

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 038 097**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.10.84

51

Int. Cl.⁸: **C 23 F 7/10**

21

Anmeldenummer: **81200366.3**

22

Anmeldetag: **02.04.81**

54

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

30

Priorität: **14.04.80 US 139902**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.81 Patentblatt 81/42

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR NL SE

56

Entgegenhaltungen:
AT - B - 258 667
AT - B - 321 055
DE - A - 1 954 216
DE - A - 2 552 122
DE - C - 856 544

73

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

84

Benannte Vertragsstaaten: **DE NL SE AT**

73

Patentinhaber: **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)**

74

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

EP 0 038 097 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band durch Auftrocknen einer Nitrat und Phosphat enthaltenden Lösung 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 niedriggekohelter 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 Stahl- bzw. Eisen-Blech 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 Feuchtigkeitsbeständigkeit 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 Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band.

Aus der DE-C-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 den vorgenannten Verfahren ist insbesondere nachteilig, dass die Auftrocknung der Behandlungslösung mit ca. 5 min sehr langwierig ist und zudem einen hohen Energieaufwand erfordert.

Aus der DE-A-1 954 216 ist ein Reagenz und Verfahren zum Herstellen eines Isolierüberzuges auf der Oberfläche von Elektrostahlblech bekannt, das bestimmte Mengen primäres Magnesiumphosphat, Chromsäureanhydrid sowie Aluminiumnitrat und/oder Aluminiumhydroxid enthält.

Ein zusätzlicher Gehalt an Füllstoff, wie kolloidale Kiesel-erde oder Glimmer, ist möglich. Das Reagenz, das auch auf einen bereits vorhandenen Isolierüberzug aufgebracht werden kann, wird bei einer Temperatur von 300 bis 600 °C während einer Zeit von 30 bis 120 sec eingebrannt.

Bei der vorgenannten Arbeitsweise ist nachteilig, dass die Handhabung Chromsäureanhydrid enthaltender Lösungen infolge der toxischen Eigenschaft von Chrom-VI-Verbindungen problematisch ist, die Einbrenntemperaturen sehr hoch sind und daher einen vergleichsweise hohen Energieeinsatz erforderlich machen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Isolierschichten auf Stahl- bzw. Eisen-Blech und/oder -Band durch Auftrocknen einer Nitrat und Phosphat enthaltenden Lösung 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 ausgestaltet wird, dass man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einer Zink enthaltenden Lösung, deren Nitrat- und Phosphatgehalt insgesamt 10 bis 50 Gew.-% beträgt, benetzt und den dadurch aufgetragenen Flüssigkeitsfilm bei einer Objekttemperatur von 93 bis 204 °C unter Ausbildung einer Phosphatschicht von höchstens 4,31 g/m² Schichtgewicht auftrocknet.

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, Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einer Lösung zu benetzen, in der 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 Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einer Lösung benetzt, die Zink in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-% enthält.

Eine weitere Verbesserung der Phosphatschichtausbildung lässt sich erzielen, wenn das erfindungsgemässe Verfahren derart weitergebildet wird, dass man das Stahl- bzw. Eisen-Blech

oder -Band mit einer Lösung benetzt, die Nickel in einer Menge von 0,1 bis 7 Gew.-% enthält und/oder deren Phosphatgehalt wenigstens 30 Gew.-% und deren Nitratgehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt.

Damit eine hinreichend intensive Reaktion zwischen Stahlblech oder -band und Behandlungsbad stattfindet bzw. bei Gegenwart von schichtbildendem Kation, insbesondere Zink, eine Abscheidung von Zinkphosphat in der Behandlungslösung unterbleibt, ist es zweckmässig, das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einer Lösung zu benetzen, deren pH-Wert unterhalb 3 liegt. Ein niedrigerer pH-Wert des Bades verstärkt ausserdem die Haftung und Qualität der Phosphatschicht.

Weiterhin ist es vorteilhaft, Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einer Lösung zu benetzen, die zusätzlich Füllmaterial in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% enthält. Als Füllmaterial ist kolloidale Kieselsäure besonders geeignet. 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.

