

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 597 284 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93116910.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 18/12, H01F 1/18**

(22) Anmeldetag: **20.10.93**

(30) Priorität: **12.11.92 DE 4238150**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.94 Patentblatt 94/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **VACUUMSCHMELZE GMBH**
Grüner Weg 37
Postfach 2253
D-63412 Hanau(DE)

(72) Erfinder: **Brunner, Markus, Dipl.-Ing.**
Haidstrasse 16
D-63856 Bessenbach(DE)

(54) **Isolationsverfahren für weichmagnetische Bänder.**

(57) Es wird ein Isolationsverfahren für weichmagnetische Halbzeuge vorgeschlagen, das auf dem Einsatz wasserlöslicher Salze des Aluminiums und/oder des Magnesiums beruht. Die Lösung wird auf das Halbzeug aufgebracht und erst durch eine nachfolgende Wärmebehandlung des Halbzeuges bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Salzes wird Magnesium- und/oder Aluminiumoxid gebildet. Dadurch ist es möglich, eine formgebende Bearbeitung des Halbzeuges, z. B. Stanzen, Schneiden oder Teilen, durchzuführen, bevor das eigentlich isolierende Oxidkeramikkorn gebildet wird. Hierdurch wird der Werkzeugverschleiß bei der Bearbeitung vermindert.

EP 0 597 284 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch isolierenden Überzugs aus Magnesium- und/oder Aluminiumoxid auf einer Oberfläche eines weichmagnetischen Halbzeugs.

Bei einer Vielzahl von Anwendungen weichmagnetischen Halbzeugs, wie Blechen, Bändern oder Teilen, ist es erforderlich, das Halbzeug mit einem elektrisch isolierenden Überzug zu versehen. Dies trifft beispielsweise auf Magnetkerne in Form von Blechstapeln oder auf Ringbandkerne zu. Hierbei müssen die einzelnen Lagen des Magnetmaterials elektrisch voneinander isoliert sein. Da solche Magnetkerne in der Regel einer Wärmebehandlung zur Verbesserung bzw. Wiederherstellung der weichmagnetischen Eigenschaften unterzogen werden, kommen nur glühbeständige Isolationsmaterialien in Frage. Ein geeignetes Isolationsverfahren für diesen Anwendungszweck ist beispielsweise aus der US-PS 2 796 364 bekannt. Hierbei wird eine Lösung aus Magnesium in einem Alkohol, der aus der Gruppe Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol ausgewählt wird, angewendet. Beispielhaft wird eine Lösung von Magnesiummethylat in Methylalkohol genannt. Die zu isolierenden Bänder oder Teile können beispielsweise in die Lösung eingetaucht werden. Bei einer nachfolgenden Trocknung verdunsten alle flüchtigen Bestandteile und es bleibt eine nur etwa 0,5 µm dicke Schicht aus Magnesiumoxid Isolation zurück. Soll eine höhere Schichtdicke erzielt werden, ist ein Mehrfachdurchlauf erforderlich. Die so beschichteten Bänder oder Teile lassen sich aufgrund der geringen Schichtdicke nachträglich ohne allzu großen Werkzeugverschleiß bearbeiten. Nachteilig ist dabei jedoch zum einen der hohe anlagentechnische Aufwand aufgrund von Explosionsschutzmaßnahmen und der Toxizität des Methanols. Zum anderen ist die Glühbeständigkeit solcher Schichten auf maximal etwa 1000 °C beschränkt. Der Einsatz der analogen Aluminiumverbindung in einem solchen Verfahren scheitert an der noch wesentlich ausgeprägteren Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Verbindung.

Aus der US-PS 2 904 975 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine Lösung aus einem Harz, Magnesiumhydroxid, Bentonit, Alkohol und Wasser in bestimmten Gewichtsverhältnissen angewendet wird. Die Lösung wird auf die zu beschichtenden Oberflächen aufgetragen und bei einer Temperatur von etwa 150 °C getrocknet und ausgehärtet. Die so behandelten Bleche werden zu einem Blechstapel aufeinander geschichtet und anschließend einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb von 900 µC in reduzierender Atmosphäre unterzogen. Hierdurch wird das Harz aus der Schicht entfernt und es verbleibt eine Beschichtung aus Magnesiumoxid und Bentonit.

