



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 21 237 T2 2007.11.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 382 717 B1**
 (21) Deutsches Aktenzeichen: **602 21 237.5**
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP02/04052**
 (96) Europäisches Aktenzeichen: **02 720 582.2**
 (87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/088424**
 (86) PCT-Anmeldetag: **23.04.2002**
 (87) Veröffentlichungstag
 der PCT-Anmeldung: **07.11.2002**
 (97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.01.2004**
 (97) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung beim EPA: **18.07.2007**
 (47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 22/00 (2006.01)**
C21D 9/46 (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2001124473 23.04.2001 JP
2001152756 22.05.2001 JP
2001174669 08.06.2001 JP

(73) Patentinhaber:
Nippon Steel Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, IT

(72) Erfinder:
SHIGESATO, Genichi, futtsu-shi, Chiba 293-8511, JP; FUJII, Hiroyasu - NIPPON STEEL CORP YAWATA, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8501, JP; MURAKAMI, Kenichi, Kitayushu-shi, Fukuoka 804-8501, JP; USHIGAMI, Yoshiyuki, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, JP; NAKAMURA, Shuichi, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, JP; SUGIYAMA, Masaaki C/O NIPPON STEEL CORP T.D., Futtsu-shi, Chiba 293-8511, JP

(54) Bezeichnung: **UNIDIREKTIONALES SILIZIUMBLECH MIT AUSGEZEICHNETER ADHESION VON ZUGKRAFTÜBERTRAGENDER ISOLIERENDER BESCHICHTUNG**

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).

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

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein kornorientiertes Silicium(stahl)blech, das durch Bildung zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme auf einem fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblech hergestellt ist, das durch bewußtes Verhindern der Bildung anorganischer Mineralfilme, die sich aus Forsterit (Mg_2SiO_4) usw. zusammensetzen, und ferner Glätten der Oberflächen in solchem Maß vorbereitet ist, daß es Spiegelglanz zeigt, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Stahlblechs.

Hintergrund der Technik

[0002] Ein kornorientiertes Siliciumblech findet breiten Einsatz als Material für Magnetkerne, und insbesondere zur Minimierung von Energieverlust ist ein Siliciumblech mit kleinem Kernverlust erforderlich. Zur Kernverlustreduzierung ist es wirksam, eine Zugspannung auf ein Stahlblech auszuüben. Aus diesem Grund wird gewöhnlich eine Zugspannung in einem Stahlblech erzeugt und Kernverlust reduziert, indem Beschichtungsfilme gebildet werden, die aus einem Material mit einem kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten als das Stahlblech bei hoher Temperatur bestehen. Ein forsteritartiger Film, der auf einer Stahlblechoberfläche durch die Reaktion von Oxiden mit einem Glühseparator in einem Fertigglühverfahren gebildet wird, erzeugt eine Zugspannung im Stahlblech, und die Haftfähigkeit des Films ist ausgezeichnet.

[0003] Die JP-A-S48-39338 oder US-A-3856568 offenbart, daß die Bildung von Isolierbeschichtungsfilmen durch Beschichten der Oberflächen eines Stahlblechs mit einer hauptsächlich aus kolloidalem Siliciumoxid und Phosphat bestehenden Beschichtungsflüssigkeit und ihr Einbrennen erhebliche Auswirkung auf die Erzeugung einer Zugspannung im Stahlblech hat und den Kernverlust wirksam reduziert.

[0004] Daher kommt allgemein das Verfahren zum Halten der in einem Fertigglühverfahren gebildeten forsteritartigen Filme und anschließenden Bilden hauptsächlich aus Phosphat bestehender Isolierbeschichtungsfilme als Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Siliciumblechs zum Einsatz.

[0005] In den letzten Jahren wurde geklärt, daß die ungeordnete Grenzflächenstruktur eines forsteritartigen Films und eines Grundmetalls die Wirkung einer Zugspannung des Beschichtungsfilms auf die Kernverlustverbesserung etwas reduziert. Angesichts dessen wurde eine Technologie entwickelt, die versucht, Kernverlust weiter zu reduzieren, indem erneut zugspannungserzeugende Beschichtungsfilme nach Entfernen der forsteritartigen Filme gebildet werden, die in einem Fertigglühverfahren zustande kommen, und/oder eine Polierbehandlung weiter zur Anwendung kommt, was z. B. die JP-A-S49-96920 oder US-A-3932236 offenbart.

[0006] Obwohl aber dieser Isolierbeschichtungsfilm eine beträchtliche Haftfähigkeit hat, wenn er auf einem sich hauptsächlich aus Forsterit zusammensetzenden Film gebildet wird, hat er unzureichende Haftfähigkeit, wenn er nach Entfernung eines forsteritartigen Films gebildet wird oder wenn ein forsteritartiger Film an der Bildung in einem Fertigglühverfahren bewußt gehindert wird. Insbesondere ist es bei Entfernung eines forsteritartigen Beschichtungsfilms notwendig, eine gewünschte Zugspannung nur mit einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm zu gewährleisten, der durch Beschichten einer Stahlblechoberfläche mit einer Beschichtungsflüssigkeit zustande kommt, weshalb es notwendig ist, den Isolierbeschichtungsfilm dicker zu gestalten, und eine stärkere Haftfähigkeit erforderlich ist. Aus diesem Grund war es durch ein herkömmliches Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms schwierig, eine durch den Beschichtungsfilm induzierte ausreichend hohe Zugspannung zu erzeugen, um das Optimum aus der Hochglanzbearbeitung einer Stahlblechoberfläche herauszuholen, und zugleich die hohe Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms zu gewährleisten, weshalb der Kernverlust nicht ausreichend reduziert wurde. Angesichts dessen wurden die Verfahren zur Bildung von Oxidfilmen auf den Oberflächen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs vor der Bildung der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme z. B. in den JP-A-S60-131976, H6-184762 oder EP-A-565029, H7-278833, H8-191010 und H9-078252 als Technologien zur Gewährleistung der Haftfähigkeit der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme offenbart.

[0007] Das in der JP-A-S60-131976 offenbarte Verfahren ist ein Verfahren zum Innenoxidieren der Umgebung der Oberflächen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs nach Hochglanzbearbeitung des Stahlblechs zwecks Verbessern der Haftfähigkeit der zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilme durch die innenoxidierten Schichten und somit Kompensieren der Beeinträchtigung des Kernverlusts als Ergebnis der Innenoxidation, d. h. der Spiegelglanzbeeinträchtigung, wobei die Zunahme der Zugspannung durch die verbesserte Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme zustande kommt.

[0008] Das in der JP-A-H6-184762 oder EP-A-565029 offenbarte Verfahren ist ein Verfahren zur Gewährleistung der Haftfähigkeit zwischen jedem von zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech durch die Wirkung außenoxidationsartiger Oxidfilme, die auf den Stahlblechoberflächen gebildet werden, indem ein fertiggeglühtes kornorientiertes Siliciumblech, dem eine Hochglanzpolitur o. ä. verliehen wurde, in einer vorgeschriebenen Atmosphäre bei jeweils vorgeschriebenen Temperaturen geblüht wird.

[0009] Die in der JP-A-H7-278833 offenbarte Technologie ist eine Technologie zum Verhindern der Oxidation eines Stahlblechs, d. h. der Spiegelglanzbeeinträchtigung, während der Bildung kristalliner zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme, wenn sich die zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme in einem kristallinen Zustand befinden, durch vorab erfolgreiches Bilden von Grundbeschichtungsfilm, die sich aus amorphen Oxiden zusammensetzen, auf den Oberflächen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs, das frei von anorganischen Mineralfilmen ist. Das in der JP-A-H8-191010 offenbarte Verfahren ist ein Verfahren zur Kernverlustreduzierung durch Bilden von kristallinem Fayalit auf den Oberflächen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs, das von nichtmetallischen Stoffen gereinigt ist, und Nutzen der zugspannungserzeugenden und haftfähigkeitsverbessernden Wirkungen der Fayalitkristalle. Das in der JP-A-H9-078252 offenbarte Verfahren ist ein Verfahren zur Gewährleistung der Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Beschichtungsfilme und gleichzeitigen Realisierung eines guten Kernverlusts durch Eindämmen der Menge von Grundsiliciumoxidschichten, die auf den Oberflächen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs gebildet werden, das frei von anorganischen Mineralfilmen ist, auf höchstens 100 mg/m².

Offenbarung der Erfindung

[0010] Während es möglich war, die Wirkungen der Haftfähigkeitsverbesserung von Beschichtungsfilm und Kernverlustreduzierung in erheblichem Maß durch Bilden von Oxidfilmen auf den Oberflächen eines kornorientierten Siliciumblechs, das frei von anorganischen Materialien ist, durch Anwendung der o. g. Technologien zu realisieren, war aber die Haftfähigkeit der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme nicht völlig zufriedenstellend. Die Erfindung in ihrer Offenbarung in den Ansprüchen 1 bis 4, die diese Probleme löst, schlägt ein kornorientiertes Siliciumblech und ein Verfahren zur Bildung zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme mit ausreichender Haftfähigkeit an einem fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblech vor, das frei von anorganischen Mineralbeschichtungsfilm ist.

[0011] Der Kern der Erfindung besteht in folgendem:

(1) Kornorientiertes Siliciumblech mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme, die auf dem kornorientierten Siliciumblech gebildet sind, das durch Entfernen anorganischer Mineralfilme, die sich aus Forsterit usw. zusammensetzen, durch Beizen o. ä. oder durch bewußtes Verhindern ihrer Bildung hergestellt ist, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Grenzfläche zwischen jedem der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme und dem Stahlblech folgendes hat: einen äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilm mit 2 bis 500 nm mittlerer Dicke, der sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzt, und/oder einen Mischoxidfilm, der aus einem äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilm mit 2 bis 500 nm mittlerer Dicke, der sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzt, und Teilchenoxiden besteht, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen; und das eine oder mehrere der folgenden Forderungen A oder die Kombination B bis E erfüllt:

A. der Prozentsatz der Teilchenoxide zum Membranoxidfilm beträgt mindestens 2 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Querschnitt;

B. der Prozentsatz von Oxiden, die sich aus einem oder mehreren Elementen zusammensetzen, die aus Fe, Al, Ti, Mn und Cr ausgewählt sind, im Membranoxidfilm beträgt höchstens 50 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Querschnitt;

C. der Prozentsatz von Hohlräumen im Membranoxidfilm beträgt höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Querschnitt;

D. der Prozentsatz von metallischem Eisen im Membranoxidfilm beträgt höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Querschnitt; und

E. die mittlere Dicke von Schichten niedriger Dichte beträgt höchstens 30 % der Gesamtdicke des Membranoxidfilms bei ihrer Bewertung bezogen auf das Verhältnis zwischen elastischer Streustärke und unelastischer Streustärke in der Messung durch Elektronenenergieverlust-Spektroskopie.

(2) Kornorientiertes Siliciumblech mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme nach Punkt (1), dadurch gekennzeichnet, daß die zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme Beschichtungsfilme sind, die durch Einbrennen einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Phosphat und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzt, und/oder einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumoxidsol und Borsäure zusammensetzt, gebildet sind.

(3) Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Siliciumblechs mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme, das vor der Bildung der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme durch folgende Schritte gebildet wird: Glühen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs, das durch Entfernen anorganischer Mineralbeschichtungsfilme, die sich aus Forsterit usw. zusammensetzen, durch Beizen o. ä. oder durch bewußtes Verhindern ihrer Bildung hergestellt ist, in einer gering oxidierenden Atmosphäre, um Oxide auf seinen Oberflächen zu bilden; anschließendes Auftragen einer Flüssigkeit zum Bilden der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme; und Einbrennen der Auftragsflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere der folgenden Forderungen A oder die Kombination B bis E erfüllt:

A. Bildung von Teilchenoxiden, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, zusätzlich zu äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilmen mit 2 bis 500 nm mittlerer Dicke, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, durch Ausüben von Mikrodehnungen und/oder Bilden von Mikrorauigkeiten auf den Oberflächen des Stahlblechs vor dem Glühen in der gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der Oxide, und anschließendes Glühen des Stahlblechs in der gering oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 600 bis 1150°C;

B. Eindämmen des Prozentsatzes von Oxiden, die sich aus einem oder mehreren Elementen zusammensetzen, die aus Fe, Al, Ti, Mn und Cr ausgewählt sind, in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, auf höchstens 50 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Schnitt durch Eindämmen der Erwärmungsgeschwindigkeit auf 10 bis 500°C/s in einem Erwärmungstemperaturbereich von 200 bis 1150°C während des Glühverfahrens in der gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilme und der Teilchenoxide;

C. Eindämmen des Prozentsatzes von Hohlräumen in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, auf höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Schnitt durch Eindämmen der Abkühlungsgeschwindigkeit auf höchstens 100°C/s in einem Abkühlungstemperaturbereich von 1150 auf 200°C während des Glühverfahrens in der gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme und der Teilchenoxide;

D. Eindämmen des Prozentsatzes von metallischem Eisen in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, auf höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Schnitt durch Eindämmen des Taupunkts der Abkühlungsatmosphäre auf höchstens 60°C in einem Abkühlungstemperaturbereich von 1150 auf 200°C während des Glühverfahrens in der gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme und der Teilchenoxide; und

E. Eindämmen der mittleren Dicke von Schichten niedriger Dichte auf höchstens 30 % der Gesamtdicke der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, bei ihrer Bewertung bezogen auf das Verhältnis zwischen elastischer Streustärke und unelastischer Streustärke in der Messung durch Elektronenenergieverlust-Spektroskopie durch Eindämmen der Zeit, in der die Auftragsflüssigkeit zum Bilden der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme und das Stahlblech mit dem amorphen Siliciumoxid einander kontaktieren, auf höchstens 20 s im Temperaturbereich von höchstens 100°C im Verfahren zur Bildung der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme durch Auftragen der Flüssigkeit zum Bilden der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme und Einbrennen der Auftragsflüssigkeit.

