

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 648 863 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

02.05.2001 Patentblatt 2001/18

(51) Int Cl.7: **C23D 3/00**, C25D 11/04,
C25D 11/06

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

14.01.1998 Patentblatt 1998/03

(21) Anmeldenummer: **94810572.1**

(22) Anmeldetag: **30.09.1994**

(54) **Emaillierbare Oxidschicht**

Enamellable oxide layer

Couche d'oxyde émaillable

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **13.10.1993 CH 308193**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

19.04.1995 Patentblatt 1995/16

(73) Patentinhaber: **Alusuisse Technology &
Management AG**

8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(72) Erfinder:

- **Paulet, Jean-François**
CH-8225 Siblingen (CH)
- **Weber, Hermann**
CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 611 834 FR-A- 440 516

US-A- 2 991 234

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 13, no. 84
(C-572) 27. Februar 1989 & JP-A-63 270 482
(NISSHIN STEEL CO. LTD.) 8. November 1988
- **S. Wernick et al:** "The surface treatment and
finishing of aluminium and its alloys" 3. Auflage,
1964, Robert Draper Ltd., Teddington (GB),
Seiten 260-266
- **R. Irmann:** "Aluminiumguss in Sand und Kokille"
6. Auflage, 1959, Aluminium-Verlag GmbH,
Düsseldorf(DE), Seiten 215-216
- **R.C. Weast:** "Handbook of chemistry and
physics" 53. Auflage, 1972-1973, CRC Press,
Cleveland(US), Seite E-48
- **P. Barrand et al:** "L'aluminium", Band 2, 1964,
Editions Eyrolles, Paris (FR), Seiten 617 und
676-679
- **L. Young:** "Anodic Oxide Films", 1961, Academic
Press, New York(US), Seiten 211-218
- **B. Castel:** "Les aluminés et leurs applications",
1990, Aluminium Pechiney/Techno-Nathan,
Seiten 51 und 56
- **G.E. Thompson et al:** "Anodic films on
aluminium" in G.C. Sculley: "Corrosion:
Aqueous process and passive films", 1983,
Academic Press, New York(US), Seite 229
- **W Hufnagel:** "Aluminium-Taschenbuch",
14. Auflage, 1983, Aluminium-Verlag GmbH,
Düsseldorf(DE), Seite 748

EP 0 648 863 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines aluminiumhaltigen Substrats für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den für eine Emailbeschichtung vorgesehenen Flächen eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und auf dieser Oberflächenschicht eine Oxidschicht.

[0002] 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.

[0003] 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 Emailschiicht 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 Emailschiicht nicht gelöst. Es ist immer zu befürchten, dass sich eine solche Schicht bald nach dem Auftrag ablöst oder abplatzt.

[0004] Die am 24.08.1994 unter der Nummer 0611 834 A1 veröffentlichte europäische Patentanmeldung desselben Erfinders mit Prioritätsdatum vom 18.02.1993 bildet ein Dokument gemäss Artikel 54(3) EPÜ und beschreibt ein aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, welches auf der mit Email zu beschichtenden Seite eine porenhaltige Oxidschicht aufweist.

[0005] Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, ein Substrat zur Verfügung zu stellen, das sich für die Beaufschlagung mit einer Emailschiicht eignet.

[0006] Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Verwendung des Produkts sind in den Ansprüchen 2 bis 10 beansprucht.

[0007] 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 isotrope Sperrschicht 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.

[0008] Die isotrope Sperrschicht stellt eine porenfreie Oxidschicht dar und weist eine hohe Temperaturbeständigkeit sowie eine gegenüber Aluminium oder Aluminiumlegierungen erhöhte chemische Beständigkeit auf. Emailschiichten zeigen auf Oxiden allgemein eine gute Haftung. Durch zeit- und temperaturabhängige Diffusionsvorgänge können jedoch einerseits Bestandteile der Emailschiicht und andererseits auch Bestandteile des aluminiumhaltigen Substrates, wie beispielsweise metallische Legierungsbestandteile oder Verunreinigungen, in die Oxidschicht gelangen und eine Schicht bilden, die keine gute Haftung der Emailschiicht auf dem aluminiumhaltigen Substrat gewährleistet. Solche Bestandteile (Haftinhibitoren), die eine Haftverminderung und somit beispielsweise auch Abplatzprobleme der Emailschiicht bewirken können, sind beispielsweise Kupfer oder Magnesium. Die Diffusion solcher Haftinhibitoren in die Oxidschicht erfolgt, der hohen Einbrenntemperatur wegen, im wesentlichen während des Brennprozesses der Emailbeschichtung.