In der DE-AS 21 30 274 und der DE-AS 21 46 344 wird das Problem der Werkzeugstandzeit bei der Bearbeitung von beschichteten Elektroblechen angesprochen.

Nach der DE-AS 21 30 274 soll die Werkzeugstandzeit dadurch verlängert werden, daß die isolierende Beschichtung ein Gemisch aus Natrium- oder Kaliumsilikat zusammen mit Kalzium-Silikat enthält. In DE-AS 21 46 344 wird eine bestimmte Rauigkeit des Elektroblechs und/oder des organischen Isolationsüberzugs vorgeschlagen.

Andere Isolationsverfahren, die auf den Einsatz oxidkeramischer Partikel verzichten, wie z. B. Silanol- oder Titanatisolationen lassen sich für den vorgesehenen Anwendungszweck entweder wegen einer Unverträglichkeit des Isolationsmediums mit den üblichen weichmagnetischen Nickel- bzw. Kobaltlegierungen oder wegen zu geringer Glühbeständigkeit in reduzierender Atmosphäre nicht einsetzen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Isolationsverfahren anzugeben, das die Isolation weichmagnetischer Bänder gestattet, wobei insbesondere nach dem Auftragen der Isolationslösung noch weitere formgebende Bearbeitungsschritte vorgenommen werden. Das Verfahren soll auf den sonst üblichen direkten Einsatz von oxidkeramischen Isolationskörnern verzichten und somit eine Verringerung des unvermeidlichen Werkzeugverschleißes zur Folge haben. Weiterhin soll das Verfahren auf brennbare toxische oder in anderer Weise bedenkliche Arbeits- oder Hilfsstoffe verzichten.

Die Aufgabe wird mit dem im Anspruch 1 angegebenen Verfahren gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf dem Einsatz wasserlöslicher organischer oder anorganischer Salze des Aluminiums und/oder des Magnesiums. Die Bildung der entsprechenden Oxide erfolgt erst durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung. Hierdurch ist es möglich, die mechanische Bearbeitung vor der Bildung des eigentlich isolierenden Oxidkeramikorns durchzuführen und damit die Standzeit der Werkzeuge zu erhöhen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit zunächst ein relativ duktiler, sehr gut haftender, mit Salzen des Aluminiums und/oder des Magnesiums pigmentierter Lackfilm auf die zu isolierenden Halbzeuge aufgebracht. Die Lösung kann darüberhinaus Bindemittel, Netzmittel sowie rheologische Additive enthalten. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird nach dem Aufbringen der Lösung zunächst ein Trocknungsschritt durchgeführt und danach - also noch vor der Wärmebehandlung des Halbzeugs bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Salzes zur Bildung von Magnesium und/oder Aluminiumoxid - die mechanische Bearbeitung durchgeführt. Hierbei kann es sich beispielsweise um das Stanzen, Schneiden oder Teilen des Halbzeuges handeln. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Wärmebehandlung zur Zersetzung des Aluminium- und/oder Magnesiumsalzes in eine Glühbehandlung zur Verbes-

serung der weichmagnetischen Eigenschaften nach der formgebenden Bearbeitung integriert.

Als Isolationsmaterialien werden vorzugsweise organische Salze des Aluminiums und/oder des Magnesiums verwendet. Besonders bewährt haben sich dabei die Salze der Ameisen-, Essig- oder der Benzoesäure. Bei diesen Salzen besteht eine hohe Wasserlöslichkeit und eine gute Temperaturbeständigkeit bis zu einem Temperaturbereich von ca. 150 - 200 °C. Dies ermöglicht eine weitestgehend zersetzungsfreie Trocknung des mit Salzen pigmentierten Lösungsfilmes. Oberhalb der genannten Temperaturen erfolgt eine allmähliche Zersetzung der beschriebenen Salze in Aluminium- bzw. Magnesiumoxid unter Abspaltung der freien organischen Säure. Diese wird bei entsprechenden Temperaturen bzw. in der Wasserstoffflamme des Schutzgases oxidativ in Kohlendioxid und Wasser gespalten. Es entstehen also während der Glühbehandlung keine korrosiven oder gesundheitsschädlichen Spaltprodukte. Außerdem besteht besonders beim Einsatz der ameisen-sauren Salze ein besonders günstiges Verhältnis zwischen eingesetztem löslichem Salz und dem daraus entstehenden, resistenten Isolationsanteil. Der Anteil des Salzes in der Lösung beträgt vorzugsweise mindestens 4 Gew.-%.

