

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 752 012 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.08.1998 Patentblatt 1998/35

(51) Int Cl.⁶: **C21D 8/12**
// H01F1/18

(21) Anmeldenummer: **95912252.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/01020

(22) Anmeldetag: **18.03.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/25820 (28.09.1995 Gazette 1995/41)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ELEKTROBLECHEN MIT EINEM GLASÜBERZUG**
PROCESS FOR PRODUCING MAGNETIC STEEL SHEETS WITH A GLASS COATING
PROCEDE DE PRODUCTION DE TOLES ELECTROMAGNETIQUES A ENROBAGE VERRE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE

(30) Priorität: **22.03.1994 DE 4409691**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.1997 Patentblatt 1997/02

(73) Patentinhaber: **EBG GESELLSCHAFT FÜR**
ELEKTROMAGNETISCHE WERKSTOFFE MBH
D-44791 Bochum (DE)

(72) Erfinder:
• **BÖLLING, Fritz**
D-47447 Moers (DE)
• **HAMMER, Brigitte**
D-46562 Voerde (DE)
• **DOLLE, Thomas**
D-47259 Duisburg (DE)
• **GEHNEN, Klaus**
D-45881 Gelsenkirchen (DE)
• **SCHRAPERS, Heiner**
D-47229 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: **Werner, Dietrich H., Dr.-Ing.**
Cohausz & Florack
Patentanwälte
Postfach 33 02 29
40435 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 232 537 **EP-A- 0 416 420**
GB-A- 2 011 481

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5 no. 8**
(C-039) ,20.Januar 1981 & JP,A,55 138021
(NIPPON STEEL CORPORATION) 28.Oktober
1980,
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18 no. 4**
(C-1149) ,6.Januar 1994 & JP,A,05 247661
(NIPPON STEEL CORPORATION) 24.September
1993,
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 314**
(C-737) ,5.Juli 1990 & JP,A,02 107783 (NIPPON
STEEL CORPORATION)

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

EP 0 752 012 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektroblechen, insbesondere von kornorientierten Elektroblechen, mit einem gleichmäßigen gut haftenden Glasfilm und mit verbesserten magnetischen Eigenschaften, bei dem das zunächst erzeugte und ggf. geglühte Warmband bis auf die Kaltband-Enddicke mit mindestens einer Kaltwalzstufe kaltgewalzt wird, anschließend auf das bis auf die Enddicke gewalzte Band ein Glühseparator aufgebracht und getrocknet wird und im Anschluß daran das so beschichtete Kaltband einer Hochtemperaturglühung unterworfen wird, wobei wesentlicher Bestandteil des Glühseparators eine wäßrige Magnesiumoxid(MgO)-Dispersion ist und der Glühseparator zusätzlich mindestens ein Additiv aufweist.

Bei der Fertigung von kornorientiertem Elektroblech wird nach dem Walzen auf Enddicke eine Entkohlungsglühung durchgeführt. Dabei wird dem Werkstoff der Kohlenstoff entzogen. An der Bandoberfläche bildet sich dabei eine Oxidschicht als Grundsicht, deren wesentliche Bestandteile Siliziumdioxid (SiO_2) und Fayalit (Fe_2SiO_4) sind. Im Anschluß an die Entkohlungsglühung wird das Band mit einer Klebschutzschicht beschichtet und im Coil einer Langzeitglühung unterzogen. Die Klebschutzschicht soll zum einen das Zusammenkleben der einzelnen Coilwindungen während der Langzeitglühung verhindern und zum anderen mit der Grundsicht auf der Bandoberfläche eine Isolationsschicht (Glasfilm) bilden. Die Klebschutzschicht besteht im wesentlichen aus Magnesiumoxid (MgO). Das MgO wird in Form eines Pulvers in Wasser aufgeschlämmt, auf das Band aufgetragen und getrocknet. Bei diesem Vorgang reagiert ein Teil des Magnesiumoxides mit dem Wasser zu Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Die an Magnesiumhydroxid gebundene Menge Wasser, bezogen auf die Gesamtoxidpulvermenge, wird als Glühverlust bezeichnet.

Die auf die Isolation bezogenen wesentlichen Abläufe und Reaktionen zwischen Bandoberfläche und Klebschutzschicht während der Langzeitglühung sind nachfolgend vereinfacht zusammengefaßt:

Dehydratation des Magnesiumhydroxides



Glasfilmbildung



Gleichung (I) gibt die Dehydratation des Magnesiumhydroxides, die ab etwa 350 °C einsetzt, wieder. Dabei ist es für einen optimal ablaufenden Prozeß, sowohl auf die Isolation als auch auf die Ausbildung der magnetischen Eigenschaften bezogen, wichtig, daß die Menge freiwerdenden Wassers innerhalb bestimmter Grenzen liegt. Das Wasser feuchtet dabei die überwiegend Wasserstoff enthaltende Glühatmosphäre an und stellt damit ein entsprechendes Oxidationspotential ein. Die Glühatmosphäre darf nicht zu trocken sein, weil der Glasfilm unter derartigen Bedingungen zu dünn ausgebildet würde. Sie darf jedoch auch nicht zu feucht werden, weil dann zu stark nachoxidiert wird und der Glasfilm Fehlstellen wie lokales Abplatzen und eine schlechte Haftung aufweist.

