

(19)



(11)

EP 2 942 417 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.11.2015 Patentblatt 2015/46

(51) Int Cl.:
C22C 38/02 (2006.01) **H01F 1/18** (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15159840.6**

(22) Anmeldetag: **19.03.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(72) Erfinder:
• **Dr. Krenke, Thorsten**
47178 Duisburg (DE)
• **Schrapers, Heiner**
47226 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **25.03.2014 DE 102014104106**

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Electrical Steel GmbH**
45881 Gelsenkirchen (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHPERMEABLEM KORNIORIENTIERTEM ELEKTROBAND**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroband, bei dem ein Stahl, der (in Masse-%) 2,5-4,0% Si, 0,01-0,10% C sowie optionale Gehalte an weiteren Legierungselementen und als Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, zu Dünnbrammen vergossen wird, die in an sich bekannter Weise zu einem Kaltband mit einer Enddicke von 0,15-0,50 mm verarbeitet werden. Das Kaltband wird rekristallisierend und entkohlend gegläht sowie einer Nitrierbehandlung bei 850-1050°C unterzogen. Anschließend wird ein Glühseparator auf das Kaltband aufgetra-

gen und die weiteren für die Erzeugung von Elektroband typischen abschließenden Arbeitsschritte durchlaufen. Erfindungsgemäß findet nun nach dem Nitrieren und vor dem Auftrag des Glühseparators eine Nachoxidationsglühung statt, bei der das Kaltband für 15-180 s bei 750-900 °C unter einer wasserstoffhaltigen Glühatmosphäre gegläht wird, deren Partialdruckverhältnis p_{H_2O}/p_{H_2} innerhalb einer Fläche liegt, die durch die Eckpunkte P1 ($T_{NO}=750\text{ °C}$; $p_{H_2O}/p_{H_2}=0,1$), P2 ($T_{NO}=900\text{ °C}$; $p_{H_2O}/p_{H_2}=0,2$), P3 ($T_{NO}=750\text{ °C}$; $p_{H_2O}/p_{H_2}=0,42$) und P4 ($T_{NO}=900\text{ °C}$; $p_{H_2O}/p_{H_2}=0,52$) bestimmt ist.

EP 2 942 417 A1

Beschreibung

[0001] Für die Herstellung von hochpermeablem kornorientiertem Elektrobänd, in der Fachsprache auch kurz als "KO-Elektrobänd" bezeichnet, existieren unterschiedliche Verfahren.

[0002] Kornorientierte Elektrobänder oder -bleche zeichnen sich durch eine besonders scharf ausgeprägte $\{110\}<001>$ Textur aus, welche eine leichte Magnetisierungsrichtung parallel zur Walzrichtung besitzt. Eine solche Textur wird nach ihrem Entdecker auch "Goss-Textur" genannt.

[0003] Die Bildung der Goss-Textur erfolgt über ein selektives anomales Kornwachstum, welches auch als Sekundärrekristallisation bezeichnet wird. Dabei wird das natürliche Bestreben einer metallischen Matrix zur Kornvergrößerung durch die Anwesenheit von Kornwachstumsinhibitoren unterdrückt, die in der Fachsprache auch kurz "Inhibitoren" oder "Inhibitorphase" genannt werden.

[0004] Die Inhibitorphase besteht aus sehr feinen und möglichst homogen verteilten Partikeln einer oder mehrerer Fremdphasen. Die betreffenden Partikel besitzen an ihrer Grenzfläche zur Matrix bereits eine natürliche Grenzflächenenergie. Durch diese wird eine sich darüber hinweg bewegendes Korngrenze behindert, weil die weitere Einsparung an Grenzflächenenergie im Gesamtsystem stark vermindert wird.

[0005] Die Inhibitorphase hat demzufolge eine zentrale Bedeutung für die Entstehung der Goss-Textur und damit einhergehend für die magnetischen Eigenschaften des jeweiligen Werkstoffes.

[0006] Zweck der Teilchen-Inhibition ist es möglich, das Kornwachstum im Primärgefüge des Kaltbandes nach und während der Entkohlungs- und Glühung zu unterdrücken. Erst während der abschließenden Hochglühung, bei der die Kaltbänder bei Temperaturen von bis zu 1200 °C gegläht werden, soll bei 950 - 1100 °C ein kontrolliertes abnormales Kornwachstum erfolgen, um eine hohe Texturschärfe mit Gossorientierung $\{110\}<001>$ zu ermöglichen.

[0007] Damit ein optimales abnormales Kornwachstum mit hoher Texturschärfe einsetzt, muss nach der Entkohlungs- und Glühung ein idealer Gleichgewichtszustand zwischen treibenden und rücktreibenden Kräften eingestellt werden. Die treibende Kraft für das Kornwachstum während der Hochglühung ist die im Gefüge gespeicherte Korngrenzenenergie. Diese ist im Wesentlichen durch die Korngröße nach der Primärrekristallisation bestimmt. Bedingt durch die schwächere inhärente Inhibition beim low-heating Verfahren ist die mittlere Primärkorngröße nach Entkohlungs- und Glühung größer als beim konventionellen Verfahren und unterliegt größeren Schwankungen durch den Kaltprozess. Die treibende Kraft für das abnormale Kornwachstum ist somit generell geringer.

[0008] Auf der anderen Seite wird die rücktreibende Kraft durch die im Kaltband ausgeschiedenen nichtmagnetischen Ausscheidungen (Inhibitoren) bestimmt. Dabei kommt es darauf an, viele fein verteilte Teilchen vorliegen zu haben.

[0009] Eines der Verfahren zur Herstellung von KO-Elektrobänd ist unter der Bezeichnung "Low-Heating-Verfahren" bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein geeignet zusammengesetzter Stahl zu Brammen vergossen, die nach ihrer Erstarrung bei vergleichbar niedrigen, unterhalb von 1300 °C, typischerweise bei 1250 °C oder darunter liegenden Brammenvorwärmtemperaturen gegläht werden. Beim so genannten Low-Heating Verfahren werden also die relevanten Partikel nicht im Warmband, sondern vor, nach oder während der Entkohlungs- und Glühung bzw. während der Aufheizphase der Schlussglühung mit den verschiedensten Nitrierverfahren erzeugt.

