



(11)

EP 4 263 884 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.07.2024 Patentblatt 2024/30

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C21D 8/02 ^(2006.01) **C22C 21/00** ^(2006.01)
C22F 1/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21839200.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C22C 21/00; C21D 8/0236; C21D 8/0268;
C21D 8/0273; C22F 1/04

(22) Anmeldetag: **17.12.2021**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2021/086404

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2022/129475 (23.06.2022 Gazette 2022/25)

(54) **ALUMINIUMFOLIE MIT VERBESSERTER BARRIEREEIGENSCHAFT**

ALUMINIUM FOIL WITH IMPROVED BARRIER PROPERTY

FEUILLE D'ALUMINIUM À PROPRIÉTÉS DE BARRIÈRE AMÉLIORÉES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **18.12.2020 EP 20215692**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.10.2023 Patentblatt 2023/43

(73) Patentinhaber: **Speira GmbH**
41515 Grevenbroich (DE)

(72) Erfinder:
• **LAPTYEVA, Galyna**
53347 Alfter (DE)
• **EBERHARD, Michael**
41363 Jüchen (DE)
• **SIMMER, Jan**
40599 Düsseldorf (DE)

- **WIMMER, Michael**
50858 Köln (DE)
- **SCHUBERT, Günter**
53359 Rheinbach (DE)
- **CALMER, Dirk**
41812 Erkelenz (DE)
- **HOLZ, Stefan**
41515 Grevenbroich (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 750 685 CN-A- 106 011 708
US-A1- 2002 043 310

EP 4 263 884 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Aluminiumlegierungsfolie mit einer Dicke von maximal 12 μm , maximal 9 μm oder weniger als 8 μm , wobei die Aluminiumlegierungsfolie eine AA1xxx, oder A8xxx-Aluminiumlegierung im Werkstoffzustand H2x oder O aufweist. Daneben betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierungsfolie und deren Verwendung.

[0002] Aluminiumlegierungsfolien mit den genannten Dicken werden häufig in Lebensmittelverpackungen eingesetzt, wobei diese beispielsweise ein Bestandteil von mehrschichtigen Verbundwerkstoffen sind. Die in mehrschichtigen Verbundwerkstoffen enthaltenen Aluminiumlegierungsfolien werden vor allem wegen der guten Barriereigenschaften verwendet. In der Regel weist die Aluminiumlegierungsfolie z.B. für Wasserdampf, Sauerstoff, Kohlendioxid und größere Moleküle wie zum Beispiel Aromen eine sehr gute Barrierewirkung auf. Dies wird durch den kristallinen Aufbau der Aluminiumlegierungsfolie erreicht, welcher eine Löslichkeit und Diffusion von größeren Atomen durch den Kristallverband im Wesentlichen verhindert. Lediglich an Defekten einer Aluminiumlegierungsfolie, beispielsweise an Poren oder Löchern ist ein Stofftransport durch die Aluminiumlegierungsfolie möglich. Poren sind kleinste Durchbrüche in Aluminiumlegierungsfolien, die an einem lokalen Durchtritt von Licht durch die Folie detektiert werden können. Gemäß DIN EN 546-4 sind Poren in einer Aluminiumlegierungsfolie beliebig verteilte Löcher mit einem Durchmesser von maximal 200 μm . Ab 200 μm handelt es sich gemäß einer Definition in der DIN EN 546-4 um Walzlöcher. Bisher war bekannt, dass die Porosität von Aluminiumlegierungsfolien mit abnehmender Dicke ansteigt. Dabei können Poren eine Reihe unterschiedlicher Ursachen haben. Einschlüsse oder Verunreinigungen in der Metallschmelze, zum Beispiel solche aus Feuerfestmaterialien oder auch grobe Gussphasen (z.B. Al_3Fe) können beim Walzen aus dem Walzgut herausfallen und Walzlöcher in der Aluminiumlegierungsfolie hinterlassen. Sind die in das Metall eingeschlossenen Teilchen besonders spröde, wie z. B. Al_3Fe -Phasen, können diese beim Walzen auch zerspringen und kleinste Bruchstücke in das Walzgut eingewalzt werden. Hieraus entstehen dann einzelne Poren oder Porenstraßen in den gewalzten Aluminiumlegierungsfolien, welche die Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie beeinträchtigen. Zudem wurde bei Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung entdeckt, dass Aluminiumlegierungsfolien auch Mikroporen mit einer Größe von deutlich weniger als 20 μm , insbesondere mit einer Größe von 1 μm bis 5 μm aufweisen können, welche in sehr großer Anzahl, lokal begrenzt in sogenannten "Populationen" auftreten können, die sich typischerweise in Walzrichtung der Aluminiumlegierungsfolie erstrecken. Die als Mikroporen bezeichneten Poren können die Barriereigenschaft der Aluminiumlegierungsfolie ebenfalls negativ beeinflussen.

[0003] Ein notwendiger Prozess bei der Herstellung von Aluminiumlegierungsfolien für die Herstellung von mehrschichtigen Verbundmaterialien ist die abschließende Glühung zur Entfettung der gewalzten Aluminiumlegierungsfolie. Beim Walzen von Aluminiumlegierungsbändern und -folien werden Walzöl-Emulsionen und Walzöle verwendet. Deren Rückstände müssen nach dem Walzen von der Folie entfernt werden, damit für die Verarbeitung zu Mehrschichtmaterialien wichtige Eigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie wie z. B. Hafteigenschaften, Benetzungseigenschaften ein vorbestimmtes Niveau aufweisen. Hierzu werden die Folien zu einem Coil oder zu einer konfektionierten Rolle aufgewickelt und als Coil oder Rolle gegläht. Die auf der Aluminiumlegierungsfolie vorhandenen Walzmedien müssen im Wesentlichen möglichst vollständig aus dem Coil oder aus der Rolle durch Zersetzen und Verdampfen entfernt werden. Die Temperaturbehandlung versetzt die Aluminiumlegierungsfolie entweder in den teilharten Werkstoffzustand H2x oder in den weichgeglühten Werkstoffzustand O.

[0004] Aus der US Patentanmeldung US 2002/0043310 A1 ist bekannt, eine AlFe-Aluminiumlegierungsfolie mit einer Dicke von weniger als 12 μm durch ein abschließendes Glühen bei Temperaturen von 200°C bis 300 °C für mindestens 50 Stunden zu entfetten. Im Werkstoffzustand O bei einer Dicke von weniger als 12 μm weist die Aluminiumlegierungsfolie eine Porosität von weniger als 10 Poren/dm² gemäß der DIN- EN 546-4 auf. In dem Ausführungsbeispiel aus der genannten US-Patentanmeldung werden die Folien mit einer Dicke von 6,6 μm für 80 Stunden bei 280 °C weichgeglüht. Obwohl die bekannten Aluminiumlegierungsfolien eine Porosität gemäß den DIN EN 546-4 von 6 Poren/dm² aufweisen, können hierdurch die Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie nicht gesichert werden.

[0005] Die DIN EN 546-4 erfasst nur Poren ab einer Mindestgröße von 20 μm . Poren mit einer Größe von weniger als 20 μm werden über die DIN EN 546-4 nicht erfasst. In der Praxis weisen die meisten Poren eine runde oder ovale Form mit irregulären Kanten auf. Zur Bestimmung der Porengröße wird die Fläche der Pore im Durchlicht unter dem Mikroskop unter Abbildung des genauen Umrisses mit möglichst scharfen Kanten ermittelt und daraus ein flächenäquivalenter Kreisdurchmesser berechnet. Zur Messung der Porosität gemäß DIN EN 546-4 werden die gewalzten Folien mit Hilfe eines Lichtkastens geprüft. Die Folienprobe wird dabei auf den Lichtkasten aufgelegt, bei einer doppelt gewalzten Folie wird die matte Seite dem Prüfer zugewandt. Die Prüfung findet dabei nach DIN EN 546-4 in einem abgedunkelten Raum mit einer verbliebenen maximalen Beleuchtungsstärke von 20 bis 50 Lux statt. Als Lichtkasten wird eine lichtdurchlässige Glasplatte verwendet, die von unten mit Hilfe einer Lichtquelle beleuchtet wird, welche eine gleichmäßige Beleuchtungsstärke von 1000 bis 1500 Lux liefert. Gemäß einer Variante in der DIN EN 546-4 kann die Messung der Porosität so erfolgen, dass aus einer größeren Folienfläche eine 1 dm² große Messfläche ausgewählt wird, welche die höchste Porosität aufweist und insofern die schlechteste Messfläche auf der Folie darstellt. Die auf dieser Messfläche

ermittelte Porenzahl gemäß DIN EN 546-4 wurde als Maß für die Porosität ermittelt. Aber selbst wenn die schlechteste Messfläche der Folie gemäß DIN EN 546-4 eine sehr niedrige Porosität aufweist, konnten die Barriereigenschaften der Folie nicht immer sichergestellt werden, da das Auftreten der entdeckten Mikroporen mit einer Größe von weniger als 20 μm , respektive mit Größen von 1 μm bis 5 μm über die DIN EN 546-4 nicht erfasst wird.

[0006] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt daher der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Aluminiumlegierungsfolie mit verbesserten Barriereigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie eine erfindungsgemäße Verwendung der Aluminiumlegierungsfolie vorzuschlagen.

[0007] Die zuvor genannte Aufgabe wird gemäß einer ersten Lehre der vorliegenden Erfindung dadurch gelöst, dass die Aluminiumlegierungsfolie eine maximale Anzahl an Poren mit einer Porengröße von 1 μm bis 200 μm von maximal 12 pro dm^2 , maximal 8 pro dm^2 oder maximal 6 pro dm^2 aufweist.

[0008] Es hat sich herausgestellt, dass die von der DIN EN 546-4 nicht erfassten Poren, nämlich Poren mit einer Porengröße von weniger als 20 μm die Barriereigenschaften einer Aluminiumlegierungsfolie erheblich beeinflussen können. Durch die Berücksichtigung auch kleinster Poren ab 1 μm bei der Begrenzung der maximalen Anzahl an Poren mit einer Porengröße von 1 μm bis 200 μm auf maximal 12 pro dm^2 oder maximal 8 pro dm^2 oder maximal 6 pro dm^2 können erfindungsgemäße Aluminiumlegierungsfolien bereitgestellt werden, welche gegenüber den nach DIN EN 546-4 hergestellten Aluminiumlegierungsfolien deutlich bessere Barriereigenschaften aufweisen. Dies liegt darin begründet, dass bei den erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolien auch der Einfluss von sogenannten Mikroporen mit einer Größe von 1 μm bis 20 μm auf die Barriereigenschaften minimiert ist. Die erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolien sind deshalb besonders gut geeignet, als Barrierschicht beispielsweise in einem mehrschichtigen Verbundwerkstoff eingesetzt zu werden.

[0009] Poren mit einer Größe von 1 μm bis 20 μm , insbesondere 1 μm bis 5 μm sind bei konventionellen Aluminiumlegierungsfolien in sich in Walzrichtung erstreckenden, räumlich begrenzten, sogenannten "Populationen" vorzufinden. In diesen Populationen sind dann gleichwohl sehr viele Mikroporen vorhanden.

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die maximale Anzahl an Poren pro dm^2 mit einer Porengröße von 1 μm bis 200 μm dadurch ermittelt, dass die Aluminiumlegierungsfolie über die gesamte Folienbreite in 5 bis 6 dm^2 große Messflächen mit einer Kantenlänge von 100 mm bis 320 mm quer zur Walzrichtung der Aluminiumlegierungsfolie eingeteilt wird, so dass sich mindestens 3, bevorzugt mindestens 5 Messflächen über die gesamte Breite der Aluminiumlegierungsfolie ergeben. In jeder Messfläche wird dann die Anzahl der Poren mit einer Porengröße von 1 μm bis 200 μm ermittelt und aus der Messfläche mit der höchsten Anzahl an Poren pro Messfläche die maximale Anzahl an Poren pro dm^2 durch Dividieren mit der gewählten Größe der Messfläche ermittelt und auf ganzzahlige Porenanzahl gerundet. Die Messung der maximalen Anzahl der Poren erfolgt nach der Endglühung im Werkstoffzustand H2x oder O beispielsweise an Coils oder konfektionierten Rollen. Konfektioniert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Aluminiumlegierungsfolie auf die spätere Verwendung hin bereits zumindest in der Breite zugeschnitten wurde.