In der Vergangenheit wurden eine Reihe von Zusätzen zum MgO-Pulver eingeführt, die die Ausbildung der Isolationsschicht und die magnetischen Eigenschaften des Fertigproduktes verbessern sollen. Dazu zählen Titandioxid (TiO_2), Borverbindungen, wie Boroxid (B_2O_3) oder Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sowie Antimonverbindungen, wie z. B. Antimonsulfat ($\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$) in Kombination mit einem Chlorid, vorzugsweise Antimonchlorid SbCl_3 . Die eingesetzten Zusätze weisen neben den positiven Einflüssen auf die jeweiligen Zielgrößen allerdings häufig auch Nachteile auf, die die Produktqualität herabsetzen. Insgesamt ist die Verarbeitung derartiger Zusätze umständlich, da diese z. T. in vorher erhitztem Wasser gelöst werden müssen. Besonders bei den schwer wasserlöslichen Salzen Natriumtetraborat und insbesondere Antimonsulfat führen nicht gelöste, grobe Partikel zu Inhomogenitäten in der Klebschutzschicht und nachfolgend zu lokalen Fehlstellen im Glasfilm. Bei Antimonsulfat kommt hinzu, daß die Verbindung teuer ist und in die Kategorie der "minder giftigen" Substanzen eingestuft wird. Eine inhomogene Verteilung von Titandioxid im Klebschutz führt zu Fehlstellen im Glasfilm.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Maßnahmen zu treffen, insbesondere durch Modifizierung des Glühseparators, um die Isolationseigenschaften und gleichzeitig die magnetischen Eigenschaften des Fertigproduktes weiter zu verbessern. Dabei soll die Klebschutzschicht homogener aufgetragen werden können, um qualitätsmindernde Erscheinungen, wie Glühkonturen und lokale Fehlstellen, zu vermeiden. Daneben soll eine einfache Handhabung

gewährleistet sein und die Kosten, am Standard gemessen, niedrig gehalten werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei dem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß als mindestens ein Additiv eine gut wasserlösliche Natriumphosphatverbindung verwendet wird. Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können als weitere Additive eine gut wasserlösliche Natriumphosphatverbindung und eine feindisperse oxidische Aluminiumverbindung dem Glühseparator zugesetzt werden.

Die gute Wasserlöslichkeit der Natriumphosphatverbindung, ggfs. in Kombination mit der feindispersen Verteilung der oxidischen Aluminiumverbindung in den angegebenen Mengen gewährleisten eine homogene Auftragung des Klebschutzes, verhindern Koagulationen innerhalb der wäßrigen Magnesiumoxiddispersion und damit verbundene lokale Fehlstellen im Glasfilm und fördern die in der Langzeitglühung ablaufenden chemischen Reaktionen zwischen der auf der Bandoberfläche befindlichen Grundschrift und der Klebschutzschicht zum Glasfilm. Durch eine gegenüber dem Standard stärker einsetzende Glasfilmbildung, die die Wechselwirkung zwischen der Glühatmosphäre und den Bändern positiv beeinflusst, werden die magnetischen Eigenschaften der Elektrobleche verbessert.

Ein Verfahren mit den gattungsgemäßen Maßnahmen ist aus der EP 0 232 537 B1 bekannt gewesen. Bei diesem bekannten Verfahren wird dem Glühseparator auf MgO-Basis als Additiv eine Titanverbindung, wie TiO_2 , und/oder eine Borverbindung, wie B_2O_3 , und/oder eine Schwefelverbindung, wie SrS, mit dem Ziel zugesetzt, die Isolationseigenschaften, wie Haftung und das Aussehen des Glasfilms, positiv zu beeinflussen. Erreicht wird dies durch eine Hydratation der Beschichtung. Auch die magnetischen Eigenschaften wurden durch den Zusatz solcher Additive verbessert.

In der JP-5-513 8021 wird ein Trennmittel auf der Basis von MgO beschrieben, welches als Zusätze bis zu 50 Gew.-% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sowie bis zu 5 Gew.-% $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ enthält. Es wurde gezeigt, daß sich die Verwendung eines solchen Trennmittels zur Beschichtung von Elektroblechen nicht ungünstig auf die magnetischen Eigenschaften des Produkts auswirken.

Die JP-5-247 661 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kornorientierten Siliciumstählen, die mit einer Glas-schicht beschichtet sind. Bei diesem Verfahren werden durch Verwendung von Trennmitteladditiven wie $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, V_2O_5 , SrS, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften sowie der Oberflächenbeschaffenheit des beschichteten Stahls erzielt.

Der der Erfindung zugrunde liegende positive Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften ist charakteristisch für die Natriumphosphate.