[0010] Bei den in der EP 0 950 119 B1 und EP 0 950 120 B1 beschriebenen Verfahren wird über den Warmwalzprozess eine Inhibitionsstärke I_z durch Nitride und Sulfide eingestellt, so dass das primäre Kornwachstum beim Kaltprozess auch bei höheren Temperaturen gehemmt wird. Vor dem Warmwalzen werden die Brammen auf 1100 - 1320 °C erwärmt. Eine simultan zur Entkohlungs- und Glühung durchgeführte Nitrierbehandlung bei Temperaturen von 850 - 1050 °C in Ammoniak enthaltender Atmosphäre ermöglicht die direkte Bildung von Aluminiumnitriden. Die anschließende Hochglühung muss gegenüber dem herkömmlichen Herstellungsweg der KO-Elektrobändfertigung nicht modifiziert werden.

[0011] Dem gegenüber ist in der EP 0 219 611 B1 ein Verfahren beschrieben, bei dem die Nitrierung nach der Primärrekristallisation, jedoch vor dem Einsetzen des abnormalen Kornwachstums durchgeführt wird. Die Nitrierung kann hier durch eine Atmosphäre mit Nitriervermögen oder durch einen Stickstoff spendenden Klebschutzzusatz erfolgen. Speziell beim Nitrieren unter einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre und bei einer Nitriertemperatur von weniger als 850 °C liegen nach der Nitrierung nahe der Oberfläche Silizium-Mangan-Nitride vor (Materials Science Forum 204-206 (1996), 143-154). Aufgrund der geringeren thermodynamischen Stabilität lösen sich diese während der Aufheizphase der Hochglühung auf. Der Stickstoff diffundiert in die Stahlmatrix und rekombiniert mit dem dort vorliegenden freien Aluminium zu Aluminiumnitrid (Materials Science Forum 204-206 (1996), 593-598). Die Aluminiumnitride sind dann die wirksamen Inhibitoren für das Sekundärkornwachstum.

[0012] Die auf diesem Wege bewirkte Inhibition ist dennoch im Vergleich zum konventionellen KO-Prozess schwächer, ermöglicht aber eine vollständige Sekundärrekristallisation bei höheren Temperaturen mit einer größeren Sekundärkorngröße im Fertigband (TMS Proceedings 3 (2008), 49-54). Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht in der Notwendigkeit eines modifizierten Zeit-Temperatur-Zyklus der Hochglühung. Die Auflösung der Silizium-Mangan-Nitride bzw. die Neubildung von AlN durch Stickstoff-Diffusion erfolgt bei Temperaturen zwischen 700 bis 800 °C. Um diesen entscheidenden Prozessschritt vollständig zu ermöglichen, ist eine isotherme Haltestufe von mindestens vier Stunden während der Aufheizphase der Hochglühung erforderlich.

[0013] Ein weiteres Verfahren zum Herstellen von kornorientiertem Elektroband ist aus der EP 1 752 548 A1 bekannt. Bei diesem Verfahren wird so genanntes CGO-Material (Conventional Grain Oriented - Material) auf Basis von Dünnbrammen-Strangguss dadurch erzeugt, dass basierend auf einer Stahlschmelze mit (in Masse-%) Si: 2,5 - 4,0 %, C: 0,01 - 0,10 %, Mn: 0,02 - 0,50 %, S und Se in Gehalten, deren Summe 0,005 bis 0,04 % beträgt, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, die Arbeitsschritte "sekundärmetallurgisches Behandeln der Schmelze in einer Vakuumanlage und / oder einem Pfannenofen", "kontinuierliches Abgießen der Schmelze zu einem Strang", "Zerteilen des Strangs in Dünnbrammen", "Aufheizen der Dünnbrammen in einem in Linie stehenden Ofen", "kontinuierliches Warmwalzen der Dünnbrammen in einer in Linie stehenden mehrgerüstigen Warmwalzstraße zu einem Warmband", "Abkühlen des Warmbands, Haspeln des Warmbands", "Kaltwalzen des Warmbandes zu einem Kaltband", "rekristallisierendes und entkohlendes Glühen des Kaltbands", "Auftrag eines Glühseparators", "Schlussglühen des geglühten Kaltbands zur Ausprägung einer Gosstextur" so aufeinander abgestimmt sind, dass unter Verwendung von konventionellen Aggregaten ein Elektroblech mit optimierten elektro-magnetischen Eigenschaften erhalten wird.

[0014] Ein vergleichbares Verfahren ist aus der EP 1 752 549 A1 für die Herstellung von so genanntem HGO-Material (Highly Grain Oriented - Material) bekannt, wobei hier von einer Stahllegierung mit (in Masse-%) Si: 2,5 - 4,0 %, C: 0,02 - 0,10 %, Al: 0,01 - 0,065 %, N: 0,003 - 0,015 %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, ausgegangen wird.

[0015] Ein genereller Nachteil aller hier beschriebenen Varianten von Low-Heating-Verfahren, bei denen die Inhibition durch Ammoniak enthaltende Atmosphären eingestellt wird, ist die nach dem Nitrierprozess erhaltene Zusammensetzung und Morphologie der Oxidschicht. Dabei ist es unerheblich, bei welchen Temperaturen zuvor entkohlt und nitriert wurde.

