11.1995**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **23.05.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.08.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **09.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C23C 22/00**

C21D 9/46, C21D 8/12

(30) Unionspriorität:

28229294 16.11.1994 JP

28229394 16.11.1994 JP

28229494 16.11.1994 JP

30916294 13.12.1994 JP

30916394 13.12.1994 JP

(73) Patentinhaber:

Nippon Steel Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

YAKASHIRO, Kenichi, Fukuoka 804, JP; HONMA, Hotaka, Futtsu City, Chiba 299-12, JP; ISHIBASHI, Maremizu, Fukuoka 804, JP; SAKAIDA, Akira, Fukuoka 804, JP; KUMANO, Tomoji, Fukuoka 804, JP; YAMASAKI, Koji, Fukuoka 804, JP; KUROKI, Katsuro, Fukuoka 804, JP; TANAKA, Osamu, Kitakyushu City, Fukuoka 804, JP

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ELEKTRISCH DIREKTIONALEN BLECHES MIT GUTER GLASBESCHICHTBARKEIT UND HERVORRAGENDEN MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Elektrostahlblechs mit ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften, wobei in dem Verfahren ein äußerst einheitlicher Glasfilm mit ausgezeichneter, hoher Zugfestigkeit über der gesamten Oberfläche des Coils im abschließenden Endglühschritt erzeugt wird.

[0002] Üblicherweise wird bei der Herstellung eines kornorientierten Elektrostahlblechs eine Stahlbramme, die 2,5 bis 4,0% Si enthält, warm gewalzt, geglüht und ein- oder zweimal unter Zwischenglühen kalt gewalzt, wodurch sich ein Stahlblech mit der Enddicke ergibt. Anschließend wird das Stahlblech in einem Durchlaufglühofen in einer Atmosphäre aus H_2 oder H_2 und N_2 entkohlungsgeglüht, wobei das Verhältnis PH_2O/PH_2 so gesteuert wird, dass Entkohlung, primäre Rekristallisation und Erzeugung eines Oxidfilms, der hauptsächlich SiO_2 enthält, erreicht wird. Nachfolgend wird das Stahlblech mit einer Aufschlämmung eines Glühseparators, der hauptsächlich MgO enthält, mit einer Beschichtungswalze usw. beschichtet, getrocknet, aufgewickelt, abschließend endgeglüht und üblicherweise isolierbeschichtet sowie wärmegeglättet, wodurch sich ein Endprodukt ergibt.

[0003] Da bei der sekundären Rekristallisation des kornorientierten Elektrostahlblechs bei hoher Temperatur (110)<001>Kristallkörner, die jeweils eine<001>Achse besitzen, bevorzugt wachsen und in andere Kristalle migrieren, deren Wachstum durch AlN , MnS usw., die im Stahl als Inhibitoren dispergiert sind, gehemmt ist, wird von den (110)<001>Kristallkörnern angenommen, dass sie bevorzugt wachsen.

[0004] Um ein kornorientiertes Elektrostahlblech mit ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften zu erhalten, sind daher der Dispersionszustand der Inhibitoren im Stahl und deren stabilisierte Kontrolle vor der sekundären Rekristallisation während des Endglühens wichtig. Insbesondere weil die Inhibitoren durch das Stadium der Erzeugung des Glasfilms und die Dicke und Einheitlichkeit des Glasfilms beim abschließenden Endglühen beeinflusst werden, sind der Oxidfilm, der beim Entkohlungsglühen erzeugt wurde, der Glühseparator sowie der Bedingungen während des Glühzyklusses sowie die Bedingungen der Gasatmosphäre beim Endglühen wichtig.

[0005] Die Reaktion zur Erzeugung eines Glasfilms beim Endglühen ist eine Reaktion zur Erzeugung eines Forsteritfilms, der üblicherweise als Glasfilm bezeichnet wird, durch die Umsetzung von MgO im Glühseparator mit einem Oxidfilm, der beim Entkohlungsglühen erzeugt wird und hauptsächlich SiO_2 enthält ($2 MgO + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$). Darüberhinaus wird, wenn AlN als Inhibitor im Stahl während der Erzeugung des Glasfilms verwendet wird, aus Al_2O_3 , MgO , SiO_2 usw. ein Film mit Spinell-Struktur direkt unter dem Forsteritfilm erzeugt. Bei der Reaktion zur Erzeugung des Glasfilms erfolgt im reinen System aus MgO und SiO_2 keine Reaktion, sofern nicht die Temperatur nahe bei $1.600^\circ C$ liegt. Demgemäß sind die Eigenschaften des Glühseparators, wie die Verunreinigungen, Teilchengröße, Teilchengestalt und Aktivität des Hauptbestandteils MgO sowie der Zusatzstoffe als Reaktionsbeschleuniger, zusätzlich zu den Eigenschaften des Oxidfilms (Bestandteile, Erzeugungsstadium) und den Bedingungen beim Endglühen (Glühzyklus, Gasatmosphäre) wichtige Faktoren für die Reaktion zur Erzeugung des Glasfilms. Wie ein Glasfilm bei niedriger Temperatur beim Endglühen gleichmäßig gebildet werden kann, ist eine Schlüsselfrage bei der Erzeugung eines ausgezeichneten Glasfilms und guter magnetischer Eigenschaften.

[0006] Da die Herstellungsbedingungen bis zum Entkohlungsglühen und Endglühen des kornorientierten Elektrostahlblechs den Glasfilm und die magnetischen Eigenschaften, die zur Festlegung dessen Warenwertes wichtig sind, wesentlich beeinflussen, war, wie vorstehend beschrieben, die Entwicklung von Herstellungsbedingungen, die den Stahlbestandteilen angepasst sind, ein wichtiges Problem bei dessen Herstellung.

[0007] Wie vorstehend beschrieben, wird MgO , das im Schritt der Erzeugung eines Glasfilms verwendet wird, zusammen mit einer kleinen Menge von optionalen Zusatzstoffen, die als Reaktionsbeschleuniger enthalten sind, in Wasser zu einer Aufschlämmung suspendiert und auf das Stahlblech aufgetragen. Die Zusatzstoffe sind üblicherweise Oxide, S-Verbindungen, B-Verbindungen und dergleichen, die als Beschleuniger bei der Erzeugung des Glasfilms genutzt wurden.

[0008] MgO kann in Abhängigkeit von seinen Herstellungsbedingungen hochgradig aktiv werden. Unter einigen Misch- und Rührbedingungen kann dann eine Hydratationsreaktion $MgO \rightarrow Mg(OH)_2$ eintreten. Anschließend wird Feuchtigkeit in das Coil (Zwischenräume zwischen den Blechlagen) eingebracht und folglich tritt das Problem auf, dass der Taupunkt zwischen den Blechlagen ansteigt und die Atmosphäre in Richtung der Länge und der Breite uneinheitlich wird. Darüberhinaus beeinflussen die Arten und Mengen der Zusatzstoffe stark die

Qualität und Menge des Glasfilms in Abhängigkeit vom Vorhandensein von überschüssigem Sauerstoff und den Wirkungen der Reaktionsbeschleunigung. Als Folge kann während des Erhitzens beim Endglühen eine nicht einheitliche Reaktion verursacht werden, wodurch ernstliche Filmfehler, wie Sinter bzw. Zunder, Gasmarken, Nadelstichporen und Verfärbung, erzeugt werden. Als Mittel zur Lösung des Problems der starken Hydratation wird im allgemeinen ein Verfahren angewandt, in dem MgO, das durch Brennen bei hoher Temperatur hergestellt wurde, eingesetzt wird. Beispielsweise schlägt die Japanische Patentveröffentlichung Kokai Nr. 62-156 226 ein Verfahren zur Aktivierung der Oberflächenschicht von MgO vor. Gemäß dem Verfahren wird MgO, das durch Brennen bei hoher Temperatur hergestellt wurde, in einer Gasschicht behandelt, wodurch allein in der Oberflächenschicht des MgO eine Hydratationsschicht erzeugt wird. Als Folge werden der Glasfilm und die magnetischen Eigenschaften mäßig verbessert. Darüberhinaus schlagen die hier genannten Erfinder in der Japanischen Patentveröffentlichung Kokai Nr. 63-3022 als Verfahren zur Verbesserung des Glasfilms mit Zusatzstoffen im Glühseparator ein Verfahren vor, wobei 0,5 bis 2,0 Gewichtsteile Antimonsulfat, das vorgegebene Mengen an Sb-, Sr-, Ti- und Zr-Chloriden enthält, zu 100 Gewichtsteilen MgO gegeben werden. Die Reaktion zur Erzeugung des Glasfilms wird durch das Verfahren verbessert und es werden ausgezeichnete Eigenschaften des Glasfilms und magnetische Eigenschaften erhalten. Darüberhinaus schlägt die Japanische Patentveröffentlichung Kokai Nr. 2-5820 ein Verfahren vor, in dem 0,02 bis 1,5 Gewichtsteile eines oder wenigstens zweier Chloride von Sb, Sr, Ti und Zr zu 100 Gewichtsteilen MgO gegeben werden. Die zugegebenen Verbindungen reichern SiO_2 in den Bestandteilen des Oxidfilms auf der Oberfläche des Stahlblechs und die Dichte des Oxidfilms an, hemmen zusätzliche Oxidation und fördern die Reaktionen beim Endglühen, wodurch sich ein ausgezeichneter Kernverlust ergibt. Weiterhin zeigt die Japanische Patentveröffentlichung Kokai Nr. 3-120 376, dass die Zugabe eines Chlorids eines Metalls, ausgewählt aus Na, K, Mg und Ca, zu MgO als Maßnahme zur Verbesserung des Verfahrens der Zugabe von Antimonsulfat als Reaktionsbeschleuniger die Wirkungen zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erreicht, ohne dass Antimonsulfat und Natriumborat in Kombination verwendet werden.

[0009] Darüberhinaus offenbart die Japanische Patentveröffentlichung Kokai Nr. 49-76 719 ein Verfahren zur Verbesserung der Qualität eines kornorientierten Elektrostahlblechs durch Verbesserung des Endglühzyklus. In dem Verfahren wird ein Stahlmaterial eingesetzt, das bis zu 4% Si, bis zu 0,06% C, 0,005 bis 0,100% Sb und 0,01 bis 0,05% Al enthält, und das Verfahren zielt auf eine ausreichende Entwicklung der sekundären Rekristallisation in einem Temperaturbereich von 800 bis 900°C beim abschließenden Endglühen ab. Das heißt, in der Erfindung wird das Stahlmaterial mit einer niedrigen sekundären Rekristallisationstemperatur in einem Temperaturbereich von 800 bis 950°C gehalten, wodurch eine ausreichende sekundäre Rekristallisation bewirkt wird, und nachfolgend wird Reinigungsglühen bei einer Temperatur von wenigstens 1.180°C durchgeführt. Das so erhaltene Stahlblech zeigt verbesserte magnetische Eigenschaften.

[0010] US-A-5 192 373 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Glasfilms auf orientiertem Siliciumbandstahl. In diesem Verfahren wird ein Magnesiabad verwendet, das ein Metallchlorid, ausgewählt aus Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid, umfasst.

[0011] Jedoch können der Glasfilm und die magnetischen Eigenschaften in solchen herkömmlichen Verfahren in Abhängigkeit von den Bedingungen beim Entkohlungsglühen und abschließenden Endglühen manchmal instabil werden. Die Verfahren bleiben noch unzufriedenstellend und müssen weiter verbessert werden.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren bereit, in dem zur Verbesserung der Reaktionen zur Erzeugung des Glasfilms eines kornorientierten Elektrostahlblechs ein neuer Glühseparator und neue Bedingungen beim Endglühen angewandt werden, und eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren bereitzustellen, wobei der Glasfilm einheitlich und hochfest gemacht wird und die magnetischen Eigenschaften bei der tatsächlichen Herstellung unter Verwendung des Verfahrens verbessert werden.