Fig. 1 zeigt die Überlegenheit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Proben mit einem Natriumphosphat dotierten Klebschutz auf MgO-Basis gegenüber anderen Phosphatzusätzen. Dabei wurden HGO (high permeability grain oriented) Bandproben mit $\text{MgO} + 6\% \text{TiO}_2$ + den aufgeführten Zusätzen beschichtet, getrocknet und hochgeglüht.

Die Natriumphosphate sind gut wasserlöslich, ermöglichen damit eine optimal homogene Verteilung innerhalb der Klebschutzschicht. Durch die bevorzugte Verwendung der Natriumphosphate, vorliegend insbesondere am Beispiel des Natriumpyrophosphat Decahydrat ausgewiesen, werden sowohl die magnetischen Eigenschaften Polarisierung und Ummagnetisierungsverlust, als auch die Isolationsausbildung verbessert. Im Inhibitortestverfahren wird nachgewiesen, daß das Natriumpyrophosphat zu einer vorzeitig stärkeren Glasfilmbildung führt. Der Inhibitortest stellt ein Verfahren dar, bei dem prinzipiell Hochglühungen bei bestimmten Glühtemperaturen abgebrochen werden und die Proben magnetisch beurteilt werden. Im vorliegenden Fall wurden zusätzlich die Isolationsausbildungen bewertet.

Beispiel 1

Jeweils 3 Bandproben aus 3 Bändern kornorientierten Elektroblechs der Güte HGO (high permeability grain oriented) und der Dicke 0,23 mm wurde zum einen mit einer wäßrigen Magnesiumoxiddispersion und zum anderen mit einer wäßrigen Magnesiumoxiddispersion, der 0,75 % Natriumpyrophosphat Decahydrat, bezogen auf 100 % Magnesiumoxid, zugesetzt wurde, beschichtet. Nachdem die Bandproben entsprechend dem Stand der Technik hochgeglüht wurden, wurden die magnetischen Kenngrößen bestimmt. Tabelle 1 gibt die magnetischen Kenngrößen Polarisierung J_{800} und Ummagnetisierungsverlust $P_{1,7}$ zum Vergleich der beiden Beschichtungen wieder.

Tabelle 1:

Einfluß von Natriumpyrophosphat als Zusatz zum MgO auf die magnetischen Eigenschaften		
Klebschutzzusammensetzung	100 % MgO	99,25 % MgO 0,75 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
J_{800} in T	1,909	1,933
$P_{1,7}$ in W/kg	1,118	0,995

Beispiel 2

6 Bandproben aus kornorientiertem Elektroblech (HGO) der Nenndicke 0,23 mm, deren chemische Zusammensetzung willkürlich innerhalb des Analysenbereichs

Si %	C %	Al %	Mn %	Sn %	N %	S %
3,17- 3,29	0,065- 0,070	0,025- 0,026	0,074- 0,080	0,118- 0,120	0,0077- 0,0087	0,025- 0,028

lagen, wurden nach dem Stand der Technik bis einschließlich der Entkohlung processiert, mit einem Trennmittel auf der Basis Magnesiumoxid und 6 Gew.-Teilen Titandioxid, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO, sowie den in Tabelle 2 aufgeführten Zusätzen beschichtet und anschließend entsprechend dem Stand der Technik hochgeglüht. An den hochgeglühten Bändern wurden die magnetischen Eigenschaften Ummagnetisierungsverlust $P_{1,7}$ und Polarisation J_{800} bestimmt und das Glasfilmaussehen eingestuft. Tabelle 2 und Bild 2 stellen die Ergebnisse dar.

Tabelle 2:

Einfluß unterschiedlicher Natriumpyrophosphatkonzentrationen auf die magnetischen Eigenschaften und das Glasfilmaussehen				
Zusatz Bewertungsparameter	MgO + 6%TiO ₂ + Zusatz in Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO			
Natriumpyrophosphat ecahydrat Na ₄ P ₂ O ₇ *10H ₂ O	0	0,5	1	2
Glasfilmassehen	Glühkonturen	frei von Glühkonturen	frei von Glühkonturen	fleckig
$P_{1,7}$ in W/kg	0,979	0,930	0,904	0,943
J_{800} in T	1,916	1,925	1,931	1,940

Beispiel 3

29 Bandproben aus kornorientiertem Elektroblech (HGO) der Nenndicke 0,23 mm, deren chemische Zusammensetzung willkürlich innerhalb des Analysenbereichs

Si %	C %	Al %	Mn %	Sn %	N %	S %
3,13- 3,30	0,063- 0,067	0,024- 0,028	0,072- 0,082	0,075- 0,121	0,0077- 0,0090	0,020- 0,027

lagen, wurden im Verfahren nach dem Stand der Technik bis einschließlich der Entkohlung processiert, mit einem Trennmittel auf der Basis Magnesiumoxid und 6 Gew.-Teilen Titandioxid, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO, sowie den in Tabelle 3 aufgeführten Zusätzen beschichtet und anschließend entsprechend dem Stand der Technik hochgeglüht. An den hochgeglühten Bändern wurden die magnetischen Eigenschaften Ummagnetisierungsverlust $P_{1,7}$ und Polarisation J_{800} bestimmt und das Glasfilmaussehen eingestuft.