[0016] Während des Nitrierens werden in die oberflächennahen Schichten sowie in der Oxidschicht Nitride ausgeschieden, da die Löslichkeitsgrenze von Stickstoff in Fe-Si überschritten wird. Generell hat der in der Nitrierzone ausgeschiedene Stickstoff einen hohen Rekombinationsdruck, so dass z. T. molekularer Stickstoff in den Korngrenzen der Oxid-/Nitrierschicht ausgeschieden wird (Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 63 (2008), 3). Die Folge dieses Phänomens sind Risse und Poren in der Oxidschicht, die im weiteren Verlauf des Kaltbandprozesses die Oxidation während der Glasfilmbildung negativ beeinflussen.

[0017] Ein weiterer Nachteil der in EP 0 219 611 B1 oder auch EP 0 494 730 B1 beschriebenen Verfahren ist die längere Zeit, die benötigt wird, um die Auflösung und Wiederausscheidung von Nitriden über Diffusionsprozesse in der Hochglühung zu ermöglichen. Hierzu muss entweder die Aufheizrate abgesenkt oder eine Haltestufe bei mittleren Temperaturen von 500 - 800 °C durchgeführt werden.

[0018] Vor dem Hintergrund des voranstehend erläuterten Standes der Technik bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zu schaffen, das die Herstellung von kornorientiertem Elektroband mit verbesserten Oberflächeneigenschaften ermöglicht und mit dem sich zudem die Auflösung der Nitride während der Aufheizphase der Hochglühung beschleunigen lässt.

[0019] Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung das in Anspruch 1 angegebene Verfahren vor.

[0020] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden nachfolgend wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

[0021] Die Erfindung geht demnach aus von den konventionellen Prozessen zur Herstellung von KO-Elektroband, bei denen eine geeignet zusammengesetzte Schmelze zu Dünnbrammen vergossen wird und bei denen die Nitrierung simultan zum Entkohlungsprozess in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 850 °C vollzogen wird. Entsprechende Verfahren sind in der EP 1 752 548 A1, der EP 1 752 549 A1, der EP 0 950 119 B1 und der EP 0 950 120 B1 beschrieben, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Offenbarung einbezogen wird. Aus diesen Veröffentlichungen sind die üblichen Arbeitsschritte und Parameter bekannt, die ein Fachmann bei der Herstellung von kornorientiertem Elektroband anwendet und berücksichtigt und die auch hier einschlägig sind.

[0022] Gemäß der Erfindung werden die in den voranstehend erwähnten Veröffentlichungen beschriebenen Verfahren um eine nach dem Nitrieren erfolgende Nachoxidation ergänzt, bei der die auf der Oberfläche vorhandene Oxidschicht und die Ausscheidungszone des erfindungsgemäß erzeugten KO-Elektrobands passiviert wird.

[0023] Erfindungsgemäß werden also bei der Herstellung von kornorientiertem Elektroband auf Basis von Dünnbrammen-Strangguss mindestens folgende Arbeitsschritte durchlaufen:

a) Erschmelzen eines Stahls, der neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Masse-%) Si: 2,5 - 4,0 %, C: 0,01 - 0,10 % und zusätzlich jeweils optional eines oder mehrere der nachfolgend aufgezählten Elemente mit folgender Maßgabe enthalten kann: bis zu 0,50 % Mn, 0,003 - 0,04 % S, 0,003 - 0,04 % Se, bis zu 0,07 % Al, bis zu 0,015 % N, bis zu 0,05 % Ti, bis zu 0,3 % P, eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe As, Sn, Sb, Te, Bi mit Gehalten von jeweils bis zu 0,2 %, eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cu, Ni, Cr, Co, Mo mit Gehalten von jeweils bis zu 0,5 %, eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe B, V, Nb mit Gehalten von jeweils bis zu 0,012 %;

b) kontinuierliches Abgießen der Schmelze zu einem Strang;

- c) Abteilen von Dünnbrammen von dem gegossenen Strang;
- d) Glühen der Dünnbrammen in einem in Linie stehenden Ofen bei einer Dünnbrammentemperatur von 1050 - 1300 °C;
- e) kontinuierliches Warmwalzen der Dünnbrammen in einer in Linie stehenden mehrgerüstigen Warmwalzstraße zu einem Warmband mit einer Dicke von 0,5 - 4,0 mm;
- f) Abkühlen des Warmbands;
- g) Haspeln des Warmbands zu einem Coil;
- h) optional: Glühen des Warmbands nach dem Haspeln bzw. vor dem Kaltwalzen;
- i) Kaltwalzen des Warmbandes zu einem Kaltband mit einer Enddicke von 0,15 mm bis 0,50 mm;
- j) rekristallisierendes und entkohlendes Glühen des Kaltbands;
- k) während oder nach dem entkohlenden Glühen erfolgreiches Nitrieren des Kaltbands unter einer ammoniakhaltigen Atmosphäre bei einer 850 - 1050 °C betragenden Nitriertemperatur;
- l) Auftrag eines Glühseparators auf die Bandoberfläche;
- m) Schlussglühen des rekristallisierend und entkohlend geglühten Kaltbands zur Ausprägung einer Gosstextur;
- n) optional: Beschichten des schlussgeglühten Kaltbands mit einer elektrischen Isolierung und anschließendes Spannungsfreiglühen des beschichteten Kaltbands und
- o) optional: Domänenverfeinerung des beschichteten Kaltbandes.

[0024] Erfindungsgemäß durchläuft nun das Kaltband nach dem Nitrieren (Arbeitsschritt k) und vor dem Auftrag des Glühseparators (Arbeitsschritt l) eine Nachoxidationsglühung bei einer Glühdauer von 15 - 180 s und einer Nachoxidationsglühtemperatur T_{NO} von 750 - 900 °C unter einer wasserstoffhaltigen Glühatmosfera, deren Partialdruckverhältnis p_{H_2O}/p_{H_2} aufgetragen über die jeweilige Temperatur T_{NO} innerhalb einer Fläche liegt, die durch die Eckpunkte P1 ($T_{NO} = 750$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,1$), P2 ($T_{NO} = 900$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,2$), P3 ($T_{NO} = 750$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,42$) und P4 ($T_{NO} = 900$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,52$) bestimmt ist.

