

(19)



(11)

EP 4 202 066 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.06.2023 Patentblatt 2023/26

(21) Anmeldenummer: **22215186.2**

(22) Anmeldetag: **20.12.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C21D 1/76 (2006.01) **C21D 8/12** (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) **C22C 38/00** (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) **C22C 38/18** (2006.01)
C22C 38/20 (2006.01) **C22C 38/34** (2006.01)
C23C 24/00 (2006.01) **H01F 1/16** (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) **C21D 9/52** (2006.01)
C23C 24/10 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C21D 1/76; C21D 6/008; C21D 8/1233;
C21D 8/1244; C21D 8/1255; C21D 8/1283;
C21D 8/1288; C21D 9/46; C21D 9/52;
C22C 38/001; C22C 38/008; C22C 38/02;
C22C 38/04; C22C 38/06; C22C 38/18; (Forts.)

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

- **Hecht, Dr. Christian**
45481 Mülheim (DE)
- **Sandmann, Alice**
44141 Dortmund (DE)
- **Allwardt, Andreas**
45133 Essen (DE)
- **Lahn, Dr. Ludger**
47447 Moers (DE)

(30) Priorität: **21.12.2021 EP 21216474**

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

(72) Erfinder:

- **Schepers, Carsten**
46348 Raesfeld (DE)

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

(54) **VERFAHREN ZUM ERZEUGEN EINES KORNIORIENTIERTEN ELEKTROBANDS, KALTGEWALZTES STAHLBAND UND KORNIORIENTIERTES ELEKTROBAND**

(57) Die Erfindung schlägt ein Verfahren zur Erzeugung von kornorientiertem Elektroband mit optimal haftendem Forsteritfilm vor. Hierzu wird a) ein 1 - 3 mm dickes warmgewalztes Stahlbands aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,1$ % Sn, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,0150$ % N, $\leq 0,10$ % C sowie optional mindestens einem Element aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B, Bi" in Gehalten von jeweils $\leq 0,2$ %, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen, wobei das Stahlband mindestens 0,01 Masse-% Cu oder mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält, b) zu einem kaltgewalzten Stahlband kaltgewalzt, wobei der über den letzten Stich des Kaltwalzens der Umformgrad so eingestellt wird, dass das kaltgewalzte Stahlband auf eine Materialtemperatur T_{aging} von $340\text{ K} < T_{aging} < 675\text{ K}$ erwärmt wird. Das kaltgewalzte Stahlband wird c) unter

einer Glühatmosfera aus 40 - 90% Vol.-H₂, Rest N₂, bei 900 - 1200 K geglüht, wobei die Erwärmung auf die Glühtemperatur im Temperaturbereich von 300 - 1000 K mit $> 40\text{ K/s}$ erfolgt. Auf einer der Oberflächen des kaltgewalzten Stahlbands wird d) a) eine Klebschutzschicht aus einem MgO-Pulver gebildet, das aus MgO-Partikeln und optional bis zu 10 Masse-% Additiven besteht. Durch ein Glühen wird e) aus der im Arbeitsschritt d) aufgetragenen Klebschutzschicht eine Forsteritschicht (Mg₂SiO₄) gebildet. Die Erfindung nennt zusätzlich ein Kriterium zur Bestimmung eines für die Herstellung von kornorientiertem Elektroblech mit einer besonders gut auf seinem Stahlsubstrat haftenden Forsteritschicht geeigneten kaltgewalzten Stahlbands sowie Kriterien zur Bestimmung von kornorientiertem Elektroband mit optimal fest haftender Forsteritschicht.

EP 4 202 066 A1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)
C22C 38/20; C22C 38/34; C23C 24/10;
H01F 1/16

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen eines kornorientierten Elektrobands, das mit einer Forsteritschicht belegt ist, sowie ein kornorientiertes Elektrobands mit sehr guter Haftfestigkeit eines auf ihm gebildeten Forsteritfilms.

[0002] Als kornorientiertes "Elektrobands" werden durch Kaltwalzen erzeugte Stahlbänder verstanden, die in spezieller Weise mit einer Forsteritschicht und optional mit mindestens einer zusätzlich auf der Forsteritschicht aufgetragenen Schicht versehen sind. Das kaltgewalzte Stahlband eines kornorientierten Elektrobands wird im Folgenden auch als "Stahlsubstrat" oder "Stahlmaterial" bezeichnet.

[0003] Aufgrund ihrer besonderen elektromagnetischen Eigenschaften sind kornorientierte Elektrobänder für Anwendungen in der Elektrotechnik geeignet, bei denen höchste Anforderungen an den Wirkungsgrad gestellt werden. Dabei versteht es sich von selbst, dass dann, wenn nachfolgend von "Elektrobands" die Rede ist, damit in gleicherweise "Elektrobleche" oder "Platinen", gemeint sind, die von einem solchen Elektrobands abgeteilt sein können oder Breiten- oder Längenerstreckungen aufweisen, die von den für Elektrobänder typischen Abmessungen abweichen.

[0004] Typischerweise sind kornorientierte Elektrobänder der hier in Rede stehenden Art 0,10 - 0,35 mm dick.

[0005] Das kaltgewalzte Stahlsubstrat von kornorientierten Elektrobändern der erfindungsgemäßen Art besteht typischerweise aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Silizium ("Si"), $\leq 0,30$ % Mangan ("Mn"), $\leq 0,50$ % Kupfer ("Cu"), $\leq 0,065$ % Aluminium ("Al"), $\leq 0,1$ % Stickstoff ("N") sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Chrom" ("Cr"), Nickel ("Ni"), Molybdän ("Mo"), Phosphor ("P"), Arsen ("As"), Schwefel ("S"), Zinn ("Sn"), Selen ("Se"), Antimon ("Sb"), Tellur ("Te"), Bor ("B") oder Bismut ("Bi") mit der Maßgabe, dass die Gehalte an den Elementen dieser Gruppe jeweils $\leq 0,2$ % betragen, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen. Ein Beispiel für eine Stahllegierung, die zur Herstellung von kornorientierten Elektrobändern mit niedrigem Ummagnetisierungsverlust und hoher magnetischer Flussdichte bestimmt ist, ist aus der DE 32 29 295 C2 bekannt. Dieser Stahl enthält (in Masse-%) 2,5 bis weniger als 4,0 % Si, 0,03 bis weniger als 0,15 % Mn, 0,03 bis weniger als 0,5 % Sn, 0,02 bis weniger als 0,3 % Cu und als Rest Fe und unvermeidliche Verunreinigungen, wobei das Verhältnis %Cu/%Sn des Gehalts %Cu an Cu zum Gehalt %Sn an Sn im Bereich von 0,5 - 1 liegt.