Zusatz Bewertungsparameter	MgO + 6%TiO ₂ + Zusatz in Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO		
Natriumteraborat Decahydrat Na ₂ B ₄ O ₇ * 10H ₂ O	0	0,3	0
Natriumpyrophosphat Decahydrat Na ₄ P ₂ O ₇ * 10H ₂ O	0	0	1
Antimonsulfat Sb ₂ (SO ₄) ₃	0	0,1	0
Glasfilmaussehen	Glühkonturen	Glühkonturen	frei von Glühkonturen
P _{1,7} in W/kg	0,992	0,965	0,902
J ₈₀₀ in T	1,904	1,913	1,925



Verfahrensverbesserung

Tabelle 3: Vergleich der Standardbeschichtungen mit einem Klebschutz mit 1 % Natriumpyrophosphat

Beispiel 4:

Elektroblechproben der Dicke 0,29 mm und der chemischen Zusammensetzungen

	Si %	C %	Al %	Mn %	Sn %	N %	S %
Probe 1	3,13	0,061	0,020	0,070	0,075	0,0078	0,024
Probe 2	3,08	0,061	0,020	0,080	0,026	0,0076	0,023

wurden mit einer Beschichtung bestehend aus Magnesiumoxid und 6 % TiO₂ und den in nachfolgender Tabelle aufgeführten Zusätzen versehen und hochgeglüht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Zusatz Bewertungsparameter	MgO + 6%TiO ₂ + Zusatz in Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO			
Natriumtetraborat Decahydrat Na ₂ B ₄ O ₇ H ₂ O	0,3	0	0,3	0
Natriumpyrophosphat Decahydrat	0	1,5	0	1,5
Antimonsulfat Sb ₂ (SO ₄) ₃	0,1	0	0,1	0
P _{1,7} in W/kg	1,216	1,099	1,190	1,054
J ₈₀₀ in T	1,886	1,923	1,901	1,928

Tabelle 4: Vergleich der Standardbeschichtungen mit einem Klebschutz mit 1,5 % Natriumpyrophosphat

Beispiel 5:

Bänder aus kornorientiertem Elektroblech der Nenndicke 0,23 mm, die im Verfahren nach dem Stand der Technik bis einschließlich der Entkühlung processiert wurden, wurden mit einem Trennmittel auf der Basis Magnesiumoxid und 6 Gew.-Teilen Titandioxid, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO, sowie den in Tabelle 5 aufgeführten Zusätzen beschichtet und anschließend entsprechend dem Stand der Technik hochgeglüht. An den hochgeglühten Bändern wurden die magnetischen Eigenschaften Ummagnetisierungsverlust P_{1,7} und Polarisation J₈₀₀ bestimmt.

Tabelle 5:

Einfluß unterschiedlicher Na-Phosphate auf die magnetischen Eigenschaften						
Zusatz Bewertungsparameter	MgO + 6%TiO ₂ +Zusatz in Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO					
Natriumtetraborat Decahydrat Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	0	0,3	0	0	0	0
Natriumpyrophosphat Decahydrat Na ₄ P ₂ O ₇ *10H ₂ O	0	0	1,5	0	0	0
Di-Natriumhydrogen phosphat Na ₂ HPO ₄ *2H ₂ O	0	0	0	1,2	0	0
Tri-Natriumphosphat Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O	0	0	0	0	2,55	0
Natriumammoniumhydrogenphosphat NaNH ₄ HPO ₄	0	0	0	0	0	1,4
Antimonsulfat Sb ₂ (SO ₄) ₃	0	0,1	0	0	0	0
P _{1,7} in W/kg	0,983	0,942	0,937	0,937	0,992	0,949
J ₈₀₀ in T	1,918	1,926	1,932	1,925	1,927	1,916

Die als weiteres Additiv neben der Natriumphosphatverbindung verwendeten Aluminiumverbindungen sind Aluminiumoxide bzw. -hydroxide der Form Al₂O₃, AlO(OH)₃ und Al(OH)₃ deren Wirkung dann voll ausgeschöpft wird, wenn die entsprechenden Partikelgrößen klein sind. Die Wirkung zeigt sich besonders deutlich, wenn die Verbindungen in Form von Solen (feinste Partikel/Wasser-Gemische) zugegeben werden. Die Partikelgröße sollte im Mittel kleiner

als 100nm bei einer möglichst engen Partikelgrößenverteilung sein. Die Zugabe dieser Aluminiumverbindungen führt zu einer erheblichen Verlustverbesserung, ähnlich wie es bei der Zugabe von Titandioxid der Fall ist. Der Vorteil der Aluminiumverbindung als Zusatz gegenüber Titandioxid sind die geringer dosierten Zugaben und die homogenere Verteilung der Partikel. Ein weiterer Vorteil liegt in der Tatsache, daß die zugegebenen Aluminiumverbindungen auch

Beispiel 6 (nur zur Erläuterung, außerhalb der Erfindung)

4 Bandproben aus kornorientiertem Elektroblech der Nenndicke 0,23 mm, deren chemische Zusammensetzung willkürlich innerhalb des Analysenbereichs