(4) Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Siliciumblechs mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme nach Punkt (3), gekennzeichnet durch den Schritt des Einbrennens einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Phosphat und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzt, und/oder einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumoxidsol und Bor-säure zusammensetzt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] [Fig. 1](#) ist eine mikroskopische Aufnahme des Aussehens äußerer oxidationsartiger Teilchenoxide, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzen;

[0013] [Fig. 2](#) ist eine mikroskopische Aufnahme eines TEM-Querschnittsbilds der Probe 23 in Tabelle 3;

[0014] [Fig. 3](#) ist eine mikroskopische Aufnahme eines TEM-Querschnittsbilds der Probe 30 in Tabelle 3; und

[0015] [Fig. 4](#) ist eine mikroskopische Aufnahme eines TEM-Querschnittsbilds der Probe 40 in Tabelle 4.

[0016] Im folgenden werden Einzelheiten der Erfindung erläutert.

[0017] Im Rahmen der Erfindung befaßte man sich mit technischen Verbesserungen zur weiteren Erhöhung der Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme, indem man sich unter den zur Gewährleistung der Haftfähigkeit vorgeschlagenen Technologien auf das Verfahren konzentrierte, durch das Oxide auf den Oberflächen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs vor der Bildung der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme gebildet wurden.

Mikrodehnung, Mikrorauhigkeit und Teilchensiliciumoxid

[0018] Im Rahmen der Erfindung wurde vermutet, daß der Oberflächenzustand eines Stahlblechs eine der Ursachen für unzureichende Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms bildete. Anders gesagt mutmaßte man, daß die Struktur von Oxiden in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand variierte und der Unterschied der Struktur von Oxiden einen Unterschied der Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms bewirkte. Aufgrund dieser Annahme wandte man eine Vorbehandlung auf Stahlbleche vor Oxidation an und untersuchte die Beziehung des Auftrags oder der anderweitigen Vorbehandlung und der Struktur von Oxiden zur Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme.

[0019] Hergestellt wurden kornorientierte Siliciumbleche mit Spiegelglanz als Proben durch Auftragen eines sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzenden Glühseparators auf entkohlungsgeglühte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und Fertigglühen der Stahlbleche zur sekundären Rekristallisation. Danach wurden zwei Arten von Probenstahlblechen hergestellt: eine mit einer Vorbehandlung zur Ausübung von Mikrodehnung auf den Oberflächen mit Hilfe einer Bürste, die mit Siliciumcarbid-Schleifkörnern beschichtet war, und die andere ohne die Vorbehandlung. Anschließend wurden Oxide auf den Oberflächen der Proben gebildet, indem sie einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -1°C für eine Durchwärmzeit von 10 s bei unterschiedlichen Temperaturen unterzogen wurden. Abschließend wurde eine Flüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumphosphat, Chromsäure und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzte, auf die Proben aufgetragen und 30 s bei 835°C in einer Stickstoffatmosphäre eingebrannt, um die zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Untersucht wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme an den so hergestellten Proben.

[0020] Bewertet wurde die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms bezogen auf den Flächenprozentatz der Abschnitte, in denen der Beschichtungsfilm an einem Stahlblech ohne Abblättern haften blieb, wenn ein Probenstahlblech um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser gewickelt wurde (der Flächenprozentatz wird im folgenden als Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz bezeichnet). War die Haftfähigkeit so schlecht, daß ein gesamter Beschichtungsfilm abblätterte, betrug der Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz 0 %, und war die Haftfähigkeit so gut, daß ein Film überhaupt nicht abblätterte, betrug der Prozentatz 100 %. Eine Probe mit einem Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz von höchstens 90 % wurde mit X gekennzeichnet, eine mit einem Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz von 91 bis 95 % wurde mit O gekennzeichnet, und eine mit einem Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz von 96 bis 100 % wurde mit © gekennzeichnet.

[0021] Zur Untersuchung der Struktur von Oxiden, die an der Grenzfläche zwischen einem zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilm und einem Stahlblech vorhanden waren, wurde eine Probe durch das Verfahren mit fokussiertem Ionenstrahl (im folgenden FIB-Verfahren genannt) hergestellt, und die Oxidstruktur wurde mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (im folgenden TEM genannt) an einem Querschnitt der Probe beobachtet. Das FIB-Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung eines Dünnsfilmprüflings mit mehreren Mikrometern Dicke aus einer gewünschten Position einer Probe mit Beschichtungsfilmen, so daß die Filme mit mehreren Mikrometern Dicke, die auf den Stahlblechoberflächen gebildet sind, in Querschnittsrichtung beobachtet werden können. Eine TEM-Beobachtung der Grenzfläche zwischen einem Stahlblech und einem zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilm in einem durch das FIB-Verfahren hergestellten Dünnsfilmprüfling zeigte einen äußeren oxidationsartigen Oxidfilm, der sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzte. Unter den Proben wurden bei denen, auf deren Oberflächen die Mikrodehnung mit Hilfe einer mit Schleifkörnern beschichteten Bürste ausgeübt wurde, bevor die Zwischenschichten bildenden Oxidfilme gebildet wurden, sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzende Teilchenoxide zusätzlich zu den äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilmen beobachtet, und festgestellt wurde, daß die Teilchenoxide in die zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilme eindringen, wobei sie die Membranoxidfilme gemäß [Fig. 1](#) durchdrangen. Im Rahmen der Erfindung wurden solche Grenzflächen bei vielen Proben beobachtet, und man berechnete die Flächenprozentätze der Teilchenoxide zu den Membranoxidfilmen in den Querschnitten (der

Prozentsatz wird nachstehend als Teilchenoxid-Flächenprozentsatz bezeichnet). Berechnet wurde auch die mittlere Dicke eines Films aus äußeren oxidationsartigen Oxiden.

[0022] In Tabelle 1 ist das Ergebnis zusammengefaßt.

Tabelle 1: Beziehung zwischen Vorbehandlungszustand, Wärmebehandlungszustand, Beobachtung am Querschnitt und Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms

Probe Nr.	Vorbehandlungs-zustand	Wärmebe-handlungs-zustand	Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms	
	Bürsten mit schleif-körner-haltiger Bürste	Oxidbil-dungstem-peratur (°C)	Mittlere Filmdicke (nm)	Teilchen-oxid-Flä-chenpro-zentsatz (%)	Film-bestän-digkeits-Flächen-prozent-satz (%)	Bewertung
1	Nein	500	1	0	10	X
2	Ja	"	1	1	20	X
3	Nein	600	2	0	90	X
4	Ja	"	3	7	95	O
5	Nein	700	5	0	90	X
6	Ja	"	7	2	95	O
7	Nein	800	13	1	90	X
8	Ja	"	14	8	95	O
9	Nein	900	21	1	90	X
10	Ja	"	24	2	95	O
11	Nein	1000	42	1	90	X
12	Ja	"	44	4	100	⊙
13	Nein	1100	127	1	90	X
14	Ja	"	132	2	100	⊙
15	Nein	1150	228	1	90	X
16	Ja	"	232	10	100	⊙

[0023] Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Bedingungen zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms die im folgenden dargestellten sind.

[0024] Unter den Bedingungen der Proben Nr. 1 und 2, bei denen die Wärmebehandlungstemperaturen 500°C und die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme 1 nm betragen, betragen die Filmbeständigkeits-Flächenprozentsätze nur 10 bzw. 20 %, und gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme läßt sich unabhängig davon nicht gewährleisten, ob die Vorbehandlung mit der schleifkörnerhaltigen Bürste angewendet wird. Unter den Bedingungen der Proben Nr. 3 bis 16, bei denen die Wärmebehandlungstemperaturen 600 bis 1150°C und die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 2 nm betragen, betragen dagegen die Filmbeständigkeits-Flächenprozentsätze mindestens 90 %, und gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme ist allgemein gewährleistet. Hierbei ist jedoch folgendes zu beachten: Während die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme in den Fällen gut ist, in denen die Vorbehandlungen mit Hilfe der schleifkörnerbeschichteten Bürste angewendet werden und die Querschnitt-Flächenprozentsätze der Teilchenoxide mindestens 2 % betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme nicht völlig einwandfrei, auch wenn die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme groß sind, was zu den Filmbeständigkeits-Flächenprozentsätzen von 90 % in den Fällen führt, in denen die Vorbehandlungen mit Hilfe der schleifkörnerbeschichteten Bürste nicht angewendet werden und die Mengen der Teilchenoxide nur 0 bis 1 % bezogen auf den Querschnitt-Flächenprozentsatz betragen. Insbesondere unter den Bedingungen der Proben Nr. 12, 14 und 16, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 40 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme ausgesprochen gut.

[0025] Gemäß der Ergebnisse von Tabelle 1 läßt sich gute Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms gewährleisten, wenn die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 2 nm und der Schnittflächenprozentsatz von Teilchenoxiden mindestens 2 % beträgt. Daraus wird deut-

lich, daß die Teilchenoxide zusammen mit den Membranoxiden gebildet werden können, wenn Mikrodehnung auf die Oberflächen eines Stahlblechs vor der Wärmebehandlung zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme ausgeübt wird und anschließend die Wärmebehandlung zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme bei einer Temperatur von mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C durchgeführt wird.

[0026] Anschließend wurden im Rahmen der Erfindung Stahlblechproben einem 10sekündigen leichten Beizen in einem 1 %igen Salpetersäurebad bei Raumtemperatur als Vorbehandlung vor der Bildung äußerer oxidationsartiger Oxidfilme unterzogen, um Mikrorauhigkeit an den Oberflächen der Proben zu bilden. Danach wurden unter den o. g. Bedingungen Prüfungen und Bewertungen mit den gleichen Abläufen wie im Fall von Tabelle 1 durchgeführt. In Tabelle 2 ist das Ergebnis gezeigt.

Tabelle 2: Beziehung zwischen Vorbehandlungszustand, Wärmebehandlungszustand, Beobachtung am Querschnitt und Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms

Probe Nr.	Vorbehandlungszustand	Wärmebehandlungszustand	Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms	
	Beizen in Salpetersäurebad	Oxidbildungstemperatur (°C)	Mittlere Filmdicke (nm)	Teilchenoxid-Flächenprozent-satz (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Bewertung
1	Nein	500	1	0	20	X
2	Ja	"	1	1	30	X
3	Nein	600	3	0	90	X
4	Ja	"	3	6	95	O
5	Nein	700	5	0	90	X
6	Ja	"	6	2	95	O
7	Nein	800	12	1	90	X
8	Ja	"	13	8	95	O
9	Nein	900	20	1	90	X
10	Ja	"	22	9	95	O
11	Nein	1000	43	1	90	X
12	Ja	"	45	25	100	⊙
13	Nein	1100	125	1	90	X
14	Ja	"	129	2	100	⊙
15	Nein	1150	218	1	90	X
16	Ja	"	228	10	100	⊙

[0027] Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die Bedingungen zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilms die im folgenden dargestellten sind.

[0028] Unter den Bedingungen der Proben Nr. 1 und 2, bei denen die Wärmebehandlungstemperaturen 500°C und die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme 1 nm betragen, betragen die Filmbeständigkeits-Flächenprozent-sätze nur 20 bzw. 30 %, und gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme läßt sich unabhängig davon nicht gewährleisten, ob die Beizbehandlung mit Salpetersäure zum Erzeugen von Mikrorauhigkeit angewendet wird. Unter den Bedingungen der Proben Nr. 3 bis 16, bei denen die Wärmebehandlungstemperaturen 600 bis 1150°C und die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 2 nm betragen, ist dagegen gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme allgemein gewährleistet. Hierbei ist jedoch folgendes zu beachten: Während die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme in den Fällen gut ist, in denen die leichten Beizbehandlungen in einem Salpetersäurebad angewendet werden und die Querschnitt-Flächenprozent-sätze der Teilchenoxide mindestens 2 % betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme nicht völlig einwandfrei, auch wenn die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme groß sind, was zu den Filmbeständigkeits-Flächenprozent-sätzen von 90 % in den Fällen führt, in denen die Beizbehandlungen nicht angewendet werden und die Mengen der Teilchenoxide nur 0 bis 1 % bezogen auf den Flächenprozent-satz am Querschnitt betragen. Insbesondere unter den Bedingungen der Proben Nr. 12, 14 und 16, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 40 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C

betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme ausgesprochen gut.

[0029] Gemäß den Ergebnissen von Tabelle 2 läßt sich gute Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms gewährleisten, wenn die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 2 nm und der Schnittflächenprozentsatz von Teilchenoxiden mindestens 2 % beträgt. Daraus wird deutlich, daß die Teilchenoxide zusammen mit den Membranoxiden gebildet werden können, wenn Mikrorauigkeit den Oberflächen eines Stahlblechs vor der Wärmebehandlung zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme verliehen wird und anschließend die Wärmebehandlung zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme bei einer Temperatur von mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C durchgeführt wird. Die Mechanismen, durch die die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms und der Schnittflächenprozentsatz von Teilchenoxiden einen erheblichen Einfluß auf die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms gemäß der vorstehenden Beschreibung haben, werden später erläutert.

Erwärmungsgeschwindigkeit und Metalloxide

[0030] Als nächstes wurden im Rahmen der Erfindung die Verfahrensbedingungen zur Bildung des amorphen Siliciumoxids untersucht.

[0031] Im Verlauf der Untersuchungen wurde angenommen, daß das amorphe Siliciumoxid in der Bedingung der Bildung von äußerem oxidationsartigen Siliciumoxid begründet war, besonders in einer Erwärmungsgeschwindigkeit in der Erwärmungsstufe einer Wärmebehandlung, daß sich die Struktur eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms in Abhängigkeit von der Erwärmungsgeschwindigkeit änderte und daß die Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms durch die Struktur des Oxidfilms beeinflusst wurde. Aufgrund dieser Annahme wurden die nachfolgenden Prüfungen durchgeführt, um die Beziehung einer Erwärmungsgeschwindigkeit und der Struktur eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms zur Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms zu studieren.