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

Die Benetzung des Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Bandes mit der Lösung 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 neben Zink 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 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 A/cm² 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 eine Behandlungslösung mit folgender Zusammensetzung:

	Gew.-Teile
ZnO	37,5
H ₃ PO ₄ (75 Gew.-%)	355,6
HNO ₃ (67,5 Gew.-%)	111,1
Ni(NO ₃) ₂ (als 42,4gewichtprozentige 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 × 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 eine Lösung der Zusammensetzung:

	Gew.-Teile
ZnO	37,5
H ₃ PO ₄ (75 Gew.-%)	355,6
HNO ₃ (67,5 Gew.-%)	111,1
Ni(NO ₃) ₂ (42,2gewichtprozentige 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 der Lösung 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 einer Nitrat und Phosphat enthaltenden Lösung bei erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Stahl- bzw. Eisen-Blech oder -Band mit einer Zink enthaltenden Lösung, deren Nitrat- und Phosphatgehalt insgesamt 10 bis 50 Gew.-% beträgt, benetzt und den dadurch aufgetragenen Flüssigkeitsfilm bei einer Objekttemperatur von 93 bis 204 °C unter Ausbildung einer Phosphatschicht von höchstens 4,31 g/m² Schichtgewicht auftrocknet.

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 einer Lösung benetzt, in der 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 einer Lösung benetzt, die Zink in einer Menge von 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 einer Lösung benetzt, die Nickel in einer Menge von 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 einer Lösung benetzt, deren Phosphatgehalt wenigstens 30 Gew.-% und deren 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 einer Lösung benetzt, deren 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 einer Lösung benetzt, die zusätzlich Füllmaterial in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% enthält.

Claims

1. Method for the application of insulating layers to a sheet or strip of steel or iron by drying in situ

of a nitrate and phosphate containing solution at elevated temperatures, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a zinc containing solution, the nitrate and phosphate content of which all together amounts to 10 to 50% by weight, and the liquid film is subsequently dried at an object temperature of 93 to 204 °C thereby applying a phosphate layer having a coating weight of utmost 4,31 g/m².

2. Method according to claim 1, characterized in that a phosphate layer of a coating weight of utmost 3,23 g/m² is applied.

3. Method according to claim 1 or 2, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a solution, in which the weight ratio of phosphate to nitrate is at least 1:1.

4. Method according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a solution, which contains zinc in an amount of 3 to 20% by weight.

5. Method according to one or more of the claims 1 to 4, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a solution, which contains nickel in an amount of 0,1 to 7% by weight.

6. Method according to one or more of the claims 1 to 5, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a solution, the phosphate content of which amounts at least to 30% by weight and the nitrate content of which amounts at least to 10% by weight.

7. Method according to one or more of the claims 1 to 6, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a solution, which possesses a pH-value below 3.

8. Method according to one or more of the claims 1 to 7, characterized in that the sheet or strip of steel or iron is wetted with a solution, which contains additionally fillers in an amount of 0,5 to 10% by weight.

Revendications

1. Procédé de dépôt de couches isolantes sur une tôle ou un ruban d'acier ou de fer par séchage d'une solution contenant un nitrate et un phosphate à haute température, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban d'acier ou de fer avec une solution contenant du zinc, dont la teneur en nitrate et en phosphate est au total de 10 à 50% en poids et on sèche la pellicule de liquide ainsi déposée à une température d'objet de 93 à 204 °C avec formation d'une couche de phosphate d'un poids de couche de 4,31 g/m² au maximum.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose une couche de phosphate de 3,23 g/m² au maximum.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban d'acier ou de fer avec une solution dans laquelle le rapport pondéral du phosphate ou nitrate est d'au moins 1:1.

4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban

d'acier ou de fer avec une solution qui contient du zinc en une quantité de 3 à 20% en poids.

5. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban d'acier ou de fer avec une solution qui contient du nickel en une quantité de 0,1 à 7% en poids.

6. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban d'acier ou de fer avec une solution dont la teneur en phosphate est d'au moins 30%

en poids et dont la teneur en nitrate est d'au moins 10% en poids.

7. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban d'acier ou de fer avec une solution dont le pH est inférieur à 3.

8. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on mouille la tôle ou le ruban d'acier ou de fer avec une solution qui contient en plus une matière de charge en des quantités de 0,5 à 10% en poids.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5