[0006] Wie im Einzelnen beispielsweise im Merkblatt 401 "Elektrobands und -blech", Ausgabe 2005, herausgegeben vom Stahl-Informations-Zentrum, 40039 Düsseldorf, Deutschland, oder der WO 03/000951 A1 beschrieben, geschieht bei konventioneller Fertigungsweise der Aufbau einer Forsteritschicht auf dem jeweiligen Elektroblech, indem ein auf Enddicke kaltgewalztes Stahlband, das im Rahmen der voranstehend angegebenen allgemeinen Legierungsvorschrift zusammengesetzt ist, einer ersten Glühung unterzogen wird, um eine Primärrekristallisation und Entkohlung des Stahlsubstrats zu bewirken und die Oberfläche des Substrats gezielt zu oxidieren. Anschließend wird die so behandelte Oberfläche des Elektrobands typischerweise mit einer Magnesiumoxid ("MgO") und geeigneten Additiven enthaltenden Lösung als Klebschutz beschichtet. Nach dem Trocknen der MgO-Beschichtung wird das Elektrobands zu einem Coil gewickelt und im Coil erneut gegläht, um eine Sekundärrekristallisation und anschließende Reinigung des Stahls von ausscheidungsbildenden Elementen zu bewirken.

[0007] Während dieses typischerweise bei 1100 °C bis 1300 °C ablaufenden Hochtemperatur-Glühschrittes reagiert die im Wesentlichen aus MgO bestehende Klebschutzschicht mit den an der Oberfläche des Stahlsubstrats vorhandenen, überwiegend aus Siliziumoxid bestehenden Oxiden und bildet so die gewünschte Forsteritschicht ("Mg₂SiO₄"), die auch als "Glasfilm" bezeichnet wird. Diese Forsteritschicht geht mit Verwurzelungen in das Stahlsubstrat über, wodurch ihre Haftung auf dem Stahlsubstrat gewährleistet ist.

[0008] Auf die Forsteritschicht kann in einem weiteren Verfahrensschritt, wie beispielsweise aus der DE 22 47 269 C3 bekannt ist, eine Lösung auf der Basis von Magnesiumphosphat oder Aluminiumphosphat oder Mischungen von beiden mit verschiedenen Zusätzen wie beispielsweise Chromverbindungen und Si-Oxid aufgebracht und bei Temperaturen oberhalb 350 °C eingebrannt werden. Das so auf dem Elektrobands gebildete Schichtsystem bildet eine Isolationschicht, welche Zugspannungen auf das Stahlmaterial überträgt, die sich günstig auf die elektromagnetischen Eigenschaften des Elektrobands oder -blechs auswirken.

[0009] Damit diese Zugspannungen unter rauen Einsatzbedingungen über eine lange Einsatzdauer sicher übertragen werden, muss eine ausgezeichnete Haftfestigkeit der Forsteritschicht auf dem kaltgewalzten Stahlmaterial des Elektrobands gewährleistet sein. So muss sichergestellt sein, dass die Forsteritschicht auch dann fest auf dem Stahlsubstrat haftet, wenn das mit ihr beschichtete Elektrobands zu einem Coil gewickelt wird oder von ihm Platinen oder andere Blechteile abgeteilt werden, die für die Weiterverarbeitung benötigt werden.

[0010] Der Hochtemperatur-Glühschritt, bei dem die Forsteritschicht gebildet wird, dauert üblicherweise 6 - 7 Tage und erfordert einen erheblichen Energieeinsatz.

[0011] Erst nach Ablauf dieser langen Glühdauer kann bei konventioneller Fertigungsweise festgestellt werden, ob sich die Forsteritschicht ordnungsgemäß ausgebildet hat oder ob sie nur unzureichend auf dem Stahlsubstrat haftet. Eingriffe in den Produktionsprozess zur Beseitigung einer fehlerhaften Ausprägung der Forsteritschicht können daher erst mit erheblicher Verzögerung vorgenommen werden. Da während dieser Zeit die Produktion weiter läuft, kann es

dazu kommen, dass größere Mengen ebenfalls fehlerbehafteter Elektrobänder produziert werden, bis die Ursache für den Fehler behoben ist.

[0012] Vor diesem Hintergrund hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu entwickeln, welches zuverlässig die Produktion von kornorientierten Elektrobändern mit optimal ausgebildeter und auf dem Stahlsubstrat des jeweiligen Elektrobands haftender Forsteritschicht ermöglicht.

[0013] Darüber hinaus sollte ein kaltgewalztes Stahlband genannt werden, das sich für die Herstellung eines kornorientierten Elektroblechs eignet, bei dem die Forsteritschicht besonders gut auf dem Stahlsubstrat haftet.

[0014] Schließlich sollte ein kornorientiertes Elektrobänder angegeben werden, bei dem die Forsteritschicht optimal fest auf dem Stahlsubstrat des Elektrobands haftet.

[0015] In Bezug auf das Verfahren hat die Erfindung diese Aufgabe dadurch gelöst, dass bei der Herstellung von kornorientierten Elektrobändern mit optimal haftender Forsteritschicht mindestens die in Anspruch 1 angegebenen Arbeitsschritte absolviert werden. Dabei versteht es sich von selbst, dass ein Fachmann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und seiner hier erläuterten Ausbaumöglichkeiten diejenigen vorliegend nicht explizit erwähnten Arbeitsschritte ergänzt, von denen er aufgrund seiner praktischen Erfahrung weiß, dass sie bei der Durchführung solcher Verfahren regelmäßig angewendet werden.

[0016] Ein die voranstehend angegebene Aufgabe erfindungsgemäß lösendes kornorientiertes Elektroblech, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, weist mindestens die in Anspruch 3 angegebenen Merkmale auf.

[0017] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden wie der allgemeine Erfindungsgedanke nachfolgend im Einzelnen erläutert.