[0011] Mit dem Parameter der maximalen Anzahl an Poren pro dm^2 gemäß der vorliegenden Erfindung werden auch Mikroporen erfasst, welche mit einer Größe von 1 μm bis 20 μm lokal gehäuft, in sogenannten Populationen auftreten können. Diese Populationen erstrecken sich häufig, wie bereits ausgeführt, in Walzrichtung der Aluminiumlegierungsfolie und sind lokal begrenzt nur in bestimmten Bereichen der Aluminiumlegierungsfolie vorzufinden. Bei der Bestimmung der maximalen Anzahl an Poren pro dm^2 gemäß der vorliegenden Erfindung, werden diese Populationen an Mikroporen aber sicher erfasst, da die gesamte Breite der Folie berücksichtigt wird. Die erfindungsgemäße Aluminiumlegierungsfolie mit einer maximalen Anzahl an Poren von maximal 12, maximal 8 oder bevorzugt maximal 6 pro dm^2 ist daher nahezu frei von Mikroporen und stellt so besonders gute Barriereigenschaften bereit.

[0012] Die Messung der Porenanzahl erfolgt in einem vollständig abgedunkelten Raum mit einer Restbeleuchtungsstärke von weniger als 0,25 Lux. Dabei wird die zu messende Fläche der Aluminiumlegierungsfolie auf eine transparente Glasfläche gelegt und mit einem Rahmen, dessen innere Maße der Messfläche entsprechen, fixiert. Unterhalb der Glasplatte ist eine Lichtquelle mit möglichst gleichmäßiger Ausleuchtung der Messfläche angeordnet. Die Folie wird über den Rahmen so fixiert, dass die Messfläche auf der Aluminiumlegierungsfolie festgelegt wird und im Wesentlichen kein Restlicht der Lichtquelle an der Folie vorbei emittiert wird. Die Ränder der Folie müssen vollständig abgedunkelt sein. Als Lichtquelle mit Glasplatte kann zum Beispiel eine flächige Lichtquelle mit mindestens 15000 Lux Beleuchtungsstärke verwendet werden.

[0013] Im abgedunkelten Raum wird die Messfläche mit einer über der Messfläche zentrierten Digitalkamera fotografiert, wobei eine Belichtungszeit von 30 s mit einem ISO-Wert von 800 oder mehr verwendet werden sollte, um auch den Lichtdurchtritt durch kleinste Poren mit 1 μm bis 20 μm Größe erfassen zu können. Der Abstand der Kamera ist so zu wählen, dass die Messfläche komplett erfasst wird. Dabei sollte der Abstand aber möglichst klein gewählt werden. Die Anzahl der Poren mit einer Größe von 1 μm bis 200 μm der fotografierten Messfläche der Aluminiumlegierungsfolie ist dann digital über eine Bildanalysesoftware auszuwerten.

[0014] Mit dieser Untersuchungsmethode können, wie bereits beschrieben, auch Mikroporen mit einer Porengröße von 1 μm und mehr gemessen werden. Es zeigte sich im Ergebnis, dass gerade Poren mit einer Porengröße unterhalb von 20 μm , insbesondere unter 5 μm die Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie erheblich beeinträchtigen

können. Die Ursache hierfür wird in dem lokal begrenzten, populations-artigen Auftreten der Mikroporen mit hoher Porendichte gesehen. In eng begrenzten Bereichen der Aluminiumlegierungsfolie kann demnach eine Vielzahl an Mikroporen vorhanden sein, welche die Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie lokal stark herabsetzen. Die erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolien mit einer maximalen Porenanzahl pro dm^2 von maximal 12, maximal 8 oder maximal 6 von Poren mit einer Porengröße von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $200\text{ }\mu\text{m}$ weisen aber besonders gute Barriereigenschaften auf, da diese keine Bereiche mit hoher Mikroporendichte aufweisen.

[0015] Es hat sich herausgestellt, dass zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie in der gesamten Herstellungskette der Aluminiumlegierungsfolie Vorkehrungen getroffen werden müssen, um die Anzahl der Poren mit einer Porengröße von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $200\text{ }\mu\text{m}$ niedrig zu halten. So kann bereits bei der Herstellung der Aluminiumlegierung für die Aluminiumlegierungsfolie die Schmelze vor und/oder während des Gießens des Walzbarrens gefiltert werden und entsprechende Filter durchlaufen, um nichtmetallische Einschlüsse aus der Legierung fernzuhalten. Idealerweise soll die Reinigung der Schmelze bereits im Ofen beginnen. Dadurch wird ein Teil der Verunreinigungen frühzeitig bereits vor dem Gießen entfernt und Kosten werden eingespart. Im Ofen kann eine Reinigung der Schmelze durch Gasspülungen mit Ar , N_2 , durch Salzbehandlungen und Abstehen lassen, stattfinden. Diese Maßnahmen werden oft zwecks einer effektiven Schmelzereinigung kombiniert. Dadurch werden in der Regel Karbide, Oxide und alkalische Metalle entfernt. Die Verunreinigungen werden dabei zur Schmelzeoberfläche mithilfe von Gasbläschen transportiert und von der Krätze aufgenommen. Nach einer Abstezeit werden die angesammelten Verunreinigungen abgekratzt. Beim Gießen können In-Line Reinigungsverfahren, wie beispielsweise Entgaser und Filter, auf dem Weg aus dem Ofen in die Kokillen zur Anwendung gelangen. Die Entgaser arbeiten mit einem Spülgas, beispielsweise den oben erwähnten Spülgasen Ar , N_2 . Sie dienen einerseits zur Reduktion des Wasserstoffgehalts in der Schmelze. Andererseits gibt es durch die Spülgase auch zusätzlich Filter-/Flotationseffekte, die partikelartige Einschlüsse oder beispielsweise Oxidhäute entfernen können. Die Spülgase werden meist über Rotoren eingebracht, um feine Gasbläschen zu generieren und dadurch die Entgasungs- und Filterwirkung weiter zu verbessern. Die Entgaser können mit mehr als einer Behandlungskammer ausgestattet sein, so dass eine Hintereinanderschaltung von mehreren Entgasern in einem Aggregat genutzt werden kann. Am Ausgang dieser Entgaser mit mehreren Behandlungskammern kann eine Kammer zum Abstehen der Schmelze vorgesehen sein, in der verbleibende Blasen und Einschlüsse an die Bandoberfläche wandern können und so aus der Schmelze ausgeschleust werden.

[0016] Zur weiteren Reinigung der Schmelze können Filter dienen, die verschiedenen Filtermechanismen nutzen. Als Filter werden Schaumkeramikfilter, beispielsweise CFF-Schaumkeramikplattenfilter, Tiefbettfilter eingesetzt. Beispielsweise kann eine Gießanlage mit einem Ofen für 70t zwischen Ofen und Gießanlage mit einem In-Line-Entgaser vom Typ SIR-Filter und einem Entgaser der Firma HYCAST für einen Durchsatz von 50t/h sowie einem nachgeschalteten CFF-Schaumkeramikplattenfilter mit einer Porengröße feiner als 40 ppi ("Pores per Inch") ausgestattet sein. Die CFF-Schaumkeramikfilterplatte wird dabei zum Beispiel als Einwegfilter benutzt und nach jedem Guss ersetzt. Alternativ kann ein Tiefbettfilter, auch Schüttbettfilter genannt, eingesetzt werden. Das Filtermedium besteht dabei aus wechselnden Schüttungen von Kugeln und Kugelbruch aus Tabularalumina mit beispielsweise bis zu ca. 20mm Durchmesser, die in einer Filterbox von ca. $2 \times 3\text{m}$ geschichtet werden.

[0017] Beim DC-Guss führt eine Homogenisierung des gegossenen Walzbarrens bei den für die spezifischen Legierungstypen vorgesehenen Temperaturen und Dauern zusätzlich zu einer Verringerung von groben Gussphasen im Walzbarren, zum Beispiel groben Al_3Fe -Gussphasen und damit zur Vermeidung entsprechend spröder Partikel in den sehr dünn gewalzten Aluminiumlegierungsfolien.

[0018] Beim kontinuierlichen Bandgießprozess (CC-Guss), beispielsweise unter Verwendung eines Twin-Roll-Casters (TRC), wird das geschmolzene Metall beispielsweise wassergekühlten Walzen zugeführt, wo es erstarrt. Das erstarrte Band wird dann unmittelbar im Anschluss weitergewalzt. Die Schmelze durchläuft die gleichen Reinigungsschritte im Ofen wie im Fall des DC-Gusses. Dadurch werden materialfremde Phasen wie Karbide und Oxide entfernt. Im Unterschied zum DC-Guss, neigen die im CC-Guss hergestellten Bänder zur Bildung von so genannten Mittenseigerungen, die entweder in Form von groben intermetallischen Phasen, z.B. AlFe -Phasen im Fall von AlFeSi -Legierungen oder in Form von Anreicherungen von anderen Legierungselementen vorliegen. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen hängt von der jeweiligen Zusammensetzung der Legierung und den gewählten Parametern des Gießprozesses ab. Die Zusammensetzung der AlFeSi -Legierung beeinflusst beispielsweise die Breite des Intervalls der Temperatur, bei welcher die Schmelze erstarrt, das auch Erstarrungsintervall genannt wird. Je breiter das Erstarrungsintervall ist, desto stärker ist die Neigung zur Bildung der Mittenseigerungen. Um der Bildung von Seigerungen entgegenzuwirken, wird die Gießgeschwindigkeit beispielsweise bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Kühlleistung reduziert. Die Gießgeschwindigkeit beispielsweise im TRC-Prozess variiert zwischen 1000 und 2500mm/min. Die Kühlleistung wird durch den Außendurchmesser der Rollen beeinflusst. Je größer der Außendurchmesser ist, desto höher die Kühlleistung. Für eine AA8xxx Legierung mit einem Erstarrungsintervall von 30K kann beispielsweise eine Gießgeschwindigkeit von 1000 bis maximal 1500mm/min bei einem Rollendurchmesser von ca. 600mm gewählt werden. Für reinere Aluminiumlegierungen, wie zum Beispiel vom Typ AA1050 oder AA1070, ist dagegen eine höhere Gießgeschwindigkeit von 2000 bis 2500mm/min bei einem Rollendurchmesser von ca. 900mm vorteilhaft, um Mittenseigerungen entgegenzuwirken.

[0019] Nach dem Folienwalzen findet zur Bereitstellung des Werkstoffzustands H2x und O eine Entfettung durch einen Glühprozess statt. Hier wurde erkannt, dass der Entfettungsprozess durch Glühen der gewalzten Aluminiumlegierungsfolie einen großen Einfluss auf das Vorhandensein von Poren mit einer Porengröße von 1 µm bis 20 µm ausüben kann. Überraschenderweise konnte mit einer Reduzierung der Glühtemperatur auf maximal 245 °C bei gleichzeitiger Verlängerung der Glühdauer und die Berücksichtigung einer besonderen Abkühlphase von maximal 3h bei 100 °C die Entstehung von Mikroporen deutlich verringert werden.

[0020] Die erfindungsgemäße Aluminiumlegierungsfolie zeichnet sich gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung dadurch aus, dass die Aluminiumlegierungsfolie eine Oxidschichtdicke von 3 bis 6 nm gemessen entlang der gesamten Breite der Aluminiumlegierungsfolie aufweist, wobei die Oxidschichtdicke der Aluminiumlegierungsfolie am Randbereich der Aluminiumlegierungsfolie um maximal 30 % größer ist als in der Mitte der Aluminiumlegierungsfolie. Nicht nur dass die Oxidschichtdicke mit 3 bis 6 nm besonders dünn ist, sie ist über die Breite der Aluminiumlegierungsfolie homogen und weist nur einen geringen Anstieg zu den Randbereichen hin auf. Die Ursache für diese vorteilhafte Eigenschaft der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie wird in dem spezifischen Entfettungsglühen mit nachfolgendem Abkühlprozess gesehen. Hierdurch werden gleichmäßigere Oberflächeneigenschaften für die Verwendung in einem mehrschichtigen Verbundwerkstoff erreicht. Beispielsweise werden durch die gleichmäßige Oxidschichtdickenverteilung die Hafteigenschaften der Folie über die gesamte Breite besonders konstant gehalten. Die Schichtdicke der Aluminiumoxidschicht kann beispielsweise durch ATR (Attenuated-Total-Reflection)-Infrarotspektroskopie gemessen werden. Mit diesem Messverfahren kann die Oxidschichtdicke über die komplette Dicke mit einer Auflösung im Subnanometerbereich erfasst werden.

[0021] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Aluminiumlegierungsfolie beträgt die Oxidschichtdicke maximal 5 nm sowohl auf der Matt- als auch auf der Glanzseite der Aluminiumlegierungsfolie. Die aufgrund des Herstellungswegs reduzierte Dicke der Oxidschicht führt zu besseren Hafteigenschaften der Oberfläche der Aluminiumlegierungsfolie und damit zu einer guten Eignung der Aluminiumlegierungsfolie für einen mehrschichtigen Verbundwerkstoff, beispielsweise für Verpackungsmittel, zum Beispiel als Teil einer Flachbeutelverpackung.