[0025] Figur 1 zeigt schematisch den erfindungsgemäß in Abhängigkeit von der jeweiligen Nachoxidationsglühtemperatur für die Glühatmosfera der Nachoxidationsbehandlung einzuhaltenden Partialdruckbereich im Stabilitätsdiagramm der elektrobandtypischen Oxide Fayalit (Fe_2SiO_4) und Wüstit (FeO) (s. auch ISIJ 9 (1969), 66).

[0026] Durch eine erfindungsgemäß zusätzlich zu der konventionellen Vorgehensweise durchgeführte Nachoxidationsglühung ist auf dem für den Auftrag des Glühseparators im Arbeitsschritt l) bereitgestellten Kaltband eine Oxidschicht vorhanden, die durch innere Oxidation des Grundwerkstoffs bis in die Zone der Nitridausscheidung vorgedrungen ist. Die überwiegende Anzahl der zuvor ausgeschiedenen Nitride hat nun eine oxidische Umgebung, wie anhand der Figuren 2a, 2b verdeutlicht. Dort sind die Oxidschichtmorphologien vor (Fig. 2a) und nach der Nachoxidationsglühung (Fig. 2b) schematisch verdeutlicht. Wie in Fig. 2b dargestellt, ist nach der erfindungsgemäßen Nachoxidationsglühung zwischen der riss- und porenbehafteten Oxidschicht durch innere Oxidation eine Nitrierschicht entstanden. Diese passiviert das Grundmaterial gegen die zuvor durch den Nitriervorgang in der Oxidschicht entstandenen Risse und Poren.

[0027] Damit ein ausreichender Sauerstofftransport durch die Oxidschicht in den Grundwerkstoff stattfinden kann, hat sich gezeigt, dass bei der Oxidationsglühung die Gleichgewichtskurve von Fayalit überschritten werden muss. Auf der anderen Seite sollte eine übermäßige Oxidation vermieden werden, weshalb als Obergrenze des Verfahrens der Zersetzungsdruk von Wüstit angegeben wird.

[0028] Durch die Nachoxidation der Grundschicht liegen nach der Glühung die überwiegende Anzahl der Nitride nun in einer oxidischen Umgebung vor. Die oxidische Umgebung der Nitride bewirkt eine katalytisch getriebene Auflösung während der Aufheizphase der Hochglühung, wodurch eine gleichmäßige Verteilung des Stickstoffs und somit der Inhibitorpartikel erreicht wird. Die gleichmäßige Inhibitorverteilung hat zur Folge, dass die Sekundärrekristallisation stabilisiert wird.

[0029] Die erfindungsgemäß durchgeführte Nachoxidation bewirkt demnach Zweierlei:

a) eine Verbesserung der Ausbildung des im Zuge der Schlussglühung ausgebildeten Glasfilms durch eine zusätzliche passivierende innere Oxidationszone und

b) eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften durch die katalytisch bedingte Homogenisierung der Inhibitorpartikelchen.

[0030] Die in den Arbeitsschritten a) - o) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingestellten Betriebsparameter entsprechen den aus dem Stand der Technik bekannten Vorgaben. So kann die Temperatur des Warmbands beim Haspeln 520 - 720 °C betragen.

[0031] Im Fall, dass das rekristallisierende und entkohlende Glühen (Arbeitsschritt j) gleichzeitig mit der Nitrierbehandlung (k) durchgeführt wird, kann es zweckmäßig sein, wenn das rekristallisierende und entkohlende Glühen und das gleichzeitig erfolgende Nitrieren des Kaltbands bei einer Temperatur von 800 - 1050 °C unter einer Glühatmosfera, die aus 0,1 - 10 Vol.-% NH_3 , 30 - 75 Vol.-% H_2 und 30 - 75 Vol.-% N_2 besteht und deren Taupunkt 5 - 75 °C beträgt, über eine Dauer von 60 - 300 s durchgeführt wird.

[0032] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0033] Es wurden zwei Stahlschmelzen S1, S2 erschmolzen, die nach der sekundärmetallurgischen Behandlung in einem Pfannenofen und einer Vakuumanlage die in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen aufwiesen.

Tabelle 1, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen

	Si [%]	C [ppm]	Al [ppm]	N [ppm]	Mn [ppm]	S [ppm]	Cu [ppm]	Sn [ppm]	Cr [ppm]
S1	3,10	350	260	70	1200	70	2000	580	1000
S2	3,32	500	320	100	1500	100	1800	720	800

[0034] Die so zusammengesetzten und behandelten Schmelzen S1, S2 sind jeweils kontinuierlich zu einem 63 mm dicken Strang abgegossen worden.

[0035] Von dem Strang sind anschließend Dünnbrammen abgetrennt worden, die einer Ausgleichsglühung in einem Ausgleichsofen bei Temperaturen von 1120 °C bis 1190 °C für eine Dauer von 10 - 90 min zugeführt worden sind, wobei die mittlere Verweilzeit typischerweise 20 - 35 Minuten betrug.

[0036] Nach dem Ausgleichsglühen sind die Dünnbrammen entzündert und in sieben Warmwalzschritten in einer Fertigwarmwalzstraße auf eine Enddicke von 2,3 mm warmgewalzt worden.

Beispiel 1

[0037] Die aus der Schmelze S2 erzeugten Warmbänder sind bei einer Temperatur von 630 °C zu einem Coil gewickelt worden und anschließend einer zweistufig absolvierten Warmbandglühung unterzogen worden. Die Glühtemperatur in der ersten Stufe der Warmbandglühung betrug 1100 °C bei einer Glühdauer von 90 s und die Glühtemperatur in der zweiten Stufe betrug 900 °C bei einer Glühdauer von 200 s. Alternativ wäre auch eine einstufige Warmbandglühung bei 1050 °C über eine Dauer von 350 s möglich gewesen.

