

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81200366.3

⑤① Int. Cl.³: **C 23 F 7/10**

⑱ Anmeldetag: 02.04.81

③① Priorität: 14.04.80 US 139902

⑦① Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **DE NL SE AT**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.10.81
Patentblatt 81/42

⑦① Anmelder: **Société Continentale Parker, 51, Rue Pierre,**
F-92111 Clichy (FR)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE FR SE**

⑦② Erfinder: **Prescott, Thomas J., 2217 Lovington. Apt. 203,**
Troy Michigan 48084 (US)
Erfinder: **Wetzel, Raymond L., *, (verstorben) (US)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR NL SE**

⑦④ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

⑤④ **Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band.**

⑤⑦ Beim Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band durch Auftrocknen eines Nitrat und Phosphat enthaltenden Bades bei erhöhten Temperaturen wird zwecks Verkürzung der Wärmebehandlung und Verringerung des Chemikalienbedarfs mit einem Bad, dessen Nitrat- und Phosphatgehalt insgesamt 10 bis 50 Gew.-% beträgt, bei einer maximalen Objekttemperatur von 93 bis 204°C eine Phosphatschicht von höchstens 4,31 g/m² Schichtgewicht erzeugt.

Vorzugsweise enthält das Bad zusätzlich Zink und/oder Nickel sowie gegebenenfalls Füllmaterial. Es sollte einen pH-Wert unterhalb 3 aufweisen.

EP 0 038 097 A1

COMPLETE DOCUMENT



METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt/M.

24. März 1980 038097
DROZ/LWÜ

Prov. Nr. 8670 M

Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten
auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band durch Auftrocknen eines Nitrat und Phosphat enthaltenden Bades bei erhöhten Temperaturen.

Es ist bekannt, zwecks elektrischer Isolierung auf Stahlblech oder -band eine anorganische nichtmetallische Deckschicht aufzubringen. Die Deckschicht kann durch chemische Verfahren, d.h. durch Reaktion mit der Metalloberfläche, aufgebracht werden. Beispielsweise wird durch Reaktion mit einer Lösung, die Phosphat enthält, ein Phosphatüberzug aufgebracht. Hierbei ist es möglich, die Reaktion mit der Phosphatierungslösung im Tauch- oder Spritzverfahren durchzuführen. Man kann auch einen Film einer solchen Lösung auf die Oberfläche aufbringen und auftrocknen bzw. unter erhöhter Temperatur einbrennen.

Als Grundmaterial für die Beschichtung dient üblicherweise Siliziumstahl oder niedriggekohlter Stahl, der dann z.B. in Form von Lamellen zum Bau von Elektromotoren, Generatoren und dergleichen verwendet wird. Es sind auch andere Eisenqualitäten als Grundmaterial einsetzbar. Im Folgenden werden sie summarisch als Stahlblech oder -band bezeichnet.

Die erzeugten Phosphatschichten sollen die elektrische Leitfähigkeit zwischen benachbarten Stahlteilen möglichst weitgehend reduzieren. Sie sollen hart, glatt und von glasiger Beschaffenheit sein sowie eine hohe Feuchtig-

0038097

keitsbeständigkeit und einen guten elektrischen Widerstand aufweisen. Schließlich erwartet man von den Phosphatschichten eine gute Haftung auf der Stahloberfläche, geringe Staubbildung, Verträglichkeit mit anderen Komponenten, hohe Temperaturbeständigkeit unter Beibehaltung der guten Eigenschaften der Phosphatschicht und eine günstige Beeinflussung des Stanzverhaltens von Stahlblech oder -band.

Aus der DE-PS 856 544 ist ein Verfahren zur Herstellung von isolierenden Überzügen auf Lamellen bekannt, bei dem man mit einer Lösung, die Monophosphat, z.B. des Zinks, zusammen mit Chlorat oder zusammen mit Chlorat und Nitrat in einem bestimmten Gewichtsverhältnis enthält, behandelt und bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Lösung einbrennt.

Zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes können zusätzliche Deckschichten, z.B. von Harzen, Lacken, Papier und dergleichen, aufgebracht werden.

Bei dem bekannten Verfahren ist insbesondere nachteilig, daß die Auftrocknung der Behandlungslösung mit ca. 5 min sehr langwierig ist und zudem einen hohen Energieaufwand erfordert.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech und/oder -Band durch Auftrocknen eines Nitrat und Phosphat enthaltenden Bades bei erhöhten Temperaturen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist und zu Phosphatschichten führt, die hervorragende elektrische und mechanische Eigenschaften haben und im übrigen die vorstehend genannten Erwartungen voll erfüllen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der Weise aus-

gestaltet wird, daß man auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad, dessen Nitrat- und Phosphatgehalt insgesamt 10 bis 50 Gew.-% beträgt, bei einer maximalen Objekttemperatur von 93 bis 204 °C eine Phosphatschicht von höchstens 4,31 g/m² Schichtgewicht aufbringt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, Phosphatschichten bei niedrigen Temperaturen und kurzer Behandlungsdauer - etwa in der Größenordnung von 30 sec - aufzutrocknen. Dadurch ist es möglich, in vorhandenen Anlagen mit wesentlich höheren Durchsatzleistungen zu arbeiten. Darüber hinaus ist der Chemikalienverbrauch aufgrund des geringen erforderlichen Schichtgewichtes niedrig.