[0018] So umfasst ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Erzeugen eines kornorientierten Elektrobands, das mit einer Forsteritschicht belegt ist, mindestens folgende Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen eines 1 - 3 mm dicken warmgewalzten Stahlbands, welches aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,1\%$ Sn, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,0150$ % N, $\leq 0,10$ % C sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B oder Bi", Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen mit der Maßgabe besteht, dass die Gehalte der optional vorhandenen Elemente der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B oder Bi" jeweils $\leq 0,2$ % betragen, wobei das Stahlband mindestens 0,01 Masse-% Cu oder mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält;

b) Kaltwalzen des warmgewalzten Stahlbands zu einem kaltgewalzten Stahlband in mehreren Stichen, wobei der über den letzten Stich des Kaltwalzens eingestellte Umformgrad so eingestellt wird, dass das kaltgewalzte Stahlband in Folge seiner über den letzten Walzstich eintretenden Erwärmung auf eine Materialtemperatur T_{aging} erwärmt wird, für die gilt $340 \text{ K} < T_{\text{aging}} < 675 \text{ K}$;

c) entkohlendes Glühen des erhaltenen kaltgewalzten Stahlbands unter einer Glühatmosfera, die aus (in Vol.-%) 40 - 90% H_2 , Rest N_2 , besteht, bei einer Glühtemperatur von 900 K bis 1200 K, wobei das kaltgewalzte Stahlband bei der Erwärmung auf die Glühtemperatur im Temperaturbereich von 300 - 1000 K mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit dR erwärmt wird, die mehr als 40 K/s beträgt;

d) Auftragen einer Klebschutzschicht auf mindestens eine der Oberflächen des kaltgewalzten Stahlbands, wobei die Klebschutzschicht aus einem MgO-Pulver gebildet wird, das aus MgO-Partikeln und optional bis zu 10 Masse-% Additiven besteht;

e) Glühen des mit der Klebschutzschicht versehenen Stahlbands, wobei sich über das Glühen aus der im Arbeitsschritt d) aufgetragenen Klebschutzschicht die Forsteritschicht (Mg_2SiO_4) bildet.

[0019] Die Erfindung geht hierbei von der Erkenntnis aus, dass die Ausprägung eines optimal haftenden Forsterfilms auf dem Stahlsubstrat eines erfindungsgemäßen kornorientierten Elektrobands über das aus dem Stand der Technik bekannte Vorgehen hinaus durch drei Maßnahmen sichergestellt werden kann, die bereits bei der Erzeugung des kaltgewalzten Stahlbands erforderlich sind, welches das Stahlsubstrat des erfindungsgemäßen Elektrobands bildet und anschließend mit der Forsteritschicht belegt wird.

[0020] Die Erfindung nutzt hierbei den Umstand, dass in den äußeren Randschichten, die an die Oberflächen eines erfindungsgemäß verarbeiteten kaltgewalzten Stahlbands angrenzen, sich eine Anreicherung von Si befindet, da das Stahlband und die Vorprodukte, aus denen es erzeugt worden ist, bei ihrer Verarbeitung nicht nur warmgewalzt, sondern auch geglüht worden sind. Damit einhergehend kommt es zur Oxidation insbesondere des oberflächennahen Randbereichs des Stahlbands, wobei Si bereits bei Temperaturen oxidiert, die niedriger sind als die Temperaturen, bei denen es zur Oxidation von Eisen ("Fe") kommt. Diese Si-Anreicherungen tragen zur Ausbildung der Forsteritschicht und ihrer Anbindung an das Stahlsubstrat bei.

[0021] Die erste von der Erfindung zur Ausprägung eines optimal haftenden Forsteritfilms vorgesehenen Maßnahme besteht darin, dass aufbauend auf der konventionellen Vorgehensweise das in mehreren Stufen absolvierte Kaltwalzen des Stahlbands erfindungsgemäß so durchgeführt wird, dass die in der letzten Stufe des Kaltwalzens bewirkte Dickenreduzierung so stark und damit einhergehend die in Folge der Umformarbeit im kaltgewalzten Stahlband entstehende Umformwärme so groß ist, dass das Kaltband in Folge seiner über den letzten Walzstich eintretenden Erwärmung auf eine Materialtemperatur T_{aging} erwärmt wird, für die gilt $340 \text{ K} < T_{\text{aging}} < 675 \text{ K}$. Hierzu geeignete, über den letzten Stich des Kaltwalzens erzielte Umformgrade $\Delta U = ([\text{Dicke des Kaltbands vor der letzten Kaltwalzstufe}] - [\text{Dicke des Kaltbands nach der letzten Kaltwalzstufe}]) / [\text{Dicke des Kaltbands vor der letzten Kaltwalzstufe}]$ liegen typischerweise im Bereich von 20% bis 50%.

[0022] Als zweite Maßnahme sieht die Erfindung vor, dass während der an sich in üblicher Weise absolvierten entkohlenden Glühung, bei der das kaltgewalzte Stahlband unter einer Glühatmosfera, die aus (in Vol.-%) 40 - 90% H_2 , Rest N_2 , insbesondere 50 - 80 % H_2 , Rest N_2 besteht, bei einer Glühtemperatur von 900 - 1200 K, insbesondere 1100-1200 K, erwärmt wird, wobei das kaltgewalzte Stahlband bei der Erwärmung auf die Glühtemperatur im Temperaturbereich von 300 - 1000 K mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit dR erwärmt wird, die mehr als 40 K/s insbesondere mehr als 50 K/s beträgt. In der Praxis betragen die maximal eingestellten Erwärmungsgeschwindigkeiten dabei bis zu 1000 K/s. Die entkohlende Glühung kann dabei in an sich bekannter Weise mit einer rekristallisierenden Glühung kombiniert werden, wobei die entkohlende und die rekristallisierende Glühung in einem Zuge erledigt werden können. Typischerweise werden in der Praxis die entkohlende und die optional in Kombination damit durchgeführte, gegebenenfalls gleichzeitig erfolgende rekristallisierende Glühung im kontinuierlichen Durchlauf durch einen Durchlaufofen absolviert.

[0023] Durch die Erhitzung des Materials beim Kaltwalzen entsteht eine oberflächennahe Anreicherung von Si. Das Ziel der schnellen Aufheizung bei der Entkohlungsglühung ist es dann, diese die Si-Anreicherungen enthaltende Schicht nicht zu verändern oder zu zerstören.