[0009] Bei den aluminiumhaltigen Substraten gemäss vorliegender Erfindung wird durch deren isotrope Sperrschicht eine Diffusion von Haftinhibitoren verhindert oder wenigstens derart vermindert, dass eine gute Haftung einer auf das erfindungsgemässe Substrat deponierten Emailschiicht gewährleistet ist.

[0010] Die Dichte der isotropen Sperrschicht beträgt vorteilhaft zwischen 2,5 und 3,8 g/cm³ und weist bevorzugt eine Dielektrizitätskonstante zwischen 8,5 und 10 auf.

[0011] Als aluminiumhaltiges Substrat können Substrate mit einer Oberflächenschicht aus Reinaluminium, enthaltend im wesentlichen Aluminium und die handelsüblichen Verunreinigungen oder aus Aluminiumlegierungen angewendet werden.

[0012] 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.

[0013] Bevorzugt für die Substrate sind Aluminiumknetlegierungen. Zu diesen Legierungen gehören z.B. die Typen AlMg, AlMgSi, AlCuMg und AlZnMg.

[0014] Aluminiumknetlegierungen können beispielsweise enthalten: Bis zu 1,5 Gew.-% Silicium, bis zu 1,0

Gew.-% Eisen, bis zu 4,0 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.

[0015] Beispiele aus der Praxis von Substraten sind Aluminiumlegierungen AlMg3, AlMg3Si, AlMg5, AlMg5Si und AlMg10.

[0016] Bevorzugt für die Substrate sind auch Aluminiumgusslegierungen. Zu diesen Legierungen gehören z.B. die Typen: AlSi, AlSiMg, AlSiCuMg, AlMgSi-CuMg, AlMgSi und AlZnMg. Von diesen Typen wiederum sind besonders 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.

[0017] Die Substrate können nur diese Aluminium- oder aluminiumhaltige Oberflächenschicht und auf dieser Oberflächenschicht, zumindest partiell, die erfindungsgemässe Oxidschicht aufweisen, oder es können z.B. im Sinne eines Verbundes oder eines Laminates weitere aluminiumhaltige Schichten oder Schichten anderer Werkstoffe rückseitig der Oberflächenschicht angeordnet werden, während die erfindungsgemässe Oxidschicht vorderseitig angeordnet ist. Die Aluminium- oder aluminiumhaltige Oberflächenschicht muss sich sinngemäss an der Oberfläche befinden, damit die erfindungsgemässe Oxidschicht in zutreffender Weise daran resp. darauf angebracht werden kann. Die erfindungsgemässe Oxidschicht bildet dann die nunmehr aussen frei liegende Schicht zur weiteren Beschichtung mit der Emailsicht.

[0018] Das Herstellungsverfahren wird derart ausgeführt, dass die Oxidschicht wenigstens an den für die Emailbeschichtung vorgesehenen Bereichen mittels anodischer Oxidation (Anodisieren) in einem Elektrolyten mit einem pH-Wert im Bereich zwischen 5 und 7 im Temperaturbereich von 30 bis 80°C gebildet wird, wobei bei der anodischen Oxidation die Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung oder wenigstens der für die Emailbeschichtung vorgesehene Bereich in einen Elektrolyten gegeben wird, und zwischen der Oberflächenschicht und einer zweiten, im selben Elektrolyten befindlichen Elektrode eine Spannung angelegt wird.