[0032] Hergestellt wurden kornorientierte Siliciumbleche mit Spiegelglanz als Proben durch Auftragen eines sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzenden Glühseparators auf entkohlungsgeglühte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und Fertigglühen der Stahlbleche zur sekundären Rekristallisation. Äußere oxidationsartige Oxidfilme, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten, wurden auf den Oberflächen der Proben gebildet, indem sie einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -2°C für eine Durchwärmzeit von 15 s unter den Bedingungen unterschiedlicher Temperaturen und Erwärmungsgeschwindigkeiten unterzogen wurden. Anschließend wurde eine Flüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumphosphat, Chromsäure und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzte, auf die Proben aufgetragen und 30 s bei 835°C in einer Stickstoffatmosphäre eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Untersucht wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme an den so hergestellten Stahlblechproben.

[0033] Die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme wurde durch das gleiche Prüfverfahren und die gleichen Beurteilungskriterien wie zuvor bewertet. Zusätzlich wurde die Grenzflächenstruktur zwischen einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech mit Hilfe eines TEM an einem Querschnitt einer durch das FIB-Verfahren hergestellten Probe beobachtet.

[0034] Die Querschnittbeobachtung zeigte das lokale Vorhandensein von Oxiden, die sich aus einem oder mehreren Elementen aus Fe, Al, Ti, Mn und Cr (z. B. Si-Mn-Cr-Oxide, Si-Mn-Cr-Al-Ti-Oxide und Fe-Oxide, im folgenden als Metalloxide bezeichnet) in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm zusammensetzen, der sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzt. Der Querschnitt-Flächenprozentsatz von Metalloxiden in einem sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilm wurde auf der Grundlage mikroskopischer TEM-Aufnahmen berechnet.

[0035] In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt. [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) zeigen Querschnitt-Beobachtungsbilder der Proben Nr. 23 und 30 als Beispiele für die Querschnittbeobachtung.

Tabelle 3 Beziehung zwischen Wärmebehandlungszustand und Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms

Probe Nr.	Wärmebehandlungszustand		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Gesamtbewertung
	Wärmebehandlungstemperatur (°C)	Erwärmungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Bewertung	Film-dicke (nm)	Flächenprozent-satz metallischer Oxide (%)	
1	500	5	20	X	1	20	X
2	"	10	10	X	1	20	X
3	"	20	20	X	1	20	X
4	"	100	10	X	1	30	X
5	"	500	10	X	1	20	X
6	600	5	50	X	2	55	X
7	"	10	95	○	2	45	○
8	"	20	95	○	3	50	○
9	"	100	95	○	2	35	○
10	"	500	95	○	2	35	○
11	700	5	60	X	5	60	X
12	"	10	95	○	6	45	○
13	"	20	95	○	6	30	⊗
14	"	100	95	○	8	35	○
15	"	500	97	○	7	25	⊗
16	800	5	70	X	15	55	X
17	"	10	97	○	13	45	○
18	"	20	95	○	12	30	⊗
19	"	100	95	○	11	40	○
20	"	500	97	○	14	30	⊗
21	900	5	80	X	22	60	X
22	"	10	95	○	23	50	○
23	"	20	96	○	26	30	⊗
24	"	100	95	○	21	40	○
25	"	500	97	○	22	15	⊗
26	1000	5	90	X	47	55	X
27	"	10	100	○	43	30	⊗
28	"	20	100	○	44	25	⊗
29	"	100	100	○	40	30	⊗
30	"	500	100	○	42	20	⊗
31	1100	5	90	X	131	55	X
32	"	10	100	○	128	10	⊗
33	"	20	100	○	135	30	⊗
34	"	100	100	○	118	25	⊗
35	"	500	100	○	130	20	⊗
36	1150	5	90	X	228	55	X
37	"	10	100	○	232	30	⊗
38	"	20	100	○	231	15	⊗
39	"	100	100	○	217	20	⊗
40	"	500	100	○	229	25	⊗

[0036] Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die Bedingungen zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilms die im folgenden dargestellten sind.

[0037] Unter den Bedingungen der Proben Nr. 1 bis 4, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme unter 2 nm liegen und die Wärmebehandlungstemperaturen 500°C betragen, läßt sich unabhängig vom Schnittflächenprozent-satz der Metalloxide keine gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme gewährleisten. Dagegen wird unter den Bedingungen der Proben Nr. 5 bis 40, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 2 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen 600 bis 1150°C betragen, gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme allgemein gewährleistet. Insbesondere unter den Bedingungen der Proben Nr. 26 bis 40, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 40 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme ausgesprochen gut. Allerdings ist folgendes zu beachten: Während die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme in den Fällen gut ist, in denen die Erwärmungsgeschwindigkeiten während der Erwärmungsstufe 10 bis

500°C/s und die Schnittflächenprozentsätze der Metalloxide in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen höchstens 50 % betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme nicht immer gut, auch wenn die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme groß sind, was zu Filmbeständigkeits-Flächenprozentsätzen von höchstens 90 % in den Fällen führt, in denen die Erwärmungsgeschwindigkeiten 5°/s betragen und die Querschnitt-Flächenprozentsätze der Metalloxide größer als 50 % sind.

[0038] Betragen ferner die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C und die Erwärmungsgeschwindigkeiten 20 bis 500°C/s, so betragen die Querschnittflächen-Prozentsätze der Metalloxide in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen höchstens 30 % und die Filmbeständigkeits-Flächenprozentsätze mindestens 96 %, und noch bessere Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme ist gewährleistet.

[0039] Aus Tabelle 3 wird deutlich, daß es zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms unabdingbar ist, daß die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 2 nm und der Querschnitt-Flächenprozentsatz von Metalloxiden im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm höchstens 50 % beträgt. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß zur Bildung eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mit diesen Kennwerten die Temperatur einer Wärmebehandlung zur Bildung des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C betragen muß und die Erwärmungsgeschwindigkeit während der Erwärmungsstufe 10 bis 500°C/s betragen muß.

[0040] Ist noch bessere Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms erforderlich, ist erwünscht, daß der Querschnitt-Flächenprozentsatz von Metalloxiden in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm höchstens 30 % beträgt. Zur Bildung eines solchen äußeren oxidationsartigen Oxidfilms ist erwünscht, daß die Temperatur einer Wärmebehandlung zur Bildung des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C beträgt und die Erwärmungsgeschwindigkeit während der Erwärmungsstufe 20 bis 500°C/s beträgt.

[0041] Die Mechanismen, durch die die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms und der Querschnitt-Flächenprozentsatz von Metalloxiden darin erheblichen Einfluß auf die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms gemäß der vorstehenden Beschreibung haben, werden später erläutert.

Abkühlungsgeschwindigkeit und Hohlräume

[0042] Im Rahmen der Erfindung wurden weiterhin die Verfahrensbedingungen zur Bildung von amorphem Siliciumoxid untersucht.

[0043] Im Verlauf der Untersuchungen vermutete man, daß die Struktur eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit während der Bildung des Films geändert wurde und daß die Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms durch den Strukturunterschied des Oxidfilms beeinflußt wurde. Um dies zu überprüfen, wurde im Rahmen der Erfindung die Beziehung der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Struktur eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms zur Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms durch die nachfolgend dargestellten Prüfungen untersucht.

[0044] Hergestellt wurden kornorientierte Siliciumbleche mit Spiegelglanz als Proben durch Auftragen eines sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzenden Glühseparators auf entkohlungsgeglühte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und Fertigglühen der Stahlbleche zur sekundären Rekristallisation. Äußere oxidationsartige Oxidfilme wurden auf den Oberflächen der Proben gebildet, indem sie einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -5°C für eine Durchwärmzeit von 10 s unter den Bedingungen unterschiedlicher Temperaturen und Abkühlungsgeschwindigkeiten unterzogen wurden. Anschließend wurde eine Flüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Phosphat, Chromsäure und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzte, auf die Probenstahlbleche aufgetragen und 30 s bei 835°C in einer Stickstoffatmosphäre eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Untersucht wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme an den so hergestellten Stahlblechproben.

[0045] Die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme wurde durch das gleiche Prüfverfahren und die gleichen Beurteilungskriterien wie zuvor bewertet. Zusätzlich wurde die Grenzflächenstruktur zwischen einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech mit Hilfe eines TEM an einem Querschnitt einer durch das FIB-Verfahren hergestellten Probe beobachtet.

[0046] Die Querschnittbeobachtung zeigte das lokale Vorhandensein von Hohlräumen in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen. Der Querschnitt-Flächenprozentsatz von Hohlräumen wurde aufgrund von mikrosko-

pischen TEM-Aufnahmen berechnet. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt. Fig. 4 zeigt ein Querschnitt-Beobachtungsbild der Probe Nr. 40 als Beispiel für die Querschnittbeobachtung. Zu beachten ist, daß der Querschnitt der Probe Nr. 40 vor Auftragen der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm beobachtet wurde, da die Haftfähigkeit der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm an der Probe Nr. 40 schlecht und die TEM-Beobachtung des Querschnitts nach Auftragen der zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilm schwierig war. Der Querschnitt-Flächenprozentatz der Hohlräume, der in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen dieser Probe festgestellt wurde, betrug 40 %.

Tabelle 4 Beziehung zwischen Wärmebehandlungszustand und Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms

Probe Nr.	Wärmebehandlungszustand		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Gesamtbewertung
	Wärmebehandlungstemperatur (°C)	Abkühlungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmbeständigkeitsflächenprozentatz (%)	Bewertung	Filmstärke (nm)	Flächenprozentatz metallischer Oxide (%)	
1	500	5	20	X	1	20	X
2	"	10	10	X	1	20	X
3	"	20	20	X	1	20	X
4	"	100	10	X	1	30	X
5	"	500	10	X	1	20	X
6	600	5	50	X	2	55	X
7	"	10	95	○	2	45	○
8	"	20	95	○	3	50	○
9	"	100	95	○	2	35	○
10	"	500	95	○	2	35	○
11	700	5	60	X	5	60	X
12	"	10	95	○	6	45	○
13	"	20	95	○	6	30	⊙
14	"	100	95	○	8	35	○
15	"	500	97	○	7	25	⊙
16	800	5	70	X	15	55	X
17	"	10	97	○	13	45	○
18	"	20	95	○	12	30	⊙
19	"	100	95	○	11	40	○
20	"	500	97	○	14	30	⊙
21	900	5	80	X	22	60	X
22	"	10	95	○	23	50	○
23	"	20	96	○	26	30	⊙
24	"	100	95	○	21	40	○
25	"	500	97	○	22	15	⊙
26	1000	5	90	X	47	55	X
27	"	10	100	○	43	30	⊙
28	"	20	100	○	44	25	⊙
29	"	100	100	○	40	30	⊙
30	"	500	100	○	42	20	⊙
31	1100	5	90	X	131	55	X
32	"	10	100	○	128	10	⊙
33	"	20	100	○	135	30	⊙
34	"	100	100	○	118	25	⊙
35	"	500	100	○	130	20	⊙
36	1150	5	90	X	228	55	X
37	"	10	100	○	232	30	⊙
38	"	20	100	○	231	15	⊙
39	"	100	100	○	217	20	⊙
40	"	500	100	○	229	25	⊙

[0047] Aus Tabelle 4 geht hervor, daß die Bedingungen zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilms die im folgenden dargestellten sind.

[0048] Unter den Bedingungen der Proben Nr. 1 bis 4, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen

Oxidfilme unter 2 nm liegen und die Wärmebehandlungstemperaturen 500°C betragen, läßt sich unabhängig vom Flächenprozentatz der Hohlräume keine gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme gewährleisten. Dagegen wird unter den Bedingungen der Proben Nr. 5 bis 40, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 2 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen 600 bis 1150°C betragen, gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme allgemein gewährleistet. Unter den Bedingungen der Proben Nr. 26 bis 40 und insbesondere dort, wo die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 40 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme ausgesprochen gut. Allerdings ist folgendes zu beachten: Während die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme in den Fällen gut ist, in denen die Abkühlungsgeschwindigkeiten 5 bis 100°C/s und die Flächenprozentätze der Hohlräume in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen höchstens 30 % betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme nicht immer gut, auch wenn die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme groß sind, was zu Filmbeständigkeits-Flächenprozentätzen von 90 % in den Fällen führt, in denen die Abkühlungsgeschwindigkeiten 200°C/s betragen und die Flächenprozentätze der Hohlräume größer als 30 % sind.

[0049] Aus Tabelle 4 wird deutlich, daß es zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms unabdingbar ist, daß die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 2 nm und der Flächenprozentatz von Hohlräumen im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm höchstens 30 % beträgt. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß zur Bildung eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mit diesen Kennwerten die Temperatur einer Wärmebehandlung zur Bildung des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C betragen muß und die Abkühlungsgeschwindigkeit der Wärmebehandlung 5 bis 100°C/s betragen muß.

[0050] Die Mechanismen, durch die die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms und der Flächenprozentatz von Hohlräumen darin erheblichen Einfluß auf die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms gemäß der vorstehenden Beschreibung haben, werden später erläutert.

Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre und metallisches Eisen

[0051] Im Rahmen der Erfindung wurden die Verfahrensbedingungen zur Bildung von amorphem Siliciumoxid weiter untersucht.

[0052] Im Verlauf der Untersuchungen vermutete man, daß die Struktur eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms in Abhängigkeit von den Bedingungen zur Bildung des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms, insbesondere der Abkühlungsatmosphäre, geändert wurde und daß die Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms durch den Strukturunterschied des Oxidfilms beeinflusst wurde. Um dies zu bestätigen, wurde im Rahmen der Erfindung die Beziehung einer Abkühlungsatmosphäre und der Struktur eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms zur Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms durch die nachfolgend dargestellten Prüfungen untersucht.