Als Bindemittel kamen in den durchgeführten Versuchen nichtionische bzw. anionische Dispersionspolymerisate von Acryl- bzw. Methacrylestern zum Einsatz. Besonders die Methacryldispersionen zeichnen sich für diesen Anwendungsfall durch eine sehr hohe Pigmentbindefähigkeit und durch ein gutes Depolymerisationsverhalten während der Hochglühung aus. Durch Wahl eines geeigneten Esters läßt sich außerdem die Filmhärte des Isolationsfilmes den erforderlichen Verarbeitungsbedingungen in weiten Grenzen anpassen. Durch einen Zusatz eines wasser- bzw. alkalilöslichen Polymerisates (z. B. Polyvinylalkohol oder Polymethacrylsäure) kann ein definiertes Löseverhalten des Isolationsfilmes eingestellt werden. Dieses Verhalten kann fallweise die Reinigung der verwendeten Beschichtungsanlagen wesentlich vereinfachen. Umgekehrt kann durch Einsatz z. B. eines Methylolamid funktionalisierten Polymerisates durch eine Nachvernetzung im getrockneten Zustand eine begrenzte Wasser- bzw. Lösemittelbeständigkeit erreicht werden. Der Einsatz anderer Bindemittel z. B. auf Basis von Polyvinylacetat- oder Polystyrol dispersionen oder ähnlichen Verbindungen ist ebenfalls möglich.

Zur Einstellung eines definierten Benetzungsverhaltens und einer möglichst kleinen Oberflächenspannung der Beschichtungslösung ist der Zusatz von Netzmitteln vorteilhaft. Aufgrund des hohen Elektrolytgehaltes der Beschichtungslösung kommen dafür im wesentlichen nichtionische Emulgatoren infrage. Für die Versuchsrezepturen wurden dabei bevorzugt Emulgatoren aus der Gruppe der Alkylphenylpolyglykoether eingesetzt. Diese Emulgatoren zeichnen sich durch sehr gute emulgierende Wirkung bei einer nur mäßig ausgeprägten Schaumbildung aus. Durch Variation des Ethoxylierungsgrades lassen sich dabei die Emulgatoreigenschaften in weiten Grenzen variieren. Verwendet wurden insbesondere Produkte mit mittlerem und hohem Ethoxylierungsgrad. Der Einsatz anderer, nichtionischer Emulgatoren ist ebenfalls möglich.

In Abhängigkeit vom verwendeten Auftragsverfahren kann es erforderlich werden, die Viskosität der Beschichtungslösung durch rheologische Additive in einem bestimmten Bereich einzustellen. Zu diesem Zweck lassen sich vorzugsweise Verdicker auf der Basis von Cellulosederivaten einsetzen. Hierbei erhält man eine weitestgehend vom pH-Wert unabhängige Verdickerwirkung. Außerdem ist eine weitestgehend rückstandslose Entfernung während der Hochglühbehandlung sichergestellt. Für die vorgenommenen Versuche wurden deshalb je nach Erfordernis verschiedene Hydroxyethylcellulosen unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades eingesetzt. Die Viskosität der Beschichtungslösung läßt sich dabei im Bereich von einigen mPas bis zu einigen 10 Pas praktisch stufenlos den durch das verwendete Auftragsverfahren geforderten Gegebenheiten anpassen.