[0024] Als dritte Maßnahme der zur Optimierung der Haftung der Forsteritschicht erfindungsgemäßen Maßnahmen wird zusätzlich die Legierung des Stahlbands, welches die Basis eines erfindungsgemäßen kornorientierten Elektrobands bildet, optimiert. Hierzu sieht die Erfindung zum einen vor, dass in der an sich bekannten, standardmäßigen Grundlegung des Stahlbands Gehalte von 0,01 - 0,50 % Kupfer ("Cu") oder 0,003 - 0,1% Zinn ("Sn"), bevorzugt Gehalte von 0,01 - 0,50 % Kupfer ("Cu") und 0,003 - 0,1% Zinn ("Sn"), vorhanden sind. Wie an sich bekannt, kann durch die Anwesenheit von Kupfer und/oder Zinn nicht nur eine Verfeinerung der sekundären Rekristallisierungskörner erreicht, sondern auch die Ausbildung der Forsteritschicht begünstigt werden. Nach den Erkenntnissen der Erfindung ist für eine optimierte Anbindung der Forsteritschicht an das Stahlsubstrat jedoch sowohl das Vorhandensein von Cu als auch von Sn in den angegebenen Gehalten besonders günstig, wobei im Stahlsubstrat ein Gehalt an Cu erforderlich ist, der wesentlich höher ist als der Gehalt an Sn im Stahlsubstrat. Dementsprechend schreibt die Erfindung bei dieser im Hinblick auf das Ergebnis der erfindungsgemäßen Maßnahmen besonders vorteilhaften Ausgestaltung vor, dass der Gehalt %Cu an Cu mehr als dreimal größer sein muss als der Gehalt an Zinn, wobei sich besonders gute Wirkungen der Anwesenheit von Cu und Sn erzielen lassen, wenn für das Massenverhältnis %Cu/%Sn des Gehalts %Cu an Cu und des Gehalts %Sn an Sn des Stahlbands gilt: $\%Cu/\%Sn > 4$. Der Cu-Gehalt ist auf höchstens 0,5 Masse-%, insbesondere höchstens 0,3 Masse-%, beschränkt, um negative Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften eines erfindungsgemäßen kornorientierten Elektrobands zu vermeiden. Es hat sich als besonders praxisgerecht erwiesen, wenn die Grundlegung des Stahlbands mindestens 0,05 Gew.-% Cu enthält. Ebenso sind mindestens 0,003 Masse-%, insbesondere mindestens 0,005 Masse-% Sn erforderlich, um die erfindungsgemäß genutzten Effekte zu erzielen. Gleichzeitig ist der Gehalt an Sn auf höchstens 0,1 Masse-%, insbesondere höchstens 0,08 Masse-% beschränkt, um eine gute Verarbeitbarkeit des Stahlbands bei seiner Erzeugung zu sichern.

[0025] Auch die gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ins Verhältnis gesetzte Einstellung der Gehalte an Cu und Sn dient dazu, die im letzten Stich des Kaltwalzens gebildete, mit Si angereicherte Schicht vor einer Veränderung zu schützen. Bei im Verhältnis zum Sn-Gehalt geringeren Cu-Gehalten bestünde die Gefahr, dass Sn als oberflächensensitives Element Si verdrängen würde, so dass nur noch eingeschränkte Mengen an Si an der Oberfläche des Stahlbands für die Ausbildung und Anbindung der Forsteritschicht zur Verfügung ständen.

[0026] Durch die erfindungsgemäße Kombination von Maßnahmen bei der Erzeugung des kaltgewalzten Stahlbands, auf dem anschließend die MgO-Schicht aufgetragen und bei der folgenden Hochtemperatur-Glühung (Arbeitsschritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens) die Forsteritschicht gebildet wird, lässt sich zuverlässig eine optimierte Haftfestigkeit der Forsteritschicht erzielen.

[0027] Das zur Erzeugung der Forsteritschicht auf das kaltgewalzte Stahlband aufgetragene Pulver besteht zu mindestens 90 Masse-% aus MgO und kann in an sich bekannter Weise bis zu 10 Masse-% Additive enthalten. Bei diesen Additiven kann es sich beispielsweise um Titanoxid, Ammoniumchlorid oder Antimonchlorid handeln, durch deren Zugabe die Dichte der späteren Forsteritschicht sowie der Gasaustausch zwischen Glühatmosfera während der Hochtemperaturglühung und Metall gesteuert wird.

[0028] Die im Arbeitsschritt e) abschließend absolvierte Glühung des Stahlbands, bei der sich die Forsteritschicht

(Mg₂SiO₄) ausbildet, kann ebenfalls in an sich bekannter Weise ausgeführt werden. Hierzu kann das nach dem Arbeitsschritt d) erhaltene, mit der aus dem MgO-Pulver gebildeten Klebschutzschicht beschichtete kaltgewalzte Stahlband zu einem Coil gewickelt und im Haubenofen für 10 - 200 Stunden bei einer Temperatur von 1000 - 1600 K unter einer Atmosphäre gehalten werden, die aus mindestens 50% H₂ besteht.

[0029] Die Erfindung schlägt auch ein Kriterium vor, welches eine präzise Abschätzung der Eignung eines 0,10 - 0,35 mm dicken, im entkohlend geglühten Zustand bereitgestellten kaltgewalzten Stahlbands für die Herstellung eines kornorientierten Elektrobands ermöglicht, das eine optimal auf dem kaltgewalzten Stahlband haftende Forsteritschicht aufweist.

[0030] Ein solches gemäß der Erfindung für die Verwendung zur Herstellung von kornorientiertem Elektroband geeignetes kaltgewalztes Stahlband besteht in konventioneller Weise aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, ≤ 0,30 % Mn, ≤ 0,50 % Cu, ≤ 0,1% Sn, ≤ 0,065 % Al, ≤ 0,1% N sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B oder Bi" mit der Maßgabe, dass die Gehalte an den Elementen dieser Gruppe jeweils ≤ 0,2 % betragen, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen, wobei das Stahlband mindestens 0,01 Masse-% Cu oder mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält. Aus den oben bereits dargelegten Gründen, sind dabei in dem für die erfindungsgemäße Verwendung zur Herstellung eines kornorientierten Elektrobands vorgesehenen kaltgewalzten Stahlband ein Sn-Gehalt von mindestens 0,003 Masse-% oder ein Cu-Gehalt von mindestens 0,01 Masse-%, bevorzugt ein Sn-Gehalt von mindestens 0,003 Masse-% und ein Cu-Gehalt von mindestens 0,01 Masse-%, vorgesehen, wobei auch hier bevorzugt für das aus dem Gehalt %Cu an Cu und dem Gehalt %Sn an Sn gebildete Massenverhältnis %Cu/%Sn gilt %Cu/%Sn > 3. Als besonders praxisgerecht haben sich dabei auch hier die Ausgestaltungen der Cu- und Sn-Gehalte erwiesen, die oben bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erläutert worden sind.