[0022] Weist die Aluminiumlegierungsfolie gemäß einer nächsten Ausgestaltung eine Aluminiumlegierung mit den folgenden Legierungsbestandteilen in Gew.-% auf:

0,05 % ≤ Si ≤ 0,30 %,

0,7 ≤ Fe ≤ 1,3 %,

Cu ≤ 0,05 %,

Mn ≤ 0,05 %,

Mg ≤ 0,05 %,

Cr ≤ 0,05 %,

Zn ≤ 0,10 %,

Ti ≤ 0,025 %,

[0023] Rest Al und unvermeidbare Verunreinigungen einzeln 0,05 Gew.-%, in Summe maximal 0,15 Gew.-%, kann eine höherfeste und gleichzeitig kostengünstige Aluminiumlegierungsfolie bereitgestellt werden.

[0024] Trotz der niedrigen Gehalte der Legierungsbestandteile werden die Eigenschaften in AlFeSi-Legierungen durch die Elemente in Lösung sowie durch die binäre AlFe- und die ternäre AlFeSi- Phase entscheidend beeinflusst. Beim Erstarren vom Guss bildet sich ein an Si und Fe übersättigter Al-Mischkristall aus. Aufgrund der geringen Löslichkeit wird Fe als intermetallische Verbindung Al₃Fe ausgeschieden und lagert sich an den Korngrenzen des Al-Mischkristalls ab. Diese binäre Phase ist stabil und verändert sich bei der nachfolgenden thermomechanischen Behandlung kaum. Lediglich im Walzprozess unter der Einwirkung der Walzkräfte werden AlFe-Phasen zerkleinert. Die Gleichgewichtslöslichkeit von Fe in Aluminium ist gering und liegt bei max. 400ppm (655°C). Die maximale Löslichkeit von Si ist wesentlich höher und liegt bei 1,65wt% (577°C). Festigkeit und Dehnung wird durch eine Si-Zugabe positiv beeinflusst. Silizium bildet AlFeSi-Dispersoide und trägt damit zu einer Erhöhung der Festigkeit aufgrund von Partikelhärtung sowie zu einer Erhöhung der Dehnung bei. Die in der Al-Matrix in Lösung befindlichen Si-Atome tragen zur Mischkristallhärtung bei. Die siliziumhaltigen AlFeSi-Ausscheidungen stellen außerdem Keimbildungszentren für die Rekristallisation dar und verbessern daher die Rekristallisierungseigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie. Mit steigendem Si-Gehalt sinkt jedoch die Löslichkeit von Eisen und damit auch der Festigkeitsbeitrag von Fe durch Mischkristallhärtung, so dass der Si-Gehalt bevorzugt auf maximal 0,30 Gew.-% beschränkt ist. Damit die Festigkeit sich nicht verschlechtert beträgt der Si-Gehalt bevorzugt mindestens 0,05 Gew.-%.

[0025] Eisen in Lösung führt ebenfalls zu einer Festigkeitssteigerung, bei gleichzeitig feiner Korngröße und einer Erhöhung der thermischen Stabilität der Aluminiumlegierungsfolie, so dass bevorzugt mindestens 0,7 Gew.-% Eisen enthalten sind. Fe-Gehalte von unter 0,7 Gew.-% reduzieren den Anteil von Eisen in Lösung und es kommt zu einer geringen Phasendichte, so dass die Festigkeit der Aluminiumlegierungsfolie verringert ist. Eisen hat aber eine eher geringe Löslichkeit in der Aluminiummatrix und bildet AlFe intermetallische Phasen beim Erstarren aus dem Guss. Diese

Ausscheidungen sind grob und eher nachteilig für die mechanischen Eigenschaften. Daher wird der Gehalt an Eisen auf 1,3 Gew.-% beschränkt.

[0026] Aufgrund der hohen Löslichkeit von Cu, Mn, Mg oder Cr in der Aluminiummatrix bleiben diese Elemente bei den angegebenen Obergrenzen von maximal 0,05 Gew.-% größtenteils in Lösung und tragen zur Festigkeit der Aluminiumlegierungsfolie bei. Zu hohe Gewichtsanteile von Cu, Mn, Mg oder Cr können zwar zur weiteren Festigkeitssteigerung genutzt werden. Sie führen aber auch zu einer ungewollten Erhöhung der notwendigen Walzkraft im Folienwalzprozess. Zink erhöht ebenfalls die Festigkeit, hat aber auch positive Auswirkungen auf die Verfeinerung des Korngefüges, so dass bevorzugt maximal 0,10 Gew.-% zugelassen sind.

[0027] Titan wirkt als Kornfeinungsmittel und führt zu einer leichten Erhöhung der Festigkeit sowie der Rekristallisationstemperatur. Zur Einstellung guter Gießeigenschaften bei feinem Korngefüge aber gleichzeitiger guter Rekristallisierbarkeit der Aluminiumlegierungsfolie enthält die Aluminiumlegierungsfolie maximal 0,025 Gew.-% Titan.

[0028] Gemäß einer bevorzugten Variante weist die Aluminiumlegierung der Aluminiumlegierungsfolie mindestens eine der folgenden Beschränkungen der Legierungsbestandteile in Gew.-% auf:

0,8 % $\leq$ Fe $\leq$ 1,15 %,
 Cu $\leq$ 0,05 %,
 0,01 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,04 %, bevorzugt 0,015 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,035 %, besonders bevorzugt 0,018 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,025 %,
 Mg $\leq$ 0,01 %, bevorzugt Mg $\leq$ 0,005 %, besonders bevorzugt Mg $\leq$ 0,0035 %,
 Cr $\leq$ 0,02 %,
 Zn $\leq$ 0,07 % und/oder
 0,005 % $\leq$ Ti $\leq$ 0,025 %.

[0029] Wie im oberen Abschnitt erläutert, werden die Gewichtsanteile von Si und Fe so gewählt, dass ein optimaler Fe-Lösungszustand bei einer optimalen AlFe, AlFeSi-Phasendichte und somit die optimalen Festigkeitskennwerte im auf die Folienprodukthanforderungen angepasstem Fertigungsprozess eingestellt werden können. Ab einem bevorzugten Fe-Gehalt von 0,8 Gew.-% steigen die Festigkeit und die Thermostabilität der Aluminiumlegierungsfolie noch einmal an. Zudem wird der Vergrößerung des Korngefüges entgegengewirkt. Das Überschreiten von 1,15 Gew.-% Fe führt zu einer höheren Dichte von intermetallischen AlFe-Gussphasen und damit zu einer Verringerung der Dehnung und Verschlechterung der Porosität.

[0030] Bevorzugt beträgt der Mangan-Gehalt der Aluminiumlegierung in Gew.-% 0,01 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,04 %, bevorzugt 0,015 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,035 %, besonders bevorzugt 0,018 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,025 %. Bei einem Mn-Gehalt unterhalb von 0,01 Gew.-% verringern sich Festigkeit und Thermostabilität der Aluminiumlegierungsfolie. Bei Gehalten von mehr als 400ppm Mangan erhöht sich dagegen die Walzkraft beim Folienwalzen und damit auch die Prozesskosten. Ein guter Kompromiss zwischen Festigkeitssteigerung und Prozesskosten wird daher bei Gehalten von 0,0150 Gew.-% bis 0,035 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,018 Gew.-% bis 0,025 Gew.-% erzielt.

[0031] Das Element Mg zeichnet sich durch eine sehr gute Diffusion in der Al-Matrix aus und neigt deshalb zur Anreicherung an der Folienoberfläche. Deshalb wird der Mg-Gehalt auf maximal 0,01 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,005 Gew.-%, besonders bevorzugt auf maximal 0,0035 Gew.-% beschränkt. Die Einhaltung dieser Werte stellt sicher, dass es nicht durch Mg-Anreicherungen an der Folienoberfläche zu unerwünschter Bildung von Magnesium-Oxid- oder Magnesium-Hydroxid-Produkten bei Temperatureinwirkung im Kundenprozess kommt, welches nachteilige Effekte auf die Haftung von Beschichtungen hat.

[0032] Der Zn-Gehalt wird zur Verringerung der Walzkraft beim Folienwalzen bevorzugt auf maximal 0,07 Gew.-% beschränkt.

[0033] Cr und Ti sind nur in geringen Gehalten in der Aluminiumlegierung enthalten. Der Cr-Gehalt ist auf maximal 0,02 Gew.-% beschränkt. Cr ist in der Aluminiummatrix gut löslich und führt bereits bei geringen Gehalten zu einer deutlichen Erhöhung der Walzkraft beim Folienwalzen. Ti wird auf einen maximalen Gewichtsanteil 250 ppm beschränkt, wobei die Berücksichtigung eines Mindestgehalts von mindestens 50 ppm Ti zu einer besseren Gießbarkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften führt. Damit wird erreicht, dass zum einen die zusätzlichen Kosten durch die unnötig hohen Zugaben von Legierungselementen vermieden werden und zum anderen die Folienfließspannung und damit auch die Walzkraft die im Folienwalzprozess vorgesehenen Limits nicht überschreiten.

[0034] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie weist diese im Werkstoffzustand O eine Streckgrenze Rp0,2 gemessen quer-, längs- oder diagonal zur Walzrichtung von mindestens 55 MPa, vorzugsweise mindestens 58 MPa auf. In Verbindung mit der reduzierten maximalen Anzahl an Poren pro dm² ist die erfindungsgemäße Aluminiumlegierungsfolie sehr gut für die Verarbeitung zu mehrschichtigen Verbundwerkstoffen.

[0035] In Bezug auf die C-Belegung der Aluminiumlegierungsfolie, also der Kohlenstoffmenge aus den Walzmedien, welche nach dem Fertigglühen noch auf der Aluminiumlegierungsfolie verbleiben, weist die erfindungsgemäße Aluminiumlegierungsfolie ebenfalls eine Verbesserung auf. Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Aluminiumlegierungsfolie

ist die C-Belegung in der Mitte der Aluminiumlegierungsfolie um 20 % geringer als in den Randbereichen der Aluminiumlegierungsfolie. Üblicherweise sind hier die Unterschiede über die Bandbreite zwischen Rand- und Mittenbereichen der Aluminiumlegierungsfolie deutlich größer. Auch aufgrund der homogenen C-Belegung über die Folienbreite weist die erfindungsgemäße Aluminiumlegierungsfolie gleichmäßigere Eigenschaften, beispielsweise Hafteigenschaften auf.

[0036] Zur Bestimmung der C-Belegung der Aluminiumlegierungsfolie werden 5 cm breite Folienstreifen im Gramm-bereich in Längsrichtung aus dem geglühten Foliencoil oder von der geglühten Folienrolle ausgeschnitten, aufgewickelt, exakt gewogen und bei 600 °C in einem Quarzrohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Das dabei aus Walzöl und seinen Rückständen entstehende CO₂ wird coulometrisch oder mit IR-Spektroskopie quantitativ erfasst. Aus dem Gewicht der Probe, der Dichte und der Foliendicke wird die Fläche der Probe berechnet. Die Angabe der C-Belegung erfolgt in mg/m² Folie. Die Proben werden zumindest in der Mitte und an den Rändern der geglühten Aluminiumlegierungsfolie entnommen. Beispielsweise können insgesamt 5, 7, 9 oder mehr Streifen symmetrisch zur Mitte der geglühten Aluminiumlegierungsfolie unter Berücksichtigung der Ränder entnommen werden, um die Verteilung der C-Belegung über die Breite der Aluminiumlegierungsfolie zu bestimmen.

[0037] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie weist diese eine Zugfestigkeit gemessen quer, längs und/oder diagonal zur Walzrichtung im Werkzustand H2x oder O von mindestens 80 MPa auf. Die Aluminiumlegierungsfolie mit der zuvor genannten Zusammensetzung wird zur Erzielung einer geringen maximalen Anzahl an Poren den genannten spezifischen Herstellschritten unterzogen, welche eine Steigerung der Zugfestigkeit R_m auf mehr als 80 MPa bereits im Werkstoffzustand H2x, insbesondere aber im Werkstoffzustand O bewirken. Die höhere Zugfestigkeit erlaubt beispielsweise eine Erhöhung der Bahnspannung bei der Verarbeitung der Aluminiumlegierungsfolie und damit eine schnellere Verarbeitung der Aluminiumlegierungsfolie, zum Beispiel bei der Herstellung eines mehrschichtigen Verbundmaterials.

