

(19)



(11)

EP 2 979 281 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.06.2019 Patentblatt 2019/24

(51) Int Cl.:
C23C 10/28 (2006.01) **C23C 10/60** (2006.01)
C23C 8/02 (2006.01) **C23C 8/10** (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01) **C21D 1/74** (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) **H01F 1/18** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14721254.2**

(22) Anmeldetag: **17.04.2014**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/057879

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/180646 (13.11.2014 Gazette 2014/46)

(54) **ELEKTROBLECH MIT EINER DIE ELEKTRISCHE ISOLATION VERBESSERNDEN SCHICHT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

ELECTRICAL STEEL SHEET WITH A COATING IMPROVING THE ELECTRICAL INSULATION AND METHOD OF ITS MANUFACTURE

TÔLE D'ACIER ÉLECTRIQUE AVEC UN REVÊTEMENT POUR AMÉLIORER L'ISOLATION ÉLECTRIQUE ET PROCÉDÉ DE SA FABRICATION

(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

(30) Priorität: **10.05.2013 DE 102013208617**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.2016 Patentblatt 2016/05

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft 80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **JENSEN, Jens Dahl**
14050 Berlin (DE)
• **MÖHLE, Axel**
12163 Berlin (DE)

• **REICHE, Ralph**
13465 Berlin (DE)
• **SCHNEIDER, Manuela**
13581 Berlin (DE)
• **STIER, Oliver**
12163 Berlin (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2008/154122 GB-A- 852 265
JP-A- H06 215 622 JP-A- 2007 154 269
US-A- 2 591 460 US-A- 4 762 753

• **NÉMETHOVÁ L ET AL:** "Influence of slab temperature to adhesion of furnace scales - Vplyv teploty ohrevu brám na pril'navosť pecných okovín", ACTA METALLURGICA SLOVACA, Bd. 15, Nr. 1, 2009, Seiten 23-30, XP055127504, Technical University, Faculty of Metallurgy, Kosice [SK] ISSN: 1338-1156

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 979 281 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Elektroblech mit einer die elektrische Isolation verbessernden Schicht.

[0002] Solche Elektrobleche werden gemäß dem Stand der Technik zum Beispiel bei elektrischen Antrieben beim Aufbau von Statoren verwendet. Die verwendeten Werkstoffe sind durch die Norm EN 10106 (von 1995) reglementiert. Die in dieser Norm genannten Werkstoffe ergeben ein weit gefächertes Produktsortiment, damit die Ansprüche unterschiedlicher Anwendungen befriedigt werden können. Die einsetzbaren Werkstoffe reichen von niedrig legiertem Stahl mit ausgezeichnete magnetischer Permeabilität, guter Wärmeleitfähigkeit und Stanzbarkeit bis hin zu höher legierten Stählen mit sehr geringen Ummagnetisierungsverlusten auch bei höheren Frequenzen. Die Legierungen der Norm enthalten als Legierungsbestandteile Kupfer ($\leq 0,02\%$), Mangan ($\leq 1,2\%$), Silizium ($0,1 - 4,4\%$), Aluminium ($0,1 - 4,4\%$), wobei die aus dem Siliziumgehalt und dem Doppelten des Aluminiumgehaltes gebildete Summe $< 5\%$ ist, Phosphor ($\leq 0,15\%$), Zinn ($\leq 0,2\%$) und Antimon ($\leq 0,2\%$). Die Basis der Legierung bildet Eisen.

[0003] Zur Verbesserung der Eigenschaften der Elektrobleche wurden Beschichtungen entwickelt, welche die Isolation zwischen den einzelnen Blechlagen und die Bearbeitbarkeit verbessern. Die spezifischen Eigenschaften des verwendeten Materials müssen Einflussgrößen wie Korrosionsschutz, elektrische Isolation, Einfluss auf die Stanzbarkeit, Hitzebeständigkeit oder Schweißbarkeit berücksichtigen. Beschichtungen für Elektrobleche lassen sich der Norm EN 10342 (von 2005) entnehmen.