[0038] Nach der Warmbandglühung ist das Warmband einstufig zu einem Kaltband mit einer Enddicke von 0,285 mm kaltgewalzt worden.

[0039] Anschließend sind von dem Kaltband abgeteilte Bleche für die Dauer von 150 s bei 870 °C in einem feuchten Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch ($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}=0,50$) geglüht worden. Im Anschluss erfolgte bei 900 °C für 30 Sekunden eine Glühung unter einer feuchten Ammoniak-Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre (Trärgas N_2/H_2 50:50 mit 5 % NH_3 und Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}=0,1$), so dass die jeweilige Blechprobe zum einen restentkohlt und zum anderen nitriert wurde.

[0040] Im Anschluss an die kombinierte Entkohlungs- und Nitrierbehandlung sind die Blechproben einer Nachoxidationsglühung (aufgrund des durch diese Glühung erzielten Effekts auch "Passivierungsglühung" genannt) bei $T_{\text{NO}} = 860$ °C unter einer ebenfalls feuchten Wasserstoff/Stickstoff-Glühatmosfera unterzogen worden. Das Partialdruckverhältnis der Glühatmosfera $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ variiert dabei im Bereich von 0,006 - 0,44.

[0041] Die in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ erhaltenen Oxidationsgradänderungen $\text{O}-\text{O}_{\text{initial}}$ sind in Figur 3 dargestellt. $\text{O}_{\text{initial}}$ bezeichnet dabei den Sauerstoffgehalt der Bleche ohne Nachoxidationsglühung. Wie zu erkennen ist, wirkt sich die Nachoxidationsglühung erst dann positiv auf den Sauerstoffgehalt aus, wenn das Partialdruckverhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ größer als 0,16 ist.

[0042] Fig. 4a zeigt exemplarisch eine Schnittabbildung der Oxidschicht vor der Nachoxidationsbehandlung, während Fig. 4b eine Schnittabbildung der Oxidschicht nach der Nachoxidationsbehandlung bei $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}=0,44$ zeigt, jeweils in 10000-facher Vergrößerung. Die Oxidschicht wird durch die Nachoxidationsglühung kompakter und dringt in den Bereich der nitridischen Ausscheidungen vor.

[0043] Die Bleche sind im Anschluss mit Magnesiumoxid beschichtet und unter einer Atmosphäre, die zu 75 % aus Wasserstoff und zu 25 % aus Stickstoff bestand, schlussgeglüht. Die Ummagnetisierungsverluste als Funktion des Partialdruckverhältnisses p_{H_2O}/p_{H_2} sind in Figur 5 gezeigt.

Beispiel 2

[0044] Die aus den Schmelzen S1 und S2 jeweils erzeugten 2,3 mm dicken Warmbänder sind nach dem Warmwalzen einer zweistufigen Warmbandglühung unterzogen worden. Die Temperatur der Warmbandglühung in der ersten Stufe betrug auch in diesem Fall bei einer Glühdauer von 90 s auch hier 1100 °C, wogegen die Glühtemperatur in der 200 s dauernden zweiten Stufe der Warmbandglühung bei 900 °C lag. Auch hier wäre alternativ eine einstufige Warmbandglühung bei 1050 °C über eine Dauer von 350 s möglich gewesen.

[0045] Nach der Warmbandglühung sind die Warmbänder einstufig zu einem Kaltband kaltgewalzt worden. Die Enddicke des Kaltbands betrug 0,175 mm.

[0046] Anschließend sind aus dem Kaltband gewonnene Blechproben für die Dauer von 150 s bei einer Temperatur von 850 °C in einem feuchten Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch ($p_{H_2O}/p_{H_2}=0,50$) geglüht worden.

[0047] Dann erfolgte bei 900 °C für 30 Sekunden eine Glühung in einem feuchten Ammoniak/ Wasserstoff/ Stickstoff-Gemisch, wodurch die Proben zum einen restentkohlt und zum anderen nitriert wurden.

[0048] Einige der Blechproben sind im Anschluss einer Nachoxidationsglühung bei $T_{NO} = 770$ °C in einer feuchten Wasserstoff/Stickstoff-Atmosphäre unterzogen worden. Dabei wurde für die Nachoxidation ein Partialdruckverhältnis von $p_{H_2O}/P_{H_2}=0.238$ gewählt.

[0049] Die Blechproben sind im Anschluss mit Magnesiumoxid beschichtet und unter einer Atmosphäre, die zur Hälfte aus Wasserstoff und zur anderen Hälfte aus Stickstoff bestand, schlussgeglüht worden. Die für die so erhaltenen Blechproben ermittelten typischen Polarisierungen J_{800} und die bei 50 Hz ebenfalls ermittelten Ummagnetisierungsverluste $P_{1.7,50}$ sind in Tabelle 2 angegeben. Es zeigt sich hier eine deutliche Überlegenheit der erfindungsgemäß erzeugten Proben.

Tabelle 2

	Proben ohne Nachoxidationsglühung		Proben mit Nachoxidationsglühung	
Schmelze	J_{800} (T)	$P_{1.7,50}$ (Wkg ⁻¹)	J_{800} (T)	$P_{1.7,50}$ (Wkg ⁻¹)
S1	1,853	0,973	1,889	0,863
S2	1,861	0,962	1,903	0,841

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kornorientiertem Elektroband auf Basis von Dünnbrammen-Strangguss, umfassend folgende Arbeitsschritte:

a) Erschmelzen eines Stahls, der neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Masse-%)

Si: 2,5 - 4,0 %,

C: 0,01 - 0,10 %,

jeweils optional

- bis zu 0,50 % Mn,

- 0,003 - 0,04 % S,

- 0,003 - 0,04 % Se,

- bis zu 0,07 % Al,

- bis zu 0,015 % N,

- bis zu 0,05 % Ti,

- bis zu 0,3 % P,

- eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe As, Sn, Sb, Te, Bi mit Gehalten von jeweils bis zu 0,2 %,

- eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cu, Ni, Cr, Co, Mo mit Gehalten von jeweils bis zu 0,5 %,

- eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe B, V, Nb mit Gehalten von jeweils bis zu 0,012 %,

enthält,

- b) kontinuierliches Abgießen der Schmelze zu einem Strang,
 - c) Abteilen von Dünnbrammen von dem gegossenen Strang,
 - d) Glühen der Dünnbrammen in einem in Linie stehenden Ofen bei einer Dünnbrammentemperatur von 1050 - 1300 °C,
 - e) kontinuierliches Warmwalzen der Dünnbrammen in einer in Linie stehenden mehrgerüstigen Warmwalzstraße zu einem Warmband mit einer Dicke von 0,5 - 4,0 mm,
 - f) Abkühlen des Warmbands,
 - g) Haspeln des Warmbands zu einem Coil,
 - h) optional: Glühen des Warmbands nach dem Haspeln bzw. vor dem Kaltwalzen,
 - i) Kaltwalzen des Warmbandes zu einem Kaltband mit einer Enddicke von 0,15 mm bis 0,50 mm,
 - j) rekristallisierendes und entkohlendes Glühen des Kaltbands,
 - k) während oder nach dem entkohlenden Glühen erfolgreiches Nitrieren des Kaltbands unter einer ammoniakhaltigen Atmosphäre bei einer 850 - 1050 °C betragenden Nitriertemperatur,
 - l) Auftrag eines Glühseparators auf die Bandoberfläche,
 - m) Schlussglühen des rekristallisierend und entkohlend geglühten Kaltbands zur Ausprägung einer Gosstextur,
 - n) optional: Beschichten des schlussgeglühten Kaltbands mit einer elektrischen Isolierung und anschließendes Spannungsfreiglühen des beschichteten Kaltbands,
 - o) optional: Domainenverfeinerung des beschichteten Kaltbandes
- dadurch gekennzeichnet, dass** das Kaltband nach dem Nitrieren (Arbeitsschritt k) und vor dem Auftrag des Glühseparators (Arbeitsschritt l) eine Nachoxidationsglühung bei einer Glühdauer von 15 - 180 s und einer Nachoxidationsglühtemperatur T_{NO} von 750 - 900 °C unter einer wasserstoffhaltigen Glühatmosfera durchläuft, deren Partialdruckverhältnis p_{H_2O}/p_{H_2} aufgetragen über die jeweilige Temperatur T_{NO} innerhalb einer Fläche liegt, die durch die Eckpunkte P1 ($T_{NO} = 750$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,1$), P2 ($T_{NO} = 900$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,2$), P3 ($T_{NO} = 750$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,42$) und P4 ($T_{NO} = 900$ °C; $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,52$) bestimmt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Warmbands beim Haspeln 520 - 720 °C beträgt.
3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das rekristallisierende und entkohlende Glühen (Arbeitsschritt j) gleichzeitig mit der Nitrierbehandlung (k) durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das rekristallisierende und entkohlende Glühen und das gleichzeitig erfolgende Nitrieren des Kaltbands bei einer Temperatur von 800 - 1050 °C unter einer Glühatmosfera, die aus 1 - 10 Vol.-% NH_3 , 30 - 75 Vol.-% H_2 und 30 - 75 Vol.-% N_2 besteht und deren Taupunkt 5 - 75 °C beträgt, über eine Dauer von 60 - 300 s durchgeführt wird.