[0038] Dies gilt auch für die nächste Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie, gemäß welcher die Bruchdehnung A_{100mm} der Aluminiumlegierungsfolie gemessen diagonal zur Walzrichtung mindestens 6,2 %, vorzugsweise mindestens 6,5 % beträgt. Überraschenderweise bleibt der Bruchdehnungswert diagonal zur Walzrichtung trotz Steigerung der Zugfestigkeitswerte und Streckgrenzwerte nahezu konstant und sinkt im Verhältnis zu einer Standardfolie nur ganz leicht ab. Auch verbesserte Bruchdehnungswerte A_{100mm} sind für den Verarbeitungsprozess der Aluminiumlegierungsfolie, insbesondere bei der Herstellung von Aluminiumverbundwerkstoffen mit Mehrschichtsystemen und der Herstellung von Verpackungen, insbesondere beim Tiefen, Knicken, Falten und Siegeln vorteilhaft, da hierdurch die Gefahr eines Reißens der Aluminiumlegierungsfolie während der Verarbeitung verringert wird.

[0039] Gemäß einer zweiten Lehre der vorliegenden Erfindung wird die oben genannte Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierungsfolie dadurch gelöst, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Herstellen eines Aluminiumlegierungsbands für das Kaltwalzen durch Gießen eines Walzbarrens aus einer Aluminiumlegierung aus einer AAxxx oder AA8xxx Aluminiumlegierung, wobei die Aluminiumlegierungsschmelze vor und/oder während des Gießens des Walzbarrens gefiltert wird, Homogenisieren des gegossenen Walzbarrens und Warmwalzen des Walzbarrens zu einem Warmband oder kontinuierliches Gießen eines Gießbandes aus einer Schmelze aus einer gefilterten Aluminiumlegierung vom Typ AA8xxx oder AA1xxx mit einem anschließenden, optionalen Warmwalzen des Gießbands,
- Kaltwalzen des Aluminiumlegierungsbands auf eine erste Zwischendicke,
- Rekristallisationsglühen des kaltgewalzten Aluminiumlegierungsbands bei dieser Zwischendicke,
- Kaltwalzen des Aluminiumlegierungsbands auf eine zweite Zwischendicke,
- Doppeln des Aluminiumlegierungsbands und Durchführen einer Zwischenglühung,
- Folienwalzen des gedoppelten Aluminiumlegierungsbands auf Enddicke der gedoppelten Folie,
- Separieren und Aufwickeln der Lagen bei einer Enddicke der einzelnen Lagen von maximal 12, maximal 9 µm oder weniger als 8 µm, wobei optional eine Konfektionierung der Aluminiumlegierungsfolie in mehrere Rollen erfolgt und
- Durchführen einer Endglühung des Coils oder der konfektionierten Rollen für mindestens 150h bei 200 bis 245 °C, vorzugsweise maximal 240 °C oder maximal 235 °C Ofenlufttemperatur mit einer abschließenden Kühlphase für mindestens 3h bei 100 °C Ofenlufttemperatur.

[0040] Es hat sich herausgestellt, dass durch die Kombination der oben genannten Verfahrensmerkmale, beginnend mit dem Gießen eines Walzbarrens oder dem Gießen eines Gießbandes aus einer gefilterten Aluminiumlegierung aus einer AAxxx oder A8xxx Aluminiumlegierung bis zur Durchführung der Entfettungsglühung in Form einer Endglühung für mindestens 150 Stunden bei 200 bis 245 °C Ofenlufttemperatur mit einer abschließenden Kühlphase für mindestens 7 Stunden bei 100 °C Ofenlufttemperatur besonders vorteilhafte Eigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie im Werkstoffzustand H2x oder O erreicht werden können. Neben vorteilhaften Eigenschaften in Bezug auf die Oxidschichtdicke der Aluminiumlegierungsfolie und deren C-Belegung mit Kohlenstoff konnte vor allem die maximale Anzahl von Poren pro dm² mit einer Porengröße von 1 µm bis 200 µm der Aluminiumlegierungsfolie signifikant verringert werden und somit die Barriereigenschaften der hergestellten Aluminiumlegierungsfolie prozesssicher stabilisiert werden. Es hat

sich herausgestellt, dass bei Einhalten des beanspruchten Temperaturfensters während des Glühprozesses und der Abkühlphase deutlich weniger oder gar keine Mikroporen mit einer Größe von weniger als 5 µm in der Aluminiumlegierungsfolie vorzufinden sind. Geringere Temperaturen von beispielsweise maximal 240 °C oder maximal 235 °C zeigten eine noch geringere maximale Anzahl an Poren pro dm². Die Kühlphase von mindestens 3h, bevorzugt 7h bei 100°C bewirkt "eine sanfte" Abkühlung der Rolle bereits im Ofen, so dass alle Lagen in der Folienrolle die Temperatur von ca. 100°C erreichen. Die lange Haltezeit von mindestens 3h, vorzugsweise mindestens 7h bewirkt, dass der Temperaturgradient innerhalb der Rolle vor dem Austritt der Rolle aus dem Ofen möglichst klein ist. Dadurch wird ein Verzug der Folienlagen bei dem abschließenden Abkühlen an der Luft vermieden. Darüber hinaus ist die Folienoberfläche nach dem Abschluss der Glühung bei 200°C bis maximal 245°C chemisch aktiviert. Durch die kontrollierte Abkühlung auf 100 °C verhindert eine starke Oxidation der Folienoberfläche mit feuchter Luft und verhindert insofern die Bildung unerwünschter Oxidationsprodukte auf der Folienoberfläche, die beispielsweise zum Verkleben von Lagen der Folienrolle führen können. Im Ergebnis können damit verbesserte Abwickel Eigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie gewährleistet werden.

[0041] Beim Bandguss ist Gießgeschwindigkeit auf das Erstarrungsintervall abzustimmen. Die Gießgeschwindigkeit, beispielsweise bei Verwendung eines Twin-Roll-Casting-Prozess variiert zwischen 1000 und 2500mm/min. Die Kühlleistung wird durch den Außendurchmesser der Rollen beeinflusst, wobei ein größerer Außendurchmesser eine höhere Kühlleistung bereitstellen kann. Für eine AA8xxx-Legierung mit einem Erstarrungsintervall von 30K kann beispielsweise eine Gießgeschwindigkeit von 1000 bis maximal 1500mm/min bei einem Rollendurchmesser von ca. 600mm gewählt werden. Für reinere AA1050- oder AA1070-Legierungen wählt man dagegen eine höhere Gießgeschwindigkeit von 2000 bis 2500mm/min bei einem Rollendurchmesser von zum Beispiel 900mm aus. Hierdurch kann die Bildung von Mittenseigerungen vermieden werden. Gleichzeitig wird damit auch die Bildung von Poren in der Aluminiumlegierungsfolie deutlich verringert.

[0042] Weist gemäß einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Aluminiumlegierung die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% auf:

0,05 % ≤ Si ≤ 0,30 %,
 0,7 % ≤ Fe ≤ 1,3 %,
 Cu ≤ 0,05 %,
 Mn ≤ 0,05 %,
 Mg ≤ 0,05 %,
 Cr ≤ 0,05 %,
 Zn: ≤ 0,10 %,
 Ti: ≤ 0,025 %,

[0043] Rest Al und unvermeidbare Verunreinigungen einzeln 0,05 Gew.-%, in Summe maximal 0,15 Gew.-%, und wird

- das Rekristallisationsglühen des kaltgewalzten Bands bei Ofenlufttemperatur von 450 °C bis 550 °C für mindestens 5h und
- die Zwischenglühung nach dem Doppeln des Bands bei einer Ofenlufttemperatur von 240 °C bis 320 °C für 0,5h durchgeführt, kann eine Aluminiumlegierungsfolie mit einer Dicke von beispielsweise 6,3 µm mit Streckgrenzwerten $R_{p0,2}$ gemessen quer, längs oder diagonal zu Walzrichtung von mindestens 55 MPa, vorzugsweise mindestens 58 MPa im Werkstoffzustand O hergestellt werden. Die erhöhten Streckgrenzwerte verbessern das Handling der weichgeglühten Aluminiumlegierungsfolie bei der Weiterverarbeitung der Aluminiumlegierungsfolie, zum Beispiel zu einem mehrschichtigen Verbundmaterial. In Bezug auf die Wirkungen der einzelnen Legierungsbestandteile wird auf die Ausführungen zur Aluminiumlegierungsfolie verwiesen.

[0044] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens weist die Aluminiumlegierung mindestens eine der folgenden Beschränkungen der Legierungsbestandteile in Gew.-% auf:

0,8 % ≤ Fe ≤ 1,15 %,
 Cu ≤ 0,05 %,
 0,01 % ≤ Mn ≤ 0,04 %, bevorzugt 0,015 % ≤ Mn ≤ 0,035 %, besonders bevorzugt 0,018 % ≤ Mn ≤ 0,025 %,
 Mg ≤ 0,01 %, bevorzugt Mg ≤ 0,005 %, besonders bevorzugt Mg ≤ 0,0035 %,
 Cr ≤ 0,02 %,
 Zn ≤ 0,07 % und/oder
 0,005 % ≤ Ti ≤ 0,025 %.

[0045] In Bezug auf die technischen Effekte der bevorzugten Beschränkungen der Aluminiumlegierungsbestandteile wird auf die Ausführungen zur erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie hingewiesen. Im Verfahren zur Herstellung der Aluminiumlegierungsfolie stehen dabei nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Walzkräfte und eine möglichst geringe maximale Anzahl an Poren pro dm^2 im Vordergrund.

[0046] Alle genannten mechanischen Kennwerte wie Zugfestigkeit R_m , Streckgrenze $R_{p0,2}$ oder Bruchdehnung $A_{100\text{mm}}$ werden gemäß DIN EN 546-2 gemessen. Bei den Bruchdehnungswerten handelt es sich ausschließlich um $A_{100\text{mm}}$ -Werte.

[0047] Neben dem Gießen einer gefilterten Aluminiumlegierungsfolienlegierung ist es gemäß einer weiteren Ausgestaltung vorteilhaft, die Homogenisierung des Walzbarrens bei 420 °C bis 600 °C für mindestens 7 Stunden durchzuführen. Beim Homogenisieren wird der bereits kalte Gussbarren auf eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkt gebracht, um Mikroseigerungen, die während des Erstarrens des Barrens entstanden sind, zu reduzieren, bzw. zu beseitigen. Während der Homogenisierung werden zudem instabile Phasen aufgelöst und in stabile Phasen umgewandelt. Nach dem Vorwärmen vor dem Homogenisieren werden feine Phasen in Form von Dispersoiden beim erneuten Abkühlen des Barrens ausgeschieden. Die Homogenisierung führt damit zur Einstellung eines homogenen Gefüges mit möglichst geringem Anteil an Mikroseigerung und einem für die Walzbarkeit und die Endprodukteigenschaften günstigen Ausscheidungsgefüge.

[0048] Es hat sich zudem herausgestellt, dass es vorteilhaft ist, wenn der Walzbarren gemäß einer weiteren Ausgestaltung beim Warmwalzen auf eine Warmwalzenddicke von 2 mm bis 4 mm warmgewalzt wird und die Warmbandtemperatur nach dem Aufwickeln des Warmbands zwischen 300 °C und 350 °C beträgt. Hierdurch wird erreicht, dass das Warmband nach dem Aufwickeln statisch rekristallisiert und damit maximale Abwalzgrade im ersten Kaltwalzen ermöglicht werden. Dies hat wiederum einen positiven Einfluss auf die Rekristallisation während der ersten Zwischenglühung, da aufgrund der hohen Verfestigung durch das Kaltwalzen mit hohen Abwalzgraden die Rekristallisationsenergie abgesenkt wird.

[0049] Dadurch, dass gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens die Endglühung für mindestens 150 Stunden bei einer Temperatur von 200 °C bis 225 °C durchgeführt wird, können zusätzliche positive Eigenschaften erzielt werden. So wird insbesondere das Auftreten von Mikroporen in der Größenordnung von weniger als 20 μm , insbesondere von Mikroporen mit einer Größe von 1 μm bis 5 μm durch die Reduzierung der oberen Grenztemperatur auf 225 °C noch stärker begrenzt und damit die Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie für die Anwendung in mehrschichtigen Verbundwerkstoffen, beispielsweise im Bereich der Verbundverpackungen, durch den Produktionsprozess sichergestellt.

[0050] Schließlich ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie respektive der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumlegierungsfolie in Mehrschichtverbundmaterialien, welche vor allem im Bereich der Verpackung eingesetzt werden, besonders vorteilhaft. Darüber hinaus können auch bei zu faltenden, zu knickenden, zu rillenden, tiefzuziehenden oder streckzuziehenden Verpackungen entsprechende Aluminiumlegierungsfolien vorteilhaft verwendet werden, da hier die sehr guten Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie für einen besseren Schutz für die damit verpackten Produkte sorgt.