[0013] Für das Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Elektrostahlblechs, umfassend Warmwalzen einer Stahlbramme, die 2,5 bis 4,0% Si als Stahlbestandteil enthält, einmaliges oder zweimaliges Kaltwalzen unter Zwischenglühen, so dass das Stahlblech die Enddicke besitzt, Entkohlungsglühen des Stahlblechs, Beschichten des Stahlblechs mit einem Glühseparator, Endglühen des Stahlblechs und Isolierbeschichten des Stahlblechs, haben die hier genannten Erfinder Untersuchungen bezüglich des Entkohlungsglühens, des Glühseparators, der Bedingungen beim Endglühen usw. zur Verbesserung der Reaktionen zur Erzeugung des Glasfilms durchgeführt.

[0014] Als Ergebnis haben sie gefunden, dass die Reaktionen zur Erzeugung des Glasfilms stark verbessert werden, indem das Stahlblech mit einer Aufschlammung als Glühseparator beschichtet wird, die F in einer Menge von wenigstens 0,005 Gewichtsteilen und Gesamthalogene in Form von F, Cl, Br und I in einer Menge

von 0,015 bis 0,120 Gewichtsteilen als Gesamtmenge an F, Cl, Br und I je 100 Gewichtsteilen MgO enthält; dass wesentlichere Wirkungen zur Verbesserung des Glasfilms und der magnetischen Eigenschaften erhalten werden, wenn die Halogenverbindungen eine gegebene Menge an F oder F und Cl enthalten oder wenn die Halogenverbindungen Verbindungen von F oder F und Cl mit Elementen, ausgewählt aus Fe, Co, Mn, Cu und Ni, in einer Menge von wenigstens 50% als F oder F und Cl, bezogen auf die Gesamthalogene, enthalten und dass als Ergebnis ein einheitlicher Glasfilm hoher Qualität über der gesamten Oberfläche des Coils erzeugt wird und gleichzeitig ausgezeichnete magnetische Eigenschaften erhalten werden, selbst wenn das Coil groß ist. Ebenso haben sie gefunden, dass die Wirkungen weiter stabilisiert und verbessert werden, indem 0,01 bis 0,50 Gewichtsteile einer Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallverbindung zusammen mit 0,015 bis 0,120 Gewichtsteilen F, Cl, Br und I im Verbund zum Glühseparator gegeben werden, und dass noch weiter stabilisierte Wirkungen zum Zeitpunkt der Zugabe der Zusammensetzung erhalten werden, indem die physikalischen Werte der MgO-Basis, nämlich der CAA-Wert, die Teilchengröße und die spezifische Oberfläche, gesteuert werden. Darüberhinaus wird ein kornorientiertes Elektrostahlblech mit ausgezeichneterem Glasfilm und ausgezeichneteren magnetischen Eigenschaften durch die folgenden Bedingungen beim Endglühen erhalten, wenn der erfindungsgemäße Glühseparator verwendet wird:

- (1) im Glühzyklus während des Erhitzens von 850 auf 1.150°C wird das Stahlblech mit einer mittleren Aufheizgeschwindigkeit von 12°C/h erhitzt oder das Stahlblech wird 5 bis 20 Stunden bei einer konstanten Temperatur gehalten; und
- (2) das Verhältnis $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ wird in der Gasatmosphäre während des Erhitzens auf 0,25 eingestellt und/oder das Stahlblech wird in einer Atmosphäre aus N_2 und H_2 , die wenigstens 30% H_2 enthält, oder in einer H_2 -Atmosphäre geglüht.

[0015] Die vorliegende Erfindung liefert Einrichtungen zum Verbessern des Stands der Technik, betreffend das Entkohlungsglühen, einen Glühseparator und das abschließende Endglühen bei der Erzeugung des Glasfilms und der sekundären Rekristallisation, und die Aspekte der Erfindung werden nachstehend beschrieben.

[0016] Ein Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Elektrostahlblechs, umfassend:
 Beschichten eines entkohlungsgeglühten Elektrostahlblechs mit einem Glühseparator;
 dann Endglühen des mit dem Glühseparator beschichteten Elektrostahlblechs;
 dann Beschichten des endgeglühten Elektrostahlblechs mit einem isolierenden Beschichtungsmittel;
 dann Wärmebehandeln des mit dem isolierenden Beschichtungsmittel beschichteten Elektrostahlblechs;
 wobei der Glühseparator eine Aufschlammung umfasst, die MgO enthält, wobei 100 Gewichtsanteile des MgO, welche der Aufschlammung beigegeben werden, F in einer Menge von mindestens 0,005 Gewichtsanteilen und Gesamthalogene, in Form von F, Cl, Br oder I, in einer Gesamtmenge von 0,015 bis 0,120 Gewichtsanteilen in Bezug auf F, Cl, Br und I enthalten, wobei Fluorverbindungen während der Herstellung der MgO-Aufschlammung zugegeben werden.

[0017] Bevorzugte Ausführungsformen werden in den abhängigen Patentansprüchen zusammengefasst.

[0018] Diese Verfahren können in einem weiten Bereich von Herstellungsbedingungen beim Betrieb in Stahlwerken einen einheitlichen, hochfesten Glasfilm erzeugen, der in der Haftung über die gesamte Oberfläche und über die gesamte Breite eines Coils ausgezeichnet ist, und der nach dem Stand der Technik nicht realisiert werden kann. Weiterhin werden als Folge der Erzeugung eines einheitlichen Glasfilms bei tiefer Temperatur die Inhibitoren bis zu hohen Temperaturen stabilisiert und die Absorption von Stickstoff im Stahl und das Entfernen der Inhibitoren wird in geeigneter Weise durchgeführt. Folglich kann ein kornorientiertes Elektrostahlblech erhalten werden, das eine hohe Dichte des magnetischen Flusses und einen geringen Kernverlust zeigt.

[0019] [Fig. 1](#) zeigt die Glühzyklen und die Atmosphärenbedingungen beim Endglühen in Beispiel 3 und die Aufheizgeschwindigkeit, die unter den Bedingungen (A), (B) und (C) verändert wurde.

[0020] [Fig. 2](#) zeigt die Glühzyklen und die Atmosphärenbedingungen beim Endglühen in Beispiel 4 und die Aufheizgeschwindigkeit, die unter den Bedingungen (A), (B) und (C) verändert wurde.

[0021] [Fig. 3](#) zeigt die Glühzyklen und die Atmosphärenbedingungen beim Endglühen in Beispiel 5 und die Aufheizgeschwindigkeit, die unter den Bedingungen (A), (B) und (C) verändert wurde.

[0022] [Fig. 4](#) ist ein Diagramm, das den Einfluss von Halogenen auf die Reaktion zur Erzeugung eines Glasfilms während des Heizschrittes beim Endglühen zeigt.

[0023] Die vorliegende Erfindung kann bei einem beliebigen, wie nachstehend erwähnten Stahlmaterial an-

gewandt werden, so lange es ein kornorientiertes Elektrostahlblech ergeben kann:

- (1) ein kornorientiertes Elektrostahlblech, das durch das herkömmliche Doppel-Walzverfahren hergestellt wurde und in welchem MnS oder MnSe als Inhibitor verwendet wird;
- (2) ein kornorientiertes Elektrostahlblech, das durch das Einzel- oder Doppel-Walzverfahren hergestellt wurde und in welchem MnS + AlN (wie z. B. in der Japanischen Patentveröffentlichung Kokoku Nr. 40-15 644 oder USP 1 965 559 offenbart) oder Sb + MnSe als Inhibitoren verwendet werden; und
- (3) ein kornorientiertes Elektrostahlblech (hergestellt durch ein neues Verfahren der letzten Jahren), wobei das Stahlmaterial darin anders als in herkömmlicher Weise bis zu 0,015% S, 0,010 bis 0,035% Al, bis zu 0,012% N und 0,05 bis 0,45% Mn, ohne MnS als wichtigen Inhibitor, enthält (ein Stahlmaterial zum Erhitzen der Bramme bei niedriger Temperatur), und das durch Entkohlungsglühen und Nitrieren so hergestellt wird, dass die Inhibitoren eingestellt werden (z. B. Japanische Patentveröffentlichung Kokai Nr. 59-56 522)

[0024] Diese Stahlbrammen werden warm gewalzt, auf die Enddicke kalt gewalzt und entkohlungsgeglüht, wodurch hauptsächlich auf der Oberfläche ein Oxidfilm erzeugt wird, der SiO_2 enthält. Der erfindungsgemäße Glühseparator wird nachfolgend auf das Stahlblech aufgetragen. Weiterhin wird, wenn das Ausgangsmaterial in (3) bei niedriger Temperatur der Bramme erhitzt wird, der Glühseparator nach dem Entkohlungsglühen und Nitrieren aufgetragen. Ein Gemisch, das unter Verwendung von F in einer Menge von wenigstens 0,005 Gewichtsteilen und Gesamthalogenen in Form von F, Cl, Br und I in einer Gesamtmenge von 0,015 bis 0,120 Gewichtsteilen als F, Cl, Br und I je 100 Gewichtsteile MgO erhalten wurde, wird als Glühseparator verwendet, wobei Fluorverbindungen während der Herstellung der MgO-Aufschlammung zugegeben werden. Eine Alkalimetallverbindung und/oder Erdalkalimetallverbindung wird gegebenenfalls in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gewichtsteilen zu diesem Zeitpunkt zugegeben. Bevorzugte Voraussetzungen des MgO sind wie folgt: Die spezifische Oberfläche beträgt $10 \text{ m}^2/\text{g}$, wenigstens 50% des MgO besitzen eine Teilchengröße von bis zu $10 \mu\text{m}$ und der CAA-Wert liegt bei 40 bis 250 s. Eine Aufschlammung eines solchen Glühseparators in reinem Wasser wird durch gleichmäßiges Rühren und Dispergieren hergestellt und das Stahlblech wird mit der Aufschlammung mittels einer Beschichtungswalze usw. in der angegebenen Menge beschichtet und aufgewickelt.

[0025] Das aufgewickelte Stahlblech wird nachfolgend bei einer Temperatur von 1.200°C für eine Zeitdauer von 20 Stunden abschließend endgeglüht, wodurch die Erzeugung des Glasfilms, die sekundäre Rekristallisation und Reinigung bewirkt werden. Wenn Halogene oder deren Verbindungen dem Glühseparator hinzugefügt werden, werden ein besserer Glasfilm und bessere magnetische Eigenschaften durch Vorgabe der Aufheizbedingungen während des Erhitzens beim Endglühen erhalten. Die Aufheizbedingungen während des Erhitzens beim bevorzugten Endglühen sind entweder Erhitzen mit einer mittleren Aufheizgeschwindigkeit von $12^\circ\text{C}/\text{Stunde}$ in einem Temperaturbereich von 850 bis 1.150°C oder Halten des Stahlblechs bei einer konstanten Temperatur im Bereich von 850 bis 1.150°C für 5 bis 20 Stunden. Bevorzugt wird für die Atmosphäre während des Erhitzens ein Gas, das wenigstens 30% H_2 enthält, oder ein Gasgemisch aus H_2 und N_2 verwendet. Das so behandelte Coil mit einem darauf erzeugten Glasfilm wird mit Wasser in einer Durchlaufstraße gespült, wodurch der überschüssig vorhandene Glühseparator entfernt wird, mit verdünnter Schwefelsäure leicht dekapiert, mit einem isolierenden Beschichtungsmittel vom Spannung verleihenden Typ, das kolloidales Siliciumdioxid und Phosphorsäuresalz enthält, beschichtet und zwecks des Brennens, Nivellierens und Entspannungsglühens wärmegeglättet, wodurch sich ein Endprodukt ergibt.

[0026] Im kornorientierten Elektrostahlblech beeinflussen das Stadium, die Menge und der Zustand der Erzeugung eines Glasfilms durch die Reihe der Schritte den Abscheidungszustand und die Stabilität von AlN, MnS usw., wenn AlN, MnS usw. durch die Gasatmosphäre oxidiert und nitriert werden. Als Folge werden nicht nur die Qualität des Glasfilms sondern auch die magnetischen Eigenschaften des Produkts beeinflusst. Wenn der Glühseparator und die Bedingungen beim Endglühen in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden solche Probleme, die mit dem Stand der Technik verknüpft sind, sofort gelöst und der Glasfilm und die magnetischen Eigenschaften können stark verbessert werden.