Eine weitere Reduktion des Chemikalienverbrauchs ist erreichbar, wenn man in bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von maximal 3,23 g/m² aufbringt. Je nach Anforderung sind noch geringere Schichtgewichte, etwa bis 2,15 g/m², möglich.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, Stahlblech oder -band mit einem Bad in Berührung zu bringen, in dem das Gewichtsverhältnis von Phosphat zu Nitrat wenigstens 1:1 ist.

Die günstigen Eigenschaften der Phosphatschichten, insbesondere deren elektrischer Widerstand, können verbessert werden, wenn man das Stahlblech oder -band mit einem Bad in Berührung bringt, das eine wirksame Menge Zink, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, enthält. Eine Mitverwendung von Zink ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn Schichten mit Schichtgewichten unter 3,23 g/m² aufgebracht werden sollen.

Eine weitere Verbesserung der Phosphatschichtausbildung läßt sich erzielen, wenn das erfindungsgemäße Verfahren derart weitergebildet wird, daß man das Stahlblech oder -band mit einem Bad in Berührung bringt, das eine wirksame

Menge Nickel, vorzugsweise 0,1 bis 7 Gew.-%, enthält und/oder dessen Phosphatgehalt wenigstens 30 Gew.-% und dessen Nitratgehalt wenigstens 10 Gew.-% ausmacht.

Damit eine hinreichend intensive Reaktion zwischen Stahlblech oder -band und Behandlungsbad stattfindet bzw. bei Gegenwart von schichtbildendem Kation, insbesondere Zink, eine Abscheidung von Zinkphosphat im Behandlungsbad unterbleibt, ist es zweckmäßig, dieses mit einem pH-Wert unterhalb 3 anzuwenden. Ein niedrigerer pH-Wert des Bades verstärkt außerdem die Haftung und Qualität der Phosphatschicht.

Weiterhin ist es vorteilhaft, Stahlblech oder -band mit einem Bad in Kontakt zu bringen, das zusätzlich Füllmaterial, wie kolloidale Kieselsäure, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, enthält. Anstelle von oder zusammen mit kolloidaler Kieselsäure können auch Glimmer, Talk und ähnliche Füllstoffe eingesetzt werden. Auch ist eine Mitverwendung von Tensiden möglich bzw. zweckmäßig.

Grundsätzlich kann das phosphatschichtbildende Bad lediglich Nitrat und Phosphat enthalten. Die Einbringung dieser Komponenten geschieht in an sich üblicher Weise in Form löslicher Phosphat- bzw. Nitratverbindungen. Sofern das zur Anwendung kommende Bad weitere Komponenten, wie Zink und Nickel, enthalten soll, geschieht deren Einbringung ebenfalls über wasserlösliche Salze, wie z.B. Zinknitrat oder Nickelnitrat. Es ist jedoch auch möglich, das Zink als saures Zinkphosphat und das Nitrat in Form von Salpetersäure einzubringen. Auch die Verwendung von beispielsweise Zinkoxid in Verbindung mit Säuren ist möglich.

Die Aufbringung des Bades geschieht auf an sich übliche Weise. Insbesondere geeignete Methoden sind Rollenauftrag, Tauchverfahren und Abquetschrollen, Tauchverfahren und Luftmesser sowie elektrostatische Abscheidung. Die geeignete Wahl der Aufbringungsmethode kann insbesondere von der Form

des zu beschichtenden Teiles abhängig sein. Beispielsweise wird man elektrostatische Überzugsmethoden dann anwenden, wenn eine Coilbehandlung vorgesehen ist, während Abquetschrollen dann üblicherweise eingesetzt werden, wenn ausgestanzte Teile der Beschichtung unterworfen werden.

Die Trocknungsdauer wird derart bemessen, daß die Phosphatschicht auf dem abgekühlten Werkstück keinerlei klebende Eigenschaften mehr aufweist. Üblicherweise sind die Auftrocknungszeiten für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatschichten kleiner als 1 min, meistens in der Größenordnung von 30 sec.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatschichten enthalten üblicherweise wenigstens 10 Gew.-% Nitrat und wenigstens 30 Gew.-% Phosphat. Der Phosphatanteil kann gegebenenfalls bis 80 Gew.-% erreichen. Nitrat und Phosphat sollten zusammen mindestens 50 Gew.-% ausmachen. Zu hohe Nitratgehalte, d.h. solche von etwa 35 Gew.-%, können den elektrischen Widerstand der Schicht nachteilig beeinflussen. Sie sollten daher vermieden werden.