[0051] Kartonverpackungen, insbesondere sterilisierbare Kartonverpackungen aufweisend ein Mehrschichtverbundmaterial mit einer Aluminiumschicht profitieren von den sehr guten Barriereigenschaften der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie.

[0052] Im Weiteren soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert werden. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1a eine REM-Aufnahme einer Walzpore einer Folie, welche mit der DIN EN 546-4 erfasst werden,

Fig. 1b eine REM-Aufnahme eines Schliffs einer mit Mikroporen belasteten Pakets von Aluminiumlegierungsfolien,

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht einer Vorrichtung zur Messung der maximalen Anzahl an Poren pro 1 dm^2 über die Folienbreite,

Fig. 3 eine schematische Draufsicht auf die Messflächen zur Bestimmung der maximalen Anzahl an Poren pro dm^2 und

Fig. 4a),b), c) digitale Fotografien von erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Folienmuster

[0053] In Figur 1a ist zunächst eine REM-Aufnahme einer Aluminiumlegierungsfolie im Werkstoffzustand O mit einer Dicke von 6 μm dargestellt, welche eine Walzpore mit einem Durchmesser von etwa 30 μm aufweist. Die bisher bekannte DIN EN 546-4 erfasst entsprechende Poren in Aluminiumlegierungsfolien, da gemäß dieser Norm Poren mit einer Größe

von 20 μm aufwärts bis 200 μm zu berücksichtigen sind.

[0054] Figur 1b zeigt dagegen eine mit Mikroporen belastete REM-Aufnahme eines Schliffbildes eines Folienpakets die mittels Cross Section Polisher (CSP) präpariert wurden. Die mittlere Folie zeigt eine etwa 1 μm große Einstülpung und einen Mikroporenkanal. Es wird davon ausgegangen, dass Mikroporen dreidimensionale Gebilde sind, die eine nicht immer geradlinig verlaufende Verbindung von einer Seite der Folie zur anderen Seite der Folie erzeugt.

[0055] Es ist leicht vorstellbar, dass eine hohe Anzahl von Mikroporen mit einer Größe von deutlich unterhalb von 20 μm , beispielsweise 1 bis 5 μm auch dazu führen können, dass die Barrierewirkung der Aluminiumlegierungsfolie negativ beeinträchtigt wird. Deshalb besitzen Aluminiumlegierungsfolien, welche gemäß DIN EN 546-6 eine geringe Porenzahl pro dm^2 aufweisen, nicht notwendigerweise auch eine sehr gute Barrierewirkung. Dies gilt für alle hier genannten Aluminiumlegierungstypen, also für die Legierungen vom Typ AAxxxx oder AA8xxx.

[0056] Die erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolien aus den zuvor genannten Aluminiumlegierungstypen AA8xxx und AAxxxx mit einer Dicke von maximal 12 μm , maximal 9 μm oder weniger als 8 μm , weisen dagegen im Werkstoffzustand H2x oder O eine maximale Anzahl an Poren mit einer Porengröße von 1 μm bis 200 μm von maximal 12 pro dm^2 , maximal 8 oder maximal 6 pro dm^2 auf. Es werden also auch Poren berücksichtigt, welche eine Größe von 1 μm bis 20 μm aufweisen, die gemäß DIN EN 546-6 unberücksichtigt bleiben. Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolien eine besonders geringe maximale Anzahl an Poren mit einer Porengröße von 1 μm bis 200 μm und damit auch der kleinsten Poren beginnend mit 1 μm Porengröße aufweisen, können verbesserte Barriereigenschaften der Aluminiumlegierungsfolie zur Verfügung gestellt werden.

[0057] In Figur 2 ist nun eine schematische Schnittansicht einer Vorrichtung zur Messung der maximalen Anzahl an Poren pro dm^2 über die gesamte Folienbreite dargestellt. Zu erkennen ist in Figur 2 die Aluminiumlegierungsfolie 1, eine Lichtquelle 2, beispielsweise ein Overheadprojektor sowie eine Fotokamera 3, welche die Messfläche 3A zur Auswertung fotografieren soll. Die Vorrichtung muss in einem abgedunkelten Raum positioniert sein, so dass kein Streulicht die Messung beeinträchtigt. Die Restbeleuchtungsstärke im abgedunkelten Raum beträgt vorzugsweise weniger als 0,25 Lux. Die Aluminiumlegierungsfolie 1 wird im Messbereich durch einen Rahmen 5, welcher die Messfläche vollständig umgibt, fixiert, sodass die Aluminiumlegierungsfolie 1 möglichst eben in der Messfläche 3A positioniert ist.

[0058] Die Lichtquelle 2 beleuchtet die Aluminiumlegierungsfolie 1 durch eine transparente Glasplatte hindurch, welche in Figur 2 nicht dargestellt ist. Es ist jedoch mit der Ausdehnung der Lichtquelle 2 angedeutet, dass die Beleuchtung der Aluminiumlegierungsfolie 1 von unten möglichst homogen erfolgen sollte. Der Abstand der Kamera 3 ist abhängig von der Größe der zu erfassenden Messfläche und dem verwendeten Objektiv zu wählen. Dabei sollte ein Objektiv mit möglichst kleiner Brennweite gewählt werden, so dass der Abstand minimal gewählt werden kann, um mit bestmöglicher Auflösung die Messfläche abzulichten.

[0059] Die Lichtquelle 2 wird mit der Aluminiumlegierungsfolie und dem Rahmen 5 vollständig abgedunkelt, sodass lediglich Licht, das innerhalb der Messfläche 3A durch Poren die Aluminiumlegierungsfolie 1 durchstrahlt hat, die Kamera erreichen kann. Die Aluminiumlegierungsfolie 1 wird entlang der gesamten Breite 4 in vorzugsweise mindestens drei oder mindestens fünf Messflächen aufgeteilt und so die gesamte Folienbreite mit der Messung erfasst. Da die Aluminiumlegierungsfolien nach dem Folienwalzen häufig auf bestimmte Breiten in sogenannte Rollen konfektioniert werden und anschließend gegläht werden, ist mit der Breite 4 der Aluminiumlegierungsfolie 1 die Breite der Folienrolle oder aber ohne Konfektionierung die gesamte Breite des Foliencoils gemeint. Die Aufteilung in unterschiedliche Messflächen 3A, vorzugsweise mindestens fünf Messflächen 3A entlang der gesamten Breite der Aluminiumlegierungsfolie, ermöglicht auch die Erfassung von lokal auftretenden Populationen an Poren mit Größen von 1 μm bis 20 μm . Diese Poren bleiben bei der bekannten Porositätsmessung gemäß DIN EN 546-4 unberücksichtigt.

[0060] Für die nachfolgend gemessenen Folien wurde folgender Versuchsaufbau verwendet: Als Lichtquelle diente ein Overheadprojektor von der Firma Andreas + Kern mit einer optischen Halogenlampe 36 V und 400 W mit einem Lichtstrom bis zu 6000 Lumen. Die zu untersuchende Folie wurde auf dem Projektor platziert und über einen metallischen Rahmen definierter Größe fixiert, sodass die Folie flach auf dem Projektor auflag und seitlich abgedichtet wurde. Als Kamera wurde eine Sony Alpha 6000 mit 6000×4000 Pixeln mit einem Objektiv vom Typ Minolta MD Rokkor 50 mm f1.4 verwendet. Für die Aufnahmen wurde eine Blende mit dem Wert 2 mit einem ISO-Wert 800 bei einer Belichtungszeit von 30 Sekunden eingesetzt. Der Abstand vom Sensor der Kamera bis zur Folie betrug 700 mm. Zur Bildanalyse wurde die Software Image Analyzer verwendet. Die Messflächen 3A wurden, wie Figur 4 zeigt, lückenlos über die Breite 4 senkrecht zur Längsrichtung 7 der Aluminiumlegierungsfolie 1 nebeneinander angeordnet, sodass die gesamte Breite der Aluminiumlegierungsfolie 1 vermessen wird. Die Größe der Messfläche betrug $183 \text{ mm} \times 276 \text{ mm}$ und damit $5,0508 \text{ dm}^2$. Aus der Messfläche mit der höchsten Anzahl an Poren wurde dann die Anzahl an Poren mit einer Größe von 1 μm bis 200 μm per Software ermittelt und auf 1 dm^2 normiert, indem die gemessene Anzahl der Poren in der schlechtesten Messfläche mit der Gesamtfläche der Messfläche in dm^2 dividiert wurde. Das Ergebnis wurde auf eine ganze Zahl gerundet. Mit dieser Messmethode können vor allem die lokal auftretenden, kleinsten Poren mit einer Größe von weniger als 20 μm , insbesondere 5 μm bis 1 μm erfasst und gezählt werden.

[0061] Als Ausführungsbeispiel A wurde eine Aluminiumlegierung mit einer Legierungszusammensetzung gemäß Tabelle 1 zu einem Walzbarren gegossen. Die Aluminiumlegierungsschmelze wurde dabei vor und/oder während des

Gießens des Walzbarrens mit Spülgasen behandelt und über Entgaser und einen Tiefbettfilter filtriert. Wie bereits zuvor ausgeführt, dient diese Filtrierung zur Vermeidung von nichtmetallischen Verunreinigungen aus der Schmelze im späteren Walzbarren. Anschließend wurde der Walzbarren einer Homogenisierung unterzogen, welche bei der vorliegenden Aluminiumlegierung im Temperaturbereich von 420-600 °C für mindestens 5 Stunden durchgeführt wurde, um möglichst viele Gussphasen wieder in Lösung zu bringen.

[0062] Anschließend wurde der Walzbarren beim Warmwalzen auf eine Warmwalzenddicke von 2 mm bis 4 mm warm gewalzt und mit einer Warmbandendtemperatur zwischen 300 °C und 350 °C zu einem Warmband aufgewickelt. Das Warmband wurde in mehreren Kaltwalzstichen auf eine Zwischendicke von beispielsweise 0,60 mm bis maximal 0,80 mm kalt gewalzt. Anschließend wurde eine Rekristallisierungsglühung bei einer Ofenlufttemperatur von 450 °C bis 550 °C für mindestens 5 Stunden durchgeführt. Das so rekristallisierte Aluminiumband wurde weiteren Kaltwalzschritten auf eine zweite Zwischendicke zwischen 11 µm und 20 µm unterzogen und für das Folienwalzen gedoppelt. Nach dem Doppeln erfolgte eine Zwischenglühung für eine halbe Stunde bei einer Ofenlufttemperatur von 240 °C bis 320 °C. Anschließend wurde das Folienwalzen des gedoppelten Bandes ausgeführt.

[0063] Nach dem Separieren der Folienlagen erfolgte eine optionale Konfektionierung des Coils in Rollen. Die Aluminiumlegierungsfolie wies eine Enddicke von maximal 12 µm, maximal 9 µm oder weniger als 8 µm auf. In dem Ausführungsbeispiel wurde eine Dicke der Aluminiumlegierungsfolie von 6,3 µm erreicht. Nach der optionalen Konfektionierung, d. h. nach einem Schneiden der Folie auf Rollenbreite und Aufwickeln der Rollen, wurde eine Endglüfung der Rollen bei 200 °C bis 245 °C Ofenlufttemperatur für mindestens 150 Stunden mit einer Abkühlungsphase von mindestens 3 Stunden bei 100 °C Ofenlufttemperatur durchgeführt. Anders als das erfindungsgemäße Ausführungsbeispiel A wurde das Vergleichsbeispiel B bei einer Temperatur von 330 °C für 50 Stunden geglüht und anschließend an Raumtemperatur abgekühlt.

[0064] In Tab. 2 sind zunächst die mechanischen Kennwerte der Aluminiumlegierungsfolie gemäß DIN EN 546-2 der beiden Varianten A und B dargestellt. Es zeigte sich, dass die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung A überraschenderweise bei höheren Streckgrenzwerten $R_{p0,2}$ und Zugfestigkeitswerten R_m dennoch ähnlich hohe Bruchdehnungswerte $A_{100\text{ mm}}$ gemessen diagonal zur Walzrichtung aufwies, wie die bei hoher Temperatur geglühte Variante B. Die Vergleichsvariante B zeigte dagegen deutlich niedrigere Streckgrenzwerte $R_{p0,2}$ und niedrigere Zugfestigkeitswerte R_m .

[0065] Auch die Messung der Oxidschichtdickenverteilung über die Breite der Aluminiumlegierungsfolie zeigte, dass die erfindungsgemäße Variante A eine homogenere Verteilung der Oxidschichtdicke über die Rollenbreite aufweist als die nicht erfindungsgemäße Variante B.

