(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 611 834 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **94810015.1**

(51) Int. Cl.[5] : **C23D 3/00,** C25D 11/08

(22) Anmeldetag : **14.01.94**

(30) Priorität : **18.02.93 CH 500/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.08.94 Patentblatt 94/34

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(71) Anmelder : **ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG**
CH-8034 Zürich (CH)

(72) Erfinder : **Paulet, Jean-François**
Grabenstrasse 53
CH-8225 Siblingen (CH)
Erfinder : **Weber, Hermann**
Rosenbergstrasse 5
CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(54) Aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen.

(57) Aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den Seiten der Emailbeschichtungen eine Oxidschicht, wobei das Substrat eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung enthält und auf dieser Schicht eine porenhaltige Oxidschicht befindlich ist, wobei die Oxidschicht eine Dicke von mehr als 0,2 µm aufweist, der Porendurchmesser 0,03 bis 0,15 µm ist und das Verhältnis von Porentiefe zu Porendurchmesser von 2 bis 60 beträgt. Auf das Substrat wird eine Emailbeschichtung, beispielsweise in einer Dicke von 50 bis 200 µm, aufgebracht. Die emaillierten Substrate können als Aussenverkleidungen an Fahrzeugen oder Gebäuden eingesetzt werden, wobei die emailbeschichteten Substrate gegen Ausseneinflüsse hervorragend geschützt sind.

EP 0 611 834 A1

Die Erfindung betrifft ein aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den Seiten der Emailbeschichtung eine Oxidschicht, ein Verfahren zur Herstellung der Oxidschicht und die Verwendung der aluminiumhaltigen Substrate.

Aluminiumwerkstoffe, wie beispielsweise Folien, Bänder oder Bleche werden beispielsweise für den Fassaden- und Fahrzeugbau als Deckbleche eingesetzt. Solche Deckbleche werden in der Regel anodisiert, um gegenüber Umwelteinflüssen resistent zu sein. In der Zeitschrift "Aluminium" 54. Jahrgang, 1978, Heft 8, Seiten 527 und 528, W. Grosskopf, "Überblick über Anwendung und Durchführung des Emaillierens von Aluminium", wird das Emaillieren von Reinaluminiumbändern bis 0,3 mm Dicke beschrieben. Es wurde gefunden, dass nicht jeder Aluminiumwerkstoff emaillierbar ist, und insbesondere magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen für eine Emaillierung ungeeignet sind.

In der UDSSR-Patentschrift 1 120 034 A wird ein Verfahren zum Emaillieren von Aluminiumlegierungen beschrieben, wobei die Legierung anodisiert wird und der anodisierte Artikel mit einem Muster eines Emailpulvers beschichtet, getrocknet und das Email gebacken wird, um eine dekorative Oberfläche resp. ein dekoratives Muster zu erhalten. In "The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys", Finishing Publication Ltd., Teddington, Middlesex, England, 5th edition, volume 2, 1987, Seite 1162, wird beschrieben, dass einerseits die schlechtesten Resultate durch die Anwendung einer Emailschicht auf einem anodisierten Aluminium erreicht würden, andererseits anodisiertes Aluminium wiederum eine wesentlich bessere Bindung und Widerstand gegen thermischen Schock zeige. Bis anhin war demnach das Problem einer über lange Zeit auf einer aluminiumhaltigen Substrat anhaftenden Emailschicht nicht gelöst. Es ist immer zu befürchten, dass sich eine solche Schicht bald nach dem Auftrag ablöst oder abplatzt.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, diese Nachteile zu vermeiden und ein Substrat zur Verfügung zu stellen, das sich insbesondere für die Beaufschlagung mit einer Emailschicht eignet sowie ein Verfahren zur Herstellung des Substrates und eine Verwendung für das Substrat vorzuschlagen.

Erfindungsgemäss wurde die Aufgabe dadurch gelöst, dass das Substrat eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung enthält und auf dieser Schicht eine porenhaltige Oxidschicht befindlich ist, wobei die Oxidschicht eine Dicke von mehr als 0,2 µm aufweist, der Porendurchmesser 0,03 bis 0,15 µm ist und das Verhältnis von Porentiefe zu Porendurchmesser von 2 bis 60 beträgt.