[0027] Als nächstes werden die Gründe für eine Einschränkung der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0028] Wie vorstehend beschrieben, kann die vorliegende Erfindung bei beliebigen Stahlmaterialien angewandt werden, die kornorientierte Elektrostahlbleche ergeben, wie nachstehend beschrieben:

- (1) ein herkömmliches, kornorientiertes Elektrostahlblech, das unter Verwendung von MnS oder MnSe als Inhibitor und zweimaliges Walzen erhalten wurde;
- (2) ein kornorientiertes Elektrostahlblech, das eine hohe Dichte des magnetischen Flusses zeigt und unter Verwendung von AlN + MnS oder Sb + MnSe als Inhibitoren erhalten wurde; und
- (3) ein kornorientiertes Elektrostahlblech, das eine hohe Dichte des magnetischen Flusses zeigt und unter Verwendung von AlN als Hauptinhibitor erhalten wurde (der Inhibitor wird durch Nitrieren nach dem Entkoh-

lungsglühen eingestellt).

[0029] Weil der geeignete Bereich der chemischen Bestandteile in Abhängigkeit von den Stahlmaterialien differiert, schränkt die vorliegende Erfindung die chemischen Bestandteile des Stahls nicht ein.

[0030] In den vorstehend in (1) und (2) erwähnten Stahlmaterialien wird der nach dem Entkohlungsglühen erzeugte Oxidfilm mit dem erfindungsgemäßen Glühseparator beschichtet. Im Stahlmaterial (3) wird das nitrierte Stahlblech mit dem erfindungsgemäßen Glühseparator beschichtet.

[0031] Die vorliegende Erfindung ist zuerst durch die Zusammensetzung des Glühseparators gekennzeichnet. Der in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Glühseparator enthält F in einer Menge von wenigstens 0,005 Gewichtsteilen und Gesamthalogene in Form von F, Cl, Br und I oder eine oder wenigstens zwei Verbindungen dieser Halogene in einer Gesamtmenge von 0,015 bis 0,120 Gewichtsteilen, in Bezug auf F, Cl, Br und I, je 100 Gewichtsteile MgO, das als Hauptbestandteil des Glühseparators verwendet wird. F, Cl, Br und I oder Verbindungen der Halogene werden im Herstellungsschritt der Aufschlammung des Glühseparators zugegeben oder beigemischt. Die Halogene oder Verbindungen üben eine wichtige Wirkung auf die Erzeugung eines Glasfilms und die sekundäre Rekristallisation aus. Das heißt, während des Heizschrittes beim Endglühen verringern diese drastisch den Schmelzpunkt in der Reaktion von MgO mit SiO_2 im Oxidfilm, die auf das Entkohlungsglühen oder Nitrieren folgt. Als Folge wird die Temperatur der Erzeugung des Glasfilms weiter abgesenkt und die Reaktionsgeschwindigkeit wird merklich angehoben. Die meisten der Halogenverbindungen, die im Herstellungsschritt der Aufschlammung zugegeben werden, werden in Wasser, das das Lösungsmittel der Aufschlammung ist, leicht gelöst oder fein dispergiert.

[0032] In den Schritten von der Herstellung bis zum Beschichten oder Trocknen der Aufschlammung werden die ursprünglichen Halogenverbindungen zu Reaktionsprodukten mit MgO und anderen Zusatzstoffen oder Ersatzsubstanzen der Reaktionsprodukte der oberflächlichen Hydratschicht des MgO und bedecken die Oberfläche des MgO und der anderen Zusatzstoffe oder des Oxidfilms des Stahlblechs gleichmäßig. Als Ergebnis wird die Wirkung einer einheitlichen Erzeugung des Glasfilms auf der gesamten Oberfläche des Stahlblechs erreicht.

[0033] Wenn die Gesamtmenge der Halogene F, Cl, Br und I weniger als 0,015 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile MgO beträgt, werden die Wirkungen der Temperaturabsenkung bei der Erzeugungsreaktion des Glasfilms, der Förderung der Reaktion und der einheitlichen Erzeugung des Glasfilms ungenügend. Demgemäß ist die Untergrenze ihrer Gesamtmenge eingeschränkt. Wenn die Gesamtmenge andererseits 0,120 Gewichtsteile übersteigt, wird die Wirkung früher Glaserzeugung aufgrund des Absenkens des Schmelzpunkts in erheblichem Umfang beobachtet. Die Dicke des Glasfilms wird jedoch aufgrund von überschüssigem F, Cl, Br, I usw. uneinheitlich. Weiterhin wirken überschüssige Halogene in einigen extremen Fällen ätzend und zersetzen den Glasfilm, wodurch ein glasloser Zustand erzeugt wird. Dementsprechend ist die Obergrenze ihrer Gesamtmenge eingeschränkt.

[0034] Eine bevorzugte Gesamtzugabemenge von F, Cl, Br und I beträgt 0,027 bis 0,050 Gewichtsteile. Wenn die Gesamtzugabemenge in diesem Bereich liegt, leidet der Glasfilm kaum unter dem Einfluss des Entkohlungsglühens, des abschließenden Endglühens und den Zustand des MgO und ist stark stabilisiert, wodurch ausgezeichnete magnetische Eigenschaften des Stahlblechs erhalten werden.

[0035] Als nächstes werden die Gründe für die Einschränkung der Menge an F im bevorzugten Bereich des Halogengehalts beschrieben. Wie in Anspruch 1 gefordert, beträgt die Gesamtmenge an F, Cl, Br und I 0,015 bis 0,120 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile MgO. Der F-Gehalt in deren Gesamtmenge beträgt wenigstens 0,005 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,010 bis 0,120 Gewichtsteile. Spurenmengen von F oder seiner Verbindungen beschleunigen die Reaktion zur Erzeugung von Mg_2SiO_4 im Verfahren zur Erzeugung des Glasfilms stark. Wenn die Bedingungen seiner Verwendung und der Gehalt geeignet gesteuert werden, wird die Wirkung der Verbesserung einer Erzeugung des Glasfilms stark in ausgeprägter Weise und regelmäßig erreicht, verglichen mit Cl, Br und I oder deren Verbindungen. [Fig. 4](#) zeigt den Einfluss der Halogene auf die Erzeugungsreaktion des Glasfilms im Verlauf des Erhitzens beim Endglühen. [Fig. 4](#) zeigt, dass wenn eine F-Verbindung enthalten ist, die Erzeugung des Glasfilms bei tiefen Temperaturen beginnt und die Wachstumsrate hoch ist. Als Gründe hierfür wird folgendes angenommen. Verglichen mit anderen Verbindungen sind F-Verbindungen thermisch stabil und der Zersetzungsgrad im Bereich niedriger Temperaturen während des Erhitzens beim Endglühen ist klein, verglichen mit anderen Verbindungen. Als Folge behalten F-Verbindungen ihre Wirkung bis in einen Bereich hoher Temperaturen bei, der für die Erzeugung des Glasfilms notwendig ist, und wirken demgemäß effektiv. Wenn die Menge an F-Verbindungen weniger als 0,005 Gewichtsteile beträgt, ist der Grad der

Verbesserung beim Absenken der Erzeugungstemperatur des Glasfilms und die Beschleunigung der Erzeugung des Glasfilms nicht wesentlich. Auch wenn die Rolle von F unbedeutend wird, führen die F-Verbindungen unter der Bedingung, dass die Zugabemengen von Cl, Br und I groß sind, zu Wirkungen, die denjenigen von Cl + Br + I wenigstens gleich sind, wenn ihre Menge weniger als 0,120 Gewichtsteile beträgt. Wenn ihre Menge jedoch wenigstens 0,120 Gewichtsteile beträgt, tritt das Problem auf, dass in Abhängigkeit von den Bedingungen beim Endglühen ein ungleichmäßiger Glasfilm erzeugt wird oder ein glasloser Zustand entsteht, in der gleichen Weise wie im Fall, wo die Gesamtmenge der Halogene übermäßig wird. Daher ist die Menge eingeschränkt.

[0036] Weiterhin sind die Grundelemente der Halogenverbindungen, die im Glühseparator enthalten sind oder diesem zugegeben werden, H, Li, Ba, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Sn, Bi und O. Beispiele der Halogenverbindungen schließen Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide, Fluorwasserstoffsäureverbindungen, Chlorsäureverbindungen, Bromsäureverbindungen, Iodsäureverbindungen, Perfluorsäureverbindungen, Perchlorsäureverbindungen, Perbromsäureverbindungen und Periodsäureverbindungen ein. Jedoch sind die Halogenverbindungen nicht auf die vorstehend erwähnten eingeschränkt. Andere Verbindungen von F, Cl, Br und I oder deren Gemische können auch eingesetzt werden.

[0037] Es muss die Einstellung der Menge an Halogenen im gebrannten MgO-Produkt beim Herstellen der Aufschlammung im Beschichtungsschritt erfolgen, eine oder wenigstens zwei Verbindungen von F, Cl, Br und I, die H, Li, Ba, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Sn, Bi, O usw. enthalten, werden in einer Gesamtmenge von 0,015 bis 0,120 Gewichtsteilen, bezogen auf F, Cl, Br und I, je 100 Gewichtsteile MgO zugegeben. Diese Verbindungen werden zusammen mit anderen gegebenenfalls eingebrachten Zusatzstoffen gerührt und dispergiert, wodurch sich eine Aufschlammung ergibt. Die Verbindungen von F, Cl, Br und I mit den vorstehend erwähnten Elementen werden sehr gut in der wässrigen Aufschlammung gelöst oder dispergiert und verteilen sich gleichmäßig auf der Oberfläche der MgO-Teilchen, in anderen Zusatzstoffen oder auf dem Oxidfilm des Stahlblechs.

[0038] Wie vorstehend beschrieben wird angenommen, dass die Form des Glühseparators in Fall (2) in Abhängigkeit vom Typ und der Menge der anderen zugegebenen Zusatzstoffe und den Bedingungen beim Rühren schwankt. Es ist daher schwierig, die Form der Halogenverbindungen zu bestimmen. Jedoch sind die folgenden Formen in Betracht zu ziehen:

- (1) die Halogene oder Halogenverbindungen, die im Brennschritt verdampft wurden, haften an der Oberfläche des MgO, wodurch dies im Zustand von $\text{MgO}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ bedeckt wird;
- (2) die Halogene oder Halogenverbindungen nehmen als Substituent der Hydratschicht auf der Oberflächenschicht des MgO die Form $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_x$ ein;
- (3) die Halogene oder Halogenverbindungen reagieren mit dem Hauptbestandteil MgO zu $\text{Mg}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_2$; und
- (4) die anfänglichen Halogenverbindungen diffundieren und verteilen sich auf der Oberfläche des MgO-Produkts oder innerhalb des MgO ohne ihre Form zu ändern.

[0039] Diese Halogenverbindungen bewirken eine wesentliche Verbesserung der Reaktivität von MgO mit der SiO_2 -Schicht beim Endglühen.

[0040] Eine bevorzugte Bedingung für die Zugabe der Halogenverbindungen ist, dass die zuzugebenden Halogenverbindungen ein oder wenigstens zwei Fluoride und/oder Chloride der Grundelemente der zuzugebenden Halogenverbindungen sind, wobei die Elemente aus wenigstens Fe, Co, Mn, Cu und Ni ausgewählt werden in einer Menge von wenigstens 50%, für F und/oder Cl, bezogen auf die Gesamthalogene. Fluoride und Chloride von Fe, Co, Mn, Cu, Ni usw. bewirken eine starke Verbesserung des Glasfilms, verglichen mit Fluoriden und Chloriden von anderen Metallelementen. Von den Fluoriden und Chloriden von Fe, Co, Mn, Cu, Ni usw. wird angenommen, dass sie beim Lösen in der Aufschlammung oder der Zersetzung während des Endglühens in Hydroxide, Oxide, Oxyverbindungen usw. umgewandelt werden, wodurch neue Verbundwirkungen erzeugt werden.