[0019] Zur Durchführung der anodischen Oxidation kann das aluminiumhaltige Substrat oder zumindest die für die Emailbeschichtung vorgesehenen Bereiche in ei-

nen Elektrolyten gegeben und als positive Elektrode (Anode) geschaltet werden. Als negative Elektrode (Kathode) dient dann eine weitere in denselben Elektrolyten gegebene Elektrode aus beispielsweise rostfreiem Stahl oder Blei. Wird an die Elektroden eine elektrische Spannung angelegt, so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode bzw. dem in den Elektrolyten getauchten aluminiumhaltigen Substrat Sauerstoffgas. Dieser Sauerstoff reagiert mit dem Aluminium zu Aluminiumoxid, welches auf der Oberflächenschicht eine Oxidschicht bildet.

[0020] 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 einer 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 s neutralisiert, erneut gespült und gegebenenfalls getrocknet werden.

[0021] Die Eigenschaften der gebildeten Oxidschicht hängen weitgehend von den Elektrolysebedingungen wie beispielsweise Elektrolytzusammensetzung, pH-Wert, Elektrolytemperatur, angelegter Spannung und dem Elektrolysestrom ab. Bei Verwendung eines sauren Elektrolyten bildet sich eine Oxidschicht, die im wesentlichen eine porenfreie Grund- oder Sperrschicht und eine poröse Aussenschicht enthält. Während der anodischen Oxidation in sauren Elektrolyten bildet sich an der Substratoberfläche eine porenfreie Grund- oder Sperrschicht und gleichzeitig wird die während der anodischen Oxidation gebildete Oxidschicht an der Aussenseite durch feldinduzierte Rücklösung zum Teil chemisch wieder aufgelöst. Dadurch entsteht an der Oberfläche eine Oxidschicht mit feinen Poren, die beispielsweise senkrecht zur Oberfläche stehen und gegen die Oberfläche hin offen sind. Die Dicke der Oxidschicht erreicht ihre Obergrenze, wenn sich Wachstum und Lösung die Waage halten, was von der Elektrolytzusammensetzung, der Stromdichte und der Temperatur abhängt.

[0022] Im pH-neutralen oder annähernd pH-neutralen Elektrolyten wird das Oxid während dem Elektrolysevorgang nicht bzw. nur sehr wenig zurückgelöst und es entstehen keine Poren. Im vorliegenden Text werden als pH-neutrale oder annähernd pH-neutrale Elektrolyten Lösungen bezeichnet, die einen pH-Wert im Bereich zwischen 5 und 7 aufweisen. Typische Beispiele solcher Elektrolyte sind Borsäure (H₃BO₃) oder wässrige Lösungen von Ammoniumsalzen mit Boraten, Phosphaten, Tartraten, Citraten, Vanadaten oder Molybdaten

und Gemische davon. In der Praxis haben sich beispielsweise Elektrolyten, wie wässrige Lösungen, mit 1 Gew.-% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (9% Phosphat), 10 Gew.-% H_3BO_3 (7 % Borat), 5 Gew.-% NH_4 -Molybdat (2,5 % Mo-Oxid) oder 2 Gew.-% NH_4 -Vanadat (2 % Vanadiumoxid), bewährt, wobei die Angaben in Klammern die für die einzelnen Elektrolyte typischen Verbindungen in Atomprozenten, welche in die Oxidschicht und insbesondere in deren äussere Oberfläche miteingebaut werden, angeben.

[0023] Die zu behandelnden Oberflächen werden mit dem Elektrolyten in Berührung gebracht und mittels Gleichstrom, Impulsstrom, Wechselstrom oder asymmetrischem Wechselstrom anodisch oxidiert. 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.

[0024] Die anodische Oxidation in pH-neutralen oder annähernd pH-neutralen Elektrolyten wird zweckmässigerweise mit einer Spannung bis zu 600 V, vorzugsweise bis zu 500 V, und einer Stromdichte bis zu 120 A/m², vorzugsweise bis zu 100 A/m², durchgeführt.

[0025] Die anodische Oxidation in pH-neutralen oder annähernd pH-neutralen Elektrolyten kann beispielsweise durch kontinuierliche Erhöhung der angelegten Spannung bis zum Maximalwert derart durchgeführt werden, dass die Stromdichte nach einer anfänglich kontinuierlichen Erhöhung bis zum vorbestimmten Wert auf diesem Niveau konstant gehalten wird. Nach Erreichen der Maximalspannung nimmt die Stromdichte dann durch die immer dicker werdende Oxidschicht ab und erreicht nach einer gewissen Zeit eine Rest-Stromdichte. Bevorzugt wird nun das erfindungsgemässe Verfahren solange durchgeführt, bis nach erfolgter Anlegung der Maximalspannung die Stromdichte auf einen Wert zwischen 1 und 10 A/m² gefallen ist.