[0053] Hergestellt wurden kornorientierte Siliciumbleche mit Spiegelglanz als Proben durch Auftragen eines sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzenden Glühseparators auf entkohlungsgeglühte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und Fertigglühen der Stahlbleche zur sekundären Rekristallisation. Äußere oxidationsartige Oxidfilme, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten, wurden auf den Oberflächen der Probenstahlbleche gebildet, indem sie einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von 0°C für eine Durchwärmzeit von 10 s unter den Bedingungen unterschiedlicher Temperaturen und Abkühlungsatmosphären unterzogen wurden. Hierbei wurden die Probenstahlbleche in 100 %igen Stickstoffatmosphären mit unterschiedlichen Taupunkten abgekühlt. Anschließend wurde eine Flüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Phosphat, Chromsäure und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzte, auf die Proben aufgetragen und 30 s bei 835°C in einer Stickstoffatmosphäre eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Untersucht wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme an den so hergestellten Stahlblechproben.

[0054] Die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms wurde durch das gleiche Prüfverfahren und die gleichen Beurteilungskriterien wie zuvor bewertet. Zusätzlich wurde die Grenzflächenstruktur zwischen einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech mit Hilfe eines TEM an einem Querschnitt einer durch das FIB-Verfahren hergestellten Probe beobachtet.

[0055] Die Querschnittbeobachtung zeigte das lokale Vorhandensein von Eisen in einem metallischen Zustand in einem sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilm. Der Querschnitt-Flächenprozentatz von metallischem Eisen in einem sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zu-

sammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilm wurde auf der Grundlage mikroskopischer TEM-Aufnahmen berechnet.

[0056] In Tabelle 5 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Tabelle 5 Beziehung zwischen Wärmebehandlungszustand und Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms

Probe Nr.	Wärmebehandlungszustand		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Gesamtbewertung
	Wärmebehandlungstemperatur (°C)	Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre (°C)	Filmbeständigkeitsflächenprozent-satz (%)	Bewertung	Film-dicke (nm)	Flächenprozent-satz von metallischem Eisen (%)	
1	500	5	10	X	1	20	X
2	"	10	20	X	1	20	X
3	"	50	10	X	1	30	X
4	"	100	20	X	1	10	X
5	"	200	10	X	1	20	X
6	600	5	95	○	2	15	○
7	"	10	95	○	3	20	○
8	"	50	95	○	2	25	○
9	"	100	95	○	3	30	○
10	"	200	50	X	2	35	X
11	700	5	95	○	6	20	○
12	"	10	95	○	7	10	○
13	"	50	95	○	5	25	○
14	"	100	95	○	7	30	○
15	"	200	60	X	6	40	X
16	800	5	95	○	12	10	○
17	"	10	95	○	14	15	○
18	"	50	95	○	10	25	○
19	"	100	95	○	11	20	○
20	"	200	70	X	13	35	X
21	900	5	95	○	23	25	○
22	"	10	95	○	24	20	○
23	"	50	95	○	25	10	○
24	"	100	95	○	20	30	○
25	"	200	80	X	21	40	X
26	1000	5	100	⊙	50	20	⊙
27	"	10	100	⊙	42	15	⊙
28	"	50	100	⊙	48	30	⊙
29	"	100	100	⊙	40	25	⊙
30	"	200	90	X	41	40	X
31	1100	5	100	⊙	135	15	⊙
32	"	10	100	⊙	111	10	⊙
33	"	50	100	⊙	123	30	⊙
34	"	100	100	⊙	125	25	⊙
35	"	200	90	X	118	35	X
36	1150	5	100	⊙	232	25	⊙
37	"	10	100	⊙	215	20	⊙
38	"	50	100	⊙	227	15	⊙
39	"	100	100	⊙	208	20	⊙
40	"	200	90	X	211	40	X

[0057] Aus Tabelle 5 geht hervor, daß die Bedingungen zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilms die im folgenden dargestellten sind.

[0058] Unter den Bedingungen der Proben Nr. 1 bis 4, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme unter 2 nm liegen und die Wärmebehandlungstemperaturen 500°C betragen, läßt sich unabhängig von den Querschnitt-Flächenprozent-sätzen des metallischen Eisens keine gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme gewährleisten. Dagegen wird unter den Bedingungen der Proben Nr. 5 bis 40, bei denen die Dicken

der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 2 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen 600 bis 1150°C betragen, gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm allgemein gewährleistet. Insbesondere unter den Bedingungen der Proben Nr. 26 bis 40, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 40 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm ausgesprochen gut. Allerdings ist folgendes zu beachten: Während die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm in den Fällen gut ist, in denen die Taupunkte der Abkühlungsatmosphäre höchstens 60°C und die Querschnitt-Flächenprozentanteile des metallischen Eisens in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen höchstens 30 % betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm nicht immer gut, auch wenn die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme groß sind, was zu Filmbeständigkeits-Flächenprozentanteilen von 90 % in den Fällen führt, in denen die Taupunkte der Abkühlungsatmosphäre mindestens 65°C betragen und die Schnittflächenprozentanteile des metallischen Eisens 30 % übersteigen.

[0059] Aus Tabelle 5 wird deutlich, daß es zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm unabdingbar ist, daß die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mindestens 2 nm beträgt und die Menge von metallischem Eisen im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm höchstens 30 % bezogen auf den Querschnitt-Flächenprozentanteil beträgt. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß zur Bildung eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mit diesen Kennwerten die Temperatur einer Wärmebehandlung zur Bildung des äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C betragen muß und der Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre der Wärmebehandlung höchstens 60°C betragen darf.

[0060] Zur Senkung des Oxidationsvermögens einer Abkühlungsatmosphäre kann Wasserstoff der Atmosphäre zugegeben werden.

[0061] Die Mechanismen, durch die die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilm und der Querschnitt-Flächenprozentanteil des metallischen Eisens darin erheblichen Einfluß auf die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilm gemäß der vorstehenden Beschreibung haben, werden später erläutert.

Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit und Schichten niedriger Dichte

[0062] Im Rahmen der Erfindung wurde das Verfahren zur Bildung eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm im Anschluß an das Verfahren zur Bildung von amorphem Siliciumoxid untersucht.

[0063] Dabei wurde im Rahmen der Erfindung vermutet, daß in den Verfahren, in denen eine Auftragsflüssigkeit zur Bildung eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm auf ein Stahlblech aufgetragen und eingebrannt wurde, insbesondere die Zeit, in der die Auftragsflüssigkeit und das Stahlblech einander in einem niedrigen Temperaturbereich kontaktierten, einen Einfluß auf die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilm hatte. Anders gesagt schätzten sie, daß die Struktur der Grenzfläche zwischen einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm und einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm, besonders die Struktur auf der Seite des äußeren oxidationsartigen Oxidfilm, in Abhängigkeit von der Zeit geändert wurde, in der die Auftragsflüssigkeit das Stahlblech kontaktierte, und daß die Haftfähigkeit des zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm aufgrund des Unterschieds der Struktur variierte. Aufgrund dieser Annahme untersuchte man im Rahmen der Erfindung die Beziehung der Zeit, in der eine Auftragsflüssigkeit ein Stahlblech kontaktierte, das mit äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen bedeckt war, und der Struktur der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme zur Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilm durch die im folgenden dargestellten Prüfungen.

[0064] Hergestellt wurden kornorientierte Siliciumbleche mit Spiegelglanz als Proben durch Auftragen eines sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzenden Glühseparators auf entkohlungsgeglühte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und Fertigglühen der Stahlbleche zur sekundären Rekristallisation. Äußere oxidationsartige Oxidfilme, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten, wurden auf den Oberflächen der Proben gebildet, indem sie einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre aus 20 % Stickstoff und 80 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von +2°C für eine Durchwärmzeit von 8 s unter den Bedingungen unterschiedlicher Temperaturen und Wärmebehandlungen unterzogen wurden. Anschließend wurde eine Flüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumphosphat, Chromsäure und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzte, auf die Proben aufgetragen und 30 s bei 835°C in einer Stickstoffatmosphäre eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilm zu bilden. Hierbei wurden die zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm gebildet, während die Zeiten geändert wurden, in denen die Auftragsflüssigkeit das Stahlblech im Temperaturbereich von höchstens 100°C kontaktierte. Untersucht wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm an den so hergestellten Probenstahlblechen.

[0065] Die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms wurde durch das gleiche Prüfverfahren und die gleichen Beurteilungskriterien wie zuvor bewertet. Zusätzlich wurde die Grenzflächenstruktur zwischen einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech mit Hilfe eines TEM an einem Querschnitt einer durch das FIB-Verfahren hergestellten Probe beobachtet.

[0066] Daneben wurde die Dichteverteilung in Dickenrichtung eines sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilms durch Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (im folgenden EELS-Verfahren genannt) gemessen.

[0067] Das EELS-Verfahren ist ein Verfahren, bei dem ein Elektronenstrahl in Dickenrichtung einer durch das FIB-Verfahren o. ä. hergestellten Dünnschichtprobe abgestrahlt, die Stärke gestreuter Elektronenstrahlen als Funktion der verlorenen Energie gemessen und die Dichte des Films anhand des Verhältnisses zwischen elastischer Streustärke und unelastischer Streustärke berechnet wird, wobei vorteilhaft die Tatsache genutzt wird, daß das Verhältnis proportional zur Dichte von Stoffen ist, aus denen sich der Film zusammensetzt.

[0068] Dünnschichtproben wurden durch das FIB-Verfahren hergestellt, die Dichten sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzender äußerer oxidationsartiger Oxidfilme wurden durch das TEM-EELS-Verfahren gemessen, und als Ergebnis zeigte sich eine Dichteverteilung. Insbesondere wurde beobachtet, daß die Dichte eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms niedriger auf der Seite nahe der Grenzfläche zwischen dem sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilm und einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm verglichen mit seinen Dichten in der Mitte der Oxidfilmdicke und auf der Seite nahe der Grenzfläche zwischen dem Oxidfilm und einem Stahlblech war. Definierte man die Dichte eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms an einem Abschnitt nahe der Grenzfläche mit einem Stahlblech als D_i , wurde ein Abschnitt des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms, in dem eine Meßdichte D_s höchstens das 0,8fache der Dichte D_i betrug, als Abschnitt niedriger Dichte festgelegt, und das Verhältnis der mittleren Dicke der Abschnitte niedriger Dichte zur Gesamtdicke des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms wurde als Verhältnis von Schichten niedriger Dichte definiert.

[0069] In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Tabelle 6 Beziehung zwischen Wärmebehandlungszustand und Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms

Probe Nr.	Oxidbildungstemperatur (°C)	Kontaktzeit mit Auftragsflüssigkeit (s)	Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Gesamtbewertung
			Filmbeständigkeitsprozentsatz (%)	Bewertung	Filmstärke (nm)	Flächenverhältnis von Schichten niedriger Dichte (%)	
1	500	0	20	X	1	20	X
2	"	20	10	X	1	30	X
3	"	40	20	X	1	20	X
4	"	60	10	X	1	30	X
5	"	65	10	X	1	20	X
6	600	10	95	○	3	25	○
7	"	30	95	○	2	20	○
8	"	40	95	○	2	30	○
9	"	55	95	○	3	20	○
10	"	70	50	X	2	35	X
11	700	5	95	○	7	15	○
12	"	15	95	○	6	20	○
13	"	30	95	○	5	25	○
14	"	50	95	○	6	30	○
15	"	70	60	X	6	50	X
16	800	20	95	○	14	20	○
17	"	40	95	○	13	10	○
18	"	50	95	○	10	25	○
19	"	55	95	○	12	30	○
20	"	65	70	X	13	35	X
21	900	30	95	○	25	25	○
22	"	40	95	○	24	30	○
23	"	50	95	○	23	10	○
24	"	60	95	○	20	20	○
25	"	70	80	X	22	40	X
26	1000	0	100	⊙	47	20	⊙
27	"	15	100	⊙	43	25	⊙
28	"	35	100	⊙	45	15	⊙
29	"	55	100	⊙	40	25	⊙
30	"	70	90	X	44	45	X
31	1100	-5	100	⊙	133	15	⊙
32	"	15	100	⊙	125	10	⊙
33	"	35	100	⊙	133	30	⊙
34	"	60	100	⊙	119	25	⊙
35	"	65	90	X	122	35	X
36	1150	0	100	⊙	242	25	⊙
37	"	25	100	⊙	222	30	⊙
38	"	50	100	⊙	236	15	⊙
39	"	60	100	⊙	218	20	⊙
40	"	65	90	X	223	35	X

[0070] Aus Tabelle 6 geht hervor, daß die Bedingungen zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilms die im folgenden dargestellten sind.

[0071] Unter den Bedingungen der Proben Nr. 1 bis 4, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme unter 2 nm liegen und die Wärmebehandlungstemperaturen 500°C betragen, läßt sich unabhängig von der Zeit, in der die Stahlbleche, die mit den sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen bedeckt sind, die Auftragsflüssigkeiten kontaktieren, keine gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme gewährleisten. Dagegen wird unter den Bedingungen der Proben Nr. 5 bis 40, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme mindestens 2 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen 600 bis 1150°C betragen, gute Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme allgemein gewährleistet. Insbesondere unter den Bedingungen der Proben Nr. 26 bis 40, bei denen die Dicken der äußeren oxidationsartigen

Oxidfilme mindestens 40 nm und die Wärmebehandlungstemperaturen mindestens 1000°C betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm ausgeprochen gut. Allerdings ist folgendes zu beachten: Während die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm in den Fällen gut ist, in denen die Kontaktzeiten zwischen den Stahlblechen, die mit den sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzenden äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen bedeckt sind, und den Auftragsflüssigkeiten höchstens 20 s und die Verhältnisse der Schichten niedriger Dichte in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen höchstens 30 % betragen, ist die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm nicht immer gut, auch wenn die Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme groß sind, was zu Filmbeständigkeits-Flächenprozentsätzen von 90 % in den Fällen führt, in denen die Kontaktzeiten 30 s betragen und die Verhältnisse von Schichten niedriger Dichte 30 % übersteigen.