[0041] Weiter beträgt die Zugabemenge der Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallverbindungen, die zusammen mit den Halogenverbindungen zugegeben werden, 0,01 bis 0,5 Gewichtsteile, bezogen auf die Gesamtmenge der Halogenverbindungen, für F, Cl, Br und I, nämlich 0,015 bis 0,120 Gewichtsteile. In der vorliegenden Erfindung spielen das Alkalimetall oder die Erdalkalimetalle eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der Halogenverbindungen ab dem Zeitpunkt, zu dem sie der Aufschlammung zugegeben werden, bis zu dem Zeitpunkt, zu dem sie zum Endglühen in den Bereich hoher Temperaturen erhitzt werden. Das heißt, die zugegebenen Halogenverbindungen nehmen die Form (1) bis (4) an, wenn weder Alkalimetallverbindungen noch Erd-

alkalimetallverbindungen vorhanden sind, und die Zustände schwanken in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen. Die Halogenverbindungen können ihre Wirkungen nicht genügend entfalten, sofern sie nicht im Verlauf von Herstellung der Aufschlammung → Trocknen der Beschichtung → Endglühen bis zum Stadium der Erzeugung des Glasfilms stabil gehalten werden. Da die Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen eine starke Affinität zu den Halogen aufweisen, vereinigen sie sich mit diesen vom Stadium der Herstellung der Aufschlammung bis zum Stadium des Trocknens der Beschichtung entsprechend der Löslichkeit selektiv, wodurch die MgO-Teilchen, andere Zusatzstoffe oder der Oxidfilm des Stahlblechs gleichmäßig bedeckt wird und die Halogenverbindungen stabilisiert werden. Weiterhin bewirken die Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen selbst in einem gewissen Grad eine Absenkung des Schmelzpunkts. Als Folge bewirkt die gemeinsame Einwirkung eine effektive Erzeugung des Glasfilms, wodurch sich ein einheitlicher Glasfilm guter Qualität ergibt, und steigert die Wirkung der Verbesserung der magnetischen Eigenschaften.

[0042] Bevorzugte Beispiele für Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen sind in Wasser lösliche Substanzen, wie Hydroxide, Borate, Sulfate, Nitrate und Silikate von Li, Na, K, Ca, Ba, Mg und dergleichen. Wenn die zugegebene Menge weniger als 0,01 Gewichtsteile beträgt, werden die unterstützenden Wirkungen der Stabilisierung und Absenkung des Schmelzpunkts der Halogenverbindungen nicht hervorgerufen. Wenn andererseits die Zugabemenge 0,5 Gewichtsteile übersteigt, bewirken die überschüssigen Alkalimetalle und Erdalkalimetalle Ätzen und eine Reduktion bei den hohen Temperaturen des Endglühens, wodurch Probleme entstehen, wie die Erzeugung von Nadelstichporen, Gasmarken, eines uneinheitlichen Films und dergleichen. Dementsprechend ist die Zugabemenge eingeschränkt.

[0043] Das MgO, zu dem solche Halogenverbindungen und Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen gegeben werden, besitzt einen CAA-Wert von 40 bis 250 s, eine spezifische Oberfläche von wenigstens 10 m²/g und eine derartige Teilchengröße, dass wenigstens 50% des MgO eine Teilchengröße von bis zu 10 µm besitzen. Bei einer Reaktion zur Erzeugung des Glasfilms, in der die Halogenverbindungen entsprechend der vorliegenden Erfindung genutzt werden, ist es für das Stahlblech schwierig, zusätzlicher Oxidation unterzogen zu werden, die durch Feuchtigkeit, Sauerstoff usw. in der Gasatmosphäre im Schritt des Endglühens verursacht wird, weil die Wirkung der Verbesserung der Umsetzung wesentlich ist. Andererseits erfordert die Reaktion zur Glaserzeugung nicht so viel Feuchtigkeit aus MgO und der Gasatmosphäre wie dies herkömmliche Glühseparatoren verlangen. Als Folge kann eine stabilisierte Erzeugung des Glasfilms über die gesamte Oberfläche der Coil in einer Atmosphäre zum Endglühen verwirklicht werden, die sich weit von trocken bis feucht erstreckt. Wenn MgO einen CAA-Wert von weniger als 40 s aufweist, wird die industrielle, stabile Kontrolle der Hydratfeuchtigkeit im Herstellungsschritt der MgO-Aufschlammung schwierig. Als Folge wird die Hydratfeuchtigkeit unvermeidbar instabil und nimmt äußerst zu. Folglich wird die Verbesserung der Stabilität des Glasfilms und der magnetischen Eigenschaften schwierig, selbst wenn der erfindungsgemäße Glühseparator verwendet wird. Wenn MgO andererseits einen CAA-Wert besitzt, der 250 s übersteigt, verringert die MgO-Aufschlammung ungünstigerweise ihre Haftung am Stahlblech während des Auftragens der Aufschlammung, und der Auftragungsvorgang wird ungünstigerweise aufgrund einer Abnahme der Viskosität der Aufschlammung schwierig, obwohl die Hydratfeuchtigkeit stabil ist. Mit dem erfindungsgemäßen Zugabeverfahren der Halogene oder dieser Verbindungen werden solche Probleme gelöst. Als Folge kann eine gute Reaktivität und ein guter Auftragungsvorgang erhalten werden, und ein ausgezeichneter Glasfilm sowie ausgezeichnete magnetische Eigenschaften können verwirklicht werden, wenn das MgO einen CAA-Wert von 40 bis 250 s hat.

[0044] Wenigstens 50% der MgO-Teilchen insgesamt sind MgO-Teilchen mit einer Teilchengröße von bis zu 10 µm. Verglichen mit herkömmlichen Glühseparatoren können gute Produkteigenschaften in einem weiten Bereich von Teilchengrößen erhalten werden. Die Situation der Teilchengröße ist demzufolge derjenigen des vorstehend erwähnten CAA-Werts ähnlich. Wenn die MgO-Teilchen mit einer Teilchengröße von bis zu 10 µm weniger als 50% der gesamten MgO-Teilchen ausmachen, wird die Kontaktfläche zwischen den MgO-Teilchen und dem Stahlblech verringert und die Reaktivität der MgO-Teilchen wird auch verringert. Als Folge sind, selbst wenn der erfindungsgemäße Glühseparator, der Halogenverbindungen enthält, verwendet wird, die Filmeigenschaften in einem gewissen Grad verschlechtert.

[0045] Aus den gleichen Gründen wie vorstehend erwähnt, ist die Voraussetzung einer Verwendung einer spezifischen Oberfläche des MgO abgeschwächt, verglichen mit herkömmlichen Glühseparatoren. Wenn jedoch die spezifische Oberfläche bis zu 10 m²/g beträgt, ist die Reaktivität von MgO äußerst verringert und es kommt in der Regel zu Problemen hinsichtlich Dicke, Gleichmäßigkeit, Haftung und dergleichen des Glasfilms. Demgemäß ist die Untergrenze der spezifischen Oberfläche eingeschränkt. Ein bevorzugter Bereich der spezifischen Oberfläche liegt bei wenigstens 15 m²/g. Ein guter Glasfilm und gute magnetische Eigenschaften werden ungeachtet der Bedingungen usw. beim Endglühen erhalten, so lange die spezifische Oberfläche von MgO in diesem Bereich liegt.

[0046] Die spezifische Oberfläche ist die Oberfläche, die aus der adsorbierten Menge (Monoschicht) an Stickstoff, der von einer gegebenen Menge einer Pulverprobe adsorbiert wird, erhalten wird. Die Vorgehensweise, um diese zu erhalten, wird als Gasschichtadsorption oder physikalische Adsorption von flüssigem Stickstoff bezeichnet und als BET dargestellt.

[0047] Darüberhinaus ist in der vorliegenden Erfindung die Menge des Oxidfilmbestandteils (Fe, Mn)-O so definiert, dass sie 0,015 bis 0,30 g/m² beträgt. Der (Fe, Mn)-O-Bestandteil liegt hauptsächlich in Formen wie Fe₂SiO₄, FeSiO₃, Mn₂SiO₄ und MnSiO₃ auf der Oberflächenschicht des Stahlblechs vor. Das Oxid vom (Fe, Mn)-O-Typ besitzt in gewissem Grad die Wirkung der Beschleunigung der Erzeugungsreaktion des Forsteritfilms und beeinflusst die Durchlässigkeit des Oxidfilms für die Gasatmosphäre. Gemäß der vorliegenden Erfindung trägt dies synergistisch mit Chloriden, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und dergleichen zur Verbesserung der Reaktivität zwischen MgO und SiO₂ bei. Wenn deren Gesamtmenge im Oxidfilm, wobei die Menge durch quantitative Analyse von Fe und Mn (nämlich der (Fe, Mn)-O-Menge) erhalten wird, weniger als 0,015 g/m² beträgt, wird die Wirkung einer ausreichenden Verbesserung der Stabilität des Glasfilms nicht ausreichend erhalten, selbst bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Zugabe von Chloriden und Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen. Wenn die Menge andererseits 0,30 g/m² übersteigt, tritt das Problem auf, dass der Oxidfilm selbst porös wird und die Eigenschaften zur Abdichtung werden verschlechtert. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zugabe von Chloriden und Alkali- und/oder Erdalkalimetallen Fehler des Glasfilms hervorrufen, die für nadelstichtartige Peroxidationsstellen mit metallischem Glanz, Sinter bzw. Zunder, Gasmarken usw. spezifisch sind, oder kann aufgrund des Peroxidationsphänomens die Entfernung von Inhibitoren beschleunigen, wodurch die Dichte des magnetischen Flusses verringert wird und schlechte Kernverluste bewirkt werden. Dementsprechend ist die Menge eingeschränkt.

[0048] Als nächstes werden die Gründe für die Einschränkung des Glühzyklus und der Gasatmosphäre als bevorzugte Bedingungen beim Endglühen entsprechend der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0049] Erstens ist die mittlere Aufheizgeschwindigkeit in einen Temperaturbereich von 850 bis 1.150°C während des Erhitzens auf bis zu 12°C/h festgelegt. Die Untergrenze des Temperaturbereichs ist auf 850°C festgelegt, weil der Glasfilm bis zu einer Temperatur von bis zu 850°C im wesentlichen nicht erzeugt wird und weil der Oxidfilm an der Oberfläche verringert wird und eine ungünstige Wirkung auf die Erzeugung des Glasfilms ausgeübt wird, wenn das Stahlblech mit geringer Aufheizgeschwindigkeit im Bereich niedriger Temperaturen erhitzt wird und über einen langen Zeitraum bei niedrigen Temperaturen gehalten wird. Als Vorgehensweise zum Erhöhen der Temperatur von 850 auf 1.150°C kann das Stahlblech mit einer mittleren Geschwindigkeit von bis zu 12°C/h erhitzt werden oder es kann während des Erhitzens bei einer gegebenen Temperatur im Temperaturbereich gehalten werden. Wenn die mittlere Aufheizgeschwindigkeit 12°C/h übersteigt, ist die Zeit für das Wachstum des Glasfilms nicht ausreichend und es wird keine Verbesserungswirkung erzielt. Wenn das Stahlblech bei einer gegebenen Temperatur gehalten wird, ergibt 5- bis 20stündiges Halten bei der Temperatur ausgezeichnete Wirkungen. Die Bedingungen werden bevorzugt, insbesondere wenn ein einheitlicher Glasfilm und einheitliche magnetische Eigenschaften eines großen Coils erhalten werden sollen. Halten des Coils bei einer konstanten Temperatur während des Erhitzens macht den Temperaturunterschied zwischen dem inneren und dem äußeren Bereich des Coils einheitlich und macht auch die Atmosphäre zwischen den Blechlagen homogen und erzeugt so einen einheitlichen Glasfilm bei niedriger Temperatur. Dementsprechend werden wesentliche Wirkungen bei der Verbesserung des Stahlblechs hervorgerufen. Weiterhin hemmt eine dichte Glasfilmschicht, die während des Endglühens erzeugt wurde, das Eindringen von Stickstoff aus der Atmosphäre im Bereich hoher Temperaturen und unterdrückt andererseits die Entfernung von Inhibitoren. Als Folge werden die Inhibitoren bis zum Stadium der sekundären Rekristallisation stabilisiert gehalten und die magnetischen Eigenschaften werden weiter verbessert. Insbesondere wenn die Vorgehensweise bei einem Stahlmaterial angewandt wird, in dem AlN als Inhibitor verwendet wird, wird die Wirkung der Kontrolle der Aufheizgeschwindigkeit merklich.