[0026] Die dabei erhaltene Dicke der Oxidschicht ist spannungsabhängig und liegt im Bereich zwischen 10 und 16 Å/V und insbesondere zwischen 11 und 15 Å/V.

Die Oxidschicht kann an ihrer freien Oberfläche eine geringe Konzentration an Ionen enthalten. Diese Ionenkonzentration wird im wesentlichen durch den Elektrolyten bestimmt und ist deshalb auf den äusseren Oberflächenbereich der Oxidschicht beschränkt. Die erfindungsgemässe Oxidschicht ist insbesondere arm an Magnesium und verhindert während und nach dem Einbrennen der Emailbeschichtung eine weitere Diffusion von Magnesium aus der Oberflächenschicht.

[0027] Nach dem Anodisierverfahren kann das Substrat oder die behandelte Oberfläche weiteren Behandlungen, wie z.B. Spülen oder Imprägnieren, zugeführt werden.

[0028] Eine solche Nachbehandlung ohne Nachspülung stellt beispielsweise die Imprägnierung der Oxidoberfläche mit einem Flussmittel dar. Solche Flussmittel können Verbindungen oder Ionen enthalten, die im Email sehr leicht löslich sind und daher beispielsweise eine bessere Emailverankerung auf der Oxidoberfläche bewirken. Die Oxidoberflächen können solche Verbindungen oder Ionen, wie beispielsweise Vanadiumoxid, Ammoniumvanadat, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Ammoniumborat, Ammoniumphosphat etc. bereits durch die anodische Oxidation enthalten. In diesem Fall wird deren Wirkung durch das Aufbringen eines entsprechenden Flussmittels unterstützt. Zudem können Flussmittel die Benetzbarkeit der Oxidoberfläche erhöhen und/oder den Schmelzpunkt der Emailfritte herabsetzen.

[0029] Das Substrat wird nach vorliegender Erfindung für Emailbeschichtungen mit einem Schmelzpunkt von 480 °C bis zum Schmelzpunkt oder nahe dem Schmelzpunkt des Substrates verwendet. 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 Einbrenntemperatursenkenden 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.-%, vorzugsweise 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 2,6 Gew.-%, des Strontiums von 0 bis 1,5 Gew.-% und des

Phosphors von 0 bis 2,5 Gew.-%.

[0030] 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 Verarbeitungshilfsmitteln, 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 Frittezusammensetzung 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, Spraysen, 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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 Karosserieteile 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.

Patentansprüche

1. Verwendung eines aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den für eine Emailbeschichtung vorgesehenen Flächen eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und unmittelbar auf dieser Oberflächenschicht eine porenfreie Oxidschicht, die eine isotrope Sperrschicht einer Dicke von 0,01 bis 0,5 µm mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen 5 und 10 darstellt, wobei die Sperrschicht die aussenfreiliegende Schicht ist als Substrat für Emailbeschichtungen mit einem Schmelzpunkt von 480 °C bis zum Schmelzpunkt des Substrates.
2. Verwendung nach Anspruch 1 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.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Dichte der isotropen Sperrschicht zwischen 2,5 und 3,8 g/cm³ beträgt.
4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die isotrope Sperrschicht eine Dielektrizitätskonstante zwischen 8,5 und 10 aufweist.
5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Aluminiumknetlegierung darstellt.
6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei die Aluminiumknetlegierung bis zu 1,5 Gew.-% Silicium, bis zu 1,0 Gew.-% Eisen, bis zu 4,0 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 GBW.-% andere Elemente, Rest Aluminium, enthält.
7. Verwendung nach Anspruch 5, wobei 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.
8. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Aluminiumgusslegierung darstellt.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei die Aluminiumlegierungen 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.
10. Verwendung nach Anspruch 1 wobei die Emailbeschichtungen 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.-%, vorzugsweise von 2,3 bis 3 Gew.-%, des Zinks von 0,8 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 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 Stron-

tiums von 0 bis 1,5 Gew.-% und des Phosphors von 0 bis 2,5 Gew.-%, enthalten.