Aluminiumhaltige Substrate sind beispielsweise flächenförmige Substrate aus Aluminium oder seinen Legierungen. Beispiele sind Folien, Bänder, Bleche oder Profile. Die Substrate können aber auch Körper beliebiger Gestalt mit einer Aluminiumoberfläche oder einer aluminiumhaltigen Oberfläche sein. Weitere Substrate sind Verbundwerkstoffe, die an wenigstens einer Deckschicht aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung bestehen. Vorzugsweise werden Folien, Bänder oder Bleche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen angewendet. Die Oxidschicht kann sich über die ganze Fläche des Aluminiums oder der Aluminiumlegierung erstrecken oder kann zumindest an den Stellen vorgesehen sein, an denen die Emailbeschichtung aufgebracht werden soll.

Die Oxidschicht ist porenhaltig. Insbesondere sind Poren, die gegen die Oberfläche hin offen sind vorgesehen. Vorteilhaft ist die Porenverteilung über die Oberfläche gleichmässig. Das aluminiumhaltige Substrat weist vorteilhaft eine Oxidschicht einer Dicke von 0,2 bis 2 µm auf. Das aluminiumhaltige Substrat weist vorteilhaft eine Oxidschicht mit einem Porendurchmesser von 0,04 bis 0,1 µm.

Als aluminiumhaltiges Substrat können Substrate mit einer Oberflächenschicht aus Reinaluminium, enthaltend im wesentlichen Aluminium und die handelsüblichen Verunreinigungen oder aus Aluminiumlegierungen angewendet werden.

Substrate aus Aluminium können beispielsweise ein Aluminium einer Reinheit von 98,5 Gew.-% und höher, bevorzugt von 99,0 Gew.-% und höher und insbesondere 99,5 Gew.-% und höher, und dem Rest handelsübliche Verunreinigungen enthalten.

Bevorzugt für die Substrate sind Aluminiumknetlegierungen. Zu diesen Legierungen gehören z.B. die Typen AlMg, AlMgSi, AlCuMg, AlZnMg und AlZnMgCu.

Aluminiumknetlegierungen können beispielsweise enthalten: Bis zu 1,5 Gew.-% Silicium, bis zu 1,0 Gew.-% Eisen, bis zu 6,0 Gew.-% Kupfer, bis zu 1,5 Gew.-% Mangan, bis zu 6,0 Gew.-% Magnesium, bis zu 7,0 Gew.-% Zink, bis zu 0,2 Gew.-% Titan und bis zu 1,6 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium. Besonders bevorzugt sind Substrate aus einer Aluminiumlegierung, enthaltend 0,25 bis 1,5 Gew.-% Silicium, bis zu 0,3 Gew.-% Eisen, bis zu 0,25 Gew.-% Kupfer, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Mangan, 2,7 - 5,0 Gew.-% Magnesium, bis zu 1 Gew.-% Zink, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Titan,bis 0,2 Gew.-% Chrom, und bis zu 1,5 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium.

Beispiele aus der Praxis von Substraten sind Aluminiumlegierungen AlMg3, AlMg3Si, AlMg5, AlMg5Si und AlMg10.

Bevorzugt für die Substrate sind auch Aluminiumgusslegierungen. Zu diesen Legierungen gehören z.B. die Typen: AlSi, AlSiMg, AlSiCuMg, AlMgSiCuMg, AlMgSi und AlZnMg. Von diesen Typen wiederum sind be-

sonders bevorzugt Aluminiumgusslegierungen enthaltend: Bis zu 11,0 Gew.-% Silicium, bis zu 1,0 Gew.-% Eisen, bis zu 5,2 Gew.-% Kupfer, bis zu 0,5 Gew.-% Mangan, bis zu 7,5 Gew.-% Magnesium, bis zu 10 Gew.-% Zink, bis zu 0,3 Gew.-% Titan, bis zu 1,2 Gew.-% Nickel, bis zu 0,03 Gew.-% Blei, bis zu 0,03 Gew.-% Zinn und bis zu 0,05 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium.

Die Substrate können nur diese Aluminium- oder aluminiumhaltige Oberflächenschicht und über dieser Oberflächenschicht, zumindest partiell, die Oxidschicht aufweisen, oder es können z.B. im Sinne eines Verbundes oder eines Laminates weitere aluminiumhaltige Schichten oder Schichten anderer Werkstoffe einseitig der Oberflächenschicht angeordnet werden, während die Oxidschicht anderseitig angeordnet werden kann. Die Aluminium- oder aluminiumhaltige Oberflächenschicht muss sich sinngemäss an der Oberfläche befinden, damit die Oxidschicht in zutreffender Weise daran resp. darauf angebracht werden kann. Die Oxidschicht bildet dann die nunmehr aussen frei liegende Schicht zur weiteren Beschichtung mit der Emailleschicht.

Vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Aluminium- oder aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen. Erfindungsgemäss wird das Verfahren derart ausgeführt, dass am Substrat, wenigstens auf den Seiten der vorgesehenen Emailbeschichtungen ein Anodisierverfahren mit einem sauren Elektrolyten bei Temperaturen von 30 bis 80 °C und einer Spannung von 30 bis 120 Volt, während 1 bis 60 Sekunden, durchgeführt wird.

Das Anodisierverfahren kann beispielsweise derart ausgeführt werden, dass die zu anodisierende Oberfläche des Substrates mit dem sauren Elektrolyten in Kontakt gebracht wird. Der saure Elektrolyt kann beispielsweise eine starke Säure oder ein Gemisch starker Säuren enthalten. Typische Beispiele solcher Säuren sind Schwefelsäure (H_2SO_4), oder Phosphorsäure (H_3PO_4). Weitere Säuren, die angewendet werden können sind beispielsweise Oxalsäure oder Sulfosalicylsäure. Auch Gemische genannter Säuren können angewendet werden. In der Praxis werden beispielsweise Schwefelsäure in Mengen von 40 bis 200 g/l und bevorzugt von 50 bis 160 g/l eingesetzt (Schwefelsäure bezogen auf 100 % Säure). Es kann als Elektrolyt auch Phosphorsäure in einer Menge von 60 bis 100 g/l und insbesondere 85 g/l angewendet werden, wobei die Säuremenge auf 100 % reine Säure bezogen ist. Ein anderer bevorzugter Elektrolyt ist Schwefelsäure in Mischung mit Oxalsäure, wobei insbesondere eine Menge von 150 bis 200 g/l Schwefelsäure mit beispielsweise 30 bis 50 g/l Oxalsäure gemischt wird. Ein weiterer Elektrolyt enthält beispielsweise 130 bis 170 g/l Sulfosalicylsäure in Mischung mit 6 bis 10 g/l Schwefelsäure. Die zu behandelnden Oberflächen werden mit dem Elektrolyten in Berührung gebracht und mit Gleichstrom, Impulsstrom, Wechselstrom oder asymmetrischen Wechselstrom durchgeführt. Unter Gleichstrom werden auch praktisch gleichartige Ströme, beispielsweise die durch Vollweggleichrichtung eines Einphasenwechselstromes oder durch Gleichrichtung eines Dreiphasenwechselstromes erzeugt werden, verstanden. Als asymmetrische Wechselstromarten können beispielsweise sinusförmiger Wechselstrom mit einer Spannungs/Zeitkurve mit ungleich hohen Amplituden im positiven und negativen Teil, rechteckförmiger Wechselstrom mit einer Spannungs/Zeitkurve mit gleich hohen Amplituden und ungleich langen Zeitanteilen des positiven und negativen Teils, rechteckförmiger Wechselstrom mit einer Spannungs/Zeitkurve mit ungleich hohen Amplituden im positiven und negativen Bereich oder rechteckförmiger Wechselstrom mit einer Spannungs/Zeitkurve mit ungleich hohen Amplituden und ungleich langen Zeitanteilen des positiven und negativen Teils angewendet werden. Ferner können sinusförmige Wechselstromkurven mit Phasenanschnitt im positiven und negativen Teil und auch andere asymmetrische Wechselströme mit unterbrochenem Stromfluss eingesetzt werden, wie z.B. mit dreieckförmigem Wechselstrom.

In der Praxis wird das Anodisierverfahren bei Elektrolyt-Temperaturen von 40 bis 60 °C durchgeführt.