[0050] Eine bevorzugte Gasatmosphäre zum Endglühen sollte erstens ein Verhältnis von PH₂O/PH₂ von bis zu 0,25 bei einer Temperatur von bis zu 800°C besitzen. Wie vorstehend beschrieben, wird der Glasfilm im Bereich hoher Temperaturen von wenigstens 850°C erzeugt. Als Folge wird, wenn der Oxidationsgrad während des Erhitzens hoch ist, eine zusätzliche Oxidation vor der Erzeugung des Glasfilms verursacht. Wenn gleich der erfindungsgemäße Glühseparator die zusätzliche Oxidation wesentlich hemmt, gibt es eine Begrenzung hinsichtlich dieser Wirkung, wenn das Verhältnis PH₂O/PH₂ wenigstens 0,25 beträgt. Als Folge werden in der Regel Fehler, wie nadelstichtartige Stellen, Sinter bzw. Zunder und Gasmarken erzeugt. Weiterhin wird, wenn zusätzliche Oxidation eintritt, die Struktur des Oxidfilms porös und folglich wird Nitrieren verursacht oder die Entfernung eines Inhibitors wird beschleunigt, wodurch die magnetischen Eigenschaften verschlechtert werden. Wenn das Verhältnis PH₂O/PH₂ bis zu 0,25 beträgt, wird der Glasfilm aufgrund der Verwendung des

erfindungsgemäßen Glühseparators in stabiler Weise erzeugt. Der Oxidationsgrad der Atmosphäre während des Erhitzens wird dadurch gesteuert, dass die vorstehend erwähnte Hydratationsfeuchtigkeit von MgO, die Beschichtungsmenge des Glühseparators, der Aufwickeldruck, die Menge des Atmosphäregases, die Bestandteile der Gasatmosphäre und dergleichen gesteuert werden.

[0051] Der Gehalt an H_2 als Bestandteil der Gasatmosphäre beträgt vorzugsweise wenigstens 30%. N_2 , $N_2 + H_2$ oder andere Inertgase werden üblicherweise als Gasatmosphäre während des Erhitzens eingesetzt. Wenn der erfindungsgemäße Glühseparator verwendet wird, wird eine Wirkung der starken Verbesserung des Glasfilms und der magnetischen Eigenschaften aufgrund der Verwendung des Gasbestandteils erzielt. Erstens wird der Oxidationsgrad der Stahlbleche verringert und zusätzliche Oxidation während des Erhitzens wird gehemmt, wodurch die Wirkung der Beschleunigung der Reaktion, die durch die Halogenverbindungen hervorgerufen werden, einheitlicher gemacht werden. Zweitens wird die zusätzliche Nitrierung während des Erhitzens gehemmt und die Inhibitoren werden in hohem Maß stabilisiert. Als Folge scheinen der Glasfilm und die magnetischen Eigenschaften in zuverlässiger Weise verbessert zu sein. Eine Atmosphäre, die wenigstens 75% H_2 enthält, ist bevorzugt. Wenn der H_2 -Gehalt in diesem Bereich liegt, wird ein einheitlicher Glasfilm guter Qualität erzeugt und die magnetischen Eigenschaften werden weiter verbessert. Wenn der H_2 -Gehalt weniger als 30% beträgt, kann in Abhängigkeit vom Zustand des MgO zusätzliche Oxidation hervorgerufen werden und Abschnitte mit ungleichmäßiger Erzeugung des Glasfilms können vereinzelt auf dem Coil beobachtet werden oder es können in Abhängigkeit von der Position im Coil Schwankungen hinsichtlich den magnetischen Eigenschaften beobachtet werden.

Beispiel

Beispiel 1 (Vergleich)

[0052] Ein Stahlbarren, der, bezogen auf das Gewicht, 0,080% C, 3,25% Si, 0,070% Mn, 0,024% S, 0,028% Al, 0,0078% N, 0,080% Cu, 0,06% Sn und als Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wurde zu einem warm gewalzten Stahlblech mit einer Dicke von 2,3 mm warm gewalzt. Das Stahlblech wurde bei 1.120°C geglüht, dekapiert und zu einem kalt gewalzten Stahlblech mit einer Dicke von 0,23 mm kalt gewalzt. Das kalt gewalzte Stahlblech wurde anschließend 100 s bei 850°C in einer Durchlaufstraße in einer Atmosphäre, die 25% N_2 und 75% H_2 enthält und einen Taupunkt von 65°C besitzt, entkohlungsgeglüht. Das entkohlungsgeglühte Stahlblech wurde mit einem Glühseparator beschichtet (Trockengewicht: 6 g/m²), getrocknet, aufgewickelt und bei 1.200°C 20 Stunden abschließend endgeglüht, wobei der Glühseparator 5 Gewichtsteile TiO_2 und 100 Gewichtsteile MgO enthielt, das durch Einbringen von Halogenverbindungen während der Herstellung von $Mg(OH)_2$ im Herstellungsverfahren von MgO und Brennen erhalten wurde und die in Tabelle 1 angegebenen chemischen Bestandteile enthielt. Überschüssiges MgO wurde in der Durchlaufstraße entfernt. Das Stahlblech wurde anschließend leicht dekapiert, mit einem isolierenden Beschichtungsmittel, das 70 ml 30%iges kolloidales Siliciumdioxid und 50 ml 50%iges Aluminiumphosphat enthielt, in einer Menge von 5 g/m² (getrocknet und gebrannt) beschichtet und 30 s bei 850°C gebrannt, wodurch sich ein Endprodukt ergab. Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften des Glasfilms und die magnetischen Eigenschaften des Stahlblechs im Test.

Tabelle 1

	Halogene in MgO (%)				Gesamtmenge an Halogenen (%)
	F	Cl	Br	I	
Beispiel 1	0,030	0,010	–	–	0,040
Beispiel 2	0,060	0,010	–	–	0,070
Beispiel 3	0,010	0,030	–	–	0,040
Beispiel 4	0,010	0,060	–	–	0,070
Beispiel 5	0,010	0,010	0,040	–	0,060
Beispiel 6	0,020	0,020	0,020	–	0,060
Beispiel 7	0,020	0,020		0,020	0,060
Beispiel 8	0,060	0,005	–	–	0,065
Vgl.-bsp. 1	0,005	0,005	–	–	0,010
Vgl.-bsp. 2	0,060	0,070			0,130
Vgl.-bsp. 3	0,150	0,005			0,155
Vgl.-bsp. 4	0,040	0,040	0,040	0,040	0,160

Tabelle 2

	Zustand der Glasfilmerzeugung	Eigenschaften des Glasfilms		Magnetische Eigenschaften	
		Filmspannung (kg/mm ²)	Haftung*	B ₈ (T)	W _{17/50} (W/kg)
Beispiel 1	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,50	⊕	1,938	0,81
Beispiel 2	dicker, einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,60	⊕	1,950	0,78
Beispiel 3	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,45	○	1,933	0,85
Beispiel 4	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,48	⊕	1,942	0,82
Beispiel 5	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,47	⊕	1,945	0,83
Beispiel 6	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,53	⊕	1,943	0,80
Beispiel 7	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,45	○	1,940	0,84
Beispiel 8	dicker, einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,63	⊕	1,955	0,77
Vgl.-bsp. 1	sehr dünn, Stahlbasis ist durch den Glasfilm zu sehen	0,12	X	1,890	0,94
Vgl.-bsp. 2	viele unebene Bereiche, viele sinter- bzw. zunderartige Fehler, wenngleich dick	0,30	Δ	1,922	0,88

Vgl.-bsp. 3	viele gasmarkenartige, unebene Bereiche, viele sinter- bzw. zunderartige Fehler	0,20	X	1,928	0,89
Vgl.-bsp. 4	viele nadelstichartige, sinter- bzw. zunderartige Fehler	0,15	Δ	1,910	0,92

Anmerkung

* Ein Stahlblech, auf dem die isolierende Beschichtung aufgetragen worden war, wurde gebogen, wodurch eine Krümmung erzeugt wurde (Durchmesser 15 mm), und die Haftung wurde wie folgt bewertet: ⊕: kein Abblättern; O: geringes Abblättern; Δ: einiges Abblättern; und X: starkes Abblättern.

[0053] Als Ergebnis des Tests wurde gefunden, dass alle Glasfilme, die in den Beispielen unter Verwendung von MgO, das Halogene enthielt, erzeugt wurden, über die gesamte Oberfläche der Stahlbleche einheitlich waren. Weiterhin zeigten die Stahlbleche sehr gute magnetische Eigenschaften. Insbesondere wenn Stahlbleche unter Verwendung von MgO, das Fluor als Haupthalogen enthielt, erhalten wurden, zeigten diese äußerst ausgezeichnete Glasfilme und magnetische Eigenschaften. Andererseits hatte das Vergleichsstahlblech, das unter Verwendung von MgO, das Halogene in verringerter Menge enthielt, erhalten worden war, einen äußerst dünnen Glasfilm, der schlechte Haftung aufwies, und sehr schlechte Ergebnisse hinsichtlich der Dichte des magnetischen Flusses und des Kernverlustes zeigte. Darüberhinaus hatten die Stahlbleche, welche unter Verwendung von MgO mit einem hohen Halogengehalt erhalten worden waren, Glasfilme, die lokal viele unebene Bereiche und viele nadelstichartige und sinterartige bzw. zunderartige Fehler hatten und schlechte Haftung zeigten. Darüberhinaus zeigten die Stahlbleche in den Vergleichsbeispielen auch signifikant schlechte magnetische Eigenschaften, verglichen mit den erfindungsgemäßen Stahlblechen.

Beispiel 2

[0054] Ein Stahlbarren, der, bezogen auf das Gewicht, 0,078% C, 3,15% Si, 0,068% Mn, 0,024% S, 0,030% Al, 0,0078% N, 0,080% Cu, 0,07% Sn und als Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wurde zu einem warm gewalzten Stahlblech mit einer Dicke von 2,3 mm warm gewalzt. Das Stahlblech wurde bei 1.120°C geglüht, dekapiert und zu einem kalt gewalzten Stahlblech mit einer Enddicke von 0,23 mm kalt gewalzt. Das kalt gewalzte Stahlblech wurde anschließend 110 s bei 850°C in einer Durchlaufstraße in einer Atmosphäre, die 25% N₂ und 75% H₂ enthält und einen Taupunkt von 67°C besitzt, entkohlungsgeglüht. Das entkohnungsgeglühte Stahlblech wurde mit einem Glühseparator beschichtet (Trockengewicht: 7 g/m²), getrocknet, aufgewickelt und abschließend endgeglüht und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 isolierbeschichtet, wodurch sich ein Endprodukt ergab, wobei der Glühseparator durch Zugabe der in Tabelle 3 angegebenen Halogenverbindungen zu einer Aufschlammung von 5 Gewichtsteilen TiO₂ und 100 Gewichtsteilen MgO erhalten wurde, das 0,006% F und 0,002% Cl enthielt und einen CAA-Wert von 150 s sowie eine spezifische Oberfläche von 18 m²/g hatte und wovon 80% eine Teilchengröße von bis zu 10 μm hatten. Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften des Glasfilms und die magnetischen Eigenschaften des Stahlblechs im Test.