[0031] Ein als Zwischenprodukt bei der Herstellung eines kornorientierten Elektrobands nach dem entkohlenden Glühen erhaltenes Stahlband eignet sich gemäß den Erkenntnissen der Erfindung dann für die betriebssichere Herstellung eines kornorientierten Elektrobands, bei dem eine besonders gute Haftung der auf ihm gebildeten Forsteritschicht gewährleistet ist, wenn es in einer ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Oberfläche des jeweiligen Stahlbands mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen wird, folgende Bedingung 1 erfüllt:

Bedingung 1: Der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 - 3,0 µm genau ein lokales Maximum auf.

[0032] Erfindungsgemäß erzeugte, nach Abschluss des Arbeitsschritts c) bereitstehende kaltgewalzte Stahlbänder erfüllen diese Anforderung zuverlässig.

[0033] Jedoch eröffnet die durch die Erfindung definierte Bedingung 1 darüber hinaus die Möglichkeit, anhand einer Messung präzise vorauszusagen, ob auch ein in beliebiger anderer Weise hergestelltes Stahlband, welches eine für kornorientierte Elektrobander typische Zusammensetzung aufweist und für die Beschichtung mit der MgO-Schicht vorgesehen ist, das Potenzial für die Ausprägung einer optimal haftenden Forsteritschicht mitbringt.

[0034] Die Erfindung geht hier von der Erkenntnis aus, dass durch Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie (englisch "Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry", kurz "ToF-SIMS"), bei der die zu untersuchende Oberfläche des nach dem entkohlenden Glühen vorliegenden Zwischenprodukts mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV und zur Analyse mit Bi⁺ Ionen mit einer Beschleunigungsspannung 25keV beschossen wird, die Haftfestigkeit der in weiteren Arbeitsschritten auf dem jeweils bereitgestellten Stahlband erzeugten Forsteritschicht vorhergesagt werden kann. Diese Vorhersage beruht auf einer Auswertung des Anteils des Elements Si an der untersuchten Oberfläche des Stahlsubstrats, welches mit dem Element Cs gebunden ist, in Relation zum Anteil des Elements Si, welches nicht an Cs gebunden ist. Dabei wird unter dem "Anteil des Elements Si, welches nicht an Cs gebunden ist" nur atomares Si, also Si welches nicht an weitere Atome, wie beispielsweise Cs, O etc. gebunden ist, sondern vollständig ungebunden vorliegt, verstanden.

[0035] Die ToF-SIMS ist eine analytische Methode zur chemischen Charakterisierung von Oberflächen. Sie beruht auf der zeitaufgelösten Erfassung von Sekundärionen, welche aus der untersuchten Oberfläche durch Beschuss mit hochenergetischen Primärionen (z.B. Bi) erzeugt werden. Diese in einem kurzen Ionenpuls auf die zu untersuchende Oberfläche gerichteten Primärionen penetrieren die oberen Atomlagen der Oberfläche und lösen aus ihr sogenannte "Sekundärionen". Dabei wird auf die freigesetzten Sekundärionen die kinetische Energie der Primärionen übertragen, so dass die Sekundärionen beschleunigt werden und eine Driftstrecke durchlaufen, bis sie auf ein Detektorsystem treffen, das mit hoher Zeitauflösung die Intensität der Sekundärionen als Funktion der Flugzeit erfasst. Da Ionen unterschiedlicher Masse bei einer gegebenen kinetischen Energie unterschiedliche Geschwindigkeiten haben, kann über die gemessene Flugzeit auf ihre Masse geschlossen werden. Durch Massentrennung können dabei die einzelnen Elemente der zu untersuchenden Oberfläche nachgewiesen werden (s. <https://tazgmbh.de/tof--sims.html>; https://de.wikipedia.org/wiki/Sekundär_ionen-Massenspektrometrie, https://en.wikipedia.org/wiki/Static_secondary-ion_mass_spectrometry, jeweils aufgerufen am 7. Dezember 2019).

[0036] Um ein Tiefenprofil zu erhalten wird das zu untersuchende Material zusätzlich zu den Primärionen mit Sputterionen (z.B. Cs) beschossen, so dass es zu einem kontinuierlichen Abtrag von Material kommt. Die Erfinder haben festgestellt, dass sich ein Teil der Sekundärionen mit den Sputterionen (Cs) verbindet, und als Gesamtmasse die Driftstrecke durchläuft. Der tiefe aufgelöste Grad der Affinität zu dieser Bindung ist die Grundlage der Erfindung.

[0037] Durch die im Zuge der Hochtemperatur-Glühung (Arbeitsschritt e)) eintretende Reaktion des an der Oberfläche des Stahlsubstrats vorhandenen Elements Si mit Mg, das in Form von MgO auf das Material aufgetragen wird, findet sich im fertig erfindungsgemäß prozessierten kornorientierten Elektroband ein ähnlicher Zusammenhang.

[0038] Dementsprechend zeichnet sich ein erfindungsgemäßes kornorientiertes Elektroband mit sehr guter Haftfestigkeit des auf ihm gebildeten Forsteritfilms, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren, dadurch aus, dass bei einer ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen folgende Maßgaben A) und B) erfüllt sind:

Maßgabe A) der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist in einer ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 2 µm bis 8 µm genau ein lokales Maximum auf, und

Maßgabe B) das gemäß Maßgabe A) bestimmte Maximum des Verlaufs des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" hat einen Maximalwert von 0,01 - 0,3.

[0039] Das Stahlsubstrat eines derart beschaffenen erfindungsgemäßen kornorientierten Elektrobands besteht dabei typischerweise aus einem voranstehend im Zusammenhang mit dem im Arbeitsschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens beschaffenen Stahl. Dabei ergeben sich durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zuverlässig Elektrobänder, deren Forsteritfilm bei einer in der voranstehend angegebenen Weise durchgeführten Untersuchung die Maßgaben A und B erfüllen.

[0040] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0041] Fig. 1 zeigt für eine erfindungsgemäß erzeugte Probe beispielhaft den Verlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden".

[0042] Zur Überprüfung, ob sich anhand der von der Erfindung entwickelten Bedingungen, Maßgaben und Maßnahmen zuverlässig kornorientierte Elektrobänder schaffen lassen, bei denen eine optimierte Haftfestigkeit der Forsteritschicht auf dem jeweiligen Stahlsubstrat gegeben ist, sind von sieben aus dem normalen Herstellprozess stammenden kaltgewalzten Stahlbändern die Proben P1 - P6 abgeteilt worden.