[0004] Die in den oben genannten Normen verfügbaren Elektrobleche und deren Beschichtungen sind, wie sich gezeigt hat, jedoch nicht allen Einsatzbereichen gewachsen. Insbesondere, wenn die Elektrobleche stark korrosiven Medien wie z. B. Sauer gas (hoher Schwefelwasserstoffgehalt) ausgesetzt werden, sind diese Elektrobleche stark korrosionsgefährdet.

[0005] Gemäß der GB 852,265 A können Aluminiumschichten auf Bauteilen aus Eisenlegierungen verwendet werden, um den Stickstoffgehalt in dem Bauteil zu verringern. Dabei bildet sich zwischen der Aluminiumschicht und dem Bauteil eine Zwischenschicht aus Aluminiumnitrid, wobei diese außerdem als Diffusionssperrschicht wirkt, so dass Aluminium nicht in das Bauteil diffundieren kann. Anstelle von Aluminium können auch andere Metalle verwendet werden, welche in der Lage sind, Nitride mit Stickstoff auszubilden. Als Beispiele für solche Metalle werden unter anderem Titan und Tantal genannt.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein Elektroblech anzugeben, welches auch für den Einsatz unter starken korrosiven Bedingungen geeignet ist.

[0007] Diese Aufgabe wird mit dem eingangs angegebenen Elektroblech erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Schicht aus einem Metalloxid, enthaltend hauptsächlich Titanoxid oder Tantaloxid, besteht und dass das Elektroblech eine Diffusionszone aufweist, in die das Me-

tall des Metalloxids in den Werkstoff des Elektrobleches eindiffundiert ist und die an die Schicht angrenzt. Dadurch, dass die Oxidschicht an eine Diffusionsschicht angrenzt, wird vorteilhaft die Haftung der Oxidschicht stark verbessert. Die Verwendung der Metalle, Titan oder Tantal führt dazu, dass die spontan an der Oberfläche des Elektrobleches ausbildende Oxidschicht sehr beständig gegen korrosive Medien ist. Dadurch wird auch ein Einsatz unter extremen korrosiven Bedingungen wie z. B. Sauer gas möglich. Es können beispielsweise Motorpumpen betrieben werden, welche für die Förderung von Erdgas im Unterseebereich verwendet werden. Hierdurch ergibt sich eine neue Anwendung der Elektrobleche, die einen Einsatz der elektrischen Maschinen unter vorteilhaft günstigen Wartungsbedingungen erlauben. Falls die sich spontan an Luftsauerstoff ausbildenden Oxidschichten zum wirksamen Korrosionsschutz nicht ausreichen, kann die Oxidschicht auch durch eine elektrochemische Behandlung der Oberfläche hergestellt werden (hierzu im Folgenden mehr).

[0008] Die sich an die Oxidschicht anschließende Diffusionszone hat zwei Vorteile. Zum einen verbessert die Diffusionszone die Haftung der Oxidschicht, da sich der Übergang zwischen der Oxidschicht und dem Matrixmaterial des Elektrobleches, einer Stahllegierung, kontinuierlich vollzieht, was die Ausbildung von Spannungen vermindert. Außerdem ist es vorteilhaft möglich, dass im Falle von Verletzungen der Oxidschicht das in der Diffusionsschicht befindliche Material an Titan oder Tantal zur Passivierung der Schadstelle herangezogen werden kann. Hierzu diffundiert das betreffende Metall an die Oberfläche, wo eine erneute Passivierung stattfindet. Der Korrosionsschutz bleibt dadurch vorteilhaft erhalten.

[0009] Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Schicht eine Dicke von mindestens 5 und höchstens 10 μm aufweist. Hierbei handelt es sich um Schichtdicken der Oxidschicht, die einen wirksamen Korrosionsschutz ermöglichen und in ihrer Herstellung aufgrund der geringen Dicke vorteilhaft einen geringen Fertigungsaufwand und geringen Materialeinsatz erfordern.