Tabelle 3

	Zugegebene Halogenverbindungen und ihre Mengen (in Gewichtsteilen der Halogene)				Gesamtmenge an Halogenen (Gewichtsteile)
	F	Cl	Br	I	
Beispiel 1	–	ZnCl ₂ 0,03	–	–	0,038
Beispiel 2	–	ZnCl ₂ 0,06	–	–	0,068
Beispiel 3	–	FeCl ₂ 0,03	–	–	0,038
Beispiel 4	–	FeCl ₂ 0,06	–	–	0,068
Beispiel 5	–	MnCl ₂ 0,03	–	–	0,038
Beispiel 6	–	MnCl ₂ 0,06	–	–	0,068
Beispiel 7	NaF 0,04	MnCl ₂ 0,03	–	–	0,078
Beispiel 8	CaF ₂ 0,04	FeCl ₂ 0,03	–	–	0,078
Beispiel 9	MgF ₂ 0,04	CoCl ₂ 0,03	AgBr 0,02	–	0,098
Beispiel 10	MgF ₂ 0,04	AlCl ₃ 0,03	–	FeI ₂ 0,02	0,098
Vgl.-bsp. 1	–	ZnCl ₂ 0,001	–	–	0,009
Vgl.-bsp. 2	–	FeCl ₂ 0,20	–	–	0,208
Vgl.-bsp. 3	CaF ₂ 0,10	FeCl ₂ 0,06	–	–	0,168
Vgl.-bsp. 4	NaF 0,04	MnCl ₂ 0,03	AgBr 0,10		0,178

Anmerkung

* Verunreinigungen der MgO-Basis: F: 0,006%; Cl: 0,002%; Br: Spuren; I: Spuren

[0055] Beispiel 1 bis Beispiel 6 sind Vergleichsbeispiele.

Tabelle 4

	Zustand der Glasfilmerzeugung	Eigenschaften des Glasfilms		Magnetische Eigenschaften	
		Filmspannung (kg/mm ²)	Haftung*	B ₈ (T)	W _{17/50} (W/kg)
Beispiel 1	bis zu einem gewissen Grad dünn, aber einheitlich und gut	0,35	○	1,928	0,84
Beispiel 2	einheitlich und gut über die gesamte Oberfläche des Stahlblechs	0,48	⊕	1,937	0,83
Beispiel 3	dick, sehr einheitlich und gut; glänzend	0,57	⊕	1,955	0,80
Beispiel 4	dick, sehr einheitlich und gut; glänzend	0,68	⊕	1,950	0,79
Beispiel 5	dick, sehr einheitlich und gut; glänzend	0,50	⊕	1,953	0,81
Beispiel 6	dick, sehr einheitlich und gut; glänzend	0,63	⊕	1,955	0,78
Beispiel 7	einheitlicher und glänzender Glasfilm	0,66	⊕	1,945	0,80
Beispiel 8	dick, sehr einheitlich und gut; glänzend	0,65	⊕	1,960	0,77
Beispiel 9	dick, sehr einheitlich und gut; glänzend	0,55	⊕	1,948	0,78
Beispiel 10	einheitlich und gut; glänzend	0,60	⊕	1,950	0,80

Vgl.-bsp. 1	sehr dünn, Stahlbasis vollständig freigelegt	0,15	X	1,878	0,96
Vgl.-bsp. 2	dunkelgraue Oberfläche, sehr dünn	0,12	X	1,903	0,92
Vgl.-bsp. 3	viele sinter- bzw. zunderartige, unebene Bereiche, lokal dünn	0,18	Δ	1,913	0,92
Vgl.-bsp. 4	viele sinter- bzw. zunderartige, unebene Bereiche, lokal dünn	0,20	Δ	1,920	0,88

[0056] Als Ergebnis des Tests wurde, wann immer erfindungsgemäße Halogenverbindungen dem Glühseparator zugegeben wurden, ein einheitlicher und glänzender Glasfilm erzeugt und die magnetischen Eigenschaften waren signifikant verbessert. Insbesondere wenn Fe-, Mn- und Co-Verbindungen als Cl-Quelle zugegeben wurden, zeigten die so erhaltenen Stahlbleche signifikant verbesserte Eigenschaften des Glasfilms und signifikant verbesserte magnetische Eigenschaften, verglichen mit den Stahlblechen, die durch Zugabe anderer Verbindungen hergestellt wurden. Darüberhinaus hatten, wenn F- und Cl-Verbindungen gleichzeitig als Halogensubstanzen zugegeben wurden, die so erhaltenen Stahlbleche Glasfilme, die in Gleichmäßigkeit und Glanz ausgezeichnet waren, und in der Regel stabile magnetische Eigenschaften. Wenn die Halogenmengen klein waren, hatten die so erhaltenen Stahlbleche andererseits jeweils einen dünnen Glasfilm und zeigten sehr schlechte magnetische Eigenschaften. Weiterhin hatten, wenn die Halogenmengen, verglichen mit derjenigen der vorliegenden Erfindung, übermäßig waren, die erhaltenen Stahlbleche jeweils einen ungleichmäßigen Glasfilm sowie glaslose Bereiche und zeigten signifikant schlechte magnetische Eigenschaften, verglichen mit den erfindungsgemäßen Stahlblechen.

Beispiel 3

[0057] Ein Stahlbarren, der, bezogen auf das Gewicht, 0,055% C, 3,30% Si, 0,130% Mn, 0,0080% S, 0,030% Al, 0,0072% N, 0,04% Sn und als Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wurde auf 1.150°C erhitzt und zu einem warm gewalzten Stahlblech mit einer Dicke von 2,3 mm warm gewalzt. Das Stahlblech wurde bei 1.120°C geglüht und auf eine Enddicke von 0,23 mm kalt gewalzt. Das kalt gewalzte Stahlblech wurde anschließend in einer Durchlaufstraße in einer Atmosphäre, die 25% N₂ und 75% H₂ enthielt und einen Taupunkt von 67°C hatte, 110 s bei 840°C entkohlungsgeglüht und 30 s bei 750°C in einer trockenen Atmosphäre, die 25% N₂, 75% H₂ und NH₃ enthielt, geglüht, wodurch sich im Stahl ein Stickstoffgehalt von 200 ppm ergab. Das geglühte Stahlblech wurde nachfolgend mit der Aufschlammung eines Glühseparators beschichtet (Trockengewicht: 6 g/m²), getrocknet und aufgewickelt, wobei der Glühseparator durch Zugeben von Halogenverbindungen und einer Alkalimetallverbindung oder Erdalkalimetallverbindung zu 5 Gewichtsteilen TiO₂ und 100 Gewichtsteilen MgO erhalten wurde, wie in Tabelle 5 angegeben. Das Stahlblech wurde dann endgeglüht, wobei die Aufheizgeschwindigkeit, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, geändert wurde, und mit dem isolierenden Beschichtungsmittel in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wärmebehandelt, wodurch sich ein Endprodukt ergab. Tabelle 6 zeigt die Eigenschaften des Glasfilms und die magnetischen Eigenschaften des Stahlblechs im Test.

Tabelle 5

	Typ der Halogenverb. und ihre Mengen (in Gewichtsteilen der Halogene)	Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung (Gewichtsteile)	Glühzyklus beim Endglühen
Beispiel 1	MgF ₂ 0,03 / CuCl ₂ 0,04	–	Figur 1 (A)
Beispiel 2	LiF 0,03 / NiCl ₂ 0,04	–	Figur 1 (A)
Beispiel 3	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	–	Figur 1 (A)
Beispiel 4	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	Li ₂ B ₄ O ₇ 0,1	Figur 1 (A)
Beispiel 5	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	K ₂ B ₄ O ₇ 0,2 + CaB ₄ O ₇ 0,2	Figur 1 (A)
Vgl.-bsp. 1	–	Li ₂ B ₄ O ₇ 0,1	Figur 1 (A)
Beispiel 6	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	–	Figur 1 (B)
Beispiel 7	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	Li ₂ B ₄ O ₇ 0,1	Figur 1 (B)
Beispiel 8	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	K ₂ B ₄ O ₇ 0,2 + CaB ₄ O ₇ 0,2	Figur 1 (B)
Vgl.-bsp. 2	–	Li ₂ B ₄ O ₇ 0,1	Figur 1 (B)
Beispiel 9	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	–	Figur 1 (C)
Beispiel 10	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	Li ₂ B ₄ O ₇ 0,1	Figur 1 (C)
Beispiel 11	MgF ₂ 0,03 / FeCl ₂ 0,04	K ₂ B ₄ O ₇ 0,2 + CaB ₄ O ₇ 0,2	Figur 1 (C)
Vgl.-bsp. 3	–	Li ₂ B ₄ O ₇ 0,1	Figur 1 (C)

Anmerkung

Verunreinigungen der MgO-Basis: F: 0,0030; Cl: 0,002; Br: Spuren; I: Spuren

Tabelle 6

	Zustand der Glasfilmerzeugung	Eigenschaften des Glasfilms		Magnetische Eigenschaften	
		Filmspannung (kg/mm ²)	Haftung*	B ₈ (T)	W _{17/50} (W/kg)
Beispiel 1	einheitlich und glänzend, gut	0,52	⊕	1,939	0,82
Beispiel 2	einheitlich und glänzend, gut	0,55	⊕	1,940	0,82
Beispiel 3	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,60	⊕	1,950	0,79
Beispiel 4	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,65	⊕	1,956	0,76
Beispiel 5	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,75	⊕	1,960	0,74
Vgl.-bsp. 1	sehr dünn, ohne Glanz und mit unebenen Bereichen	0,21	X	1,888	0,96
Beispiel 6	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,62	⊕	1,950	0,76
Beispiel 7	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,78	⊕	1,965	0,75
Beispiel 8	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,78	⊕	1,968	0,72
Vgl.-bsp. 2	sehr dünn, Stahlbasis ist durch den Glasfilm zu sehen	0,17	X	1,890	0,94
Beispiel 9	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,53	⊕	1,935	0,84

Beispiel 10	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,57	⊕	1,939	0,81
Beispiel 11	einheitlich und dick, glänzend und äußerst gut	0,58	⊕	1,945	0,80
Vgl.-bsp. 3	sehr dünn, viele unebene Bereiche	0,22	X	1,879	0,95

[0058] Als Ergebnis des Tests wurde gefunden, dass, wenn die erfindungsgemäßen Glühseparatoren eingesetzt wurden, aufgrund der Erzeugung von einheitlichen und guten Glasfilmen stets Stahlbleche mit guten magnetischen Eigenschaften erhalten wurden und dass, insbesondere wenn die Bedingungen beim Endglühen langsamen Glühzyklen entsprachen, wie in **Fig. 1(A)** und **(B)** gezeigt, die so erhaltenen Stahlbleche jeweils einen Glasfilm mit äußerst guten Eigenschaften aufwiesen und äußerst gute magnetische Eigenschaften zeigten. Weiterhin hatte in dem Experiment, in welchem FeCl_2 als Halogenverbindung eingesetzt wurde oder FeCl_2 und eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung gleichzeitig zugegeben wurden, das so erhaltene Stahlblech einen Glasfilm mit verbesserten Eigenschaften und zeigte in der Regel bis zu einem gewissen Grad verbesserte magnetische Eigenschaften. Andererseits wiesen in den Vergleichsbeispielen, in welchen der Glühseparator keine Halogenverbindung enthielt, die so erhaltenen Stahlbleche jeweils einen Glasfilm auf, der, verglichen mit den erfindungsgemäßen Stahlblechen, in einem äußerst schlechten Zustand erzeugt wurde und äußerst schlechte magnetische Eigenschaften zeigte, ungeachtet der Bedingungen beim Endglühen.

Beispiel 4

[0059] Ein Stahlbarren, der, bezogen auf das Gewicht, 0,058% C, 3,35% Si, 0,140% Mn, 0,0075% S, 0,030% Al, 0,0075% N, 0,05% Sn und als Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wurde auf 1.150°C erhitzt und zu einem warm gewalzten Stahlblech mit einer Dicke von 2,3 mm warm gewalzt. Das Stahlblech wurde bei 1.120°C geglüht und zu einem kalt gewalzten Stahlblech mit einer Enddicke von 0,23 mm kalt gewalzt. Das kalt gewalzte Stahlblech wurde anschließend in einer Durchlaufstraße in einer Atmosphäre, die 25% N_2 und 75% H_2 enthielt und einen Taupunkt von 67°C hatte, 110 s bei 840°C entkohlungsgeglüht und 30 s bei 750°C in einer trockenen Atmosphäre, die 25% N_2 , 75% H_2 und NH_3 enthielt, geglüht, wodurch sich im Stahl ein Stickstoffgehalt von 180 ppm ergab. Das geglühte Stahlblech wurde nachfolgend mit einer Aufschlammung in einer Menge von 6 g/m² beschichtet, getrocknet und aufgewickelt, wobei die Aufschlammung durch Zugabe von Halogenverbindungen zu 5 Gewichtsteilen TiO_2 , 0,3 Gewichtsteilen MgB_4O_7 und 100 Gewichtsteilen MgO erhalten wurde, das einen CAA-Wert hatte, der sich, wie in Tabelle 7 gezeigt, von demjenigen des MgO, das im anderen Stahlblech in Beispiel 4 eingesetzt wurde, unterschied. Das Stahlblech wurde dann endgeglüht (wobei für die Stahlbleche, wie in **Fig. 2** gezeigt, die Haltetemperatur während des Erhitzens auf die Temperatur des Endglühens geändert wurde) und isolierbehandelt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wärmebehandelt, wodurch sich ein Endprodukt ergab. Tabelle 8 zeigt die Eigenschaften des Glasfilms und die magnetischen Eigenschaften des Stahlblechs im Test.