5 Claims

1. Use of an aluminium-containing substrate for enamel coatings containing a surface layer of aluminium or an aluminium alloy at least on the surfaces provided for an enamel coating, and a pore-free oxide layer which is an isotropic barrier layer of a thickness of 0.01 to 0.5 µm having a dielectric constant between 5 and 10, wherein the barrier layer is the externally exposed layer as the substrate for enamel coatings having a melting point from 480°C to the melting point of the substrate.
2. Use according to claim 1 as a substrate for enamel coatings which is applied to the substrate as a frit with additives and is converted to an enamel coating of a thickness of 50 to 200 µm, preferably 50 to 120 µm, and in particular 70 to 100 µm, by heat treatment.
3. Use according to claim 1, wherein the thickness of the isotropic barrier layer is between 2.5 and 3.8 g/cm³.
4. Use according to claim 1, wherein the isotropic barrier layer has a dielectric constant between 8.5 and 10.
5. Use according to claim 1, wherein the surface layer is an aluminium wrought alloy.
6. Use according to claim 5, wherein the aluminium wrought alloy contains up to 1.5 wt.% silicon, up to 1.0 wt.% iron, up to 4.0 wt.% copper, up to 1.5 wt.% manganese, up to 6.0 wt.% magnesium, up to 7.0 wt.% zinc, up to 0.2 wt.% titanium, and up to 1.6 wt.% of other elements, remainder aluminium.
7. Use according to claim 5, wherein the surface layer is an aluminium wrought alloy containing 0.25 to 1.5 wt.% silicon, up to 0.3 wt.% iron, up to 0.25 wt.% copper, 0.1 to 0.8 wt.% manganese, 2.7 to 5.0 wt.% magnesium, up to 1.0 wt.% zinc, 0.01 to 0.2 wt.% titanium, up to 0.2 wt.% chromium and up to 1.5 wt.% of other elements, remainder aluminium.
8. Use according to claim 1, wherein the surface layer is an aluminium cast alloy.
9. Use according to claim 8, wherein the aluminium alloys contain up to 11.0 wt.% silicon, up to 1.0 wt.% iron, up to 5.2 wt.% copper, up to 0.5 wt.% manganese, up to 7.5 wt.% magnesium, up to 10 wt.% zinc, up to 0.3 wt.% titanium, up to 1.2 wt.% nickel,

up to 0.03 wt.% lead, up to 0.03 wt.% tin and up to 0.05 wt.% of other elements, remainder aluminium.

10. Use according to claim 1, wherein the enamel coatings contain the oxides of silicon in quantities from 27 to 33 wt.%, preferably 30 wt.%, of potassium from 9 to 12 wt.%, preferably 9.5 to 11.5 wt.%, of titanium from 18 to 22 wt.%, preferably 20 to 22 wt.%, of sodium from 18 to 22 wt.%, preferably 20 to 22 wt.%, of aluminium from 0.5 to 3.2 wt.%, preferably 2.8 to 3.2 wt.%, of lithium from 3.5 to 4.2 wt.%, preferably 3.8 to 4.2 wt.%, of boron from 5 to 8 wt.%, preferably 6.5 to 8 wt.%, of zirconium from 0.05 to 3 wt.%, preferably from 2.3 to 3 wt.%, of zinc from 0.8 to 2.0 wt.%, preferably 0.8 to 1.5 wt.%, and optionally one or more of the oxides of magnesium from 1 to 1.5 wt.%, of cadmium from 0 to 5 wt.%, of antimony from 0 to 2.8 wt.%, of strontium from 0 to 1.5 wt.% and of phosphorus from 0 to 2.5 wt.%.