Si %	C %	Al %	Mn %	Sn %	N %	S %
3,23- 3,29	0,065- 0,073	0,025- 0,028	0,073- 0,077	0,117- 0,119	0,0084- 0,0090	0,021- 0,027

lagen, wurden nach dem Stand der Technik bis einschließlich der Entkohlung processiert, mit einem Trennmittel auf der Basis Magnesiumoxid, sowie den in Tabelle 6 aufgeführten Zusätzen beschichtet und anschließend entsprechend dem Stand der Technik hochgeglüht. An den hochgeglühten Bändern wurden die magnetischen Eigenschaften Ummagnetisierungsverlust $P_{1,7}$ und Polarisation J_{800} bestimmt und das Glasfilmaussehen eingestuft. Tabelle 6 und Bild 3 zeigen den Einfluß der ausgewählten Aluminiumverbindungen auf den Ummagnetisierungsverlust.

Tabelle 6:

Einfluß unterschiedlicher oxidischer Aluminiumverbindungen auf die magnetischen Eigenschaften und das Glasfilmaussehen				
Zusatz Bewertungsparameter	MgO+Zusatz in Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO			
Aluminiumoxid Al_2O_3	0	0,5	2	4
Glasfilmaussehen	Glühkonturen	gleichmäßig	zu dünn	zu dünn
$P_{1,7}$ in W/kg	0,968	0,944	0,914	0,931
J_{800} in T	1,928	1,924	1,925	1,928
Böhmit $AlO(OH)$	0	0,5	2	
Glasfilmaussehen	Glühkonturen	gleichmäßig	zu dünn	-
$P_{1,7}$ in W/kg	0,968	0,906	0,917	
J_{800} in T	1,928	1,931	1,928	
Vergleich MgO+ Zusatz Titandioxid in Gew.-Teile, bezogen auf MgO				
Titandioxid	0	6		
Glasfilmaussehen	Glühkonturen	Glühkonturen		
$P_{1,7}$ in W/kg	0,968	0,913		
J_{800} in T	1,928	1,919		

Die Wirkung der obengenannten Zusätze wird optimiert, wenn geeignete Kombinationen von Zusätzen benutzt werden. Dabei werden auch positive Effekte in Kombination mit bereits eingesetzten Zusätzen, wie Titandioxid, Antimonsulfat und Natriumtetraborat erzielt. Bezogen auf die Slurryeigenschaften und damit auf die Homogenität der MgO-Schicht erweist sich eine Kombination einer feindispersen oxidischen Aluminiumverbindung und eines gut wasserlöslichen Natriumphosphates als optimal, da mit diesen Zusätzen deutlich weniger lokale Fehlstellen beobachtet werden.

Beispiel 7:

Proben aus einem Band aus kornorientiertem Elektroblech der Nenndicke 0,23 mm, die im Verfahren nach dem

Stand der Technik bis einschließlich der Entkohlung processiert wurden, wurden mit einem Trennmittel auf der Basis Magnesiumoxid und den in Tabelle 7 aufgeführten Zusätzen beschichtet und anschließend entsprechend dem Stand der Technik hochgeglüht. An den hochgeglühten Bändern wurden die magnetischen Eigenschaften Ummagnetisierungsverlust $P_{1,7}$ und Polarisation J_{800} bestimmt.

Zusatz Bewertungsparameter	MgO + Zusatz in Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile MgO			
Titandioxid TiO_2	6	6	6	0
Natriumtetraborat Decahydrat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0	0,3	0	0
Natriumpyrophosphat Decahydrat $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	0	0	0,75	0,75
Antimonsulfat $Sb_2(SO_4)_3$	0	0,1	0	0
Böhmit $AlO(OH)$	0	0	0	0,5
$P_{1,7}$ in W/kg	0,996	0,964	0,946	0,912
J_{800} in T	1,911	1,914	1,924	1,932

Tabelle 7: Beispiel einer Kombination neuer Zusätze im Vergleich zum Stand der Technik

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Elektroblechen, insbesondere von kornorientierten Elektroblechen, mit einem gleichmäßigen gut haftenden Glasfilm und mit verbesserten magnetischen Eigenschaften, bei dem das zunächst erzeugte und ggf. geglühte Warmband bis auf die Kaltband-Enddicke mit mindestens einer Kaltwalzstufe kaltgewalzt wird, anschließend auf das bis auf die Enddicke gewalzte Band ein Glühseparator aufgebracht und getrocknet wird und im Anschluß daran das so beschichtete Kaltband einer Hochtemperaturglühung unterworfen wird, wobei wesentlicher Bestandteil des Glühseparators eine wäßrige Magnesiumoxid(MgO)-Dispersion ist, die aus reaktivem MgO hergestellt wurde, und der Glühseparator zusätzlich mindestens ein Additiv aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß als mindestens ein Additiv eine gut wasserlösliche Natriumphosphatverbindung verwendet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens zwei Additive verwendet werden, nämlich eine gut wasserlösliche

Natriumphosphatverbindung und eine feindisperse oxidische Aluminiumverbindung .