Tabelle 7

	Eigenschaften des eingesetzten MgO		Halogenverbindungen und ihre Mengen (Gewichtsteile)* ²	Glühzyklus beim abschließenden Endglühen
	CAA-Wert (s)	spezifische Oberfläche (g/m ²)		
Beispiel 1	50	15	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (A)
Beispiel 2	120	15	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (A)
Beispiel 3	180	20	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (A)
Beispiel 4	240	15	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (A)
Beispiel 5	300	9	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (A)
Beispiel 6	50	20	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (B)
Beispiel 7	120	15	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (B)
Beispiel 8	300	9	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (B)
Beispiel 9	50	20	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (C)
Beispiel 10	120	15	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (C)
Beispiel 11	300	9	MgF ₂ 0,03 / MnCl ₂ 0,03	Figur 2 (C)
Vgl.-bsp. 1	120	15	–	Figur 2 (A)
Vgl.-bsp. 2	120	15	–	Figur 2 (B)
Vgl.-bsp. 3	120	15	–	Figur 2 (C)

²Die Zugabemenge ist in Gewichtsteilen, bezogen auf die Halogene, ausgedrückt.

Anmerkung

Verunreinigungen der MgO-Basis waren wie folgt: F: 0,0030; Cl: 0,002; Br: Spuren; und I: Spuren.

Tabelle 8

	Zustand der Glasfilmerzeugung	Eigenschaften des Glasfilms		Magnetische Eigenschaften	
		Filmspannung (kg/mm ²)	Haftung*	B ₈ (T)	W _{17/50} (W/kg)
Beispiel 1	sehr dick, Gasmarken wurden geringfügig erzeugt	0,58	⊕	1,930	0,85
Beispiel 2	dick, einheitlich, glänzend und äußerst gut	0,75	⊕	1,930	0,78
Beispiel 3	dick, einheitlich, glänzend und äußerst gut	0,70	⊕	1,960	0,75
Beispiel 4	einheitlich, glänzend und äußerst gut	0,65	○	1,958	0,82
Beispiel 5	einheitlich und trüb glänzend	0,48	○	1,941	0,86
Beispiel 6	sehr dick, Gasmarken wurden geringfügig erzeugt	0,62	⊕	1,935	0,85
Beispiel 7	dick, einheitlich, glänzend und äußerst gut	0,72	⊕	1,956	0,72
Beispiel 8	einheitlich und trüb glänzend	0,51	○	1,932	0,84
Beispiel 9	dick, gasmarkenartige, unebene Bereiche wurden in gewissem Grad erzeugt	0,56	⊕	1,926	0,86
Beispiel 10	einheitlich und glänzend, gut	0,56	⊕	1,946	0,80
Beispiel 11	einheitlich, bis zu einem gewissen Grad dünn, trüb	0,40	Δ	1,910	0,85

	glänzend				
Vgl.-bsp. 1	sehr dünn, Metalloberfläche ist zu sehen	0,19	X	1,890	0,95
Vgl.-bsp. 2	sehr dünn, Metalloberfläche ist zu sehen	0,22	X	1,879	0,98
Vgl.-bsp. 3	sehr dünn, Metalloberfläche ist zu sehen	0,26	X	1,895	0,94

[0060] Als Ergebnis des Tests wurde für das Stahlblech, das unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Glühseparators erhalten wurde, stets gefunden, dass es gute Eigenschaften des Glasfilms hatte und gute magnetische Eigenschaften zeigte, verglichen mit den Vergleichsstahlblechen. Weiterhin hatte ein erfindungsgemäßes Stahlblech, das erhalten wurde, indem das Endglühen des Glühzyklus (A) oder (B) durchgeführt wurde, wobei das Stahlblech während des Erhitzens beim Endglühen bei einer konstanten Temperatur gehalten wurde, einen Glasfilm hatte, der stabil und bis zu einem gewissen Grad verbessert war und äußerst gute magnetische Eigenschaften zeigt, verglichen mit Stahlblechen, die erhalten wurden, indem das Endglühen mit dem Glühzyklus (C) durchgeführt wurde, in welchem die Stahlbleche nicht während des Erhitzens beim Endglühen bei einer konstanten Temperatur gehalten wurden. Zudem ist der Einfluss des CAA-Werts von MgO wie nachstehend beschrieben. Wenn MgO hochgradig aktiv war, d. h. einen CAA-Wert von 50 s hatte, wurde der Glasfilm in der Regel uneinheitlich, wenngleich dick, und die magnetischen Eigenschaften waren in der Regel auch bis zu einem gewissen Grad verschlechtert. Wenn MgO inaktiv war, d. h. einen CAA-Wert von 300 s hatte, verringerte der Glasfilm in der Regel seine Dicke und verlor seinen Glanz und auch die magnetischen Eigenschaften waren bis zu einem gewissen Grad verschlechtert. Wenn MgO einen CAA-Wert von 120 bis 240 s hatte, wies das so erhaltene Stahlblech einen gleichmäßigen und glänzenden Glasfilm mit einer guten Zugfestigkeit und guter Haftung auf und zeigte äußerst ausgezeichnete magnetische Eigenschaften. In den Vergleichsbeispielen, in denen keine Halogenverbindungen den Glühseparatoren zugegeben wurden, hatten die so erhaltenen Stahlbleche andererseits jeweils einen Glasfilm mit schlechten Eigenschaften und zeigten schlechte magnetische Eigenschaften.

Beispiel 5

[0061] Ein nitriertes Coil, das in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 behandelt worden war, wurde mit einer Aufschlämmung eines Glühseparators beschichtet (Trockenmenge: 6 g/m²) und aufgewickelt, wobei der Glühseparator durch Zugabe der in Tabelle 9 angegebenen Halogenverbindungen zu 5 Gewichtsteilen TiO₂, 0,5 Gewichtsteilen Li₂B₄O₇ und 100 Gewichtsteilen MgO erhalten wurde, das 0,003% F enthielt und einen CAA-Wert von 150 s sowie eine spezifische Oberfläche von 18 m²/g hatte und wovon 85% eine Teilchengröße von bis zu 10 µm hatten, der sich demjenigen des MgO, das im anderen Stahlblech in Beispiel 4 eingesetzt wurde, unterschied. Das Stahlblech wurde dann abschließend endgeglüht, wobei die Gasatmosphäre während des Erhitzens, wie in [Fig. 3](#) gezeigt, geändert wurde, und isolierbehandelt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wärmebehandelt, wodurch sich ein Endprodukt ergab. Tabelle 10 zeigt die Eigenschaften des Glasfilms und die magnetischen Eigenschaften des Stahlblechs.

Tabelle 9

	Halogenverbindungen und Zugabemengen (in Gewichtsteilen der Halogene)	Bedingungen beim Endglühen	
		Glühzyklus	PH ₂ O/PH ₂ bis 800°C
Beispiel 1	FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (A)	0,15
Beispiel 2	NaF 0,04 + FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (A)	0,15
Beispiel 3	MgF ₂ 0,04 + CoCl ₂ 0,04	Figur 3 (A)	0,15
Vgl.-bsp. 1	–	Figur 3 (A)	0,15
Beispiel 4	FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (A)	0,30
Beispiel 5	NaF 0,04 + FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (A)	0,30
Beispiel 6	MgF ₂ 0,04 + CoCl ₂ 0,04	Figur 3 (A)	0,30
Beispiel 7	FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (B)	0,15
Beispiel 8	NaF 0,04 + FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (B)	0,15
Beispiel 9	MgF ₂ 0,04 + CoCl ₂ 0,04	Figur 3 (B)	0,15
Beispiel 10	FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (C)	0,15
Beispiel 11	NaF 0,04 + FeCl ₂ 0,04	Figur 3 (C)	0,15
Beispiel 12	MgF ₂ 0,04 + CoCl ₂ 0,04	Figur 3 (C)	0,15
Vgl.-bsp. 2	–	Figur 3 (C)	0,15

Anmerkung

Verunreinigungen der MgO-Basis waren wie folgt: F: 0,0030; Cl: 0,002; Br: Spuren; und I: Spuren.

[0062] Beispiel 1, Beispiel 4, Beispiel 7 und Beispiel 10 sind Vergleichsbeispiele.

Tabelle 10

	Zustand der Glasfilmerzeugung	Eigenschaften des Glasfilms		Magnetische Eigenschaften	
		Filmspannung (kg/mm ²)	Haftung*	B ₈ (T)	W _{17/50} (W/kg)
Beispiel 1	einheitlich, dick und glänzend, gut	0,58	⊕	1,945	0,79
Beispiel 2	einheitlich, dick und glänzend, sehr gut	0,68	⊕	1,955	0,74
Beispiel 3	einheitlich, dick und glänzend, sehr gut	0,70	⊕	1,948	0,76
Vgl.-bsp. 1	sehr dünn, viele unebene Bereiche	0,15	X	1,750	—
Beispiel 4	leicht sinter- bzw. zunderartige, unebene Bereiche wurden erzeugt, obwohl dick	0,48	Δ	1,930	0,84
Beispiel 5	sinter- bzw. zunderartige, gasmarkenartige, unebene Bereiche wurden erzeugt, obwohl dick	0,49	Δ	1,928	0,84
Beispiel 6	sinter- bzw. zunderartige, gasmarkenartige, unebene Bereiche wurden erzeugt, obwohl dick	0,52	Δ	1,932	0,83
Beispiel 7	einheitlich, dick und glänzend, gut	0,60	⊕	1,950	0,79
Beispiel 8	einheitlich, dick und glänzend, sehr gut	0,66	⊕	1,945	0,73
Beispiel 9	einheitlich, dick und glänzend,	0,75	⊕	1,948	0,77

	sehr gut				
Beispiel 10	sinter- bzw. zunderartige, gasmarkenartige, unebene Bereiche wurden erzeugt, obwohl dick	0,55	○	1,933	0,84
Beispiel 11	einige sinter- bzw. zunderartige, gasmarkenartige, unebene Bereiche	0,58	○	1,929	0,86
Beispiel 12	einige sinter- bzw. zunderartige, gasmarkenartige, unebene Bereiche	0,52	○	1,935	0,83
Vgl.-bsp. 2	sehr dünn, sinter- bzw. zunderartige Fehler waren vereinzelt vorhanden	0,20	X	1,899	0,93

[0063] Als Ergebnis des Tests wurde gefunden, dass, wenn die erfindungsgemäßen Glühseparatoren eingesetzt wurden oder wenn die Gasatmosphäre beim Erhitzen zum Endglühen wenigstens 70% H₂ enthielt und ein Verhältnis PH₂O/PH₂ hatte, das so erhaltene Stahlblech einen äußerst gleichmäßigen und guten Glasfilm und ausgezeichnete magnetische Eigenschaften aufwies. Wenn die Gasatmosphäre jedoch 75% N₂ enthielt oder ein Verhältnis PH₂O/PH₂ von 0,30 hatte, waren stets sinterartige bzw. zunderartige Fehler oder gasmarkenartige Fehler vereinzelt auf dem Glasfilm vorhanden und die Haftung war schlecht. Weiterhin waren die magnetischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grad schlecht. In den Vergleichsbeispielen, in denen keine Halogenverbindungen als Glühseparator zugegeben wurden, waren andererseits die Eigenschaften des Glasfilms und die magnetischen Eigenschaften deutlich verschlechtert, verglichen mit denjenigen der erfindungsgemäßen Stahlbleche.