[0072] Aus Tabelle 6 wird deutlich, daß es zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm unabdingbar ist, daß die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mindestens 2 nm und das Verhältnis von Schichten niedriger Dichte im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm höchstens 30 % beträgt. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß zur Bildung eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mit diesen Kennwerten die Temperatur einer Wärmebehandlung zur Bildung des äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mindestens 600°C, vorzugsweise mindestens 1000°C betragen muß und eine Kontaktzeit zwischen einem mit dem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm bedeckten Stahlblech und einer Auftragsflüssigkeit zur Bildung des zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm höchstens 30 s im Verfahren zur Bildung des zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm betragen darf.

[0073] Die Untergrenze einer Kontaktzeit zwischen einem mit einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm bedeckten Stahlblech und einer Auftragsflüssigkeit zur Bildung eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm ist noch nicht geklärt, aber ist sie kürzer als 0,1 s, ist die Zeit zu kurz, damit ein Stahlblech mit einer Auftragsflüssigkeit benetzt wird, und der Flüssigkeitsauftrag wird leicht ungleichmäßig. Aus diesem Grund ist es besser, eine Kontaktzeit zwischen einem Stahlblech und einer Auftragsflüssigkeit im Temperaturbereich von höchstens 100°C so zu steuern, daß sie mindestens 0,1 s beträgt.

[0074] Die Mechanismen, durch die die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilm und ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte erheblichen Einfluß auf die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilm gemäß der vorstehenden Beschreibung haben, werden später erläutert.

Gewährleistung von Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilm durch Zwischenschichtbildung

[0075] Zur Ausübung einer Zugspannung auf ein Stahlblech mit Hilfe eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm kommt es durch die Differenz von Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und dem Stahlblech. Hierbei wirkt eine große Spannung auf die Grenzfläche zwischen dem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und dem Stahlblech. Mit der Struktur der Grenzfläche wird dieser Spannung widerstanden und die Haftfähigkeit zwischen dem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und dem Stahlblech reguliert.

[0076] Anders gesagt wird die Haftfähigkeit zwischen einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech, d. h. die Spannungsfestigkeit, durch die Grenzflächenstruktur zwischen ihnen bestimmt.

[0077] Im Rahmen der Erfindung gilt es als wichtig, eine Zwischenschicht mit guter Haftfähigkeit sowohl an einem Stahlblech, das ein Metallmaterial ist, als auch einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm, der ein Keramikmaterial ist, an ihrer Grenzfläche zu bilden, der die Haftfähigkeit reguliert. Nach diesem Gedanken ist es zur Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm sehr wirksam, sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzende Oxide auf jeder der Oberflächen eines Stahlblechs über ein Oxidationsverfahren zu bilden und die Oxide als Zwischenschicht wirken zu lassen. Im folgenden wird der Grund dafür erläutert.

[0078] Zunächst wird die Grenzfläche auf der Seite eines Stahlblechs erläutert.

[0079] Amorphes Siliciumoxid wird durch Oxidieren eines Stahlblechs gebildet, weshalb das so gebildete Siliciumoxid eine mit dem Stahlblech konsistente Struktur hat. Daher wird davon ausgegangen, daß amorphes Siliciumoxid hohe Haftfähigkeit an einem Stahlblech hat.

[0080] Als nächstes wird die Grenzfläche auf der Seite eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm erläutert.

[0081] Ein zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilm besteht aus einem oxidartigen Keramikmaterial. Siliciumoxid ist ebenfalls ein Oxid, weshalb sich eine starke chemische Bindung zwischen ihnen durch die Kovalenz von Sauerstoffatomen bildet. Folglich wird auch auf dieser Seite gute Haftfähigkeit erhalten.

[0082] Aus diesen Gründen ist man im Rahmen der Erfindung der Meinung, daß die Technik zur Bildung einer sich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzenden Zwischenschicht sehr wirksam bei der Gewährleistung guter Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms ist.

Beziehung zwischen Mikrostruktur von amorphem Siliciumoxid und Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms

[0083] Aufgrund der o. g. Gedanken läßt sich die Beziehung zwischen der Mikrostruktur von amorphem Siliciumoxid und der Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms leicht verstehen.

[0084] Zuvor wurde erläutert, daß zwei unterschiedliche Arten von Mikrostrukturen von Siliciumoxid durch Außenoxidation gebildet wurden, d. h. das Membransiliciumoxid und das Teilchensiliciumoxid. Ferner gibt es in der Schicht des äußeren oxidationsartigen Membransiliciumoxids Abschnitte, die aus Fe, Al, Ti, Mn und/oder Cr zusammengesetzte Metalloxide, Hohlräume, metallisches Eisen und Schichten niedriger Dichte enthalten. Im Rahmen der Erfindung ist man der Auffassung, daß das Teilchensiliciumoxid die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms erhöht, während die Metalloxide, Hohlräume, metallisches Eisen und Schichten niedriger Dichte die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms beeinträchtigen, was auf die im folgenden beschriebenen Mechanismen zurückzuführen ist.

[0085] Zunächst wird das Teilchensiliciumoxid erläutert.

[0086] Die Teilchen aus Siliciumoxid werden in dem Zustand gebildet, in dem sie die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms durchdringen. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Erfindung angenommen, daß die Teilchen aus Siliciumoxid in einen zugspannungserzeugenden Beschichtungsfilm eindringen, d. h. in einen Beschichtungsfilm wie Keile eingreifen, wenn ein zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilm gebildet wird, und dadurch wird starke Spannungsfestigkeit erzeugt.

[0087] Die Beziehung zwischen der Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms an einem Stahlblech und dem Querschnitt-Flächenprozentatz von Teilchenoxiden wird im folgenden erläutert.

[0088] Im Rahmen der Erfindung ist man der folgenden Auffassung: Beträgt das Verhältnis von Teilchenoxiden zu einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm mindestens 2 %, widersteht die Zwischenschicht der Spannung; liegt dagegen das Verhältnis der Teilchenoxide unter 2 %, kann die Zwischenschicht nicht der durch einen zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm ausgeübten Spannung widerstehen, und der Beschichtungsfilm blättert ab.

[0089] Die Rollen der Metalloxide, Hohlräume, des metallischen Eisens und der Schichten niedriger Dichte, die man in äußerem oxidationsartigem Membransiliciumoxid vorfindet, lassen sich auch mit Hilfe der Spannungsfestigkeit erklären. Zuvor wurde erläutert, daß eine große Wärmespannung auf die Grenzfläche zwischen einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm und einem Stahlblech ausgeübt wurde. Denkbar ist durchaus, daß die Metalloxide, Hohlräume, das metallische Eisen und die Schichten niedriger Dichte alle als gewisse Arten von Fehlern wirken, wenn eine Spannung ausgeübt wird. Daher wird im Rahmen der Erfindung angenommen, daß wenn die Verhältnisse dieser fehlerbehafteten Punkte zum gesamten Siliciumoxidfilm jenseits eines bestimmten Werts liegen, die Zwischenschicht nicht mehr der Spannung an der Grenzfläche widerstehen kann, wodurch der Beschichtungsfilm abblättert.

[0090] Die Beziehung zwischen der Haftfähigkeit eines zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilms an einem Stahlblech und den Querschnitt-Flächenprozentätzen fehlerbehafteter Punkte wird nachstehend erläutert.

[0091] Übersteigt die Menge von Hohlräumen, metallischem Eisen und Schichten niedriger Dichte jeweils 30 % bezogen auf den Querschnitt-Flächenprozentatz, verschlechtert sich die Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms. Andererseits bleibt im Hinblick auf Metalloxide gute Haftfähigkeit solange gewahrt, wie ihr Querschnitt-Flächenprozentatz höchstens 50 % beträgt. Der Grund für diesen Unterschied ist bisher noch nicht ausreichend geklärt, aber im Rahmen der Erfindung wird folgendes angenommen: Während die Hohlräume

und das metallische Eisen, die völlig unterschiedliche Strukturen verglichen mit der von Siliciumoxid haben, dem die Matrix bildenden Siliciumoxid ganz fremd sind, sind die Metalloxide wie Siliciumoxid auch Oxide, wengleich beide unterschiedliche Bildungselemente haben; dadurch tritt bei den zuletzt genannten keine Beeinträchtigung der Haftfähigkeit auch dann auf, wenn ihr Flächenprozentsatz höher als der zuerst genannten ist.

Mechanismen der Mikrostrukturbildung

[0092] Bisher wurden Einzelheiten der Mechanismen noch nicht geklärt, durch die Teilchenoxide in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm gebildet werden. Im Rahmen der Erfindung geht man aber von folgendem aus: Bei Ausübung von Mikrodehnung auf eine Stahlblechoberfläche mit Hilfe einer schleifkörnerbeschichteten Bürste oder bei Bildung von Mikrorauigkeit durch Beizen vor der Bildung eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms entwickeln sich Oxidfilme insbesondere aus der Mikrodehnung oder Mikrorauigkeit, die als Keimbildungspunkte dienen, und wachsen an, um schließlich Teilchen zu bilden.

[0093] Auch für die Mechanismen, durch die die Metalloxide in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm gebildet werden, sind die Einzelheiten bisher noch nicht klar. Derzeit herrscht im Rahmen der Erfindung aber folgende Annahme vor: Ist zunächst eine Erwärmungsgeschwindigkeit während einer Erwärmungsstufe niedrig, wird die Verweilzeit eines Stahlblechs, das einer Wärmebehandlung in einem niedrigen Temperaturbereich unterzogen wird, lang, weshalb nicht nur Si, sondern auch andere Elemente wie Fe, Mn, Cr, Al und Ti im niedrigen Temperaturbereich oxidiert werden. Wenn und nachdem die Temperatur eine Durchwärmtemperatur erreicht, ist daher ein sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzender Oxidfilm gebildet, und in diesem Stadium verbleiben die während der Erwärmungsstufe gebildeten Metalloxide im Siliciumoxidfilm. Ist dagegen eine Erwärmungsgeschwindigkeit während einer Erwärmungsstufe hoch, so ist die Verweilzeit in einem niedrigen Temperaturbereich kurz, und es kommt nicht zur Oxidation solcher Elemente wie Fe, Mn, Cr, Al und Ti. Wenn und nachdem die Temperatur eine Durchwärmtemperatur erreicht, gehören daher trotz der Tatsache, daß ein sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzender Oxidfilm gebildet ist, die Metalloxide nicht zum Oxidfilm.

[0094] Noch nicht geklärt sind ferner Einzelheiten der Reaktionsmechanismen, durch die Hohlräume in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm gebildet werden. Im Rahmen der Erfindung werden jedoch folgende Annahmen getroffen: Während der Bildung eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms konzentrieren sich zunächst Gitterfehler u. ä., die sich nahe der Grenzfläche zwischen dem Oxidfilm und einem Stahlblech ansammeln, im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm und bilden Hohlräume. Kommt hierbei eine niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit zur Anwendung, werden die Fehler aus dem Oxidfilm entfernt, ist aber eine Abkühlungsgeschwindigkeit hoch, steht nicht ausreichend Zeit zur Verfügung, die Fehler aus dem Oxidfilm zu entfernen, weshalb die Fehler im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm angesammelt bleiben und sich zu Hohlräumen entwickeln.

[0095] Einzelheiten der Mechanismen, durch die metallisches Eisen in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm gebildet wird, sind auch noch nicht klar. Angenommen wird aber im Rahmen der Erfindung folgendes: Nach der Bildung eines hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammengesetzten äußeren oxidationsartigen Oxidfilms unter der Bedingung, daß das Oxidationsvermögen einer Abkühlungsatmosphäre stark oder ihr Taupunkt hoch ist, findet eine gewisse Reaktion statt, und diese bewirkt, daß sich metallisches Eisen im äußeren oxidationsartigen Oxidfilm bildet. Ist andererseits das Oxidationsvermögen einer Abkühlungsatmosphäre gering oder ist ihr Taupunkt niedrig, findet die Reaktion der Einlagerung von metallischem Eisen in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilm nicht statt.

[0096] Ungeklärt sind zudem bisher Einzelheiten der Mechanismen, durch die Schichten niedriger Dichte in einem äußeren oxidationsartigen Oxidfilm gebildet werden. Folgende Annahmen gelten aber im Rahmen der Erfindung:

Erstens findet beim Auftragen einer Auftragsflüssigkeit zur Bildung zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme auf ein mit äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen bedecktes Stahlblech eine Art von Quellreaktion in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen statt, und diese führt zur Strukturrelaxation der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme. Hervorgerufen wird die Strukturrelaxation durch Feuchtigkeit u. ä. die in der Auftragsflüssigkeit enthalten ist, weshalb sie an den die Auftragsflüssigkeit kontaktierenden Seiten der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme auftritt, betrachtet man sie in Querschnittsrichtung. Tatsächlich wurden bei Messung der Dichteverteilung an einem Schnitt einer durch das FIB-Verfahren hergestellten Probe mit Hilfe des TEM-EELS-Verfahrens Abschnitte niedriger Dichte an dem Teil beobachtet, an dem ein äußerer oxidationsartiger Oxidfilm einen zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm kontaktierte.

[0097] Im folgenden wird die Beziehung zwischen dem Verhältnis von Schichten niedriger Dichte zur Gesamtfilmstärke und zur Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit erläutert.