Revendications

1. Utilisation d'un substrat contenant de l'aluminium pour revêtements en émail, contenant au moins une couche superficielle en aluminium ou en un alliage d'aluminium sur les surfaces prévues pour un revêtement en émail et directement sur cette couche superficielle une couche d'oxyde non poreuse qui constitue une couche d'arrêt isotrope ayant une épaisseur de 0,01 à 0,5 µm pour une constante diélectrique comprise entre 5 et 10, la couche d'arrêt étant la couche découverte externe, comme substrat pour revêtements en émail ayant un point de fusion compris entre 480°C et le point de fusion du substrat.
2. Utilisation selon la revendication 1 comme substrat pour revêtements en émail déposés sur le substrat sous forme de fritte avec des additifs et transformés par traitement thermique en un revêtement en émail ayant une épaisseur de 50 à 200 µm, de préférence de 50 à 120 µm, et notamment de 70 à 100 µm.
3. Utilisation selon la revendication 1, la densité de la couche d'arrêt isotrope étant comprise entre 2.5 et 3,8 g/cm³.
4. Utilisation selon la revendication 1, la couche d'arrêt isotrope présentant une constante diélectrique comprise entre 8,5 et 10.
5. Utilisation selon la revendication 1, la couche superficielle étant un alliage corroyé en aluminium.
6. Utilisation selon la revendication 5, l'alliage corroyé en aluminium contenant jusqu'à 1.5 % en poids de silicium, jusqu'à 1,0 % en poids de fer, jusqu'à 4.0

% en poids de cuivre, jusqu'à 1,5 % en poids de manganèse, jusqu'à 6,0 % en poids de magnésium, jusqu'à 7,0 % en poids de zinc, jusqu'à 0.2 % en poids de titane et jusqu'à 1.6 % en poids d'autres éléments, le reste étant de l'aluminium.

7. Utilisation selon la revendication 5, la couche superficielle constituant un alliage corroyé en aluminium contenant 0,25 à 1,5 % en poids de silicium, jusqu'à 0,3 % en poids de fer, jusqu'à 0,25 % en poids de cuivre, 0,1 à 0,8 % en poids de manganèse, 2,7 à 5,0 % en poids de magnésium, jusqu'à 1,0 % en poids de zinc, 0,01 à 0,2 % en poids de titane, jusqu'à 0,2 % en poids de chrome et jusqu'à 1.5 % en poids d'autres éléments, le reste étant de l'aluminium.
8. Utilisation selon la revendication 1. la couche superficielle étant un alliage d'aluminium de fonderie.
9. Utilisation selon la revendication 8, les alliages d'aluminium contenant jusqu'à 11.0% en poids de silicium, jusqu'à 1,0% en poids de fer, jusqu'à 5,2 % en poids de cuivre, jusqu'à 0,5 % en poids de manganèse, jusqu'à 7,5 % en poids de magnésium, jusqu'à 10 % en poids de zinc, jusqu'à 0,3 % en poids de titane, jusqu'à 1,2 % en poids de nickel, jusqu'à 0.03 % en poids de plomb, jusqu'à 0,03 % en poids d'étain et jusqu'à 0,05 % en poids d'autres éléments, le reste étant de l'aluminium.
10. Utilisation selon la revendication 1, les revêtements en émail, contenant les oxydes de silicium en quantités de 27 à 33 % en poids, de préférence de 30 % en poids, de potassium en quantités de 9 à 12 % en poids, de préférence de 9.5 à 11.5% en poids, de titane en quantités de 18 à 22% en poids, de préférence de 20 à 22 % en poids, de sodium en quantités de 18 à 22 % en poids, de préférence de 20 à 22 % en poids, d'aluminium en quantités de 0.5 à 3,2% en poids, de préférence de 2,8 à 3,2% en poids, de lithium en quantités de 3,5 à 4,2 % en poids, de préférence de 3,8 à 4,2% en poids, de bore en quantités de 5 à 8 % en poids, de préférence de 6.5 à 8 % en poids, de zircon en quantités de 0.05 à 3 % en poids, de préférence de 2,3 à 3 % en poids, de zinc en quantités de 0,8 à 2,0 % en poids, de préférence de 0,8 à 1,5 % en poids et le cas échéant un ou plusieurs des oxydes suivants : oxydes de magnésium, en quantités de 1 à 1,5 % en poids, de cadmium en quantités de 0 à 5 % en poids, d'antimoine en quantités de 0 à 2,8 % en poids, de strontium en quantités de 0 à 1,5 % en poids et de phosphore en quantités de 0 à 2,5 % en poids.