Als Auftragsverfahren wurden sowohl ein einfaches Tauchverfahren (Vakuumimprägnierung) als auch verschiedene kontinuierliche Prozesse eingesetzt. Zur Erzielung sehr dünner Schichten kann insbesondere mit einem einfachen Durchlaufverfahren gearbeitet werden. Die Beschichtungslösung wird dabei ohne Verdickerzusatz verwendet. Nach einem solchen Verfahren werden typischerweise Schichtdicken im Bereich unter 1 µm erhalten. Sollen größere Schichtdicken realisiert werden, besteht z. B. die Möglichkeit, die eingedickte Isolationslösung mittels profilierter Gummiwalzen auf das zu beschichtende Band aufzubringen. Die Schichtdicke wird dabei im wesentlichen von der Viskosität der Beschichtungslösung und der Profiltiefe der verwendeten Beschichtungswalzen bestimmt. Nach diesem Verfahren wurden in Versuchen Schichtdicken zwischen ca. 2 und 8 µm realisiert. Die Verwendung anderer Auftragsverfahren, z. B. eines Rotations-siebdrucks oder Sprühverfahrens, ist grundsätzlich möglich. Eine Vorbehandlung der zu beschichtenden Halbzeuge ist in der Regel nicht erforderlich. Eine aus eventuell vorangegangenen Walzprozessen fertigungsübliche Ölbedeckung eines zu beschichtenden kristallinen Bandmaterials bereitete normalerweise keine Probleme. Soll im Einzelfall eine besonders gute Haftung der Beschichtung erzielt werden, besteht die Möglichkeit, durch eine Entfettungsbehandlung der Bänder die Haftfestigkeit der Beschichtung weiter zu steigern. Bei Bändern, die nach einem Schmelzspinverfahren hergestellt wurden, wie z. B. amorphe Legierungsbänder, sind in der Regel keine die Haftung der Beschichtung beeinträchtigenden Verunreinigungen zu erwarten.

gen vorhanden.

Für die Isolation von weichmagnetischen amorphen Bändern auf Kobaltbasis (VITROVAC 6030) wurde in einem Ausführungsbeispiel eine Lösung eingesetzt aus:

5

Salz	Al-triformiat	4 Gew.-%
Netzmittel	Arkopal N100	0,05 Gew.-%
Wasser		Rest

10 In diese Lösung wurde ein etwa 2,5 kg schwerer Wickel des amorphen Bandes eingetaucht. Durch den Zusatz des Netzmittels wird die Durchtränkung des Wickels erleichtert. Die Oberflächenspannung der Lösung betrug dabei 36 mN/m. Der Wickel wurde anschließend in einem Vakuumschrank (50 mbar) evakuiert, wobei eine vollständige Durchtränkung erreicht wurde. Die Trocknung erfolgte im Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 120 - 130 °C während etwa 2 Stunden. Das so beschichtete Band kann
 15 anschließend in der gewünschten Weise weiterverarbeitet werden, beispielsweise zu Ringbandkernen. Werden die Ringbandkerne einer Abschlußglühung unterzogen, so kann dabei gleichzeitig die Umwandlung des Salzes in Aluminiumoxid erfolgen. Bei dieser Umwandlung werden lediglich Wasser und Ameisensäure abgespalten, wobei die Ameisensäure entweder bei entsprechender Temperatur im Ofen oder in der Wasserstoffflamme zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird. Da bei dem amorphen Material die
 20 Temperatur der Glühbehandlung deutlich unter 1000 °C liegt, ist der Einsatz der entsprechenden Magnesiumumverbindung ohne weiteres möglich.

Im folgenden werden einige weitere typische Rezepturen aufgeführt, die in verschiedenen Versuchen erprobt wurden.

25 Für eine besonders glühbeständige Isolation, die mittels profilierter Gummiwalzen verarbeitbar ist, kann z. B. folgende Lösung verwendet werden:

30

Salz	Al-triformiat	24,7 Gew.-%
Netzmittel	Arkopal N 300	1,25 Gew.-%
Binderdispersion	Plextol B 500	6,3 Gew.-%
Binderdispersion	Rohagit SD 15	8,9 Gew.-%
Verdicker	Cullulose H 30 000YP	0,7 Gew.-%
Wasser		Rest

35 Die beschriebene Formulierung besitzt eine aktuelle Viskosität von ca. 4 - 4,5 Pas und einen pH-Wert zwischen 3,5 und 4. Das aus dem Aluminiumformiat entstehende Aluminiumoxid ist bis zu Temperaturen um 1200 °C praktisch ohne Abbrand als Isolator einzusetzen und daher beispielsweise zur Isolierung von kristallinen Nickelbasislegierungen geeignet.