[0098] Ist die Kontaktzeit eines Stahlblechs mit einer Auftragsflüssigkeit kurz, während die Temperatur höchstens 100°C beträgt, kann die quellartige Reaktion eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms, verursacht durch in der Auftragsflüssigkeit enthaltene Feuchtigkeit u. ä., kaum stattfinden, weshalb das Verhältnis von Schichten niedriger Dichte gering ist. Ist dagegen die Kontaktzeit eines Stahlblechs mit einer Auftragsflüssigkeit lang, während die Temperatur höchstens 100°C beträgt, findet die quellartige Reaktion eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms, verursacht durch in der Auftragsflüssigkeit enthaltene Feuchtigkeit u. ä., leicht statt, weshalb das Verhältnis von Schichten niedriger Dichte hoch wird.

Temperaturabhängigkeit der Filmstärke

[0099] Im folgenden wird als nächstes die Beziehung zwischen der Temperatur einer Wärmebehandlung und der Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms erläutert.

[0100] Allgemein sagt man, daß ein äußerer oxidationsartiger Oxidfilm als Ergebnis der Diffusion von Metalatomen aus dem Inneren eines Stahlblechs zu einer Oberfläche davon und ihrer Reaktion mit Oxidationsgas an der Oberfläche wächst. Daher ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Oxidfilms durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome bestimmt. Beschleunigt wird die Diffusion von Atomen durch Wärmeenergie. Je höher also die Temperatur ist, um so mehr wird die Diffusion von Atomen beschleunigt und um so stärker wächst der äußere oxidationsartige Oxidfilm. Aufgrund der Mechanismen wird folgendes angenommen: Unter der Bedingung, daß eine Wärmebehandlungstemperatur nur 500°C beträgt, ist das Wachstum des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms unzureichend, weshalb die Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms auch nicht ausreicht; beträgt dagegen eine Wärmebehandlungstemperatur mindestens 600°C, wächst ein äußerer oxidationsartiger Oxidfilm ausreichend an, weshalb die Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms gut ist; und beträgt ferner eine Wärmebehandlungstemperatur mindestens 1000°C, wächst der Oxidfilm leichter, und die Haftfähigkeit eines Beschichtungsfilms wird sehr gut.

[0101] Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch das Meßergebnis der Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mit einem TEM bestätigt; während unter der Bedingung, daß eine Wärmebehandlungstemperatur 500°C beträgt, bei der die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms 1 nm als Ergebnis seines unzureichenden Wachstums beträgt, die Haftfähigkeit an einem zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilm schlecht ist, ist unter der Bedingung, daß eine Wärmebehandlungstemperatur mindestens 600°C beträgt, bei der die Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms mindestens 2 nm als Ergebnis seines ausreichenden Wachstums beträgt, die Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms gut.

[0102] Die Obergrenze der Dicke eines äußeren oxidationsartigen Oxidfilms wurde bisher noch nicht identifiziert. Übersteigt aber eine Dicke 500 nm, nimmt das Volumen nichtmagnetischer Abschnitte zu, und der Stapelfaktor, der einen wichtigen Leistungsindikator eines Transformators bildet, wird beeinträchtigt. Aus diesem Grund ist erwünscht, eine Dicke auf höchstens 500 nm zu begrenzen.

Eintrag von Mikrodehnung oder Mikrorauhigkeit und Bildung von Teilchensiliciumoxid

Beispiel 1

[0103] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht und dann in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen von Oberflächenoxidschichten gebeizt. Danach wurden die Stahlbleche durch das elektrostatische Beschichtungsverfahren mit Aluminiumoxidpulver beschichtet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch waren die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten, frei von anorganischen Mineralmaterialien und hatten Spiegelglanz auf den Oberflächen. Eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) wurde mit einer Bürste gebürstet, die mit Aluminiumoxid-Schleifkörnern beschichtet war, das andere (Vergleichsprobe) dagegen nicht. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 900°C in einer Atmosphäre aus 50 % Stickstoff und 50 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -10°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesium-/Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 66 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 30 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30

s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0104] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurden ihre Querschnitte durch das FIBTEM-Verfahren untersucht, und die mittleren Dicken der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme sowie die Querschnitt-Flächenprozentätze von Teilchenoxiden wurden berechnet. Zusätzlich wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 7

Vorbehandlungs-zustand	Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Anmerkungen
	Mittlere Filmdicke (nm)	Teilchenoxid-Flächenprozentatz (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz (%)	Bewertung	
Bürsten mit schleifkörnerhaltiger Bürste					
Nein	22	1	90	X	Vergleichsprobe
Ja	23	10	95	O	Erfindungsprobe

[0105] Gemäß Tabelle 7 ist die Erfindungsprobe, die mit der schleifkörnerbeschichteten Bürste gebürstet ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozentatz von 10 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz von 95 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die nicht mit der schleifkörnerbeschichteten Bürste gebürstet ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozentatz von 1 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentatz von 90 % hat.

Beispiel 2

[0106] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,35 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Magnesiumoxid und Bismutchlorid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden die kornorientierten Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Anschließend wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) in einem 2 %igen Salpetersäurebad bei Raum Temperatur 5 s gebeizt, um Mikrorauhigkeit auf den Oberflächen zu bilden, das andere (Vergleichsprobe) dagegen nicht. Danach durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1150°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -15°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0107] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Isolierbeschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 8

Vorbehandlungs- zustand	Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Anmerkungen
	Mittlere Filmdicke (nm)	Teilchen- oxid-Flä- chenpro- zentsatz (%)	Filmbestän- digkeits- Flächenpro- zentsatz (%)	Bewertung	
Nein	212	1	90	X	Vergleichs- probe
Ja	230	15	95	O	Erfindungs- probe

[0108] Gemäß Tabelle 8 ist die Erfindungsprobe, die der Vorbehandlung durch Beizen unterzogen ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozentsatz von 15 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 95 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die nicht gebeizt ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozentsatz von 1 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Beispiel 3

[0109] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,25 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wässrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden die kornorientierten Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und Spiegelglanz sowie wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) wurde mit einer Bürste gebürstet, die mit Siliciumcarbid-Schleifkörnern beschichtet war, das andere (Vergleichsprobe) dagegen nicht. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 800°C in einer Atmosphäre aus 30 % Stickstoff und 70 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -2°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wässriger Lösung, die Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wässriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0110] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 9

Vorbehandlungs- zustand	Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms		Anmerkungen
	Mittlere Filmdicke (nm)	Teilchen- oxid-Flä- chenpro- zentsatz (%)	Filmbestän- digkeits- Flächenpro- zentsatz (%)	Bewertung	
Nein	10	1	90	X	Vergleichs- probe
Ja	13	21	95	O	Erfindungs- probe

[0111] Gemäß Tabelle 9 ist die Erfindungsprobe, die mit der schleifkörnerbeschichteten Bürste gebürstet ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozentsatz von 21 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 95 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die nicht mit der schleifkörnerbeschichteten Bürste gebürstet ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozentsatz von 1 % sowie einen

Filmbeständigkeits-Flächenprozensatz von 90 % hat.

Beispiel 4

[0112] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,23 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Magnesiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Die hauptsächlich aus Forsterit zusammengesetzten Filme wurden auf den Oberflächen der kornorientierten Siliciumbleche gebildet, die durch diese Verfahren hergestellt waren und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten. Anschließend wurden die Stahlbleche in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen der Oberflächenfilme geätzt und dann in einer Mischlösung aus Flußsäure und Wasserstoffperoxid chemisch poliert. Dadurch wurden Stahlbleche erhalten, die frei von anorganischen Mineralmaterialien waren und Spiegelglanz auf den Oberflächen hatten.

[0113] Eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) wurde mit Aluminiumoxidpulver zur Erzeugung von Mikrodehnung an den Oberflächen gestrahlt, das andere (Vergleichsprobe) dagegen nicht. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1050°C in einer Atmosphäre aus 50 % Stickstoff und 50 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -8°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Aluminiumoxid in 10 %iger Konzentration enthielt, 10 g monolithischem Aluminiumoxidpulver, 5 g Borsäure und 200 ml Wasser, auf die Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 900°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilm zu bilden.

[0114] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilm hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilm anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozensatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 10

Vorbehandlungs- zustand	Beobachtungsergebnis am Querschnitt		Haftfähigkeit des Beschichtungsfilm		Anmerkungen
	Mittlere Filmdicke (nm)	Teilchen- oxid-Flä- chenpro- zentsatz (%)	Filmbestän- digkeits- Flächenpro- zentsatz (%)	Bewertung	
Strahlen mit Alumi- niumoxid- pulver					
Nein	75	1	90	X	Vergleichs- probe
Ja	86	30	95	O	Erfindungs- probe

[0115] Gemäß Tabelle 10 ist die Erfindungsprobe, die mit Aluminiumoxidpulver gestrahlt ist, um die Dehnung an den Oberflächen zu erzeugen, und einen Teilchenoxid-Flächenprozensatz von 30 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozensatz von 95 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilm der Vergleichsprobe überlegen, die nicht mit Aluminiumoxidpulver gestrahlt ist und einen Teilchenoxid-Flächenprozensatz von 1 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozensatz von 90 % hat.

Erwärmungsgeschwindigkeit und Metalloxide

Beispiel 5

[0116] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,35 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Magnesiumoxid und Bismutchlorid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden die kornorientierten Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Danach durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1150°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -20°C, um

äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 65°C/s während der Erwärmungsstufe erwärmt, während das andere (Vergleichsprobe) mit 8°C/s erwärmt wurde. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wässriger Lösung, die Magnesiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wässriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0117] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Isolierbeschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 11

Erwärmungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozentsatz metallischer Oxide (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
65	221	10	100	Erfindungsprobe
8	204	60	90	Vergleichsprobe

[0118] Gemäß Tabelle 11 ist die Erfindungsprobe, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 65°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 10 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 8°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 60 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Beispiel 6

[0119] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,25 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wässrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden die kornorientierten Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und Spiegelglanz sowie wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Danach durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 800°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -15°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 35°C/s während der Erwärmungsstufe erwärmt, während das andere (Vergleichsprobe) mit 4°C/s erwärmt wurde. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wässriger Lösung, die Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wässriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0120] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 12

Erwärmungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozent-satz metallischer Oxide (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Anmerkungen
35	14	15	100	Erfindungsprobe
4	12	55	90	Vergleichsprobe

[0121] Gemäß Tabelle 12 ist die Erfindungsprobe, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 35°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozent-satz von 15 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 4°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozent-satz von 55 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 90 % hat.

Beispiel 7

[0122] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht und dann in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen von Oberflächenoxidschichten gebeizt. Danach wurden die Stahlbleche durch das elektrostatische Beschichtungsverfahren mit Aluminiumoxidpulver beschichtet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch waren die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten, frei von anorganischen Mineralmaterialien und hatten Spiegelglanz auf den Oberflächen. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 900°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -5°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 90°C/s während der Erwärmungsstufe erwärmt, während das andere (Vergleichsprobe) mit 7°C/s erwärmt wurde. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesium-/Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 66 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 30 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0123] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 13

Erwärmungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozent-satz metallischer Oxide (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Anmerkungen
90	25	5	100	Erfindungsprobe
7	28	60	90	Vergleichsprobe

[0124] Gemäß Tabelle 13 ist die Erfindungsprobe, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 90°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozent-satz von 5 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 7°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozent-satz von 60 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 90 % hat.

Beispiel 8

[0125] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,23 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Magnesiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Die hauptsächlich aus Forsterit zusammengesetzten Filme wurden auf den Oberflächen der kornorientierten Siliciumbleche gebildet, die durch diese Verfahren hergestellt waren und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten. Anschließend wurden die Stahlbleche in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen der Oberflächenfilme gebeizt und dann in einer Mischlösung aus Flußsäure und Wasserstoffperoxid chemisch poliert. Dadurch wurden Stahlbleche erhalten, die frei von anorganischen Mineralmaterialien waren und Spiegelglanz auf den Oberflächen hatten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1050°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von 0°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 250°C/s während der Erwärmungsstufe erwärmt, während das andere (Vergleichsprobe) mit 6°C/s erwärmt wurde. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Aluminiumoxid in 10 %iger Konzentration enthielt, 10 g monolithischem Aluminiumoxidpulver, 5 g Borsäure und 200 ml Wasser, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 900°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0126] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 14

Erwärmungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozent-satz metallischer Oxide (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Anmerkungen
250	82	10	100	Erfindungsprobe
6	75	55	90	Vergleichsprobe

[0127] Aus Tabelle 14 wird deutlich, daß die Erfindungsprobe, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 250°C/s erwärmt ist und einen Metalloxid-Schnittflächenprozentsatz von 10 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen ist, die mit der Erwärmungsgeschwindigkeit von 6°C/s erwärmt ist und Metalloxid mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 55 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Abkühlungsgeschwindigkeit und Hohlräume

Beispiel 9

[0128] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,35 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Magnesiumoxid und Bismutchlorid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden die kornorientierten Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Danach durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1150°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -20°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 10°C/s abgekühlt, während das andere (Vergleichsprobe) mit 200°C/s abgekühlt wurde. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration

tion enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0129] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Isolierbeschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 15

Abkühlungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Flächenprozentsatz von Hohlräumen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
10	218	15	100	Erfindungsprobe
200	205	40	90	Vergleichsprobe

[0130] Gemäß Tabelle 15 ist die Erfindungsprobe, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 10°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentsatz von 15 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 200°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentsatz von 40 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Beispiel 10

[0131] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,25 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden die kornorientierten Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und Spiegelglanz sowie wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Danach durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 800°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -10°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 5°C/s abgekühlt, während das andere (Vergleichsprobe) mit 150°C/s abgekühlt wurde. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0132] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 16

Abkühlungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Flächenprozentsatz von Hohlräumen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
5	14	25	100	Erfindungsprobe
150	12	35	90	Vergleichsprobe

[0133] Gemäß Tabelle 16 ist die Erfindungsprobe, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 5°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentsatz von 25 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz

satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 150°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentersatz von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentersatz von 90 % hat.

