



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

**11 CH 686 374 A5**

**51** Int. Cl.<sup>6</sup>: C 25 D 011/04  
C 23 D 003/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**12 PATENTSCHRIFT A5**

**21** Gesuchsnummer: 03081/93

**73** Inhaber:  
Alusuisse-Lonza Services AG 8034 Zürich,  
Zustelladresse: 8212 Neuhausen am Rheinflall (CH)

**22** Anmeldungsdatum: 13.10.1993

**24** Patent erteilt: 15.03.1996

**72** Erfinder:  
Paulet, Jean-François, Siblingen (CH)  
Weber, Hermann, Neuhausen am Rheinflall (CH)

**45** Patentschrift  
veröffentlicht: 15.03.1996

**54** Emaillierbare Oxidschicht.

**57** Aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den für eine Emailbeschichtung vorgesehenen Flächen eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und auf dieser Oberflächenschicht eine Oxidschicht, wobei die Oxidschicht eine isotrope Sperrschicht einer Dicke von 0,01 bis 1 µm mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen 5 und 10 darstellt. An diese Sperrschicht kann auch eine poröse Oxidschicht einer Dicke von 0,1 bis 10 µm anliegen. Auf das Substrat wird eine Emailbeschichtung, beispielsweise 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.



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den für eine Emailbeschichtung vorgesehenen Flächen eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und auf dieser Oberflächenschicht eine Oxidschicht. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der Oxidschicht sowie die Verwendung des aluminiumhaltigen Substrates.

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 wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass die Oxidschicht eine isotrope Sperrschicht einer Dicke von 0,01 bis 0,5  $\mu\text{m}$  mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen 5 und 10 darstellt.

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.

Die isotrope Sperrschicht stellt eine porenfreie Oxidschicht dar und weist eine hohe Temperaturbeständigkeit sowie eine gegenüber Aluminium oder Aluminiumlegierungen erhöhte chemische Beständigkeit auf. Emailsichten zeigen auf Oxiden allgemein eine gute Haftung. Durch zeit- und temperaturabhängige Diffusionsvorgänge können jedoch einerseits Bestandteile der Emailsicht 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 Emailsicht auf dem aluminiumhaltigen Substrat gewährleistet. Solche Bestandteile (Haftinhibitoren), die eine Haftverminderung und somit beispielsweise auch Abplatzprobleme der Emailsicht 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.

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 Emailsicht gewährleistet ist.

Die Dichte der isotropen Sperrschicht beträgt vorteilhaft zwischen 2,5 und 3,8  $\text{g/cm}^3$  und weist bevorzugt eine Dielektrizitätskonstante zwischen 8,5 und 10 auf.

Der äusseren Oberfläche der isotropen Sperrschicht kann eine zusätzliche poröse Oxidschicht einer Dicke von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$  anliegen. Dabei sind insbesondere Poren, die gegen die Oberfläche hin offen sind, vorgesehen. Vorteilhaft ist die Porenverteilung über die Oberfläche gleichmässig. Dabei wird erfindungsgemäss eine Schichtdicke der porösen Oxidschicht zwischen 0,1 und 2  $\mu\text{m}$  besonders bevorzugt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Substrates weisen die Poren der porösen Oxidschicht einen Durchmesser zwischen 0,03 und 0,15  $\mu\text{m}$  sowie ein Verhältnis von Porentiefe zu Porendurchmesser zwischen 2 und 60 auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Substrates beträgt der Porendurchmesser zwischen 0,04 und 0,1  $\mu\text{m}$ . Die Porosität beträgt dabei zweckmässigerweise  $10^8$  bis  $10^{12}$  Poren/ $\text{cm}^2$  und bevorzugt zwischen  $10^9$  und  $10^{11}$  Poren/ $\text{cm}^2$ .

Im Falle einer der isotropen Sperrschicht anliegenden porösen Oxidschicht weist die gesamte auf der

Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung befindlichen Oxidschicht, die durch die isotrope Sperrschicht sowie die poröse Oxidschicht gebildet wird, bevorzugt eine über die gesamte Oxidschicht gemittelte Dichte zwischen 2,1 und 2,7 g/cm<sup>3</sup> auf. Bevorzugt weist dabei die gesamte Oxidschicht eine Dielektrizitätskonstante zwischen 5 und 7,5 auf.

5 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.

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

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.

20 Beispiele aus der Praxis von Substraten sind Aluminiumlegierungen AlMg<sub>3</sub>, AlMg<sub>3</sub>Si, AlMg<sub>5</sub>, AlMg<sub>5</sub>Si und AlMg<sub>10</sub>.