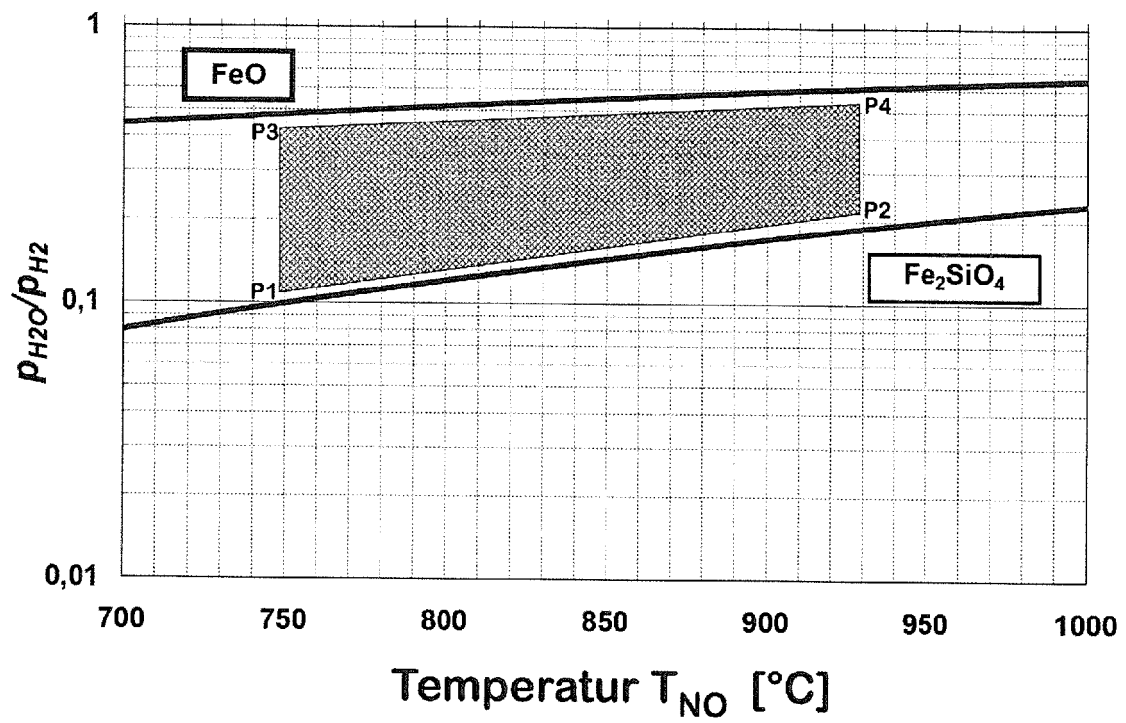


Fig. 1

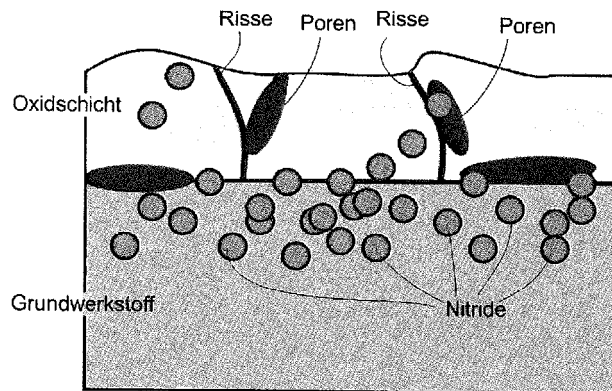


Fig. 2a

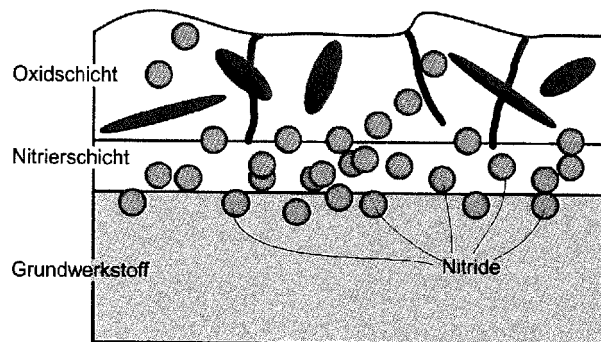


Fig. 2b

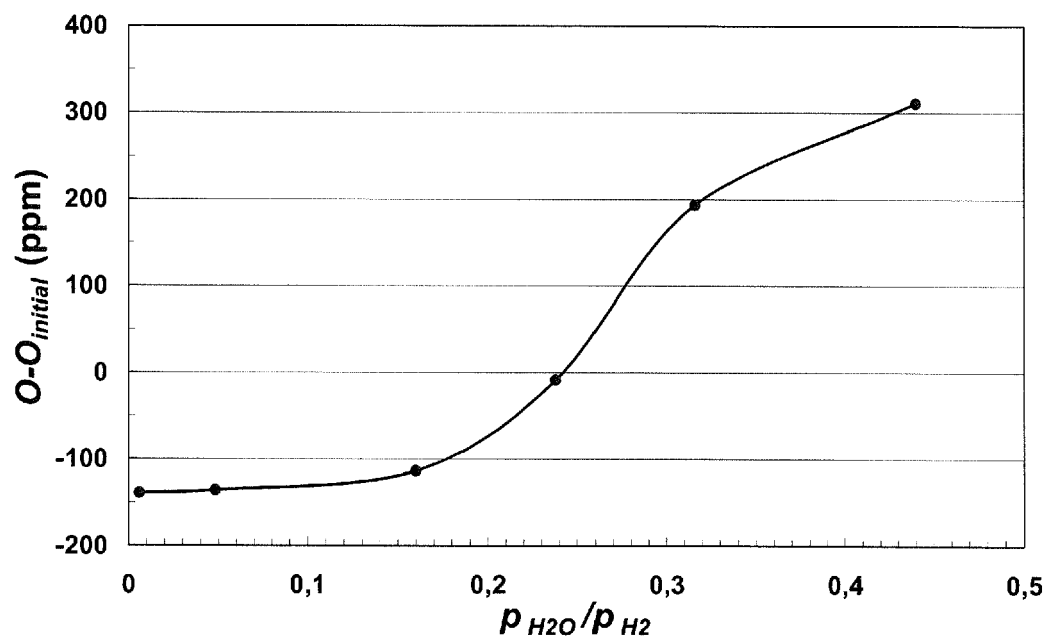


Fig. 3

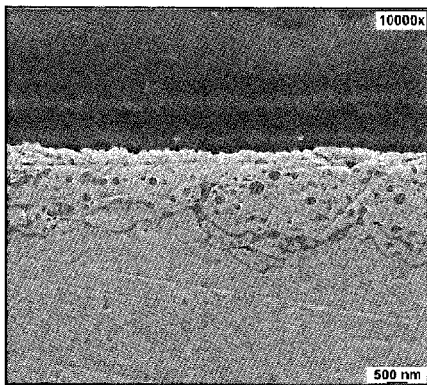


Fig. 4a

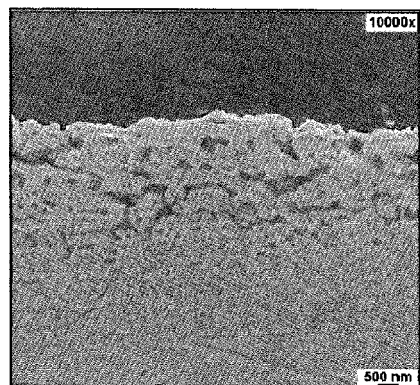


Fig. 4b

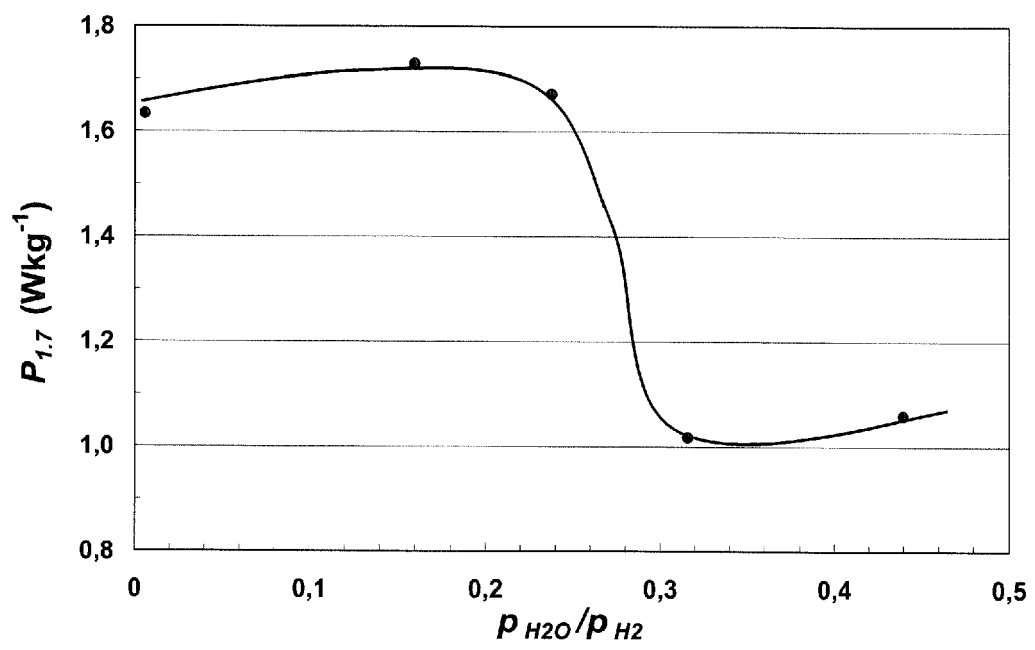


Fig. 5



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 15 15 9840

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	EP 1 752 548 A1 (THYSSENKRUPP STEEL AG [DE]) 14. Februar 2007 (2007-02-14) * Ansprüche 1-11 *	1-4	INV. C22C38/02 H01F1/18 C21D8/12
A	EP 0 225 619 A2 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 16. Juni 1987 (1987-06-16) * Ansprüche 1-7; Beispiele 1-13 *	1-4	
A	DE 10 2011 107304 A1 (THYSSENKRUPP ELECTRICAL STEEL GMBH [DE]) 10. Januar 2013 (2013-01-10) * Absatz [0021]; Ansprüche 1-8; Beispiele 1-4 *	1-4	
A	DE 10 2011 119395 A1 (THYSSENKRUPP ELECTRICAL STEEL GMBH [DE]) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) * Absätze [0020], [0043] - [0050]; Ansprüche 1-12 *	1-4	
A,D	WO 98/28452 A1 (ACCIAI SPECIALI TERNI SPA [IT]; CICALI STEFANO [IT]; FORTUNATI STEFANO) 2. Juli 1998 (1998-07-02) * Seite 5, Zeile 2 - Zeile 15 *	1-4	
A,D	EP 0 494 730 B1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 10. März 1999 (1999-03-10) * Beispiele 1,2 *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C21D H01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 29. September 2015	Prüfer Badcock, Gordon
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 15 15 9840

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-09-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1752548 A1	14-02-2007	AU 2006274900 A1	08-02-2007
		BR P10614374 A2	22-03-2011
		CA 2616088 A1	08-02-2007
		CN 101238226 A	06-08-2008
		EP 1752548 A1	14-02-2007
		JP 2009503264 A	29-01-2009
		KR 20080042860 A	15-05-2008
		RU 2383634 C2	10-03-2010
		TW 1402352 B	21-07-2013
		US 2009139609 A1	04-06-2009