[0010] Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Diffusionszone innerhalb eines Abstandes von 2 μm von der Grenzfläche zur Schicht einen Gehalt an Titan oder Tantal von mehr als 50 Gew-% aufweist. Hierbei handelt es sich um Legierungsgehalte, die einen diffusionsbedingten Transport von Titan bzw. Tantal an Schadstellen (wie bereits beschrieben) vorteilhaft noch ermöglichen. Dabei können direkt unterhalb der Oxidschicht auch Gehalte von bis zu 100 % an Titan oder Tantal auftreten. Mit steigendem Abstand von der Oberfläche des Elektrobleches verringert sich der Gehalt an Titan oder Tantal in der Matrix des Elektrobleches (legierter Stahl) so dass der die Haftung der Oxidschicht verbessernde Effekt ausgenutzt werden kann.

[0011] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Behandeln eines Elektrobleches, bei dem das Elek-

troblech mit einer die elektrische Isolation verbessernden Schicht beschichtet wird. Auf den Stand der Technik ist bereits eingegangen worden. Die Aufgabe, die sich davon ausgehend ergibt, liegt darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem das Behandeln von Elektrolechen möglich ist und welches Produkte erzeugt, die auch unter stark korrosiven Einflüssen einen genügenden Korrosionsschutz gewährleisten.

[0012] Diese Aufgabe wird mit dem genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in einem ersten Schritt eine Diffusionszone an der Oberfläche des Elektroleches hergestellt wird, wobei als Metall Tantal oder Titan in die Oberfläche eindiffundiert, wobei der erste Schritt als PVD-Prozess in einer inerten Gasatmosphäre mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung durchgeführt wird. In einem zweiten Schritt wird das Metall, Tantal oder Titan an der Oberfläche in das zugehörige Metalloxid, Titanoxid oder Tantaloxid umgewandelt, wobei eine Schicht aus dem Metalloxid entsteht und in der Diffusionszone ein Restgehalt an dem Metall des Metalloxids verbleibt. Hierdurch entsteht die bereits oben erläuterte Oxidschicht, die einen hervorragenden Widerstand gegen Korrosion aufweist. In der Diffusionszone verbleibt der Restgehalt an dem Metall des Metalloxides, wodurch, wie bereits erläutert, die Haftung der Oxidschicht verbessert wird. Außerdem entsteht durch die Diffusionszone ein Depot an dem entsprechenden Material, welches bei Verletzungen der Oxidschicht zum Ausheilen der Verletzung durch spontanes Passivieren zur Verfügung steht.

[0013] Das genannte Verfahren wird so durchgeführt, dass der erste Schritt als PVD-Prozess mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung durchgeführt wird. PVD-Prozesse sind vorteilhaft leicht zu handhaben. Sowohl Titan als auch Tantal lassen sich durch Verwendung geeigneter Targetmaterialien auf Stahl abscheiden. Titan wird beispielsweise zur Herstellung von Werkzeugbeschichtungen in vielfacher Weise durch PVD-Verfahren abgeschieden, wobei dies normalerweise in einer reaktiven Stickstoffatmosphäre erfolgt, um Titanitrid herstellen zu können. Wird stattdessen eine inerte Gasatmosphäre gewählt, so wird reines Titan abgeschieden. Auch Tantal lässt sich ohne weiteres auf Stahl abscheiden. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der EP 77 535 A1 beschrieben. Die Abscheidung von Titan kann beispielsweise auch durch Spraying oder Pulverbeschichten erfolgen, wie beispielsweise dem Derwent Abstract mit der Accession Number 1978-43006 A (korrespondierend zu JP 53-50019 A) zu entnehmen ist. Die Pulverprozesse werden auch als Packprozesse bezeichnet, wobei hierbei die Diffusionsschichten durch ein Diffundieren des Tantals in das Werkstück entstehen. Anders als bei PVD-Prozessen entsteht damit die Diffusionschicht sofort, während bei PVD-Prozessen nach dem Beschichtungsvorgang eine Wärmebehandlung erfolgen muss, die zu einem Eindiffundieren des Tantals oder des Titans in die Matrix des Elektrolechs führt. Parameter für derartige Diffusionsbehandlungen sind allgemein

bekannt und lassen sich beispielsweise dem Derwent Abstract mit der Accession Number 1984-104398 (korrespondierend zu JP 59-47371 A) entnehmen. Neben den oben genannten Behandlungsmethoden sind grundsätzlich auch elektrochemische Beschichtungen beispielsweise in einem Salzbad denkbar oder auch ein Beschichten mittels CVD.