[0043] Die Herstellung der kaltgewalzten Stahlbänder, aus denen die Proben P1 - P6 stammten, erfolgte in konventioneller Weise dadurch, dass sieben Stähle, deren Zusammensetzung in Tabelle 1, erschmolzen und zu Warmbändern vergossen und gewalzt worden. Die in der Tabelle 1 nicht angegebenen Bestandteile der Legierung der Stähle der Proben P1 - P6 sind den unvermeidbaren Verunreinigungen zuzuordnen, deren Einzelgehalte und Gesamtgehalt normgemäß so stark beschränkt sind, dass sie keinen Einfluss auf die Eigenschaften der aus den Proben P1 - P6 erzeugten kornorientierten Elektrobleche haben.

[0044] Die Warmbänder sind in 5 Kaltwalzstichen zu kaltgewalztem Stahlband kaltgewalzt worden. Dabei ist die jeweils letzte Stufe des Kaltwalzens so durchgeführt worden, dass die die kaltgewalzten Bänder durch die im Zuge dieser Umformstufe erfolgten Umformarbeit auf eine Temperatur T_{aging} erwärmt worden sind. Der zugehörige Umformgrad ΔU und die Temperatur T_{aging} sind für die Proben P1 - P6 in Tabelle 2 angegeben.

[0045] Die so erhaltenen kaltgewalzten Stahlbänder haben anschließend einen Glühofen durchlaufen, in dem sie unter einer aus 60 Vol.-% H₂ und 40 Vol.-% N₂ bestehenden Glühatmosphäre mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit dR auf eine Glühtemperatur TG erwärmt worden sind, auf der sie über eine Glühdauer tG gehalten worden sind, um sie rekristallisierend und entkohlend zu glühen. Die Erwärmungsgeschwindigkeit dR, die Glühtemperatur TG und die Glühdauer tG sind für die Proben P1 - P6 ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

[0046] An den von den so erzeugten und für die Weiterverarbeitung bereitgestellten Kaltbändern abgeteilten Proben P1 - P6 ist per ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Oberfläche des jeweiligen Stahlbands mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen worden ist, bis zu einer ausgehend von der Oberfläche der jeweiligen Probe gemessenen Tiefe von 10 µm der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" bestimmt und der sich daraus ergebende Verlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ermittelt worden. Die ToF-SIMS Untersuchung wurde mit dem Gerät "TOF.SIMS 5-300" der Firma IONTOF durchgeführt und dabei die Standardparameter dieses Geräts und ein Einfallswinkel von 45°C verwendet. Es wurde zur Tiefenmessung, wie beschrieben, das sogenannte "dual-beam depth profiling" verwendet.

[0047] In Fig. 1 ist für die Probe 1 der Verlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" über die Sputtertiefe dargestellt.

[0048] Anhand der so für die Proben P1 - P6 ermittelten Kurvenverläufe des jeweiligen Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ist überprüft worden, ob diese Verläufe die Bedingung 1 "der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 - 3,0 μm genau ein lokales Maximum auf", erfüllt. Das Ergebnis dieser Überprüfung ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

[0049] Anschließend sind die so untersuchten Oberflächen der Proben P1 - P6 mit einer wässrigen MgO-Aufschlämmung beschichtet worden, deren Stärke durch Abquetschrollen eingestellt wurde.

[0050] Die dabei eingesetzten MgO-Pulver bestanden zu 94 Masse-% aus MgO und zu 6 Masse-% aus TiO_2 .

[0051] Die so beschichteten Proben sind einer Hochtemperatur-Glühung unterzogen worden, bei der sie im Haubenofen über eine Dauer von 24 h bei einer Temperatur von 1450 K unter einer trockenen Atmosphäre aus reinem Wasserstoff gehalten worden sind.

[0052] Nach der Abkühlung sind durch eine ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen für die auf den Proben P1 - P6 im Zuge der Hochtemperatur-Glühung entstandenen Forsteritschichten die Maßgabe A) "der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist in einer ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 2 μm bis 8 μm ein lokales Maximum auf", und B) "das gemäß Maßgabe A) bestimmte Maximum des Verlaufs des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" hat einen Maximalwert von 0,01 - 0,3" überprüft worden. Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind ebenfalls in Tabelle 3 verzeichnet.

[0053] Schließlich ist an den in der voranstehend erläuterten Weise erzeugten und geprüften Proben P1 - P6 die Festigkeit der Haftung der Forsteritschicht auf dem durch das ursprünglich bereitgestellte, kaltgewalzte Stahlsubstrat bestimmt worden. Hierzu ist eine Probe in ein Kegeldorn-Biegegerät eingespannt worden. Die Probe wurde um 180° um einen Kegeldorn gebogen, der kontinuierlich von einem Biegeradius 5 mm (Kegelspitze) bis 30 mm (Kegelfuß) reicht. Nach dem Herausnehmen wurde überprüft, ab welchem Biegeradius die Beschichtung abgeplatzt ist. Je geringer dieser Biegeradius, desto besser die Haftung.

[0054] Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

[0055] Es zeigt sich, dass die Proben P1 - P3, welche die durch die Erfindung formulierten Bedingungen und Maßgaben erfüllen, optimal auf dem jeweiligen Stahlsubstrat haften, während dies bei den nicht erfindungsgemäßen Proben P4 - P6 nicht der Fall ist.

Gehaltsangaben in Masse-%, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen Tabelle 1

Stahl der Kaltband-Probe	Si	Mn	Cr	Al	S	N	Cu	Sn	%Cu/%Sn
P1	3,25	0,15	0,05	0,020	0,003	0,009	0,20	0,052	3,8
P2	3,25	0,09	0,12	0,041	0,003	0,015	0,15	0,027	5,5
P3	3,07	0,25	0,10	0,033	0,004	0,025	0,05	0,009	5,5
P4	3,12	0,21	0,10	0,055	0,005	0,022	0,30	0,055	5,5
P5	3,19	0,13	0,06	0,025	0,009	0,037	0,11	0,020	5,5
P6	<u>3,07</u>	0,05	<u>0,03</u>	0,017	0,005	0,044	0,22	0,058	3,8

Tabelle 2

Probe	ΔU	Taging	dR	TG	tG
	[%]	[K]	[K/s]	[K]	[s]
P1	33	493	220	1100	170
P2	27	360	55	1150	150
P3	29	410	42	1200	120
P4	22	310	50	1150	150
P5	47	700	55	1150	150
P6	33	493	30	1150	150