Beispiel 11

[0134] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht und dann in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen von Oberflächenoxidschichten gebeizt. Danach wurden die Stahlbleche durch das elektrostatische Beschichtungsverfahren mit Aluminiumoxidpulver beschichtet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch waren die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten, frei von anorganischen Mineralmaterialien und hatten Spiegelglanz auf den Oberflächen. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 900°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -15°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 50°C/s abgekühlt, und das andere (Vergleichsprobe) wurde mit 200°C/s abgekühlt. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 100 ml wässriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Aluminiumoxid in 10 %iger Konzentration enthielt, 10 g monolithischem Aluminiumoxidpulver, 5 g Borsäure und 200 ml Wasser, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0135] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentersatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 17

Abkühlungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Flächenprozentersatz von Hohlräumen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentersatz (%)	Anmerkungen
50	25	15	100	Erfindungsprobe
200	23	40	90	Vergleichsprobe

[0136] Gemäß Tabelle 17 ist die Erfindungsprobe, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 50°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentersatz von 15 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentersatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 200°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentersatz von 40 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentersatz von 90 % hat.

Beispiel 12

[0137] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,23 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wässrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Magnesiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Die hauptsächlich aus Forsterit zusammengesetzten Filme wurden auf den Oberflächen der kornorientierten Siliciumbleche gebildet, die durch diese Verfahren hergestellt waren und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten. Anschließend wurden die Stahlbleche in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen der Oberflächenfilme gebeizt und dann in einer Mischlösung aus Flußsäure und Wasserstoffperoxid chemisch poliert. Dadurch wurden Stahlbleche erhalten, die frei von anorganischen Mineralmaterialien waren und Spiegelglanz auf den Oberflächen hatten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1050°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von 0°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 100°C/s abgekühlt, und das andere (Vergleichsprobe) wurde mit 250°C/s abgekühlt. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 100 ml wässriger Lösung, die

dispergiertes kolloidales Aluminiumoxid in 10 %iger Konzentration enthielt, 10 g monolithischem Aluminiumoxidpulver, 5 g Borsäure und 200 ml Wasser, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0138] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentensatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 18

Abkühlungsgeschwindigkeit (°C/s)	Filmdicke (nm)	Flächenprozentensatz von Hohlräumen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentensatz (%)	Anmerkungen
100	82	10	100	Erfindungsprobe
250	75	35	90	Vergleichsprobe

[0139] Gemäß Tabelle 18 ist die Erfindungsprobe, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 100°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentensatz von 10 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentensatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die mit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 250°C/s abgekühlt ist und einen Hohlraum-Flächenprozentensatz von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentensatz von 90 % hat.

Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre und metallisches Eisen

Beispiel 13

[0140] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,23 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Magnesiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Die hauptsächlich aus Forsterit zusammengesetzten Filme wurden auf den Oberflächen der kornorientierten Siliciumbleche gebildet, die durch diese Verfahren hergestellt waren und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten. Anschließend wurden die Stahlbleche in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen der Oberflächenfilme gebeizt und dann in einer Mischlösung aus Flußsäure und Wasserstoffperoxid chemisch poliert. Dadurch wurden Stahlbleche erhalten, die frei von anorganischen Mineralmaterialien waren und Spiegelglanz auf den Oberflächen hatten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1050°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von 0°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) in einer 100 %igen Stickstoff-Abkühlungsatmosphäre mit einem Taupunkt von 15°C abgekühlt, und das andere (Vergleichsprobe) wurde in der gleichen Abkühlungsatmosphäre, aber mit einem Taupunkt von 65°C abgekühlt. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Aluminiumoxid in 10 %iger Konzentration enthielt, 10 g monolithischem Aluminiumoxidpulver, 5 g Borsäure und 200 ml Wasser, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 900°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0141] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentensatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 19

Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozent-satz von metallischem Eisen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Anmerkungen
100	82	10	100	Erfindungsprobe
250	75	35	90	Vergleichsprobe

[0142] Gemäß Tabelle 19 ist die Erfindungsprobe, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 15°C abgekühlt ist und einen Flächenprozent-satz von 20 % metallisches Eisen sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 65°C abgekühlt ist und einen Flächenprozent-satz von 40 % metallisches Eisen sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 90 % hat.

Beispiel 14

[0143] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,25 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden kornorientierte Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und Spiegelglanz sowie wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 800°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -10°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) in einer Abkühlungsatmosphäre aus 90 % Stickstoff und 10 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von 35°C abgekühlt, und das andere (Vergleichsprobe) wurde in der gleichen Abkühlungsatmosphäre, aber mit einem Taupunkt von 70°C abgekühlt. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0144] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 20

Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozent-satz von metallischem Eisen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz (%)	Anmerkungen
35	15	15	100	Erfindungsprobe
70	13	35	90	Vergleichsprobe

[0145] Gemäß Tabelle 20 ist die Erfindungsprobe, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 35°C abgekühlt ist und metallisches Eisen mit dem Querschnitt-Flächenprozent-satz von 15 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 70°C abgekühlt ist und metallisches Eisen mit dem Querschnitt-Flächenprozent-satz von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 90 % hat.

Beispiel 15

[0146] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht und dann in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen von Oberflächenoxidschichten gebeizt. Danach wurden die Stahlbleche durch das elektrostatische Beschichtungsverfahren mit Aluminiumoxidpulver beschichtet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch waren die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten, frei von anorganischen Mineralmaterialien und hatten Spiegelglanz auf den Oberflächen. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 900°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -15°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) in einer Abkühlungsatmosphäre aus 50 % Stickstoff und 50 Wasserstoff mit einem Taupunkt von 50°C abgekühlt, und das andere (Vergleichsprobe) wurde in der gleichen Abkühlungsatmosphäre, aber mit einem Taupunkt von 65°C abgekühlt. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesium-/Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 66 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 30 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0147] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 21 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 21

Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozentsatz von metallischem Eisen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
50	26	25	100	Erfindungsprobe
65	27	35	90	Vergleichsprobe

[0148] Gemäß Tabelle 21 ist die Erfindungsprobe, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 50°C abgekühlt ist und metallisches Eisen mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 25 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 65°C abgekühlt ist und metallisches Eisen mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Beispiel 16

[0149] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,35 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Magnesiumoxid und Bismutchlorid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden kornorientierte Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1150°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -20°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten. Hierbei wurde eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) in einer 100 %igen Stickstoff-Abkühlungsatmosphäre mit einem Taupunkt von 5°C abgekühlt, und das andere (Vergleichsprobe) wurde in der gleichen Abkühlungsatmosphäre, aber mit einem Taupunkt von 65°C abgekühlt. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden.

[0150] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Isolierbeschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 22

Taupunkt der Abkühlungsatmosphäre (°C/s)	Filmdicke (nm)	Querschnitt-Flächenprozentsatz von metallischem Eisen (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
5	208	5	100	Erfindungsprobe
65	215	45	90	Vergleichsprobe

[0151] Gemäß Tabelle 22 ist die Erfindungsprobe, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 5°C abgekühlt ist und metallisches Eisen mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 5 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, die in der Atmosphäre mit dem Taupunkt von 65°C abgekühlt ist und metallisches Eisen mit dem Querschnitt-Flächenprozentsatz von 45 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Kontaktzeit mit Auftragsflüssigkeit und Schicht niedriger Dichte

Beispiel 17

[0152] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht und dann in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen von Oberflächenoxidschichten gebeizt. Danach wurden die Stahlbleche durch das elektrostatische Beschichtungsverfahren mit Aluminiumoxidpulver beschichtet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch waren die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten, frei von anorganischen Mineralmaterialien und hatten Spiegelglanz auf den Oberflächen. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 900°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -3°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wässriger Lösung, die Magnesium-/Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 66 ml wässriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 30 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Hierbei betrug bei einer Temperatur von höchstens 100°C die Kontaktzeit eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit der Auftragsflüssigkeit 3 s, während die des anderen (Vergleichsprobe) 35 s betrug.

[0153] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 23

Kontaktzeit (s)	Filmdicke (nm)	Verhältnis von Schichten niedriger Dichte (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
3	23	5	100	Erfindungsprobe
35	24	40	90	Vergleichsprobe

[0154] Gemäß Tabelle 23 ist die Erfindungsprobe, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 3 s beträgt

und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 5 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 35 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 40 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 90 % hat.

Beispiel 18

[0155] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,35 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Magnesiumoxid und Bismutchlorid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden kornorientierte Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1150°C in einer Atmosphäre aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -15°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzten. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Magnesiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Hierbei betrug bei einer Temperatur von höchstens 100°C die Kontaktzeit eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit der Auftragsflüssigkeit 10 s, während die des anderen (Vergleichsprobe) 25 s betrug.

[0156] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Isolierbeschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 24

Kontaktzeit (s)	Filmdicke (nm)	Verhältnis von Schichten nied- riger Dichte (%)	Filmbeständig- keits-Flächen- prozent-satz (%)	Anmerkungen
10	223	10	100	Erfindungs- probe
25	210	35	90	Vergleichs- probe

[0157] Gemäß Tabelle 24 ist die Erfindungsprobe, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 10 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 10 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 25 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozent-satz von 90 % hat.

Beispiel 19

[0158] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,225 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,35 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid zusammensetzte, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Dadurch wurden kornorientierte Siliciumbleche mit abgeschlossener sekundärer Rekristallisation und Spiegelglanz sowie wenig anorganischen Mineralmaterialien auf den Oberflächen erhalten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 800°C in einer Atmosphäre aus 30 % Stickstoff und 70 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -10°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 50 ml wäßriger Lösung, die Aluminiumphosphat in 50 %iger Konzentration enthielt, 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Siliciumoxid in 20 %iger Konzentration enthielt, und 5 g Chromsäureanhydrid, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 850°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Hierbei betrug bei einer Temperatur von höchstens 100°C die Kontaktzeit eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit der Auftragsflüssigkeit 1 s, und die des anderen (Vergleichsprobe) betrug 40 s.

[0159] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 25

Kontaktzeit (s)	Filmdicke (nm)	Verhältnis von Schichten niedriger Dichte (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
1	13	5	100	Erfindungsprobe
40	11	35	90	Vergleichsprobe

[0160] Gemäß Tabelle 25 ist die Erfindungsprobe, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 1 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 5 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 40 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Beispiel 20

[0161] Kaltgewalzte Stahlbleche mit 0,23 mm Dicke und einer Si-Konzentration von 3,30 % zur Herstellung kornorientierter Siliciumbleche wurden entkohlungsgeglüht, mit einer wäßrigen Suspension eines Glühseparators beschichtet, der hauptsächlich aus Magnesiumoxid zusammengesetzt war, getrocknet und dann 20 h bei 1200°C in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre fertiggeglüht. Die hauptsächlich aus Forsterit zusammengesetzten Filme wurden auf den Oberflächen der kornorientierten Siliciumbleche gebildet, die durch diese Verfahren hergestellt waren und die sekundäre Rekristallisation abgeschlossen hatten. Anschließend wurden die Stahlbleche in einem Mischlösungsbad aus Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zum Lösen und Entfernen der Oberflächenfilme gebeizt und dann in einer Mischlösung aus Flußsäure und Wasserstoffperoxid chemisch poliert. Dadurch wurden Stahlbleche erhalten, die frei von anorganischen Mineralmaterialien waren und Spiegelglanz auf den Oberflächen hatten. Anschließend durchliefen die Stahlbleche eine Wärmebehandlung bei 1050°C in einer Atmosphäre aus 50 % Stickstoff und 50 % Wasserstoff mit einem Taupunkt von -10°C, um äußere oxidationsartige Oxidfilme zu bilden. Danach wurde eine Flüssigkeitsmischung, die sich zusammensetzte aus 100 ml wäßriger Lösung, die dispergiertes kolloidales Aluminiumoxid in 10 %iger Konzentration enthielt, 10 g monolithischem Aluminiumoxidpulver, 5 g Borsäure und 200 ml Wasser, auf die so hergestellten Stahlbleche aufgetragen und 30 s bei 900°C eingebrannt, um zugspannungserzeugende Isolierbeschichtungsfilme zu bilden. Hierbei betrug die Kontaktzeit eines der Stahlbleche (Erfindungsprobe) mit der Auftragsflüssigkeit 0,5 s, und die des anderen (Vergleichsprobe) betrug 50 s.

[0162] Für die kornorientierten Siliciumbleche, die durch die o. g. Verfahren hergestellt wurden und die Isolierbeschichtungsfilme hatten, wurde die Haftfähigkeit der Beschichtungsfilme anhand des Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatzes nach Wickeln der Stahlbleche um einen Zylinder mit 20 mm Durchmesser bewertet. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 26

Kontaktzeit (s)	Filmdicke (nm)	Verhältnis von Schichten niedriger Dichte (%)	Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz (%)	Anmerkungen
0,5	76	1	100	Erfindungsprobe
50	81	35	90	Vergleichsprobe

[0163] Gemäß Tabelle 26 ist die Erfindungsprobe, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 0,5 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 1 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz

satz von 100 % hat, in der Haftfähigkeit des Beschichtungsfilms der Vergleichsprobe überlegen, deren Kontaktzeit mit der Auftragsflüssigkeit 50 s beträgt und die ein Verhältnis von Schichten niedriger Dichte von 35 % sowie einen Filmbeständigkeits-Flächenprozentsatz von 90 % hat.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0164] Die Erfindung ermöglicht, ein kornorientiertes Siliciumblech mit guter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme auch an einem fertiggeglühten Stahlblech ohne anorganische Mineralfilme zu erhalten.