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 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.

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 Emailschiicht.

30 Vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen. Erfindungsgemäss wird das Verfahren derart ausgeführt, dass die Oxidschicht wenigstens an den für die Emailbeschichtung vorgesehenen Bereichen mittels anodischer Oxidation (Anodisieren) 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.

45 Zur Durchführung der anodischen Oxidation kann das aluminiumhaltige Substrat oder zumindest die für die Emailbeschichtung vorgesehenen Bereiche in einen 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.

50 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.

60 Die Eigenschaften der gebildeten Oxidschicht hängen weitgehend von den Elektrolysebedingungen wie beispielsweise Elektrolytzusammensetzung, pH-Wert, Elektrolyttemperatur, 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 po-

renfreie 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.

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 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 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.-%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (7% Borat), 5 Gew.-%  $\text{NH}_4$ -Molybdat (2,5% Mo-Oxid) oder 2 Gew.-%  $\text{NH}_4$ -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.

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.

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  $120 \text{ A/m}^2$ , vorzugsweise bis zu  $100 \text{ A/m}^2$ , durchgeführt.

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  $10 \text{ A/m}^2$  gefallen ist.

Die dabei erhaltene Dicke der Oxidschicht ist spannungsabhängig und liegt im Bereich zwischen 10 und  $16 \text{ \AA/V}$  und insbesondere zwischen 11 und  $15 \text{ \AA/V}$ . 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.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht in der anodischen Oxidation während 1 bis 60 s in einem sauren Elektrolyten mit einem pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 5, bei einer angelegten Spannung von 10 bis 100 V, insbesondere 10 bis 80 V, und einer Stromdichte zwischen 100 und  $3000 \text{ A/m}^2$ .

Die anodische Oxidation in sauren Elektrolyten geschieht beispielsweise durch kontinuierliche Erhöhung der angelegten Spannung bis zum vorbestimmten, zeitlich konstanten Wert. Die Stromdichte erhöht sich dabei ebenfalls in Funktion der Spannung, erreicht zeitlich nach dem Erreichen der vorbestimmten, zeitlich konstanten Spannung den Maximalwert und fällt dann auf einen geringeren Wert zusammen, um dann einen zeitlich konstanten Wert anzunehmen.

Die dabei erhaltene Dicke der Sperrschicht ist spannungsabhängig und liegt im Bereich 8 bis  $16 \text{ \AA/V}$  und insbesondere zwischen 10 und  $14 \text{ \AA/V}$ . Der poröse Teil der Oxidschicht weist dabei Poren auf, deren Durchmesser ebenfalls spannungsabhängig sind und zwischen 9 und  $13 \text{ \AA/v}$ , insbesondere 10 bis  $12 \text{ \AA/V}$ , betragen. Die resultierende Porendichte liegt im Bereich von  $10^8$  und  $10^{12} \text{ Poren/cm}^2$ .

Der saure Elektrolyt kann beispielsweise eine starke Säure oder ein Gemisch starker Säuren enthalten. Typische Beispiele solcher Säuren sind Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), oder Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). 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 300 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.

In der Praxis wird das Anodisierverfahren in sauren Elektrolyten bei 10 Elektrolyt-Temperaturen von 40 bis 60°C durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse werden dann erzielt, wenn das Anodisierverfahren bei einer Spannung von 30 bis 90 V durchgeführt wird. Es ist vorteilhaft, das Anodisierverfahren während 5 bis 30 s durchzuführen. Die dadurch hergestellte Oxidschicht ist im wesentlichen amorph und kann, insbesondere im Bereich der äusseren Oberfläche der porösen Oxidschicht, je nach Elektrolytzusammensetzung geringe Konzentrationen von beispielsweise Ionen enthalten. So weisen Oxidschichten, die in Phosphorsäure hergestellt wurden, beispielsweise Phosphationen mit einer typischen Konzentration von 6 bis 9 Gew.-% auf. Die Sperrschicht ist jedoch insbesondere arm an Magnesium und Kupfer und verhindert während und nach dem Einbrennvorgang der Emailschiicht eine weitere Diffusion von Magnesium aus der Oberflächenschicht. Ein negativer Einfluss des Kupfers wird ausgeschlossen, da die Oxidschicht, bedingt durch die feldinduzierte Rücklösung während der anodischen Oxidation, arm an Kupfer ist.

Eine typische Zusammensetzung einer durch anodische Oxidation in Schwefelsäure hergestellten erfindungsgemässen Oxidschicht weist 79 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 0,5 Gew.-%  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , 20,1 Gew.-%  $Al_2(SO_4)_3$  und 0,4 Gew.-%  $H_2O$  auf.