[0014] Gemäß einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Diffusionszone vor der Ausbildung der Schicht innerhalb eines Abstandes von 5 µm von der Grenzfläche zur Schicht einen Gehalt an Titan oder Tantal von mehr als 50 Gew-% aufweist. Es ist selbstverständlich, dass die Diffusionszone vor der Ausbildung der Schicht einen größeren Bereich mit einer hohen Titan- oder Tantal-Konzentration aufweisen muss, da durch Oxidation des Titans oder Tantals ein Teil der vorher ausgebildeten Diffusionsschicht in die Oxidschicht umgewandelt wird. Um nach diesem Oxidationsvorgang noch genügend Material für ein Reparieren der Oxidschicht in der Matrix des Elektroleches zur Verfügung zu haben, muss daher der Anteil an Titan oder Tantal genügend hoch sein.

[0015] Für den Fall, dass eine spontan sich ausbildende Passivierungsschicht auf dem Titan oder dem Tantal für einen wirksamen Korrosionsschutz nicht ausreicht, sondern die Passivierungsschicht elektrochemisch hergestellt werden soll, ist es vorteilhaft, eine sich spontan ausbildende Passivierungsschicht vorher zu entfernen. Auf diese Weise kann vorteilhaft die elektrochemisch unterstützte Ausbildung der Passivierungsschicht ungestört erfolgen. Die Wärmebehandlung findet dann vorteilhaft in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre statt, wobei bevorzugt der Sauerstoff im Vergleich zur atmosphärischen Bedingungen auch angereichert sein kann, um den Oxidationsvorgang zu beschleunigen.

[0016] Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben. Die einzige Figur zeigt ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Elektroleches im Querschnitt. Zu erkennen ist in der Figur ein Elektrolech 11, dessen Oberseite 12 und Unterseite 13 jeweils mit einer Schicht 14 aus Tantaloxid versehen ist. Dieser Schicht 14 schließt sich eine Diffusionszone 15 an, die eine gemeinsame Grenzfläche 16 mit der Schicht 12 des Tantaloxids aufweist. Hinter der Grenzfläche liegt die Konzentration an Tantal in der Diffusionszone weit über 50 %. Diese fällt zum Inneren des Elektroleches 11 immer weiter ab, bis die Konzentration 0 Gew-% beträgt. An sich lässt sich daher eine Grenze zwischen dem eigentlichen Elektrolech 11 und der Diffusionszone 15 nicht wirklich darstellen. In der Figur dargestellt ist jedoch derjenige Bereich, in dem die Konzentration an Tantal im Gefüge des Elektroleches 11 über 50 % liegt.

Patentansprüche

1. Elektrolech (11) mit einer die elektrische Isolation

verbessernden Schicht (14),

dadurch gekennzeichnet,

dass die Schicht (14) aus einem Metalloxid, enthaltend hauptsächlich Titanoxid oder Tantaloxid, besteht und dass das Elektroblech (11) eine Diffusionszone (15) aufweist, in die das Metall des Metalloxyds in den Werkstoff des Elektrobleches eindiffundiert ist und die an die Schicht (14) angrenzt.

2. Elektroblech nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht (14) eine Dicke von mindestens 5 μm und höchstens 10 μm aufweist.

3. Elektroblech nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Diffusionszone (15) innerhalb eines Abstands von 2 μm von der Grenzfläche zur Schicht (14) einen Gehalt an Titan oder Tantal von mehr als 50 Gew-% aufweist.