[0066] Die Herstellungsvarianten A und B wurden nun in Bezug auf die maximale Anzahl an Poren pro dm² gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Gleichzeitig wurden weitere Aluminiumlegierungsfolien aus Legierung 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Verfahren endgeglüht. Die Messungen mit der in Figur 2 beschriebenen Vorrichtung zeigten, dass Ofenlufttemperaturen bis 245 °C für 150 Stunden mit einer Abkühlphase bei 100 °C Ofenlufttemperatur für 7 Stunden die maximale Anzahl an Poren pro dm² nicht stark beeinflusst. Es konnte als maximale Anzahl an Poren 10 pro dm² gemessen werden.

[0067] Ab einer Temperatur von 260 °C für 100 Stunden bzw. 280 °C für 100 Stunden, und insbesondere bei 330 °C Ofenlufttemperatur für 50 Stunden ohne Abkühlphase stiegen die Werte für die maximale Anzahl an Poren mit einer Größe von 1 µm bis 200 µm deutlich an. Dies veranschaulicht auch das in Figur 4a) gezeigte Foto einer nichterfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolie geglüht gemäß Variante B. Im Vergleich zu den erfindungsgemäß geglühten Varianten Fig. 4b) und 4c) sind sehr viele, sehr kleine Poren zu erkennen, welche eine Größe von unter 20 µm aufweisen. Die Aluminiumlegierungsfolien in Fig. 4b) und c) wurden bei 245 °C, respektive 220 °C Ofenlufttemperatur für 150 h mit einer Abkühlphase bei 100 °C Ofenlufttemperatur für 7 h geglüht. Wie in den Fig. 4b) und 4c) zu erkennen ist, zeigten die erfindungsgemäßen Aluminiumlegierungsfolien keine Populationen an Mikroporen und damit eine deutlich verbesserte Barriereeigenschaft.

Tab. 1 Legierungszusammensetzung in Gew.%, Rest Al,

Leg.		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ni
1	Erf	0,074	0,88	0,002	0,019	0,002	0,0007	0,005	0,005	0,004

Tab. 2 mechanische Kennwerte nach DIN EN 546-2, Zustand O

Var.	Endglüfung [h] @ [°C]	Rp0,2 [MPa]			Rm [MPa]			A _{100mm} [%]
		l	q	d	L	Q	d	
A	150 @ 220 + 7 @ 100	61	60	59	84	82	80	6,7

(fortgesetzt)

Var.	Endglühung [h] @ [°C]	Rp0,2 [MPa]			Rm [MPa]			A _{100mm} [%]
		l	q	d	L	Q	d	D
B	50 @ 330	43	42	41	74	69	70	7,4

Tab. 3 Oxidschichtdicke in [nm], Zustand O

Var.	Oxidschichtdicke Glanzseite [nm]				Oxidschichtdicke Mattseite [nm]			
	Rand	Mitte	Rand	Erhöhung Rand vs. Mitte	Rand	Mitte	Rand	Erhöhung Rand vs. Mitte
A	4,0	3,6	4,0	11%	3,2	2,7	3,2	18,5%
B	5,5	2,9	5,5	89%	4,5	2,3	4,6	97,8 %

Tab. 4: Maximale Anzahl an Poren

Var		Endglühung [h] @ [°C]	maximale Anzahl an Poren pro dm ² [Poren/dm ²]
A	Erf	150 @ 220 + 7 @ 100	6
B	Vgl.	50 @ 330	673
C	Erf	150 @ 245 + 7 @ 100	10
E	Vgl.	100 @ 260	31
F	Vgl.	100 @ 280	380

Patentansprüche

- Aluminiumlegierungsfolie mit einer Dicke von maximal 12 µm, maximal 9 µm oder weniger als 8 µm, wobei die Aluminiumlegierungsfolie eine AAxxxx oder AA8xxx-Aluminiumlegierung im Werkstoffzustand H2x oder O aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierungsfolie eine maximale Anzahl an Poren mit einer Porengröße von 1 µm bis 200 µm von maximal 12 pro dm², maximal 8 pro dm² oder maximal 6 pro dm² aufweist, wobei die Anzahl der Poren gemäß der Beschreibung gemessen wird.
- Aluminiumlegierungsfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierungsfolie eine Oxidschichtdicke von 3 bis 6 nm gemessen entlang der gesamten Breite der Aluminiumlegierungsfolie aufweist, wobei die Oxidschichtdicke der Aluminiumlegierungsfolie am Randbereich der Aluminiumlegierungsfolie um maximal 30 % größer ist als in der Mitte der Aluminiumlegierungsfolie.
- Aluminiumlegierungsfolie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidschichtdicke maximal 5 nm sowohl auf der Matt- als auch auf der Glanzseite der Aluminiumlegierungsfolie beträgt.
- Aluminiumlegierungsfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierungsfolie eine Aluminiumlegierung mit folgenden Legierungsbestandteilen in Gew.-% aufweist:
 $0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,30 \%$,
 $\text{Fe}: 0,7 \leq \text{Fe} \leq 1,3 \%$,

Cu $\leq$ 0,05 %,
Mn $\leq$ 0,05 %,
Mg $\leq$ 0,05 %,
Cr $\leq$ 0,05 %,
5 Zn $\leq$ 0,10 %,
Ti $\leq$ 0,025 %,

Rest Al und unvermeidbare Verunreinigungen einzeln maximal 0,05 Gew.-%, in Summe maximal 0,15 Gew.-%.

5. Aluminiumlegierungsfolie nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Aluminiumlegierung der Aluminiumlegierungsfolie mindestens eine der weiteren Beschränkungen der Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

0,05 % $\leq$ Si $\leq$ 0,30 %,
15 0,8 $\leq$ Fe $\leq$ 1,15 %,
Cu $\leq$ 0,05 %,
0,01 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,04 %, bevorzugt 0,015 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,035 %, besonders bevorzugt
0,018 % $\leq$ Mn $\leq$ 0,025 %,
Mg $\leq$ 0,01 %, bevorzugt Mg $\leq$ 0,005 %, besonders bevorzugt Mg $\leq$ 0,0035 %,
20 Cr $\leq$ 0,02 %,
Zn $\leq$ 0,07 % und/oder
0,005 % $\leq$ Ti $\leq$ 0,025 %.

6. Aluminiumlegierungsfolie nach Anspruch 4 oder 5,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Aluminiumlegierungsfolie im Werkstoffzustand O eine Streckgrenze Rp0,2 nach DIN EN 546-2 gemessen quer-, längs- oder diagonal zur Walzrichtung von mindestens 55 MPa, vorzugsweise mindestens 58 MPa aufweist.

7. Aluminiumlegierungsfolie nach einem der Ansprüche 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Aluminiumlegierungsfolie eine Zugfestigkeit Rm nach DIN EN 546-2 gemessen in quer-, längs- und/oder diagonal zur Walzrichtung im Werkstoffzustand H2x oder O von mindestens 80 MPa aufweist.

8. Aluminiumlegierungsfolie nach einem der Ansprüche 3 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Bruchdehnung A_{100mm} nach DIN EN 546-2 der Aluminiumlegierungsfolie gemessen diagonal zur Walzrichtung mindestens 6,2 %, vorzugsweise mindestens 6,5 % beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierungsfolie nach Anspruch 1 bis 8, wobei das Verfahren die folgende Schritte umfasst:

- Herstellen eines Aluminiumlegierungsbands für das Kaltwalzen durch Gießen eines Walzbarrens aus einer Aluminiumlegierung aus einer AAxxxx oder AA8xxx Aluminiumlegierung, wobei die Aluminiumlegierungsschmelze vor und/oder während des Gießens des Walzbarrens gefiltert wird, Homogenisieren des gegossenen Walzbarrens und Warmwalzen des Walzbarrens zu einem Warmband oder
- kontinuierliches Gießen eines Gießbandes aus einer Schmelze aus einer gefilterten Aluminiumlegierung vom Typ AA8xxx oder AAxxxx mit einem anschließenden, optionalen Warmwalzen des Gießbandes,
- Kaltwalzen des Aluminiumlegierungsbands auf eine erste Zwischendicke,
- Rekristallisationsglühen des kaltgewalzten Aluminiumlegierungsbands bei dieser Zwischendicke,
- Kaltwalzen des Aluminiumlegierungsbands auf eine zweite Zwischendicke,
- Doppeln des Aluminiumlegierungsbands und Durchführen einer Zwischenglühung,
- Folienwalzen des gedoppelten Aluminiumlegierungsbands auf Enddicke der gedoppelten Folie,
- Separieren und Aufwickeln der Lagen bei einer Enddicke der einzelnen Lagen von maximal 12, maximal 9 μ m oder weniger als 8 μ m, wobei optional eine Konfektionierung der Aluminiumlegierungsfolie in mehrere Rollen erfolgt und
- Durchführen einer Endglühung des Coils oder der konfektionierten Rollen für mindestens 150h bei 200 bis 245 °C Ofenlufttemperatur mit einer abschließenden Kühlphase für mindestens 3h, vorzugsweise mindestens 7h bei 100 °C Ofenlufttemperatur.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die Aluminiumlegierung die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

5 $0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,30 \%$,
 $0,7 \leq \text{Fe} \leq 1,3 \%$,
 $\text{Cu} \leq 0,05 \%$,
 $\text{Mn} \leq 0,05 \%$,
 $\text{Mg} \leq 0,05 \%$,
 10 $\text{Cr} \leq 0,05 \%$,
 $\text{Zn}: \leq 0,10 \%$,
 $\text{Ti}: \leq 0,025 \%$,
 Rest Al und unvermeidbare Verunreinigungen einzeln 0,05 Gew.-%, in Summe maximal 0,15 Gew.-%, und
 15 - das Rekristallisationsglühen des kaltgewalzten Bands bei Ofenlufttemperatur von 450 °C bis 550 °C für
 mindestens 5h und
 - die Zwischenglühung nach dem Doppeln des Bands bei einer Ofenlufttemperatur von 240 °C bis 320 °C
 für 0,5h durchgeführt wird.

- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die Aluminiumlegierungsfolie mindestens eine der folgenden Beschränkungen der Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

25 $0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,30 \%$,
 $0,8 \% \leq \text{Fe} \leq 1,15 \%$,
 $\text{Cu} \leq 0,05 \%$,
 $0,01 \% \leq \text{Mn} \leq 0,04 \%$, bevorzugt $0,015 \% \leq \text{Mn} \leq 0,035 \%$, besonders bevorzugt
 $0,018 \% \leq \text{Mn} \leq 0,025 \%$,
 30 $\text{Mg} \leq 0,01 \%$, bevorzugt $\text{Mg} \leq 0,005 \%$, besonders bevorzugt $\text{Mg} \leq 0,0035 \%$,
 $\text{Cr} \leq 0,02 \%$,
 $\text{Zn} \leq 0,07 \%$ und/oder
 $0,005 \% \leq \text{Ti} \leq 0,025 \%$.

- 35 12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
 das Homogenisieren des Walzbarrens bei 420 bis 600 °C für mindestens 7 h, durchgeführt wird.

- 40 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
 der Walzbarren beim Warmwalzen auf eine Warmwalzenddicke von 2 mm bis 4 mm warmgewalzt wird und die
 Warmbandendtemperatur zwischen 300 °C und 350 °C beträgt.

- 45 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die Endglüfung für mindestens 150h bei 200 °C bis 225 °C durchgeführt wird.

- 50 15. Verwendung einer Aluminiumlegierungsfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, im mehrschichtigen Verbundwerk-
 stoff, insbesondere Verpackungen mit Barriereanforderung an die Aluminiumfolie.

Claims

- 55 1. Aluminium alloy foil with a thickness of maximum 12 μm , maximum 9 μm or less than 8 μm , wherein the aluminium
 alloy foil has an AA1xxx or AA8xxx aluminium alloy in the material state H2x or O,
characterised in that
 the aluminium alloy foil has a maximum number of pores with a pore size of 1 μm to 200 μm of maximum 12 per
 dm^2 , maximum 8 per dm^2 or maximum 6 per dm^2 , wherein the number of pores is measured according to the

description.

2. Aluminium alloy foil according to claim 1,
characterised in that

the aluminium alloy foil has an oxide layer thickness of 3 to 6 nm measured along the entire width of the aluminium alloy foil, wherein the oxide layer thickness of the aluminium alloy foil at the edge region of the aluminium alloy foil is at most 30% greater than in the middle of the aluminium alloy foil.

3. Aluminium alloy foil according to any one of claims 1 or 2,
characterised in that

the oxide layer thickness is maximally 5 nm on both the matt and gloss side of the aluminium alloy foil.