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Glühseparator als Additiv, bezogen auf die Menge MgO, 0,05 bis 4,0 % Natriumphosphat zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Glühseparator als Additiv, bezogen auf die Menge MgO, 0,3 bis 1,5 % Natriumpyrophosphat-Decahydrat zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Glühseparator als Additiv, bezogen auf die Menge MgO, 0,05 bis 4,0 % der feindispersen oxidischen Aluminiumverbindung zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, 3, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Aluminiumverbindung mit einer Teilchengröße von kleiner als 100 nm verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Glühseparator weitere Additive wie Titanoxid, Boroxid, Natriumtetraborat, Antimonsulfat, Metallchlorid, vorzugsweise Antimonchlorid, zugesetzt werden.

Claims

1. A method for producing electric sheets, in particular grain-oriented electric sheets, with an evenly well-adhering glass film and with improved magnetic properties, in which the hot rolled strip which is produced at first and is optionally annealed is cold-rolled up to the end thickness of the cold strip with at least one cold rolling stage, thereafter an annealing separator is applied to the strip which is rolled up to the end thickness, and is dried, and thereafter the cold strip which is thus coated is subjected to a high-temperature annealing, with a hydrous magnesium oxide (MgO) dispersion being an important component of the annealing separator and the annealing separator being provided with at least one additive, **characterised in that** a favourably water-soluble sodium phosphate compound is used as at least one additive.
2. A method according to claim 1, **characterised in that** at least two additives are used, namely a favourably water-soluble sodium phosphate compound and a finely dispersed oxidic aluminium compound.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterised in that** 0.05 to 4.0 % sodium phosphate, relating to the MgO quantity, is added to the annealing separator as additive.
4. A method according to claim 1 or 2, **characterised in that** 0.3 to 1.5 % of sodium pyrophosphate decahydrate, relating to the MgO quantity, is added to the annealing separator as additive.
5. A method according to claims 2, 3 or 4, **characterised in that** 0.05 to 4.0 % of the finely dispersed oxidic aluminium compound, relating to the MgO quantity, is added to the annealing separator as additive.
6. A method according to claims 2, 3, 4 or 5, **characterised in that** the oxidic aluminium compound is used with a particle size below 100 nm.
7. A method according to claim 1 to 6, **characterised in that** further additives such as titanium dioxide, boron oxide, sodium tetraborate, antimony sulphate, metal chloride, preferably antimony chloride, are added to the annealing separator.

Revendications

1. Procédé de production de tôles électriques, en particulier de tôles électriques à grain orienté munies d'un film vitreux uniforme et bien adhérent et possédant des propriétés magnétiques améliorées, dans lequel la bande

chaude initialement produite et éventuellement recuite est laminée à froid à l'épaisseur finale de la bande à froid, par au moins un étage de laminage à froid, un séparateur de recuit est déposé et séché ensuite sur la bande laminée à l'épaisseur finale, à la suite de quoi la bande à froid ainsi revêtue est soumise à un recuit à haute température, dans lequel une partie constitutive essentielle du séparateur de recuit est une dispersion aqueuse d'oxyde de magnésium (MgO) et le séparateur de recuit contient en supplément au moins un additif caractérisé en ce qu'on utilise comme au moins un additif, un composé de phosphate de sodium bien soluble dans l'eau.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise au moins deux additifs, à savoir un composé de phosphate de sodium bien soluble dans l'eau et un composé d'aluminium oxydé finement dispersé.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute comme additif au séparateur de recuit 0,05 à 4,0 % de phosphate de sodium, rapporté à la quantité de MgO.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute comme additif au séparateur de recuit 0,3 à 1,5 % de pyrophosphate de sodium décahydraté, rapporté à la quantité de MgO.
5. Procédé selon la revendication 2, 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on ajoute comme additif au séparateur de recuit 0,05 à 4,0 % du composé d'aluminium oxydé finement dispersé, rapporté à la quantité de MgO.
6. Procédé selon la revendication 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en qu'on utilise le composé d'aluminium oxydé dans une dimension de particules inférieure à 100 nm.
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on ajoute au séparateur de recuit d'autres additifs tels que l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, le tétraborate de sodium, le sulfate d'antimoine, un chlorure métallique, de préférence le chlorure d'antimoine.