4. Verfahren zum Behandeln eines Elektrobleches, bei dem das Elektroblech (11) mit einer die elektrische Isolation verbessernden Schicht (14) beschichtet wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass

- In einem ersten Schritt eine Diffusionszone (15) an der Oberfläche des Elektrobleches (11) hergestellt wird, wobei als Metall Tantal oder Titan in die Oberfläche eindiffundiert, wobei der erste Schritt als PVD-Prozess in einer inerten Gasatmosphäre mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung durchgeführt wird; und
- in einem zweiten Schritt das Metall Tantal oder Titan an der Oberfläche in das zugehörige Metalloxid Titanoxid oder Tantaloxid umgewandelt wird, wobei eine Schicht (14) aus dem Metalloxid entsteht und in der Diffusionszone (15) ein Restgehalt an dem Metall des Metalloxyds verbleibt.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Diffusionszone (15) vor der Ausbildung der Schicht innerhalb eines Abstands von 5 μm von der Grenzfläche zur Schicht (14) einen Gehalt an Titan oder Tantal von mehr als 50 Gew-% aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor der Durchführung des zweiten Schrittes eine spontan ausgebildete Passivierungsschicht entfernt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6
dadurch gekennzeichnet,

dass der zweite Schritt als Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

Claims

1. Magnetic steel sheet (11) having a layer (14) which improves the electrical insulation,
characterized
in that the layer (14) consists of a metal oxide containing mainly titanium oxide or tantalum oxide, and in that the magnetic steel sheet (11) has a diffusion zone (15), into which the metal of the metal oxide has diffused into the material of the magnetic steel sheet and which adjoins the layer (14).

2. Magnetic steel sheet according to Claim 1,
characterized
in that the layer (14) has a thickness of at least 5 μm and at most 10 μm .

3. Magnetic steel sheet according to Claim 1 or 2,
characterized
in that the diffusion zone (15) has a titanium or tantalum content of more than 50% by weight within a distance of 2 μm from the interface with the layer (14).

4. Method for treating a magnetic steel sheet, in which method the magnetic steel sheet (11) is coated with a layer (14) which improves the electrical insulation,
characterized in that

- in a first step, a diffusion zone (15) is produced on the surface of the magnetic steel sheet (11), tantalum or titanium diffusing as metal into the surface, the first step being carried out as a PVD process in an inert gas atmosphere with a subsequent heat treatment; and

- in a second step, the tantalum or titanium metal at the surface is converted into the associated metal oxide, titanium oxide or tantalum oxide, a layer (14) consisting of the metal oxide being formed and a residual content of the metal of the metal oxide remaining in the diffusion zone (15).

5. Method according to Claim 4,
characterized
in that, before the formation of the layer, the diffusion zone (15) has a titanium or tantalum content of more than 50% by weight within a distance of 5 μm from the interface with the layer (14).

6. Method according to either of Claims 4 and 5,
characterized
in that a spontaneously formed passivation layer is

removed before the second step is carried out.

7. Method according to one of Claims 4 to 6, **characterized in that** the second step is carried out as a heat treatment in an oxygen-containing atmosphere.