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

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.

Vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen Erzeugnisses als Substrat für Emailbeschichtungen. Insbesondere kann das Substrat nach vorliegender Erfindung für Emailbeschichtungen 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.-%, 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 2,8 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  $\mu m$ , bevorzugt von 50 bis 120  $\mu m$  und insbesondere 70 bis 100  $\mu m$ , 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 Emailierung können farbgebende Pigmente angewendet werden. Die Emailierung 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 Emailsichten bestehen im Aufbringen von zwei oder weiteren Fritteschichten oder Frittezusammensetzungen mit nur einem Brennvorgang. Die Fritte kann beispielsweise eine mittlere Korngrösse von weniger als  $74\ \mu\text{m}$  und zweckmässig weniger als  $44\ \mu\text{m}$  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  $560^\circ\text{C}$ . 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  $20^\circ\text{C}$  unter dem üblichen Bereich, ermöglicht wird.

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 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.

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  $100\ \text{g/l}$   $\text{NaOH}$ , bei  $50^\circ\text{C}$  während 3 Minuten,
- d) spülen,
- e) neutralisieren in  $30\ \text{Gew.-%}$  wässriger  $\text{HNO}_3$ , bei  $20^\circ\text{C}$  während 30 s,
- f) spülen,
- g) trocknen.

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

	Gew.-%	Fritte 1	Fritte 2
5	SiO <sub>2</sub>	27–33	30
	K <sub>2</sub> O	9,5–11,5	10
	TiO <sub>2</sub>	20–22	18
10	Na <sub>2</sub> O	20–22	18
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8–3,2	0,5
	Li <sub>2</sub> O	3,8–4,2	3,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5–8	5
15	ZrO <sub>2</sub>	2,3–3	0,05
	MgO	1–1,5	–
	ZnO	0,8–1,5	2
20	CdO <sub>2</sub>	–	5
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	2,8
	SrO	–	1,5
25	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	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
30	Borsäure	4
35	Na-Metasilikat	1
	KOH	1
	TiO <sub>2</sub>	5–15
40	Pigment	1–7

#### Beispiel 1. Vergleich:

Ein Substrat aus einer aluminiumhaltigen Legierung AlMg<sub>3</sub>, 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<sub>3</sub> wird gemäss oben angegebener Vorbehandlung, Schritte a) bis f), vorbereitet und anodisiert. Der Elektrolyt enthält 50 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und die Anodisierung wird bei 55 bis 60°C mit einer Stromdichte von 1500 A/m<sup>2</sup> bei 30 V während 12 s 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 emailiert. Das resultierende Produkt weist ein perfekte Haftung und ein perfektes Aussehen der Emailsicht 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  $AlMg_3SiCu$ -Legierung. Das Verfahren wird gemäss Beispiel 2 ausgeführt und entsprechend werden die gleich guten Resultate gemäss Beispiel 2 erhalten.

Beispiel 4:

Ein aluminiumlegierungshaltiges Substrat  $AlFe_{1,5}Mn$  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 Emailschiicht aufgetragen und in einem Brennvorgang bei  $490^\circ C$  und 8 Minuten eingebrannt. Die Vergleichsprobe a) resultiert in einer rauen 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 beschriebenen 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  $40^\circ C$  eingestellt, die Stromdichte beträgt  $1000 A/m^2$  bei einer Spannung von 30 V. Die Anodisierung erfolgt während 27 s. Das Substrat weist eine Oxidschichtdicke von  $14\ 000 \text{ \AA}$  ( $1,4 \mu m$ ) und einen Porendurchmesser von  $420 \text{ \AA}$  ( $0,042 \mu m$ ) 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 Anodisation beträgt  $40^\circ C$ , die Stromdichte beträgt  $500 A/m^2$  und die Spannung 41 V. Die Anodisierungsdauer beträgt 18 s, und es resultiert eine Oxidschicht in einer Dicke von  $4500 \text{ \AA}$  ( $0,45 \mu m$ ) und ein Porendurchmesser von  $500 \text{ \AA}$  ( $0,05 \mu m$ ).

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  $60^\circ C$  Anodisierungstemperatur, bei einer Stromdichte von  $1500 A/m^2$  und 88 V Spannung während 6 s anodisiert. Es resultiert eine Oxidschicht in einer Dicke von  $3800 \text{ \AA}$  ( $0,38 \mu m$ ) mit einem Porendurchmesser von  $1000 \text{ \AA}$  ( $0,1 \mu m$ ).