Tabelle 3

Probe	Bedingung 1	Maßgabe A)	Maßgabe B)	Erfindungsgemäß?
P1	1 Maximum	0,27	1 Maximum	JA
P2	1 Maximum	0,14	1 Maxirrium	JA
P3	1 Maximum	0,02	1 Maximum	JA
P4	Kein Maximum	---	Kein Maximum	NEIN
P5	3 Maxima	0,09	3 Maxima	NEIN
P6	Kein Maximum	---	Kein Maximum	NEIN

Tabelle 4

Probe	Haftfestigkeit der Forsteritschicht
	[Abplatzung ab Biegeradius]
P1	9,0 mm
P2	10,0 mm
P3	8,0 mm
P4	19,5 mm
P5	15,0 mm
P6	18,0 mm

Patentansprüche

- Verfahren zum Erzeugen eines kornorientierten Elektrobands, das mit einer Forsteritschicht belegt ist, umfassend folgende Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen eines 1 - 3 mm dicken warmgewalzten Stahlbands, welches aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,1$ % Sn, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,0150$ % N, $\leq 0,10$ % C sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B oder Bi", Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen mit der Maßgabe besteht, dass die Gehalte der optional vorhandenen Elemente der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B oder Bi" jeweils $\leq 0,2$ % betragen, wobei das Stahlband mindestens 0,01 Masse-% Cu oder mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält;

b) Kaltwalzen des warmgewalzten Stahlbands zu einem kaltgewalzten Stahlband in mehreren Stichen, wobei der über den letzten Stich des Kaltwalzens eingestellte Umformgrad so eingestellt wird, dass das kaltgewalzte Stahlband in Folge seiner über den letzten Walzstich eintretenden Erwärmung auf eine Materialtemperatur T_{aging} erwärmt wird, für die gilt $340\text{ K} < T_{aging} < 675\text{ K}$;

c) entkohlendes Glühen des erhaltenen kaltgewalzten Stahlbands unter einer Glühatmosfera, die aus in Vol.-%, 40 - 90 % H_2 , Rest N_2 , besteht, bei einer Glühtemperatur von 900 K bis 1200 K, wobei das kaltgewalzte Stahlband bei der Erwärmung auf die Glühtemperatur im Temperaturbereich von 300 - 1000 K mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit dR erwärmt wird, die mehr als 40 K/s beträgt;

d) Auftragen einer Klebschutzschicht auf mindestens eine der Oberflächen des kaltgewalzten Stahlbands, wobei die Klebschutzschicht aus einem MgO-Pulver gebildet wird, das aus MgO-Partikeln und optional bis zu 10 Masse-% Additiven besteht;

e) Glühen des mit der Klebschutzschicht versehenen Stahlbands, wobei sich über das Glühen aus der im Arbeitsschritt d) aufgetragenen Klebschutzschicht die Forsteritschicht (Mg_2SiO_4) bildet.

- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stahl des im Arbeitsschritt a) bereitgestellten Stahlbands mindestens 0,01 Masse-% Cu und mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält und **dass** für das aus dem Gehalt %Cu an Cu und dem Gehalt %Sn an Sn des Stahls des Stahlbands ermittelte Massenverhältnis %Cu/%Sn

gilt $\%Cu/\%Sn > 3$.

3. Kaltgewalztes und im entkohlend geglühten Zustand bereitgestelltes, 0,10 mm bis 0,35 mm dickes Stahlband für die Herstellung eines kornorientierten Elektrobands, wobei das Stahlband aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,1\%$ Sn, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,1\%$ N sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sb, Se, Te, B oder Bi" mit der Maßgabe besteht, dass die Gehalte an den Elementen dieser Gruppe jeweils $\leq 0,2$ % betragen, wobei das Stahlband mindestens 0,01 Masse-% Cu oder mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlband in einer ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Oberfläche des jeweiligen Stahlbands mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen wird, folgende Bedingung 1 erfüllt:

Bedingung 1: Der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 - 3,0 μm genau ein lokales Maximum auf.

4. Kaltgewalztes Stahlband nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stahl des Stahlbands mindestens 0,01 Masse-% Cu und mindestens 0,003 Masse-% Sn enthält und **dass** für das aus dem Gehalt $\%Cu$ an Cu und dem Gehalts $\%Sn$ an Sn des Stahls des Stahlbands ermittelte Massenverhältnis $\%Cu/\%Sn$ gilt $\%Cu/\%Sn > 3$.

5. Kornorientiertes Elektroband mit sehr guter Haftfestigkeit einer auf ihm gebildeten Forsteritschicht hergestellt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einer ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen folgende Maßgaben A) und B) erfüllt sind:

Maßgabe A) der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist in einer ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 2 μm bis 8 μm genau ein lokales Maximum auf, und

Maßgabe B) das gemäß Maßgabe A) bestimmte Maximum des Verlaufs des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" hat einen Maximalwert von 0,01 - 0,3.