Besonders gute Ergebnisse werden dann erzielt, wenn das Anodisierverfahren bei einer Spannung von 30 bis 90 Volt durchgeführt wird. Es ist vorteilhaft, das Anodisierverfahren während 5 bis 30 Sek. durchzuführen. Der in der Praxis angewandte Vorgang der Erzeugung der Oxidschicht läuft im wesentlichen so ab, dass das Substrat und dabei insbesondere die mit Email zu beschichtende Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierung einer Vorbehandlung unterzogen wird, wobei die Oberfläche zuerst entfettet, dann gespült und schliesslich gebeizt wird, wobei das Beizen beispielsweise mit einer Natriumhydroxidlösung in einer Konzentration von 50 bis 200 g/l bei 40 bis 60° während einer bis zehn Minuten durchgeführt werden kann. Anschliessend kann die Oberfläche gespült und mit einer Säure wie z.B. Salpetersäure, insbesondere einer Konzentration von 25 bis 35 Gew.-% im Bereich der Raumtemperatur von typischerweise 20 - 25 °C während 20 - 60 Sekunden neutralisiert, erneut gespült und gegebenenfalls getrocknet werden.

Die gegebenenfalls vorbehandelte Substratoberfläche, resp. das Substrat kann in der Elektrolytlösung anodisch geschaltet werden, worauf zwischen dem als Anode wirkenden Metall und einer als Gegenelektrode ebenfalls in die Lösung eingetauchten Kathode ein elektrischer Strom übergeht. Nach dem Anodisierverfahren kann das Substrat oder die behandelte Oberfläche weiteren Behandlungen, wie z.B. Spülen oder Imprägnieren, wie z.B. mit einem Flussmittel, zugeführt werden.

Vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen Erzeugnisses als Substrat für Emailbeschichtungen. Insbesondere kann das Substrat nach vorliegender Erfindung für Emailbeschich-

tungen mit einem Schmelzpunkt von 480 °C bis zum Schmelzpunkt oder nahe dem Schmelzpunkt des Substrates verwendet werden. Mit nahe dem Schmelzpunkt werden beispielsweise Temperaturen zwischen 20 oder 10 °C unter dem Schmelzpunkt beschrieben. Zweckmässig wird das Erzeugnis als Substrat für Emailbeschichtungen auf Basis von Alkali-Silico-Titanaten, gegebenenfalls mit Einbrenntemperatur-senkenden Zusätzen, z.B. den Verbindungen, wie Oxide, des Lithiums, Bariums, Antimons, Cadmiums, Wismuts oder Vanadiums angewendet. In bevorzugter Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Erzeugnisses als Substrat für Emailbeschichtungen aus einer Fritte, enthaltend die Oxide des Siliciums in Mengen von 27 bis 33 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, des Kaliums von 9 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 9,5 bis 11,5 Gew.-%, des Titans von 18 bis 22 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 22 Gew.-%, des Natriums von 18 bis 22 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 22 Gew.-%, des Aluminiums von 0,5 bis 3,2 Gew.-%, bevorzugt 2,8 bis 3,2 Gew.-%, des Lithiums von 3,5 bis 4,2 Gew.-%, bevorzugt 3,8 bis 4,2 Gew.-%, des Bors von 5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 6,5 bis 8 Gew.-%, des Zirkons von 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugweise von 2,3 bis 3 Gew.-%, des Zinks von 0,8 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Gew.-% des Magnesiums von 1 bis 1,5 Gew.-%, des Cadmiums von 0 bis 5 Gew.-%, des Antimons von 0 bis 2,8 Gew.-%, des Strontiums von 0 bis 1,5 Gew.-% und des Phosphors von 0 bis 2,5 Gew.-%.