Mit allen drei Proben wird die Emaillierung gemäss Beispiel 1 wiederholt. Alle Proben zeigen ein gutes Aussehen und weisen eine perfekte Haftung der Emailschiicht auf dem Substrat auf. In allen Fällen beträgt die Schichtdicke der Emaillierung 70–90  $\mu m$ .

**Patentansprüche**

1. Aluminiumhaltiges Substrat für Emailbeschichtungen, enthaltend wenigstens auf den für eine Emailbeschichtung vorgesehenen Flächen eine Oberflächenschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und auf dieser Oberflächenschicht eine Oxidschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht eine isotrope Sperrschicht einer Dicke von 0,01 bis  $0,5 \mu m$  mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen 5 und 10 darstellt.
2. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte der isotropen Sperrschicht zwischen  $2,5$  und  $3,8 g/cm^3$  beträgt.
3. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die isotrope Sperrschicht eine Dielektrizitätskonstante zwischen 8,5 und 10 aufweist.
4. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der isotropen Sperrschicht eine poröse Oxidschicht einer Dicke von 0,1 bis  $10 \mu m$  anliegt.
5. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der porösen Oxidschicht zwischen 0,1 und  $2 \mu m$  beträgt.
6. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren einen Durchmesser zwischen 0,03 und  $0,15 \mu m$  sowie ein Verhältnis von Porentiefe zu Porendurchmesser zwischen 2 und 60 aufweisen.
7. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Oxidschicht eine Porosität von  $10^8$  bis  $10^{12}$  Poren/cm<sup>2</sup> und insbesondere zwischen  $10^9$  und  $10^{11}$  Poren/cm<sup>2</sup> aufweist.
8. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Dichte der aus der isotropen Sperrschicht und der porösen Oxidschicht gebildeten gesamten Oxidschicht zwischen  $2,1$  und  $2,7 g/cm^3$  beträgt.
9. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Porendurchmesser zwischen 0,04 und  $0,1 \mu m$  beträgt.
10. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Oxidschicht eine Dielektrizitätskonstante zwischen 5 und 7,5 aufweist.

11. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht aus einer Aluminiumknetlegierung besteht.

12. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass 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 Gew.-% andere Elemente, Rest Aluminium, enthält.

13. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 11, 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.

14. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht aus einer Aluminiumgusslegierung besteht.

15. Aluminiumhaltiges Substrat nach Anspruch 14, 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.

16. Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Substrates für Emailbeschichtungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht wenigstens an den für die Emailbeschichtung vorgesehenen Bereichen mittels anodischer Oxidation 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 einem Elektrolyten gegeben wird und zwischen der Oberflächenschicht und einer zweiten im selben Elektrolyten befindlichen Elektrode eine Spannung angelegt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation in einem Elektrolyten mit einem pH-Wert im Bereich zwischen 5 und 7, bei einer angelegten Spannung bis zu 600 V und einer Stromdichte bis zu 120 A/m<sup>2</sup> durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation solange durchgeführt wird, bis nach erfolgter Anlegung der Maximalspannung die Stromdichte auf einen Wert zwischen 1 und 10 A/m<sup>2</sup> gefallen ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation während 1 bis 60 s in einem Elektrolyten mit einem pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 5, bei einer angelegten Spannung von 10 bis 100 V und einer Stromdichte zwischen 100 und 3000 A/m<sup>2</sup> durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation bei Elektrolyt-Temperaturen zwischen 40 und 60°C durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation mit einer angelegten Spannung zwischen 30 und 90 V geschieht.

22. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation während 5 bis 30 s durchgeführt wird.

23. Email-beschichtetes Substrat mit einem Erzeugnis nach Anspruch 1 als Trägersubstrat, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägersubstrat eine Emailbeschichtung mit einer Schichtdicke von 50 bis 200 µm aufweist.

24. Verfahren zur Herstellung eines Email-beschichteten Substrates nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass eine Fritte auf das Trägersubstrat aufgebracht und durch eine Wärmebehandlung oder durch einen Einbrennvorgang in eine Emailschiicht überführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Fritte einen Schmelzpunkt von 480°C bis zum Schmelzpunkt des Trägersubstrates aufweist.

26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Fritte Oxide des Lithiums, Bariums, Antimons, Cadmiums, Wismuts oder Vanadiums als Einbrenntemperatur-senkende Zusätze enthält, und/oder der Fritte Borsäure, Natrium-Metasilikat, Kaliumhydroxid, Titandioxid und/oder Pigmente als Verarbeitungshilfsmittel beigegeben werden.

27. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Fritte Oxide des Siliziums 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.-%, 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.-% enthält.