Sofern das aufzutrocknende Bad noch Zink, Nickel und/oder Füllstoff enthält, ergeben sich ihre Gehalte in der Schicht aus der Konzentration im Behandlungsbad.

Der elektrische Widerstand der erzeugten Schichten ist derart, daß - ermittelt nach der Methode gemäß ASTM A 344-68 - der Stromfluß $0,03 \text{ A/cm}^2$ nicht überschreitet.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können vom Coil abgewickelter Band, Blech oder bereits ausgestanzte Lamellen beschichtet werden. Auch ist eine nochmalige Beschichtung von Lamellen, die aus bereits mit einer Schicht versehenem Coil-Material gestanzt worden sind, möglich.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Beschichtung diente ein Behandlungsbad mit folgender Zusammensetzung:

	Gew.-%
ZnO	37,5
H ₃ PO ₄ (75 Gew.-%)	355,6
HNO ₃ (67,5 Gew.-%)	111,1
Ni(NO ₃) ₂ (als 42,4 Gew.-%ige wäßrige Lösung)	34,6
Wasser	461,2

Der Feststoffgehalt der Lösung betrug etwa 38 Gew.-%.

Durch Abquetschrollen-Auftrag mit gerillten Hartgummirollen wurde ein Flüssigkeitsfilm auf Siliziumstahlbleche der Abmessungen 10,16 x 25,40 cm derart aufgebracht, daß die zugeführte Feststoffmenge 3,23 g/m² entsprach. Dann wurde der Film eingebrannt, indem die Bleche in einen auf 288 °C aufgeheizten Ofen gebracht und innerhalb etwa 30 Sekunden auf eine maximale Objekttemperatur von 149 °C aufgeheizt wurden.

Nach Entfernung der Bleche aus dem Ofen und Abkühlung zeigte die aufgebrachte Phosphatschicht keinerlei Klebrigkeit und besaß hervorragende elektrische Widerstands-Eigenschaften.

Beispiel 2

Zum Einsatz kam ein Bad der Zusammensetzung:

0038097

	Gew.-%
ZnO	37,5
H ₃ PO ₄ (75 Gew.-%)	355,6
HNO ₃ (67,5 Gew.-%)	111,1
Ni(NO ₃) ₂ (42,2 Gew.-%ige wäßrige Lösung)	34,6
Victawet 12 (Tensid) (eingetragenes Warenzeichen der Firma Stauffer)	2,7
Aerosil 200 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Degussa)	16,4
Wasser	442,1

Der Feststoffgehalt des Bades betrug etwa 40 Gew.-%.

Die Beschichtung und Auftrocknung erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 1 angegeben. Es wurden Bleche erhalten, die keinerlei Klebrigkeit besaßen und hervorragende elektrische Widerstands-Eigenschaften aufwiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band durch Auftrocknen eines Nitrat und Phosphat enthaltenden Bades bei erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad, dessen Nitrat- und Phosphatgehalt insgesamt 10 bis 50 Gew.-% beträgt, bei einer maximalen Objekttemperatur von 93 bis 204 °C eine Phosphatschicht von höchstens 4,31 g/m² Schichtgewicht aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Phosphatschicht von höchstens 3,23 g/m² aufbringt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad in Berührung bringt, in dem das Gewichtsverhältnis von Phosphat zu Nitrat wenigstens 1:1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad in Berührung bringt, das eine wirksame Menge Zink, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad in Berührung bringt, das eine wirksame Menge Nickel, vorzugsweise 0,1 bis 7 Gew.-%, enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad in Berührung bringt, dessen Phosphatgehalt wenigstens 30 Gew.-% und dessen Nitratgehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad in Berührung bringt, dessen pH-Wert unterhalb 3 liegt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einem Bad in Berührung bringt, das zusätzlich Füllmaterial, wie kolloidale Kieselsäure, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>AT - B - 321 055</u> (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT) + Ansprüche + -- *</p> <p><u>AT - B - 258 667</u> (J.PLAUT) + Gesamt; insbesondere Seite 3, Zeilen 20-21 und Beispiel + --</p> <p><u>DE - A1 - 2 552 122</u> (AMCHEM PRODUCTS, INC.) + Ansprüche 1-5, Tabelle auf Seite 10 + -----</p>	<p>1,3,4</p> <p>1,2,4,7</p> <p>1,3-5,7</p>	<p>C 23 F 7/10</p>
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 23 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche	16-06-1981
		Prüfer	SLAMA