Bevorzugt sind Emailbeschichtungen, die als Fritte mit Zusätzen auf das Substrat aufgebracht und durch Wärmebehandlung oder Einbrennen in eine Emailbeschichtung einer Dicke von 50 bis 200 µm, bevorzugt von 50 bis 120 µm und insbesondere 70 bis 100 µm, übergeführt werden. Die Emailbeschichtung ihrerseits kann beispielsweise aus einer Mischung von Oxiden in den angegebenen Mengenverhältnissen erzeugt werden. Die Oxide liegen in der Regel als Fritte, d.h. als Gemisch, das gemahlen wurde, vor. Diese Fritte kann ihrerseits mit Verarbeitungshilfsmittel, wie beispielsweise Borsäure, Natrium-Metasilikat, Kaliumhydroxid, Titandioxid und Pigmenten versetzt werden. Typisches Beispiel einer Frittezusammensetzung enthält: 100 Teile Fritte, etwa 4 Teile Borsäure, einen Teil mit Natrium-Metasilikat, einen Teil Kaliumhydroxid, fünf bis fünfzehn Teile Titandioxid und einen bis sieben Teile Pigment. Entsprechend den Anforderungen an die farbliche Gestaltung der Emaillierung können farbgebende Pigmente angewendet werden. Die Emaillierung kann beispielsweise eine Schicht umfassen, wobei eine Schicht einer Frittenzusammensetzung auf die Substratoberfläche aufgebracht wird und in einem Brennvorgang eingebrannt, d.h. in die Emailbeschichtung überführt wird. Im Rahmen der Erfindung liegen auch weitere Verfahren, gemäss denen zwei Schichten in zwei Brennvorgängen, drei Schichten in drei Brennvorgängen resp. mehrere Schichten in mehreren Brennvorgängen aufgebracht werden. Andere Verfahren zur Aufbringung von Emailschichten bestehen im Aufbringen von zwei oder weiteren Fritteschichten oder Frittezusammensetzungen mit nur einem Brennvorgang. Die Fritte kann beispielsweise eine mittlere Korngrösse von weniger als 74 µm und zweckmässig weniger als 44 µm aufweisen. Die Fritte kann durch Aufstreuen, Sprayen, Eintauchen oder Schlämmen aufgebracht werden. Weitere Möglichkeiten sind das elektrostatische Sprühen oder die Elektrophorese. Fallweise muss die Fritte, sofern sie mit einem Suspensionshilfsmittel wie Wasser aufgebracht wurde, getrocknet werden. Nach dem Trocknen kann das beschichtete Substrat in einen Ofen gebracht werden, wobei das Brennverfahren kontinuierlich oder stufenweise erfolgen kann. Typische Brennzeiten liegen im Bereich zwischen 3 und 10 Minuten, wobei Brennzeiten zwischen 3 und 6 Minuten bevorzugt werden. Typische Brenntemperaturen liegen zwischen 480 und 560 °C. Alle Verfahren können schrittweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die erfindungsgemässe Oberflächenschicht und die darüber angeordnete Oxidschicht stellen ein Substrat dar, welches für eine Emailbeschichtung besonders geeignet ist, da die Benetzung durch die Bestandteile der Emailbeschichtung während des Einbrennprozesses in besonderem Masse ausgeprägt ist und dadurch die Verwendung von Fritten mit niedrigerem Schmelzpunkt, d.h. mit einem Schmelzpunkt von beispielsweise bis zu 20 °C unter dem üblichen Bereich, ermöglicht wird. Die erfindungsgemässe Oxidschicht ist insbesondere arm an Magnesium und Kupfer und verhindert eine weitere Diffusion von Magnesium aus der Oberflächenschicht, während und nach dem Einbrennen der Emailbeschichtung. Ein negativer Einfluss des Kupfers wird ausgeschaltet, da die Oxidschicht, bedingt durch die Rücklösung während der Anodisation, arm an Kupfer ist.

Die Substrate nach vorliegender Erfindung mit den Emailbeschichtungen weisen eine äusserst glatte Oberfläche auf. Durch die Emailbeschichtung ist das Substrat gegen mechanische, physikalische, chemische und actinische Einflüsse und beispielsweise gegen Umwelteinflüsse weitgehend geschützt. Die Oberfläche ist glatt, glänzend und von grosser Härte. Durch die glatte Oberfläche können beispielsweise Schmutz, Farbstoffe, lösungsmittelhaltige Farbstoffe oder in einem Trägermedium befindliche Farbstoffe nicht in Poren eindringen und das Aussehen der Oberfläche verändern oder verunstalten. Die grosse Härte der Oberfläche schützt vor Abrasion und anderen mechanischen Einwirkungen.

Vorliegende Substrate mit einer Emailbeschichtung eignen sich beispielsweise im Hochbau als Fassadenplatten für Innen- und Aussenanwendungen, als Aussenschicht an Verbundplatten für Fassaden oder für den Innenausbau, als Verkleidungsplatten oder Karrosserieteile für Fahrzeuge, wie Eisenbahnwagen, Busse und andere Strassen- und Schienenfahrzeuge und für Anwendungen in Bereichen korrosiver Atmosphäre. Auch

geeignet sind die mit Email beschichteten Substrate nach vorliegender Erfindung für Möblierungen in öffentlichen Bereichen wie Plakatsäulen, Briefkästen, Automatenkästen und dergleichen, die z.B. durch Vandalismus einer erhöhten Gefährdung ausgesetzt sind. Die Emailbeschichtungen auf den erfindungsgemässen Substraten können beispielsweise eine derart glatte Oberfläche aufweisen, dass allein durch die Bewitterung eine starke Selbstreinigung der emailbeschichteten Substrate erfolgt.

Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele

Vorbehandlung:

Die nachfolgend beschriebenen Substrate werden wie folgt vorbehandelt:

a) Entfetten,
b) spülen,
c) beizen in einer Natronlauge, enthaltend 100 g/l NAOH, bei 50 °C während 3 Minuten,
d) spülen,
e) neutralisieren in 30 Gew.-% wässriger HNO_3, bei 20 °C während 30 Sekunden,
f) spülen,
g) trocknen.

Die eingesetzten Fritten basieren auf Alkali-Siliko-Titanat mit einer Zusammensetzung:

Gew.-%	Fritte 1	Fritte 2
SiO_2	27 - 33	30
K_2O	9,5 - 11,5	10
TiO_2	20 - 22	18
Na_2O	20 - 22	18
Al_2O_3	2,8 - 3,2	0,5
Li_2O	3,8 - 4,2	3,5
B_2O_3	6,5 - 8	5
ZrO_2	2,3 - 3	0,05
MgO	1 - 1,5	--
ZnO	0,8 - 1,5	2
CdO_2	--	5
Sb_2O_5	--	2,8
SrO	--	1,5
P_2O_5	--	2,5
Einbrenntemperatur:	500 - 520 °C	540 - 560 °C

Die Fritten werden mit Hilfsmitteln vermahlen, so dass sich ein Gemisch etwa folgender Zusammensetzung ergibt:

Fritte	Teile 100
Borsäure	4
Na-Metasilikat	1
KoH	1
TiO_2	5 - 15
Pigment	1 - 7

Beispiel 1, Vergleich:

Ein Substrat aus einer aluminiumhaltien Legierung $AlMg_3$, beispielsweise ein Blech einer Dicke von 2 mm wird gemäss oben beschriebener Vorbehandlung vorbereitet. Eine niedrig schmelzende Email-Fritte gemäss der oben genannten Zusammensetzung 1 wird in einer Schicht und einem Brennvorgang bei 500 °C während 10 Minuten eingebrannt. Es resultiert ein emailbeschichtetes Substrat, wobei die Emailbeschichtung jedoch keine Haftung zeigt und abblättert. Darunter weist das Substrat aus der Aluminiumlegierung eine graue Oberfläche auf.

Beispiel 2:

Ein Substrat aus einer Aluminiumlegierung $AlMg_3$ wird gemäss oben angegebener Vorbehandlung, Schritte a) bis f), vorbereitet und anodisiert. Der Elektrolyt enthält 50 g/l H_2SO_4 und die Anodisierung wird bei 55 bis 60 °C mit einer Stromdichte von 15 A/dm^2 bei 30 Volt während 12 Sekunden durchgeführt. Nach Abschluss der Anodisierung wird eine Schichtdicke von 9000 Å (0,9 µm) und ein Porendurchmesser von 310 Å (0,031 µm) gemessen. Das anodisierte Substrat, das nunmehr eine Oxidschicht trägt, wird mit einer niedrig schmelzenden Email-Fritte der obigen Zusammensetzung 1 in einer Schicht und einem Brennvorgang bei 500 °C und während 10 Minuten Dauer emailliert. Das resultierende Produkt weist ein perfekte Haftung und ein perfektes Aussehen der Emailschicht auf dem Substrat auf. Nach einer Umformung des Bleches und einem Schlagfesttest gemäss DEZ-Merkblatt F6.2 kann keine Emailabplatzung festgestellt werden.

Beispiel 3:

Der Versuch gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, das Substrat ist jedoch eine $AlMg_1SiCu$-Legierung. Das Verfahren wird gemäss Beispiel 2 ausgeführt und entsprechend werden die gleich guten Resultate gemäss Beispiel 2 erhalten.