Patentansprüche

1. Kornorientiertes Siliciumstahlblech mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme, die auf dem kornorientierten Siliciumblech gebildet sind, das durch Entfernen anorganischer Mineralbeschichtungsfilme, die sich aus Forsterit usw. zusammensetzen, durch Beizen o. ä. oder durch bewußtes Verhindern ihrer Bildung hergestellt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß es an der Grenzfläche zwischen den zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilmen und dem Stahlblech einen äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilm mit 2 bis 500 nm mittlerer Dicke hat, der sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzt; und das die folgende Forderung A oder die Kombination B bis E erfüllt:

A. der Membranoxidfilm weist Teilchenoxide auf, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, und der Prozentsatz der Teilchenoxide zum Membranoxidfilm beträgt mindestens 2 % bezogen auf den Flächenprozentsatz an einem Querschnitt;

B. der Prozentsatz von Oxiden, die sich aus einem oder mehreren Elementen zusammensetzen, die aus Fe, Al, Ti, Mn und Cr ausgewählt sind, im Membranoxidfilm beträgt höchstens 50 % bezogen auf den Flächenprozentsatz an einem Querschnitt;

C. der Prozentsatz von Hohlräumen im Membranoxidfilm beträgt höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentsatz an einem Querschnitt;

D. der Prozentsatz von metallischem Eisen im Membranoxidfilm beträgt höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentsatz an einem Querschnitt; und

E. die mittlere Dicke von Schichten niedriger Dichte beträgt höchstens 30 % der Gesamtdicke des Membranoxidfilms bei ihrer Bewertung bezogen auf das Verhältnis zwischen elastischer Streustärke und unelastischer Streustärke in der Messung durch Elektronenenergieverlust-Spektroskopie, wobei die Schichten niedriger Dichte als Abschnitt des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms festgelegt sind, in dem eine Meßdicke D_s höchstens das 0,8fache einer Dichte D_i , d. h. der Dichte des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms an einem Abschnitt nahe der Grenzfläche mit dem Stahlblech, beträgt.

2. Kornorientiertes Siliciumstahlblech mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme Beschichtungsfilme sind, die durch Einbrennen einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Phosphat und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzt, und/oder einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumoxidsol und Borsäure zusammensetzt, gebildet sind.

3. Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Siliciumstahlblechs mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme, das vor der Bildung der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme durch folgende Schritte gebildet wird: Glühen eines fertiggeglühten kornorientierten Siliciumblechs, das durch Entfernen anorganischer Mineralbeschichtungsfilme, die sich aus Forsterit usw. zusammensetzen, durch Beizen o. ä. oder durch bewußtes Verhindern ihrer Bildung hergestellt ist, in einer gering oxidierenden Atmosphäre, um Oxide auf seinen Oberflächen zu bilden; anschließendes Auftragen einer Flüssigkeit zum Bilden der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme; und Einbrennen der Auftragsflüssigkeit, gekennzeichnet durch den Schritt des Bildens äußerer oxidationsartiger Membranoxidfilme mit 2 bis 500 nm mittlerer Dicke, die sich hauptsächlich aus Siliciumoxid zusammensetzen, durch das Glühen in einer gering oxidierenden Atmosphäre auf den Oberflächen des Stahlblechs bei einer Temperatur von 600 bis 1150°C, und dadurch, daß es die folgende Forderung A oder die Kombination B bis E erfüllt:

A. Bildung von Teilchenoxiden, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, im Membranoxidfilm, deren Prozentsatz zum Membranoxidfilm mindestens 2 % des Flächenprozentsatzes an einem Querschnitt beträgt, durch Ausüben von Mikrodehnungen und/oder Bilden von Mikrorauhigkeiten auf den Oberflächen des Stahlblechs vor dem Glühen in einer gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der Oxide;

B. Einstellen des Prozentsatzes von Oxiden, die sich aus einem oder mehreren Elementen zusammensetzen, die aus Fe, Al, Ti, Mn und Cr ausgewählt sind, in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, auf höchstens 50 % bezogen auf den Flächenprozent-

satz an einem Schnitt durch Steuern der Erwärmungsgeschwindigkeit auf 10 bis 500°C/s in einem Erwärmungstemperaturbereich von 200 bis 1150°C während des Glühverfahrens in einer gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Membranoxidfilme und der Teilchenoxide;

C. Einstellen des Prozentsatzes von Hohlräumen in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, auf höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Schnitt durch Steuern der Abkühlungsgeschwindigkeit auf höchstens 100°C/s in einem Abkühlungstemperaturbereich von 1150 auf 200°C während des Glühverfahrens in einer gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme und der Teilchenoxide;

D. Einstellen des Prozentsatzes von metallischem Eisen in den äußeren oxidationsartigen Oxidfilmen, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, auf höchstens 30 % bezogen auf den Flächenprozentatz an einem Schnitt durch Steuern des Taupunkts der Abkühlungsatmosphäre auf höchstens 60°C in einem Abkühlungstemperaturbereich von 1150 auf 200°C während des Glühverfahrens in einer gering oxidierenden Atmosphäre zum Bilden der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme und der Teilchenoxide; und

E. Einstellen der mittleren Dicke von Schichten niedriger Dichte auf höchstens 30 % der Gesamtdicke der äußeren oxidationsartigen Oxidfilme, die sich hauptsächlich aus amorphem Siliciumoxid zusammensetzen, bei ihrer Bewertung bezogen auf das Verhältnis zwischen elastischer Streustärke und unelastischer Streustärke in der Messung durch Elektronenenergieverlust-Spektroskopie, wobei die Schichten niedriger Dichte als Abschnitt des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms festgelegt sind, in dem eine Meßdicke D_s höchstens das 0,8fache einer Dichte D_i , d. h. der Dichte des äußeren oxidationsartigen Oxidfilms an einem Abschnitt nahe der Grenzfläche mit dem Stahlblech, beträgt, durch Einstellen der Zeit, in der die Auftragsflüssigkeit zum Bilden der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme und das Stahlblech mit dem amorphen Siliciumoxid einander kontaktieren, auf höchstens 20 s im Temperaturbereich von höchstens 100°C im Verfahren zur Bildung der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme durch Auftragen der Flüssigkeit zum Bilden der zugspannungserzeugenden Isolierbeschichtungsfilme und Einbrennen der Auftragsflüssigkeit.

4. Verfahren zur Herstellung eines kornorientierten Siliciumblechs mit ausgezeichneter Haftfähigkeit zugspannungserzeugender Isolierbeschichtungsfilme nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch den Schritt des Einbrennens einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Phosphat und kolloidalem Siliciumoxid zusammensetzt, und/oder einer Auftragsflüssigkeit, die sich hauptsächlich aus Aluminiumoxidsol und Borsäure zusammensetzt.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Fig.1

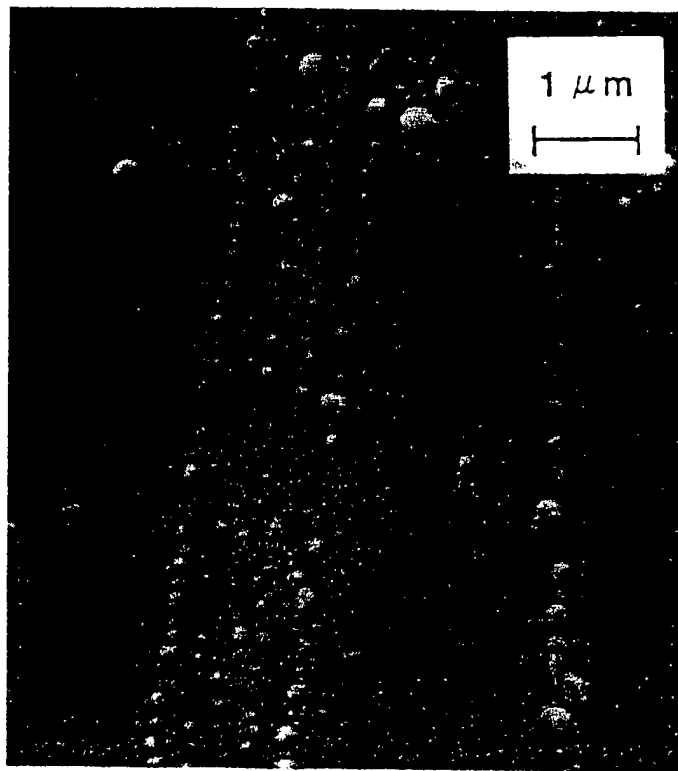


Fig. 2

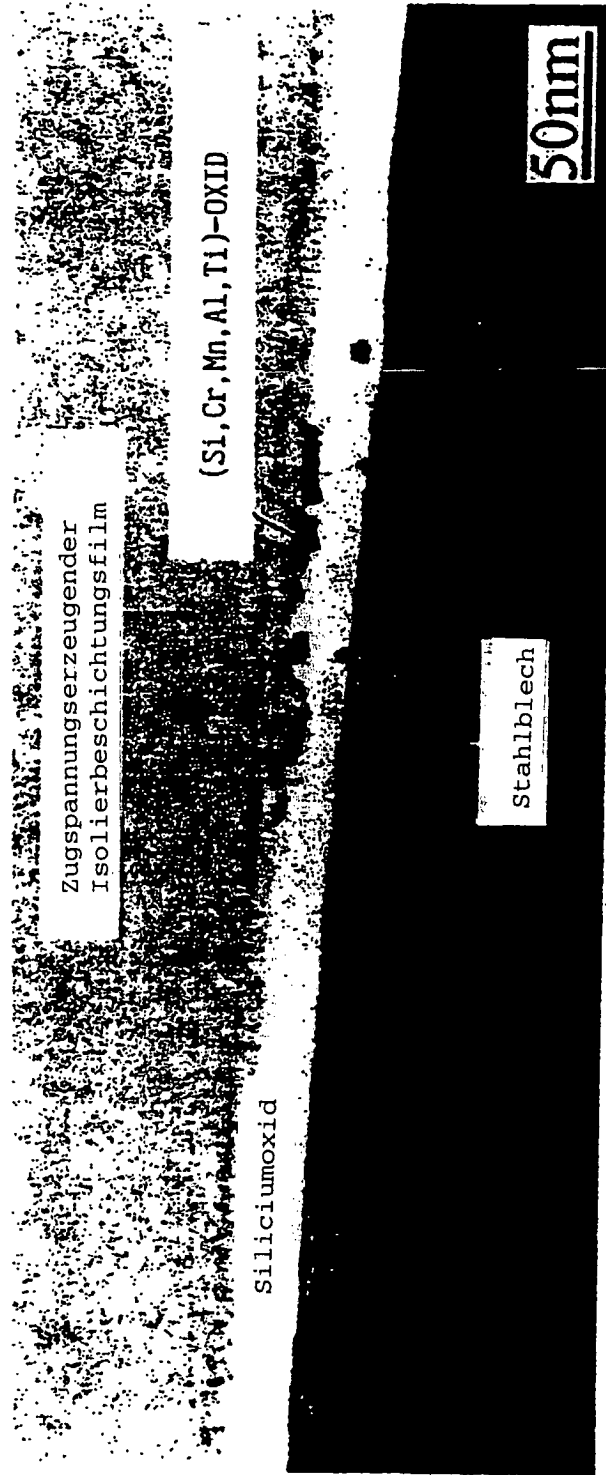


Fig. 3

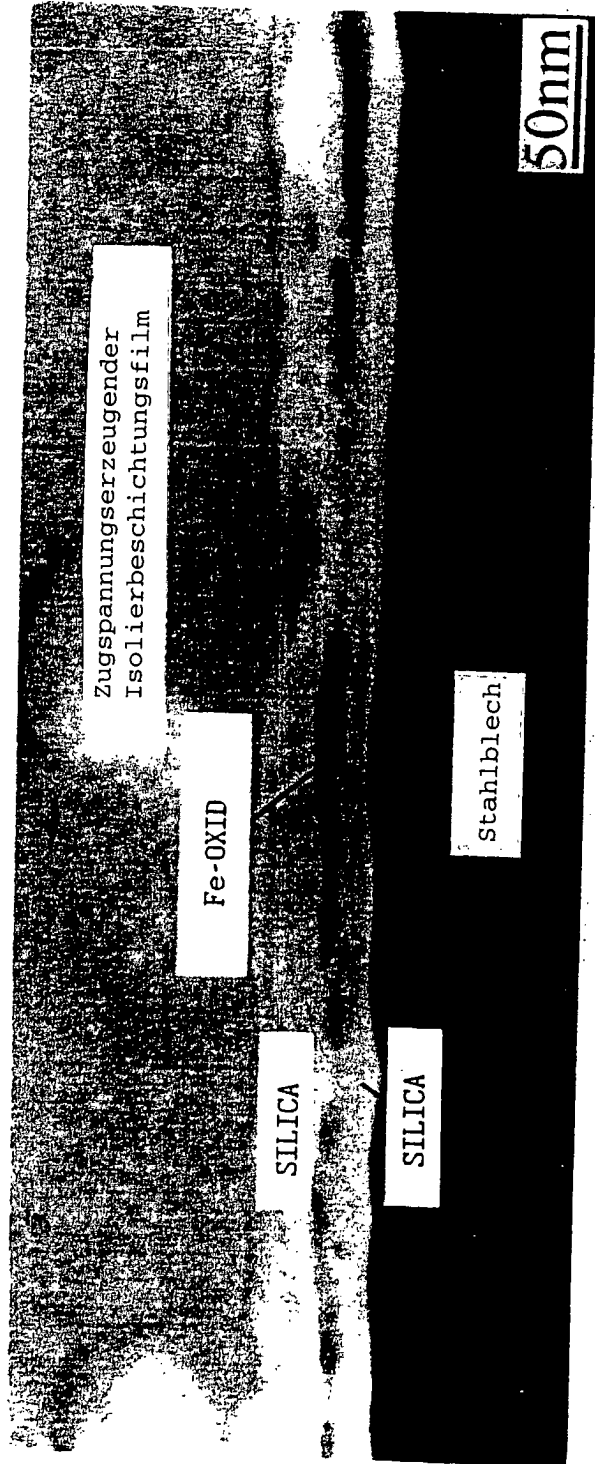


Fig. 4