40 Mit folgender Lösung lassen sich im Durchlauf ohne Profilwalzen Isolationsschichtdicken unter bzw. um 1 µm realisieren:

45

Salz	Al-triformiat	4 - 8 Gew.-%
Netzmittel	Arkopal N 100	0,2 Gew.-%
Binder	Plextol B 500	1,0 Gew.-%
Wasser		Rest.

Die gleiche Lösung mit oder ohne Bindemittelzusatz läßt sich auch als Tauchisolation in einem Vakuumimprägnierprozeß einsetzen.

50 Ebenfalls besonders für eine Tauchisolation ist beispielsweise eine Mischung aus basischem Magnesiumacetat und Magnesiumbenzoat geeignet. Für die Isolationsversuche wurden die Salze direkt durch Umsetzung von chemisch reinem Magnesiumoxyd und den genannten organischen Säuren hergestellt. Die Lösung wurde somit aus folgenden Bestandteilen (Rest Wasser) hergestellt:

55

Isolator	Magnesiumoxid	3,0 Gew.-%
	Essigsäure	7,0 Gew.-%
	Benzoesäure	1,5 Gew.-%
Netzmittel	Arkopal N 100	0,05 Gew.-% .

5

Die beschriebenen wäßrigen Lösungen können durch eine Kombination von Aluminium- und Magnesiumsalzen sowie durch andere Bindemittel oder Netzmittel in vielfältiger Weise abgewandelt werden. Im Vordergrund können dabei z. B. mögliche Korrosionsprobleme bei der Tauchisolation stehen. Hier besteht
 10 die Möglichkeit, durch Wahl geeigneter organischer Anionen des Isolatorsalzes mit einem der Legierungselemente aus dem zu isolierenden Material eine schwer lösliche Verbindung aufzubauen und so einen korrosiven Angriff der Isolationslösung auf das zu isolierende Band/Teil zu verhindern bzw. zu minimieren. Desweiteren kann es besonders im Fall der Tauchisolationen erforderlich werden, spezielle Korrosionsinhibitoren zuzusetzen bzw. die Einhaltung eines bestimmten pH-Bereiches durch Zusatz spezieller Puffersubstanzen sicherzustellen.
 15

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch isolierenden Überzugs aus Magnesium- und/oder Aluminiumoxid auf einer Oberfläche eines weichmagnetischen Halbzeugs durch Aufbringen einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Magnesium- und/oder Aluminiumsalzes auf die Oberfläche und eine nachfolgende Wärmebehandlung des Halbzeugs bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Salzes zur Bildung des Magnesium- und/oder Aluminiumoxids.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung weiterhin Bindemittel, Netzmittel und/oder rheologische Additive enthält.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um organische Salze handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um Salze der Ameisen-, Essig- oder Benzoesäure handelt.
- 35 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil der Salze in der Lösung mehr als 4 Gew.-% beträgt.
- 40 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit der Lösung versehenen Halbzeuge zunächst getrocknet und einer formgebenden Bearbeitung wie z.B. Stanzen, Schneiden oder Teilen unterzogen werden bevor die Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Salze durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß weiterhin eine Glühbehandlung zur Verbesserung der weichmagnetischen Eigenschaften durchgeführt wird.
- 45 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmebehandlung zur Zersetzung des Aluminium- und/oder Magnesiumsalzes in die Glühbehandlung zur Verbesserung der weichmagnetischen Eigenschaften nach der formgebenden Bearbeitung integriert ist.
- 50 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um Halbzeug aus Nickel- oder Kobaltbasislegierungen handelt.
10. Anwendung des Isolationsverfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem Verfahren zur Herstellung von Magnetkernen.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6910

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-3 073 722 (HOEHN) 15. Januar 1963 * Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 43 * * Spalte 5; Anspruch 1 * ---	1-8, 10	C23C18/12 H01F1/18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 293 (C-615)(3641) 6. Juli 1989 & JP-A-01 087 779 (HOYA CORP) 31. März 1989 * Zusammenfassung * ---		
A	EP-A-0 508 399 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL INC) * Spalte 2, Zeile 46 - Zeile 49 * * Spalte 6; Beispiel 5 * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C23C H01F
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. Februar 1994	Prüfer Nguyen The Nghiep, N
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 : mündliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			