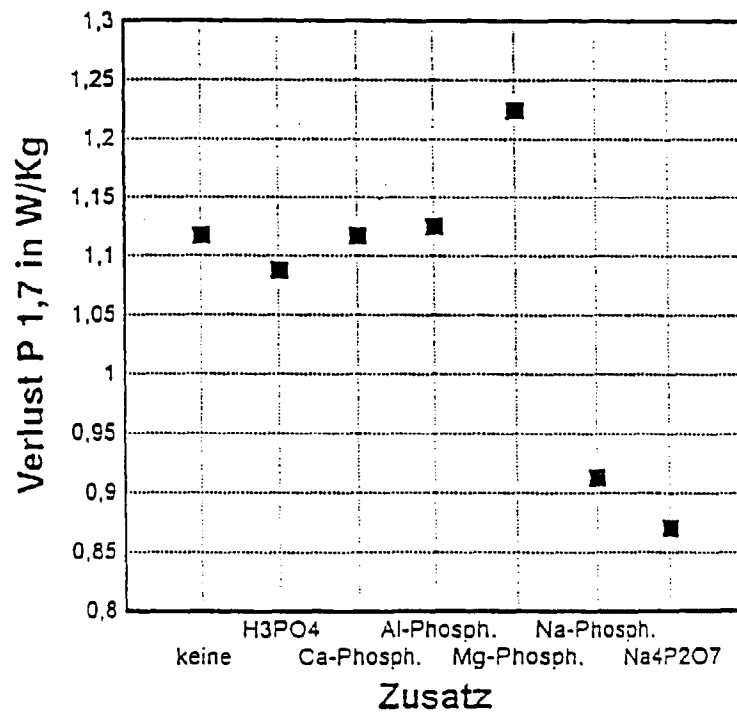
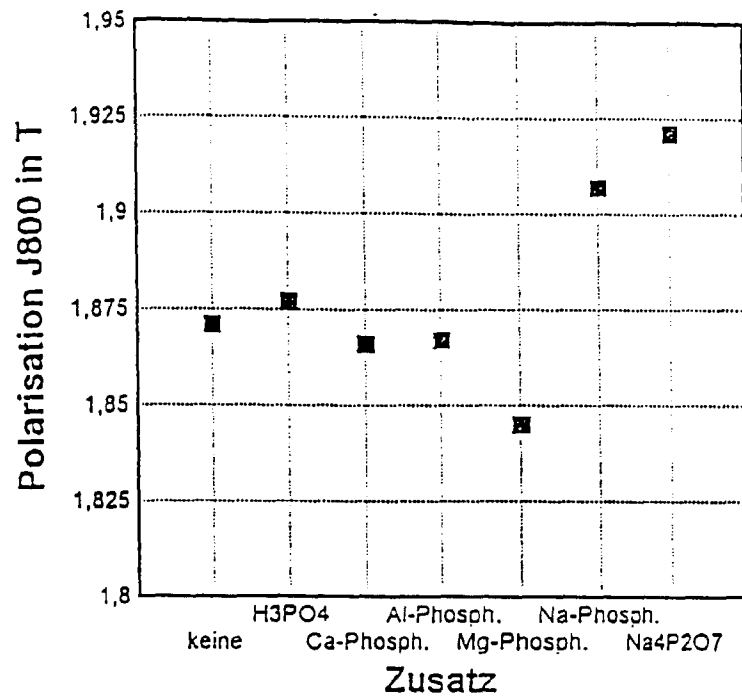


Bild 1 : Einfluß unterschiedlicher Phosphate auf die magn. Eigenschaften

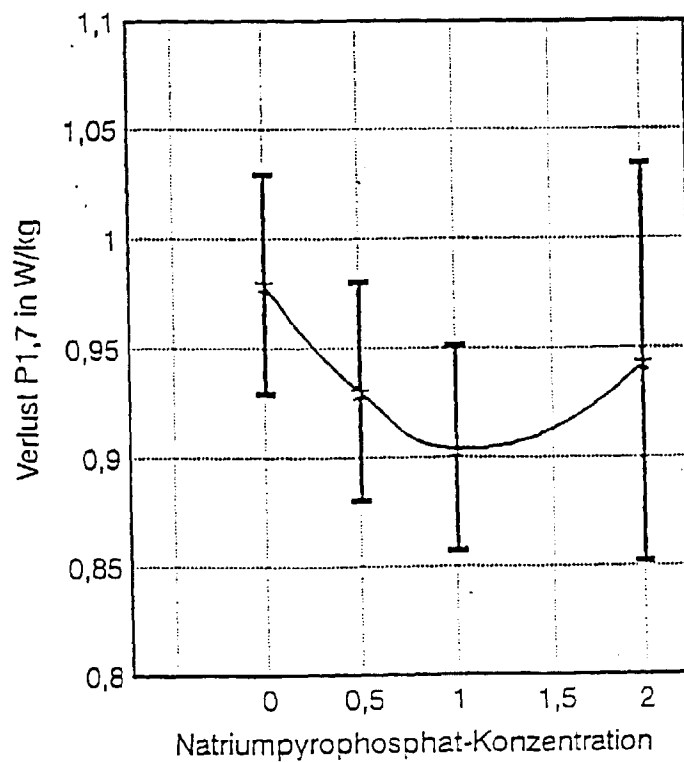
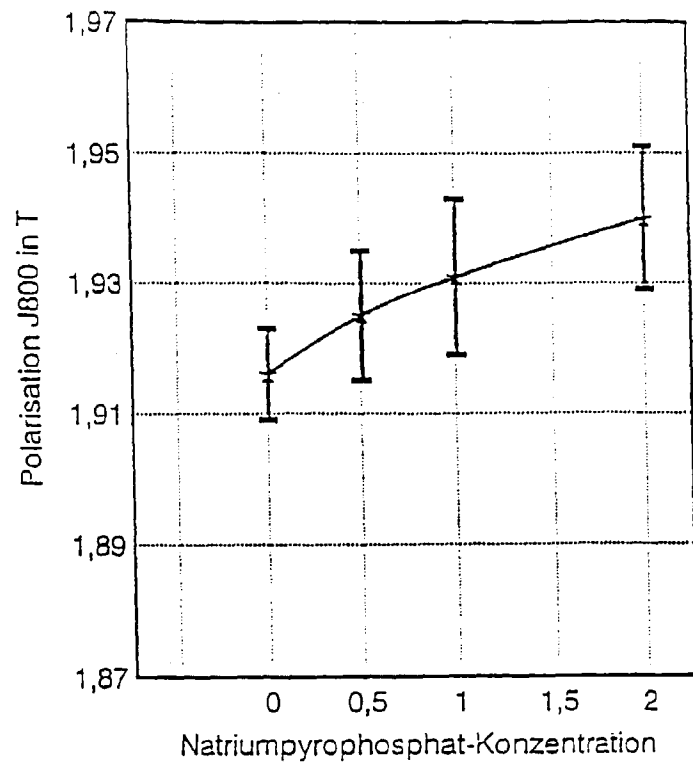