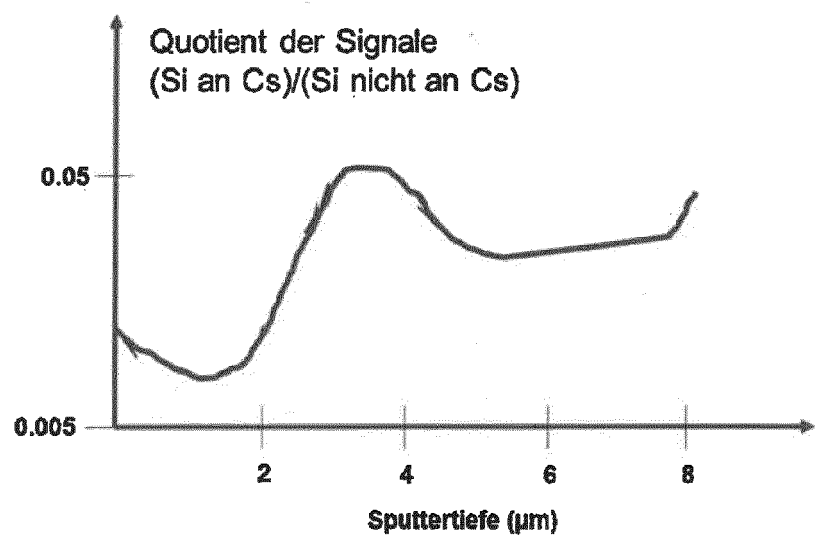


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 21 5186

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)
X	CESAR MARIA DAS G M M ET AL: "Effect of Sn on the oxide subscale structure formed on a 3% Si steel", AIP ADVANCES, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, Bd. 8, Nr. 4, 20. Oktober 2017 (2017-10-20), XP012223014, DOI: 10.1063/1.4994051	3, 4	INV. C21D1/76 C21D8/12 C21D6/00 C22C38/00 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/18 C22C38/20 C22C38/34 C23C24/00
A	* Tabelle 1, Abb. 3 *	1, 2, 5	C22C38/34 C23C24/00
X	LOBANOV M L ET AL: "Thermochemical Treatment of Anisotropic Electrical Steel", METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, SPRINGER, NEW YORK, NY, US, Bd. 58, Nr. 11, 7. März 2017 (2017-03-07), Seiten 667-673, XP036189279, ISSN: 0026-0673, DOI: 10.1007/S11041-017-0076-2 [gefunden am 2017-03-07]	3, 4	H01F1/16 C21D9/46 C21D9/52 C23C24/10
A	* Abb. 2, 5 *	1, 2, 5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C21D
A	WO 2021/054371 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 25. März 2021 (2021-03-25) * Abb. 3, Anspruch 1, 62 *	1-5	
A	EP 3 913 089 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 24. November 2021 (2021-11-24) * das ganze Dokument *	1-5	
A	JP 2009 235568 A (NIPPON STEEL CORP) 15. Oktober 2009 (2009-10-15) * das ganze Dokument *	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. April 2023	Prüfer Abrasonis, Gintautas
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 Patentdokument, 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	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 21 5186

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 3 822 385 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 19. Mai 2021 (2021-05-19) * das ganze Dokument *	1-5	
A	JP H11 152518 A (KAWASAKI STEEL CO) 8. Juni 1999 (1999-06-08) * das ganze Dokument *	1-5	
A	JP 2009 256713 A (NIPPON STEEL CORP) 5. November 2009 (2009-11-05) * das ganze Dokument *	1-5	
A	EP 3 225 704 A1 (JFE STEEL CORP [JP]) 4. Oktober 2017 (2017-10-04) * das ganze Dokument *	1-5	
A	WO 2016/059099 A1 (SMS GROUP GMBH [DE]) 21. April 2016 (2016-04-21) * das ganze Dokument *	1-5	
T	DROZDOV M N ET AL: "Quantitative depth profiling of Si1-xGe structures by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and secondary neutral mass spectrometry", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 607, 28. März 2016 (2016-03-28), Seiten 25-31, XP029528022, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2016.03.049		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. April 2023	Prüfer Abrasonis, Gintautas
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 Patentdokument, 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	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 21 5186

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)
T	AUTORENKOLLEKTIV: "Spurenelemente im Stahl - Möglichkeiten zur Beeinflussung im Smelzbetrieb", SPURENELEMENTE IN STAEHLEN, VERLAG STAHLEISEN, DUESSELDORF, DE, 1. Januar 1985 (1985-01-01), Seiten 19-22, XP002433212, * Fig. 5.4 * -----		
T	AUGUSTA MARTINELLI MIRANDA ET AL: "Monitoring of less-common residual elements in scrap feeds for EAF steelmaking", IRONMAKING & STEELMAKING: PROCESSES, PRODUCTS AND APPLICATIONS, Bd. 46, Nr. 7, 9. August 2019 (2019-08-09), Seiten 598-608, XP055752627, United Kingdom ISSN: 0301-9233, DOI: 10.1080/03019233.2019.1601851 * Figs. 16,17 * -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. April 2023	Prüfer Abrasonis, Gintautas
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 Patentdokument, 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	

 1
 EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 22 21 5186

21-04-2023

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

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021054371 A1	25-03-2021	BR 112022004788 A2	21-06-2022
		CN 114402087 A	26-04-2022
		EP 4032995 A1	27-07-2022
		JP WO2021054371 A1	25-03-2021
		KR 20220054376 A	02-05-2022
		US 2022344084 A1	27-10-2022
		WO 2021054371 A1	25-03-2021
<hr/>			
EP 3913089 A1	24-11-2021	CN 113302320 A	24-08-2021
		EP 3913089 A1	24-11-2021
		JP WO2020149331 A1	02-12-2021
		KR 20210109603 A	06-09-2021
		US 2022090267 A1	24-03-2022
		WO 2020149331 A1	23-07-2020
<hr/>			
JP 2009235568 A	15-10-2009	JP 5683076 B2	11-03-2015
		JP 2009235568 A	15-10-2009
<hr/>			
EP 3822385 A1	19-05-2021	BR 112020026927 A2	30-03-2021
		CN 112437817 A	02-03-2021
		EP 3822385 A1	19-05-2021
		JP 6958738 B2	02-11-2021
		JP WO2020012665 A1	19-08-2021
		KR 20210018934 A	18-02-2021
		RU 2763911 C1	11-01-2022
		US 2021272728 A1	02-09-2021
		WO 2020012665 A1	16-01-2020
<hr/>			
JP H11152518 A	08-06-1999	JP 3480332 B2	15-12-2003
		JP H11152518 A	08-06-1999
<hr/>			
JP 2009256713 A	05-11-2009	JP 5428188 B2	26-02-2014
		JP 2009256713 A	05-11-2009
<hr/>			
EP 3225704 A1	04-10-2017	CN 107002162 A	01-08-2017
		EP 3225704 A1	04-10-2017
		JP 6098772 B2	22-03-2017
		JP WO2016084378 A1	27-04-2017
		KR 20170084189 A	19-07-2017
		RU 2665649 C1	03-09-2018
		US 2017321296 A1	09-11-2017
		WO 2016084378 A1	02-06-2016
<hr/>			
WO 2016059099 A1	21-04-2016	CN 107002157 A	01-08-2017
		JP 2017538859 A	28-12-2017
		KR 20170070170 A	21-06-2017

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

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

EP 22 21 5186

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.

21-04-2023

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		RU 2671033 C1	29-10-2018
		US 2016111190 A1	21-04-2016
		WO 2016059099 A1	21-04-2016

15

20

25

30

35

40

45

50

EPO FORM P0461

55

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

Seite 2 von 2

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

- DE 3229295 C2 [0005]
- WO 03000951 A1 [0006]
- DE 2247269 C3 [0008]