4. Aluminium alloy foil according to any one of claims 1 to 3,
characterised in that

the aluminium alloy foil has an aluminium alloy with the following alloy constituents in % by weight:

$0.05\% \leq \text{Si} \leq 0.30\%$,

$\text{Fe}: 0.7 \leq \text{Fe} \leq 1.3\%$,

$\text{Cu} \leq 0.05\%$,

$\text{Mn} \leq 0.05\%$,

$\text{Mg} \leq 0.05\%$,

$\text{Cr} \leq 0.05\%$,

$\text{Zn} \leq 0.10\%$,

$\text{Ti} \leq 0.025\%$,

the remainder Al and unavoidable impurities individually at most 0.05%, in total at most 0.15%.

5. Aluminium alloy foil according to claim 4,
characterised in that

the aluminium alloy of the aluminium alloy foil has at least one of the further restrictions of the alloy constituents in % by weight:

$0.05\% \leq \text{Si} \leq 0.30\%$,

$0.8 \leq \text{Fe} \leq 1.15\%$,

$\text{Cu} \leq 0.05\%$,

$0.01\% \leq \text{Mn} \leq 0.04\%$, preferably $0.015\% \leq \text{Mn} \leq 0.035\%$, particularly preferably

$0.018\% \leq \text{Mn} \leq 0.025\%$,

$\text{Mg} \leq 0.01\%$, preferably $\text{Mg} \leq 0.005\%$, particularly preferably $\text{Mg} \leq 0.0035\%$,

$\text{Cr} \leq 0.02\%$,

$\text{Zn} \leq 0.07\%$ and/or

$0.005\% \leq \text{Ti} \leq 0.025\%$.

6. Aluminium alloy foil according to claim 4 or 5,
characterised in that

the aluminium alloy foil in the material state O has a yield strength $R_{p0.2}$ in accordance with DIN EN 546-2 of at least 55 MPa, preferably at least 58 MPa, measured transversely, longitudinally or diagonally to the rolling direction.

7. Aluminium alloy foil according to any one of claims 3 or 4,
characterised in that

the aluminium alloy foil has a tensile strength R_m in accordance with DIN EN 546-2 of at least 80 MPa in the material state H2x or O, measured transversely, longitudinally and/or diagonally to the rolling direction.

8. Aluminium alloy foil according to any one of claims 3 to 5,
characterised in that

the elongation at break $A_{100\text{mm}}$ in accordance with DIN EN 546-2 of the aluminium alloy foil is at least 6.2%, preferably at least 6.5%, measured diagonally to the rolling direction.

9. Method for manufacturing an aluminium alloy foil according to claim 1 to 8, wherein the method comprises the following steps:

- manufacturing an aluminium alloy strip for cold rolling by casting a rolling ingot from an aluminium alloy of an AAxxxx or AA8xxx aluminium alloy, wherein the aluminium alloy melt is filtered before and/or during the casting of the rolling ingot, homogenising the cast rolling ingot and hot rolling of the rolling ingot into a hot strip or continuous casting of a casting strip from a melt of a filtered aluminium alloy of type AA8xxx or AAxxxx with a subsequent, optional hot rolling of the casting strip,

- cold rolling of the aluminium alloy strip to a first intermediate thickness,

- recrystallisation annealing of the cold-rolled aluminium alloy strip at this intermediate thickness,

- cold rolling of the aluminium alloy strip to a second intermediate thickness,

- doubling the aluminium alloy strip and carrying out an intermediate annealing,

- foil rolling of the doubled aluminium alloy strip to the final thickness of the doubled foil,

- separating and winding up the layers at a final thickness of the individual layers of maximum 12, maximum 9 μm or less than 8 μm , wherein optionally the aluminium alloy foil is assembled in a plurality of rolls and

- carrying out a final annealing of the coil or the assembled rolls for at least 150 h at 200 to 245°C furnace air temperature with a final cooling phase for at least 3 h, preferably at least 7 h, at 100°C furnace air temperature.

10. Method according to claim 9,

characterised in that

the aluminium alloy has the following alloy constituents in % by weight:

$0.05\% \leq \text{Si} \leq 0.30\%$,

$0.7 \leq \text{Fe} \leq 1.3\%$,

$\text{Cu} \leq 0.05\%$,

$\text{Mn} \leq 0.05\%$,

$\text{Mg} \leq 0.05\%$,

$\text{Cr} \leq 0.05\%$,

$\text{Zn} \leq 0.10\%$,

$\text{Ti} \leq 0.025\%$,

the remainder Al and unavoidable impurities individually 0.05% by weight, in total at most 0.15% by weight, and

- the recrystallisation annealing of the cold-rolled strip is carried out at furnace air temperature of 450°C to 550°C for at least 5 h and

- the intermediate annealing after doubling the strip is carried out at a furnace air temperature of 240°C to 320°C for 0.5 h.

11. Method according to claim 10,

characterised in that

the aluminium alloy foil has at least one of the following restrictions of the alloy constituents in % by weight:

$0.05\% \leq \text{Si} \leq 0.30\%$,

$0.8\% \leq \text{Fe} \leq 1.15\%$,

$\text{Cu} \leq 0.05\%$,

$0.01\% \leq \text{Mn} \leq 0.04\%$, preferably $0.015\% \leq \text{Mn} \leq 0.035\%$, particularly preferably

$0.018\% \leq \text{Mn} \leq 0.025\%$,

$\text{Mg} \leq 0.01\%$, preferably $\text{Mg} \leq 0.005\%$, particularly preferably $\text{Mg} \leq 0.0035\%$,

$\text{Cr} \leq 0.02\%$,

$\text{Zn} \leq 0.07\%$ and/or

$0.005\% \leq \text{Ti} \leq 0.025\%$.

12. Method according to claim 9 or 11,

characterised in that

the homogenising of the rolling ingot is carried out at 420 to 600°C for at least 7 h.

13. Method according to any one of claims 9 to 12,

characterised in that

the rolling ingot is hot rolled to a hot rolling final thickness of 2 mm to 4 mm during hot rolling and the hot rolling final temperature is between 300°C and 350°C.

14. Method according to any one of claims 9 to 13,

characterised in that

the final annealing is carried out for at least 150 h at 200°C to 225°C.

15. Use of an aluminium alloy foil according to any one of claims 1 to 8, in a multilayer composite material, in particular packages with barrier requirements for the aluminium foil.

Revendications

1. Feuille d'alliage d'aluminium ayant une épaisseur maximale de 12 μm , maximale de 9 μm ou inférieure à 8 μm , ladite feuille d'alliage d'aluminium comprenant un alliage d'aluminium AAlxxx ou AA8xxx dans l'état de matériau H2x ou O,

caractérisée en ce que

ladite feuille d'alliage d'aluminium a un nombre

de pores ayant une grandeur de pores de 1 μm à 200 μm d'un maximum de 12 par dm^2 , d'un maximum de 8 par dm^2 ou d'un maximum de 6 par dm^2 , le nombre de pores étant mesuré selon la description.

2. Feuille d'alliage d'aluminium selon la revendication 1, **caractérisée en ce que**

la feuille d'alliage d'aluminium présente

une épaisseur de couche d'oxyde de 3 à 6 nm mesurée le long de la largeur totale de la feuille d'alliage d'aluminium, l'épaisseur de la couche d'oxyde de la feuille d'alliage d'aluminium étant supérieure d'au maximum 30 % dans la zone excentrée de la feuille d'alliage d'aluminium qu'au centre de la feuille d'alliage d'aluminium.

3. Feuille d'alliage d'aluminium selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que**

l'épaisseur de la couche d'oxyde est de 5 nm au maximum, tant sur la face mate que sur la face brillante de la feuille d'alliage d'aluminium.

4. Feuille d'alliage d'aluminium selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que**

la feuille d'alliage d'aluminium comprend un alliage d'aluminium ayant les composants d'alliage suivants, en % en poids :

$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,30 \%$,

$\text{Fe} : 0,7 \leq \text{Fe} \leq 1,3 \%$,

$\text{Cu} \leq 0,05 \%$,

$\text{Mn} \leq 0,05 \%$,

$\text{Mg} \leq 0,05 \%$,

$\text{Cr} \leq 0,05 \%$,

$\text{Zn} \leq 0,10 \%$,

$\text{Ti} \leq 0,025 \%$,

le reste étant de l'Al et des impuretés inévitables, individuellement au maximum 0,05 % en poids, au total au maximum 0,15 % en poids.

5. Feuille d'alliage d'aluminium selon la revendication 4, **caractérisée en ce que**

l'alliage de la feuille d'alliage d'aluminium présente au moins une des autres limitations des composants de l'alliage en % en poids :

$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,30 \%$,

$0,8 \leq \text{Fe} \leq 1,15 \%$,

$\text{Cu} \leq 0,05 \%$,

$0,01 \% \leq \text{Mn} \leq 0,04 \%$, de préférence $0,015 \% \leq \text{Mn} \leq 0,035 \%$, de manière particulièrement préférée $0,018 \% \leq \text{Mn} \leq 0,025 \%$,

Mg $\leq$ 0,01 %, de préférence Mg $\leq$ 0,005 %, de manière particulièrement préférée
Mg $\leq$ 0,0035 %,
Cr $\leq$ 0,02 %,
Zn $\leq$ 0,07 % et/ou
0,005 % $\leq$ Ti $\leq$ 0,025 %.

6. Feuille d'alliage d'aluminium selon la revendication 4 ou 5,

caractérisée en ce que

la feuille d'alliage d'aluminium présente, à l'état de matériau O, une limite d'élasticité Rp0,2 selon DIN EN 546-2, mesurée transversalement, longitudinalement ou en diagonale par rapport au sens de laminage, d'au moins 55 MPa, de préférence d'au moins 58 MPa.

7. Feuille d'alliage d'aluminium selon l'une des revendications 3 ou 4,

caractérisée en ce que

la feuille d'alliage d'aluminium présente une résistance à la traction Rm selon la norme DIN EN 546-2, mesurée dans le sens transversal, longitudinal et/ou diagonal par rapport au sens de laminage, à l'état de matériau H2x ou O, d'au moins 80 MPa.

8. Feuille d'alliage d'aluminium selon l'une des revendications 3 à 5,

caractérisée en ce que

l'allongement à la rupture A_{100mm} selon DIN EN 546-2 de la feuille d'alliage d'aluminium, mesuré en diagonale par rapport au sens de laminage, est d'au moins 6,2 %, de préférence d'au moins 6,5 %.

9. Procédé de fabrication d'une feuille d'alliage d'aluminium selon les

revendications 1 à 8,

ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- préparation d'une bande d'alliage d'aluminium pour le laminage à froid par coulée d'une billette d'alliage d'aluminium à partir d'un alliage d'aluminium AAxxxx ou AA8xxx, dans laquelle l'alliage d'aluminium fondue est filtré avant et/ou pendant la coulée de la billette, homogénéisation de la barre de laminage coulée et laminage à chaud de la barre de laminage en une bande à chaud ou coulée continue d'une bande de coulée à partir d'une masse fondue d'un alliage d'aluminium filtré de type AA8xxx ou AA1xxx, suivie d'un laminage à chaud optionnel de la bande de coulée,

- laminage à froid de la bande d'alliage d'aluminium à une première épaisseur intermédiaire,
- recuit de recristallisation de la bande d'alliage d'aluminium laminée à froid à cette épaisseur intermédiaire,
- laminage à froid de la bande d'alliage d'aluminium à une deuxième épaisseur intermédiaire,
- doublage de la bande d'alliage d'aluminium et réalisation d'un recuit intermédiaire,
- laminage de la feuille de la bande d'alliage d'aluminium doublée à l'épaisseur finale de la feuille doublée,
- séparation et enroulement des couches à une épaisseur finale des différentes couches de 12, 9 μ m au maximum ou moins de 8 μ m, une confection de la feuille d'alliage d'aluminium en plusieurs rouleaux étant éventuellement effectuée, et
- réalisation d'un recuit final de la bobine ou des rouleaux confectionnés pendant au moins 150 h à une température d'air de four de 200 à 245 °C avec une phase de refroidissement finale pendant au moins 3 h, de préférence au moins 7 h à une température d'air de four de 100 °C.

10. Procédé selon la revendication 9,

caractérisée en ce que

l'alliage d'aluminium comprend les éléments d'alliage suivants, en % en poids :

0,05 % $\leq$ Si $\leq$ 0,30 %,

0,7 $\leq$ Fe $\leq$ 1,3 %,

Cu $\leq$ 0,05 %,

Mn $\leq$ 0,05 %,

Mg $\leq$ 0,05 %,

Cr $\leq$ 0,05 %,

Zn : $\leq$ 0,10 %,

Ti : $\leq$ 0,025 %,

le reste étant Al et des impuretés inévitables individuellement 0,05 % en poids, au total au maximum 0,15 %

en poids, et

- le recuit de recristallisation de la bande laminée à froid est effectué à une température d'air du four de 450 °C à 550 °C pendant au moins 5h et
- le recuit intermédiaire après le doublage de la bande est effectué à une température d'air du four de 240 °C à 320 °C pendant 0,5h.