Bild 2 : Magnetische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Natriumpyrophosphat-Konzentration

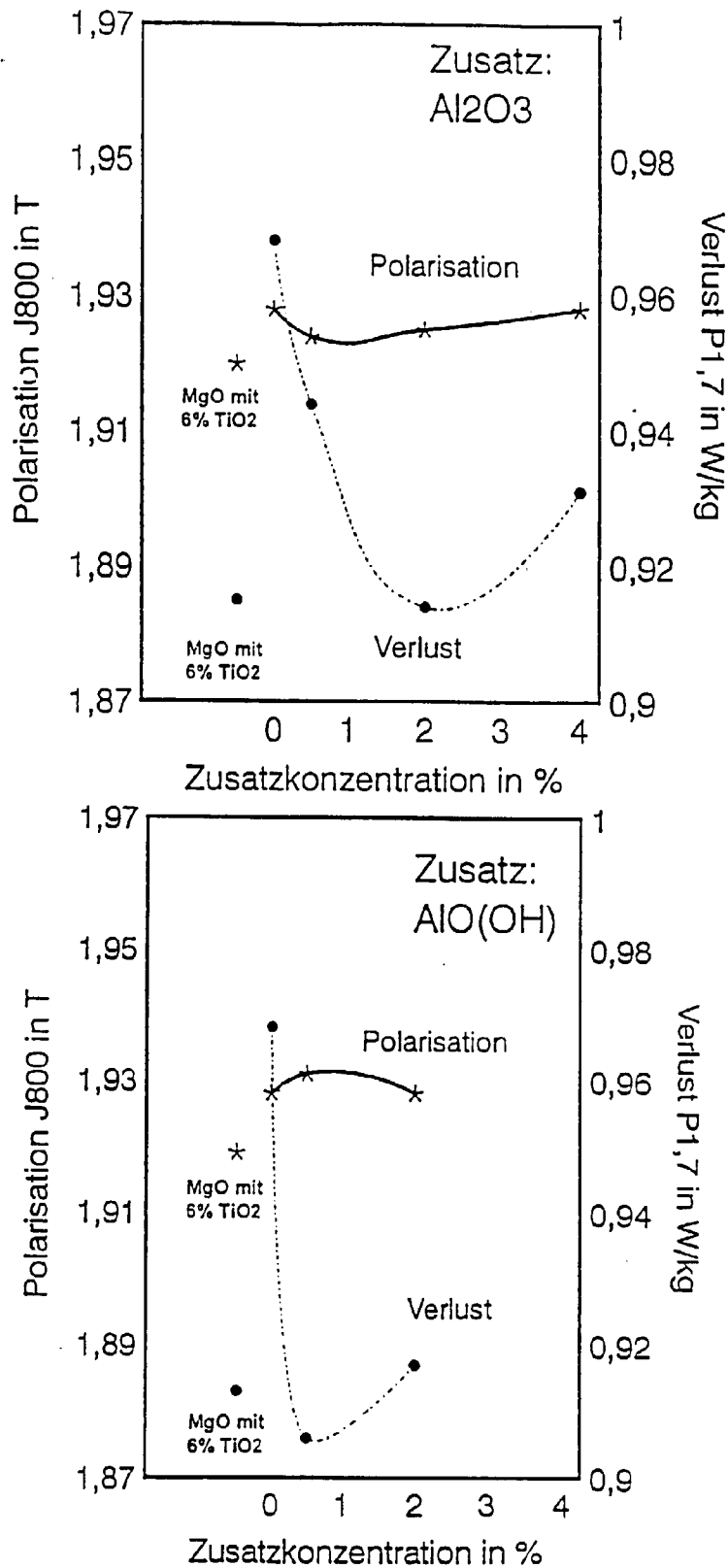


Bild 3 : Magnetische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration der oxidischen Aluminiumverbindung