[0064] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein ausgezeichneter Glasfilm erhalten werden und die magnetischen Eigenschaften können verbessert werden, indem der Gehalt an Halogenverbindungen im Verlauf der Herstellung des MgO und der Herstellung einer Aufschlammung des MgO auf eine gegebene Menge eingestellt wird. Die Zugabe eines Alkalimetalls und/oder Erdalkalimetalls zu den Halogenverbindungen in Kombination zu diesem Zeitpunkt steigert diese Wirkungen weiter.

[0065] Darüberhinaus werden der Glasfilm und die magnetischen Eigenschaften weiter verbessert, indem der Glühzyklus und die Atmosphärenbedingungen beim Endglühen optimiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Elektrostahlblechs, umfassend:
das Beschichten eines zur Entkohlung geglühten Elektrostahlblechs mit einem Glühseparator;
dann Endglühen des mit dem Glühseparator beschichteten Elektrostahlblechs;
dann Beschichten des endgeglühten Elektrostahlblechs mit einem Mittel für eine isolierende Beschichtung;
dann Wärmebehandeln des mit dem Mittel für eine isolierende Beschichtung beschichteten Elektrostahlblechs;
wobei der Glühseparator eine Aufschlammung umfaßt, die MgO enthält, wobei 100 Gewichtsteile des MgO, welche der Aufschlammung beigegeben werden, F in einer Menge von mindestens 0,005 Gewichtsteilen und Gesamthalogene, in Form von F, Cl, Br oder I, in einer Gesamtmenge von 0,015 bis 0,120 Gewichtsteilen in Bezug auf F, Cl, Br und I enthalten, wobei Fluorverbindungen während der Herstellung der MgO-Aufschlammung

nung zugegeben werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Aufschlammung 0,010 bis 0,50 Gewichtsteile von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus Alkalimetallverbindungen und Erdalkalimetallverbindungen enthält, außer Halogenverbindungen, die gleichzeitig mit den Halogenverbindungen zugegeben wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus Fluoriden und Chloriden eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mn, Cu und Ni, vorhanden ist und mindestens 50% des Gesamthalogens ausmacht, das in Bezug auf das wenigstens eine Fluorid und Chlorid vorhanden ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das MgO eine spezifische Oberfläche von wenigstens $10 \text{ m}^2/\text{g}$, einen CAA-Wert von 40 bis 250 s besitzt, und mindestens 50% des MgO eine Partikelgröße von bis zu $10 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei ein Oxidfilm auf dem Elektrostahlblech nach dem Glühen zur Entkohlung (Fe, Mn)-O in einer Menge von 0,015 bis $0,30 \text{ g/m}^2$ enthält.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Elektrostahlblech endgeglüht wird, in dem mit einer durchschnittlichen Heizrate von bis zu 12°C/h erhitzt wird, während die Endglühtemperatur von 850°C auf 1150°C erhöht wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Elektrostahlblech während des Endglühens für 5 bis 20 Stunden auf einer konstanten Temperatur gehalten wird, und zwar in einem Haltetemperaturbereich von 850°C bis 1150°C während der Temperaturerhöhung beim Endglühen.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Elektrostahlblech während des Endglühens in einer Gasatmosphäre mit einem $\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2$ -Verhältnis von bis zu 0,25 während einer Temperaturerhöhung auf bis zu 800°C geglüht wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Elektrostahlblech während des Endglühens in einer Gasatmosphäre geglüht wird, die eine Mischung von N_2 und H_2 , die wenigstens 30% H_2 , enthält, darstellt, während einer Temperaturerhöhung auf bis zu 800°C .

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Fig.1

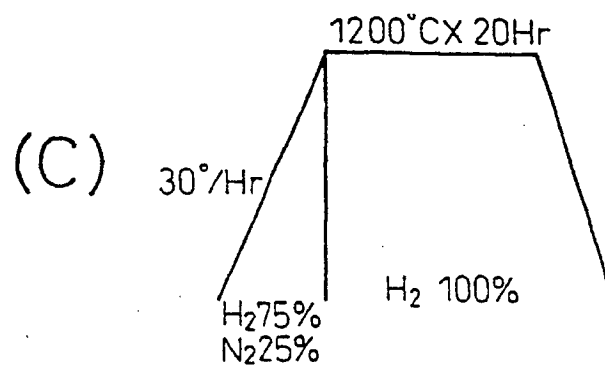
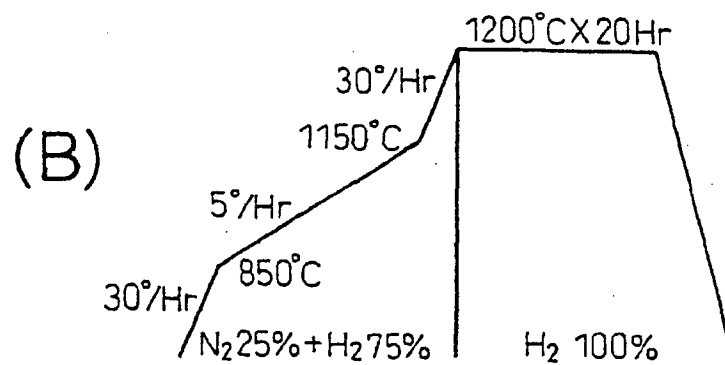
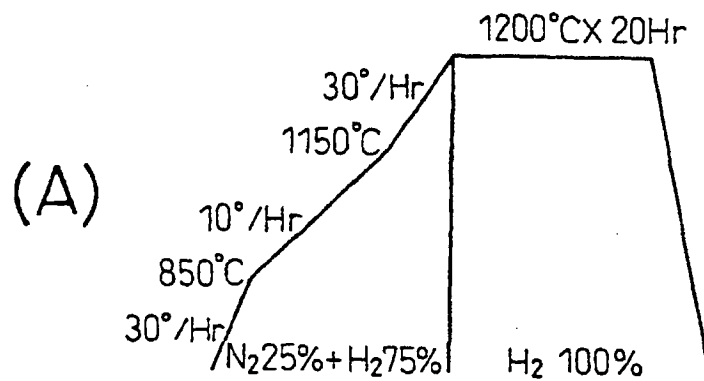


Fig. 2

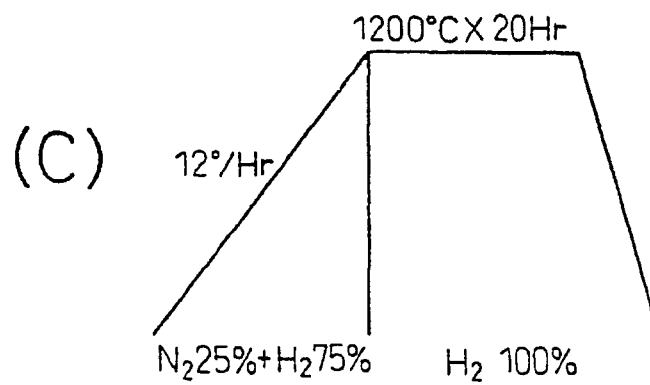
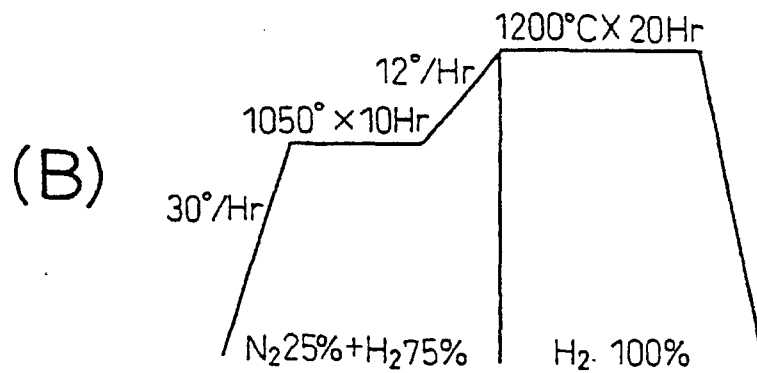
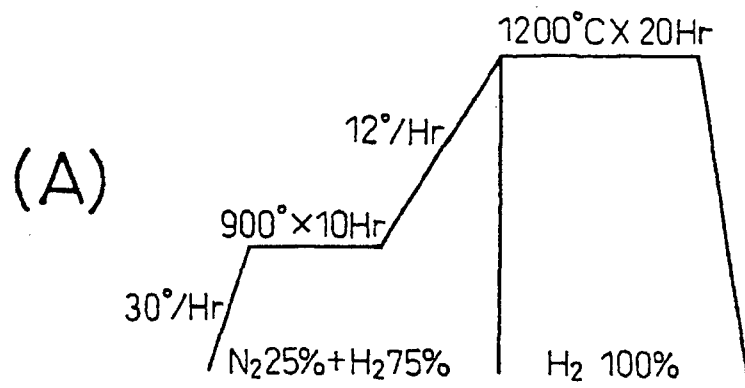


Fig.3

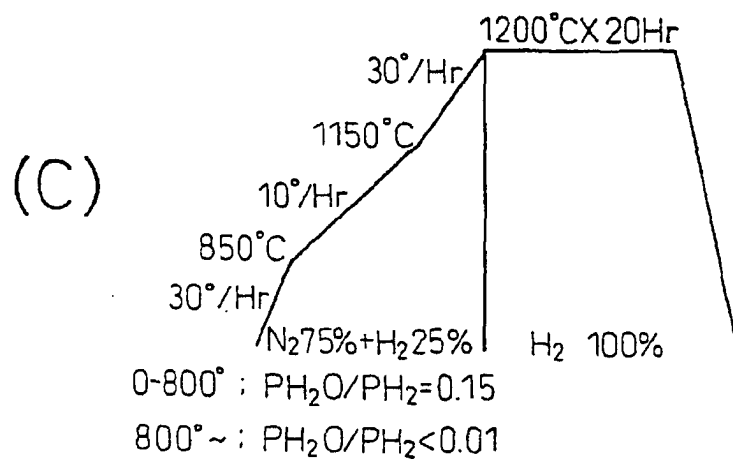
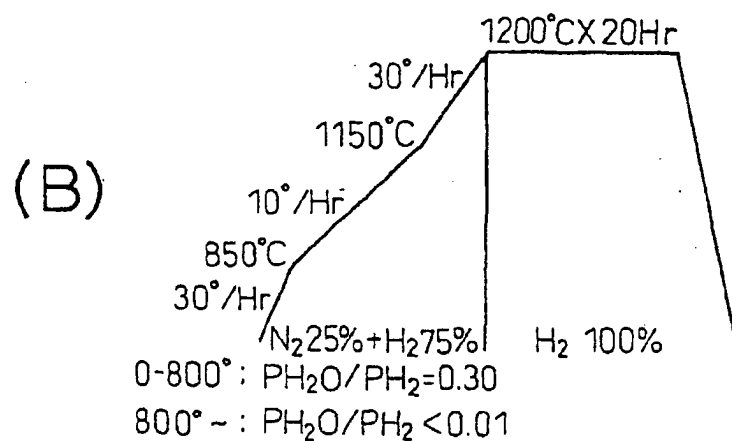
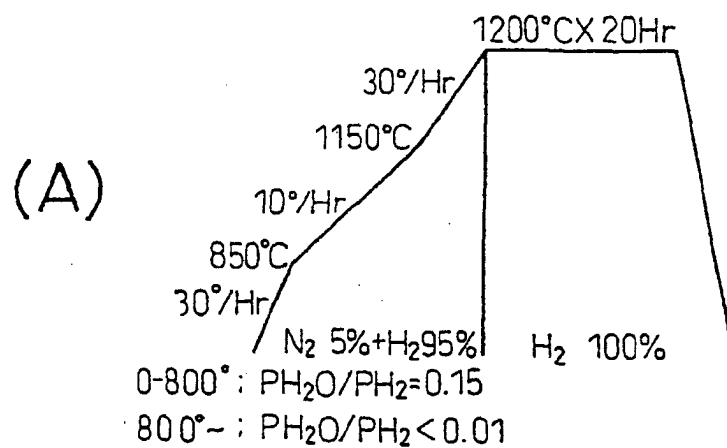


Fig. 4