		WO 2007014867 A1	08-02-2007
		ZA 200800662 A	29-07-2009
EP 0225619 A2	16-06-1987	DE 3689703 D1	14-04-1994
		DE 3689703 T2	23-06-1994
		EP 0225619 A2	16-06-1987
		US 4897131 A	30-01-1990
		US 5028279 A	02-07-1991
DE 102011107304 A1	10-01-2013	CN 103748240 A	23-04-2014
		DE 102011107304 A1	10-01-2013
		EP 2729588 A1	14-05-2014
		JP 2014524978 A	25-09-2014
		KR 20140044892 A	15-04-2014
		RU 2014104074 A	20-08-2015
		US 2014261895 A1	18-09-2014
		WO 2013004747 A1	10-01-2013
DE 102011119395 A1	06-12-2012	DE 102011119395 A1	06-12-2012
		WO 2012168253 A1	13-12-2012
WO 9828452 A1	02-07-1998	AT 197721 T	15-12-2000
		AU 4202197 A	17-07-1998
		BR 9713624 A	11-04-2000
		CN 1242057 A	19-01-2000
		CZ 9902310 A3	12-07-2000
		DE 69703590 D1	28-12-2000
		DE 69703590 T2	31-05-2001
		EP 0950119 A1	20-10-1999
		ES 2154054 T3	16-03-2001
		GR 3035444 T3	31-05-2001
		IT RM960904 A1	24-06-1998
		JP 4651755 B2	16-03-2011
		JP 2001506702 A	22-05-2001
		PL 334287 A1	14-02-2000
		RU 2193603 C2	27-11-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 15 15 9840

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-09-2015

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
				SK 86399 A3	18-01-2000
				US 2002033206 A1	21-03-2002
				WO 9828452 A1	02-07-1998

EP 0494730	B1	10-03-1999		DE 69228570 D1	15-04-1999
				DE 69228570 T2	18-11-1999
				EP 0494730 A2	15-07-1992
				JP H083125 B2	17-01-1996
				JP H04235222 A	24-08-1992
				US 5888314 A	30-03-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0950119 B1 [0010] [0021]
- EP 0950120 B1 [0010] [0021]
- EP 0219611 B1 [0011] [0017]
- EP 1752548 A1 [0013] [0021]
- EP 1752549 A1 [0014] [0021]
- EP 0494730 B1 [0017]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Materials Science Forum* 204-206, 1996, 143-154 [0011]
- *Materials Science Forum* 204-206, 1996, 593-598 [0011]
- *TMS Proceedings*, 2008, vol. 3, 49-54 [0012]
- *Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung*, 2008, vol. 63, 3 [0016]