Beispiel 4:

Ein aluminiumlegierungshaltiges Substrat AlFe1,5Mn wird in zwei Proben geteilt, eine Probe a) erfährt die gleiche Vorbehandlung wie bei Vergleichsversuch 1 und eine Probe b) erfährt die gleiche Behandlung wie die Probe 2. Die einmal nicht anodisierte Probe a) und die anodisierte Probe b) werden mit einer Emaillierung versehen, wobei eine niedrig schmelzende Fritte gemäss Zusammensetzung 1 angewendet wird. Es wird eine Emailschicht aufgetragen und in einem Brennvorgang bei 490 °C und 8 Minuten eingebrannt. Die Vergleichsprobe a) resultiert in einer rauhen Oberfläche der Emailbeschichtung und einem matten Aspekt, während die erfindungsgemässe Probe b) eine glänzende Oberfläche mit hoher Glätte aufweist.

Beispiel 5:

Ein Substrat in Form einer $AlMg_3$-Aluminiumlegierung wird der Vorbehandlung wie oben beschrieben den Schritten a) bis f) unterzogen und anschliessend anodisiert. Der Elektrolyt enthält 160 g/l H_2SO_4 und 40 g/l Oxalsäure. Die Temperatur während der Anodisation wird auf 40 °C eingestellt, die Stromdichte beträgt 10 A/dm^2 bei einer Spannung von 30 Volt. Die Anodisierung erfolgt während 27 Sekunden. Das Substrat weist eine Oxidschichtdicke von 14'000 Å (1,4 µm) und einen Porendurchmesser von 420 Å (0,042 µm) auf.

Das gleiche Material wird einem anderen Elektrolyten bei der Anodisation ausgesetzt, diesmal enthaltend 150 g/l Sulfosalicylsäure und 8 g/l H_2SO_4. Die Temperatur während der Anodisierung beträgt 40 °C, die Strom-

dichte beträgt 5 A/dm^2 und die Spannung 41 Volt. Die Anodisierdauer beträgt 18 Sekunden, und es resultiert eine Oxidschicht in einer Dicke von 4500 Å (0,45 µm) und ein Porendurchmesser von 500 Å (0,05 µm).

Mit dem gleichen Substrat wird eine dritte Variante einer Anodisierung durchgeführt, es wird ein Elektrolyt, enthaltend 85 g/l H_3PO_4, angewendet und bei 60 ° Anodisiertemperatur, bei einer Stromdichte von 15 A/dm^2 und 88 Volt Spannung während 6 Sekunden anodisiert. Es resultiert eine Oxidschicht in einer Dicke von 3800 Å (0,38 µm) mit einem Porendurchmesser von 1000 Å (0,1 µm).

Mit allen drei Proben wird die Emaillierung gemäss Beispiel 1 wiederholt. Alle Proben zeigen ein gutes Aussehen und weisen eine perfekte Haftung der Emailschicht auf dem Substrat auf. In allen Fällen beträgt die Schichtdicke der Emaillierung 70 - 90 µm.

Patentansprüche

1. Aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den Seiten der Emailbeschichtungen eine Oxidschicht,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Substrat eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung enthält und auf dieser Schicht eine porenhaltige Oxidschicht befindlich ist, wobei die Oxidschicht eine Dicke von mehr als 0,2 µm aufweist, der Porendurchmesser 0,03 bis 0,15 µm ist und das Verhältnis von Porentiefe zu Porendurchmesser von 2 bis 60 beträgt.

2. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht eine Dicke von 0,2 bis 2 µm aufweist.

3. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht einen Porendurchmesser von 0,04 bis 0,1 µm.

4. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht eine Aluminiumknetlegierung darstellt.

5. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumknetlegierung bis zu 1,5 Gew.-% Silicium, bis zu 1,0 Gew.-% Eisen, bis zu 6,0 Gew.-% Kupfer, bis zu 1,5 Gew.-% Mangan, bis zu 6,0 Gew.-% Magnesium, bis zu 7,0 Gew.-% Zink, bis zu 0,2 Gew.-% Titan und bis zu 1,6 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium, enthält.

6. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht eine Aluminiumknetlegierung darstellt, enthaltend 0,25 bis 1,5 Gew.-% Silicium, bis zu 0,3 Gew.-% Eisen, bis zu 0,25 Gew.-% Kupfer, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Mangan, 2,7 bis 5,0 Gew.-% Magnesium, bis zu 1,0 Gew.-% Zink, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Titan, bis 0,2 Gew.-% Chrom und bis zu 1,5 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium.

7. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht eine Aluminiumgusslegierung darstellt.

8. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumgusslegierungen bis zu 11,0 Gew.-% Silicium, bis zu 1,0 Gew.-% Eisen, bis zu 5,2 Gew.-% Kupfer, bis zu 0,5 Gew.-% Mangan, bis zu 7,5 Gew.-% Magnesium, bis zu 10 Gew.-% Zink, bis zu 0,3 Gew.-% Titan, bis zu 1,2 Gew.-% Nickel, bis zu 0,03 Gew.-% Blei, bis zu 0,03 Gew.-% Zinn und bis zu 0,05 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium, enthalten.

9. Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens an den Bereichen der Emailbeschichtungen ein Anodisierverfahren in einem sauren Elektrolyten, bei Temperaturen von 30 bis 80 °C und einer Spannung von 30 bis 120 Volt während 1 bis 60 Sekunden durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodisierverfahren bei Elektrolyt-Temperaturen von 40 bis 60 °C durchgeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodisierverfahren bei einer Spannung von 30 bis 90 Volt durchgeführt wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodisierverfahren während 5 bis 30 Sekunden durchgeführt wird.

13. Verwendung des Erzeugnisses nach Anspruch 1 als Substrat für Emailbeschichtungen.

14. Verwendung des Erzeugnisses nach Anspruch 13 als Substrat für Emailbeschichtungen mit einem Schmelzpunkt von 480 °C bis zum Schmelzpunkt des Substrates.

15. Verwendung des Erzeugnisses nach Anspruch 13 als Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend die Oxide des Siliciums in Mengen von 27 bis 33 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, des Kaliums von 9 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 9,5 bis 11,5 Gew.-%, des Titans von 18 bis 22 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 22 Gew.-%, des Natriums von 18 bis 22 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 22 Gew.-%, des Aluminiums von 0,5 bis 3,2 Gew.-%, bevorzugt 2,8 bis 3,2 Gew.-%, des Lithiums von 3,5 bis 4,2 Gew.-%, bevorzugt 3,8 bis 4,2 Gew.-%, des Bors von 5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 6,5 bis 8 Gew.-%, des Zirkons von 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugweise von 2,3 bis 3 Gew.-%, des Zinks von 0,8 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Gew.-%, und gegebenenfalls eines oder mehrere der Oxide des Magnesiums von 1 bis 1,5 Gew.-%, des Cadmiums von 0 bis 5 Gew.-%, des Antimons von 0 bis 2,8 Gew.-%, des Strontiums von 0 bis 1,5 Gew.-% und des Phosphors von 0 bis 2,5 Gew.-%.

16. Verwendung des Erzeugnisses nach Anspruch 13 als Substrat für Emailbeschichtungen, die als Fritte mit Zusätzen auf das Substrat aufgebracht und durch Wärmebehandlung in eine Emailbeschichtung einer Dicke von 50 bis 200 µm, bevorzugt 50 bis 120 µm, und insbesondere 70 bis 100 µm, übergeführt wird.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0015

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 084 (C-572)27. Februar 1989 & JP-A-63 270 482 (NISSHIN STEEL CO. LTD.) 8. November 1988 * Zusammenfassung * ---	1,5,9-13	C23D3/00 C25D11/08
Y	EP-A-0 181 173 (ALCAN INTERNATIONAL LTD.) * Seite 8, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 28; Beispiele * ---	1,5,13	
Y	DE-A-33 28 049 (HOECHST A.G.) * das ganze Dokument * ---	9-12	
A	GB-A-1 555 940 (THE BOEING CO.) * Ansprüche * ---	1,3,4	
A	US-A-2 991 234 (J.M. ANDRUS) * das ganze Dokument * ---	1	
A	TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING Bd. 63, Nr. 1 , Mai 1985 , BIRMINGHAM GB Seiten 1 - 5 A.P. GRUAR ET AL. 'AC anodizing of aluminium in modified sulphuric acid: the effect of temperature' * das ganze Dokument * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C23D C25D
A	TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING Bd. 65, Nr. 2 , Mai 1987 , BIRMINGHAM GB Seiten 38 - 44 D.J. ARROWSMITH ET AL. 'Ac anodizing of aluminium in phosphoric acid' * das ganze Dokument * --- -/--	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	24. Mai 1994	Brothier, J-A

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 andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0015

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING Bd. 62, Nr. 2 , August 1985 , LONDON GB Seiten 41 - 46 D.J. ARROWSMITH ET AL. 'Phosphoric acid anodizing of aluminium' * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	24. Mai 1994	Brothier, J-A

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 andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)