11. Procédé selon la revendication 10,

caractérisée en ce que

la feuille d'alliage d'aluminium présente au moins une des limitations suivantes des composants de l'alliage en % en poids :

$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,30 \%$,

$0,8 \% \leq \text{Fe} \leq 1,15 \%$,

$\text{Cu} \leq 0,05 \%$,

$0,01 \% \leq \text{Mn} \leq 0,04 \%$, de préférence $0,015 \% \leq \text{Mn} \leq 0,035 \%$, de manière particulièrement préférée $0,018 \% \leq \text{Mn} \leq 0,025 \%$,

$\text{Mg} \leq 0,01 \%$, de préférence $\text{Mg} \leq 0,005 \%$, de manière particulièrement préférée $\text{Mg} \leq 0,0035 \%$,

$\text{Cr} \leq 0,02 \%$,

$\text{Zn} \leq 0,07 \%$ et/ou

$0,005 \% \leq \text{Ti} \leq 0,025 \%$.

12. Procédé selon la revendication 9 ou 11,

caractérisée en ce que

l'homogénéisation de la barre de laminage

est effectuée à une température comprise entre 420 et 600 °C pendant au moins 7 heures

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12,

caractérisée en ce que

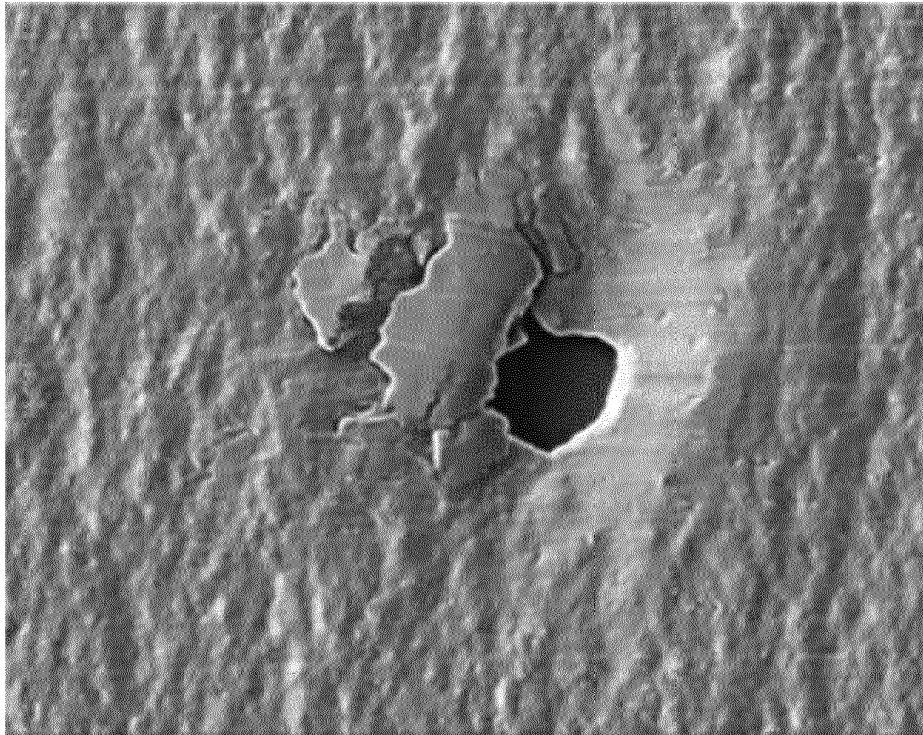
la billette est laminée à chaud jusqu'à une épaisseur finale de laminage à chaud de 2 mm à 4 mm et la température finale de laminage à chaud est comprise entre 300°C et 350°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13,

caractérisée en ce que

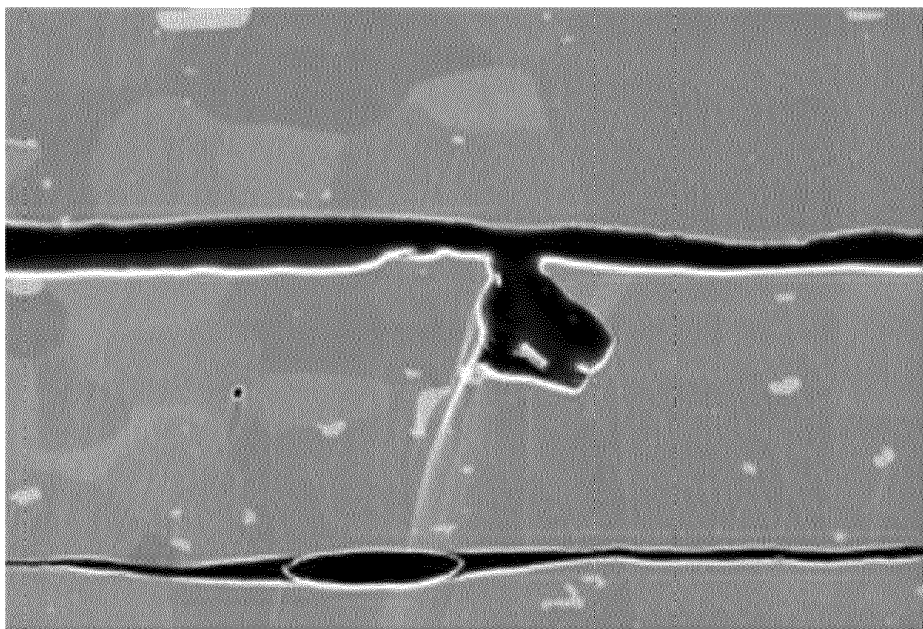
le recuit final est effectué à une température comprise entre 200°C et 225°C pendant au moins 150h.

15. Utilisation d'une feuille d'alliage d'aluminium selon l'une des revendications 1 à 8, dans un matériau composite multicouche, en particulier des emballages avec exigence de barrière pour la feuille d'aluminium.



10 μm Mag = 500X EHT = 10.000 kV Signal A = SE2
Dateiname = 013.tif WD = 8,4mm

Fig.1a



1 μm Mag = 500KX EHT = 200 kV Signal A = SE2

Fig.1b

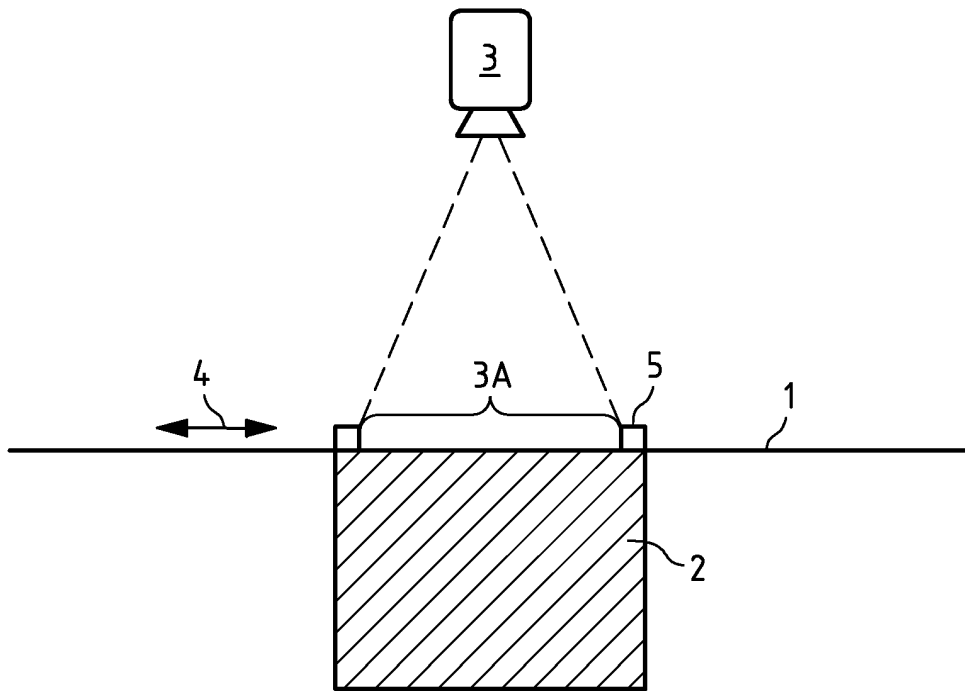


Fig.2

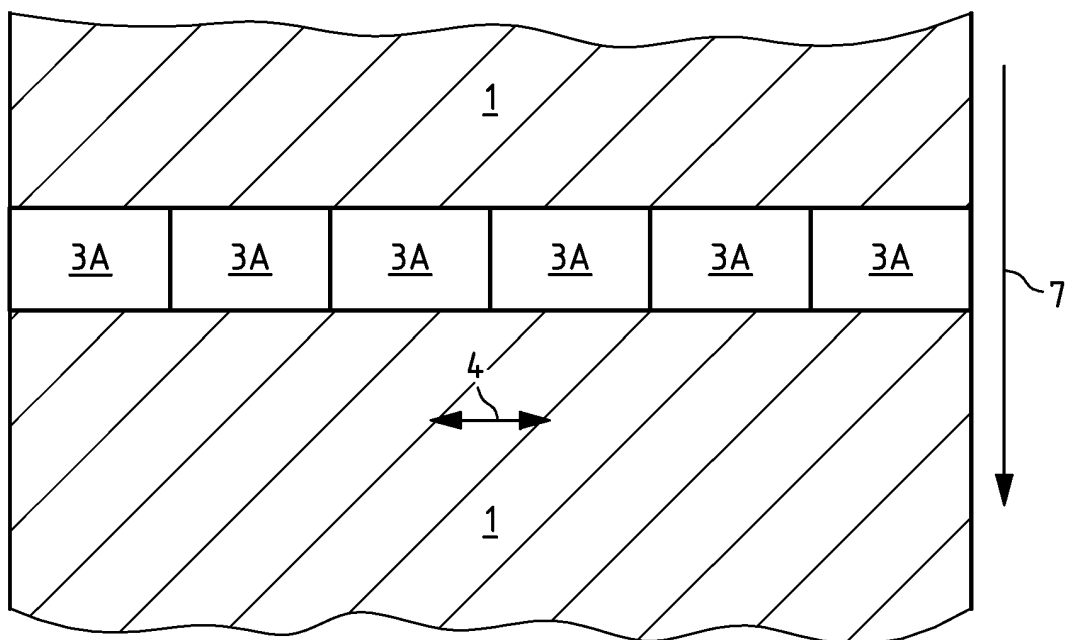


Fig.3

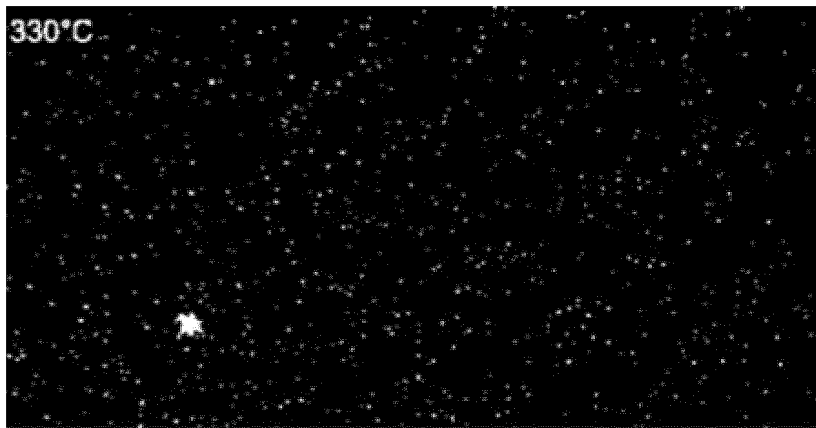


Fig.4a



Fig.4b

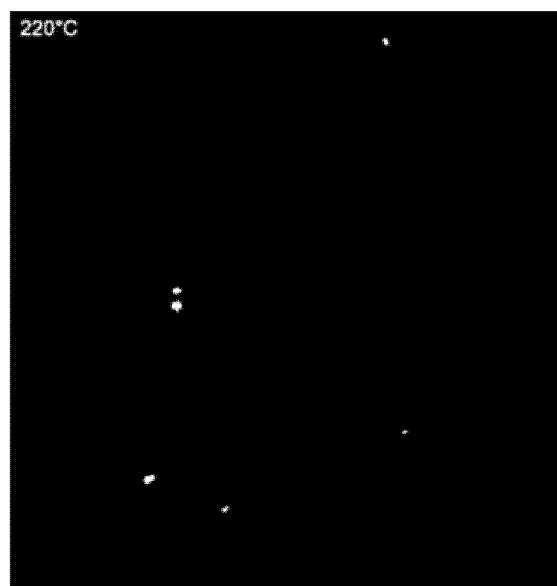


Fig.4c

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20020043310 A1 [0004]