Revendications

1. Tôle électrique (11) pourvue d'une couche (14) améliorant l'isolation électrique, **caractérisée en ce que** la couche (14) est formée d'un oxyde métallique contenant principalement de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de tantale et **en ce que** la tôle électrique (11) comporte une zone de diffusion (15) dans laquelle le métal de l'oxyde métallique a diffusé dans le matériau de la tôle électrique et qui est contigüe à la couche (14).
2. Tôle électrique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la couche (14) a une hauteur de 5 μm au minimum et de 10 μm au maximum.
3. Tôle électrique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la zone de diffusion (15) a une teneur en titane ou en tantale supérieure à 50% en poids sur une distance de 2 μm par rapport à l'interface avec la couche (14).
4. Procédé de traitement d'une tôle électrique, dans lequel la tôle électrique (11) est revêtue d'une couche (14) améliorant l'isolation électrique, **caractérisé en ce que**,
 - dans une première étape, une zone de diffusion (15) est produite à la surface de la tôle électrique (11), le métal diffusant dans la surface étant du tantale ou du titane, la première étape étant exécutée en tant que dépôt en phase gazeuse par procédé physique (PVD) dans une atmosphère gazeuse inerte, suivi d'un traitement thermique; et
 - dans une seconde étape, le métal tantale ou titane présent à la surface est transformé en l'oxyde métallique correspondant, oxyde de titane ou oxyde de tantale, une couche (14) de l'oxyde métallique se formant et une teneur résiduelle du métal de l'oxyde métallique demeurant dans la zone de diffusion (15).
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la zone de diffusion (15) présente, avant la formation de la couche, une teneur en titane ou en tantale supérieure à 50% en poids sur une distance de 5 μm par rapport à l'interface avec la couche (14).

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce qu'une** couche de passivation formée spontanément est éliminée avant l'exécution de la seconde étape.
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** la seconde étape est exécutée en tant que traitement thermique dans une atmosphère oxygénée.

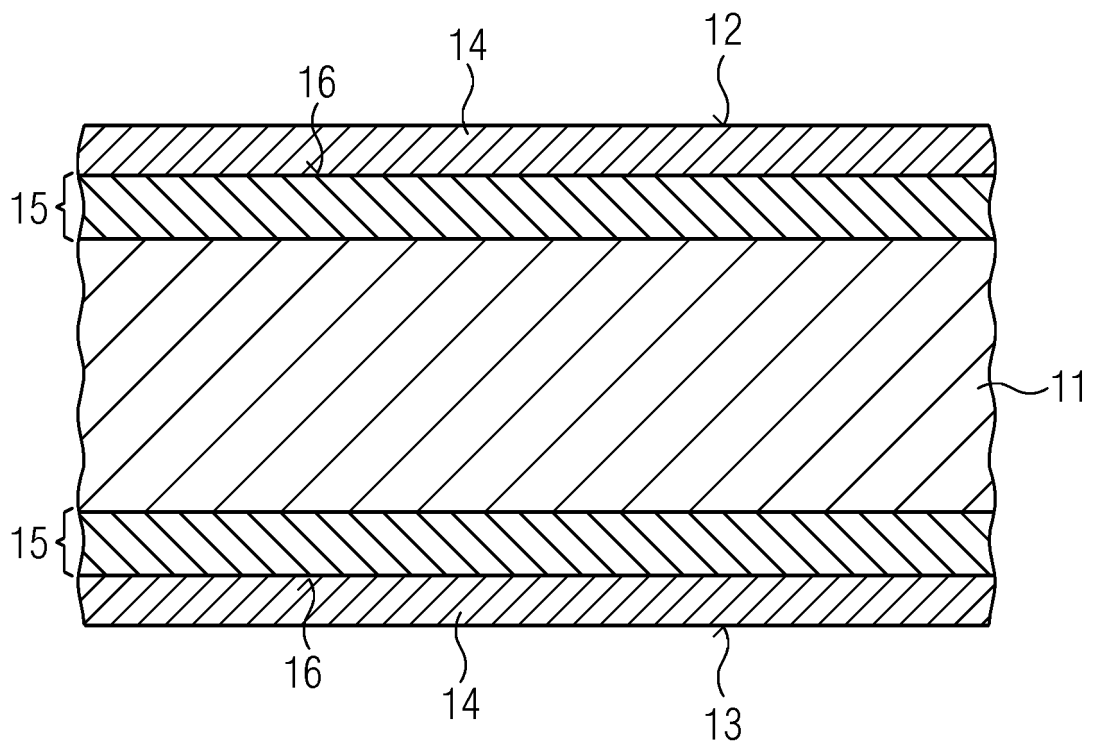


Fig. 1

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

- GB 852265 A [0005]
- EP 77535 A1 [0013]
- JP 53050019 A [0013]
- JP 59047371 A [0013]