

Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400849**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vervaardigen van een aluminiumsubstraat voor een magnetisch registratiemedium.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C25D 11/06, G11B 5/62.
- ⑦1 Aanvrager: Nippon Light Metal Company Limited te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8400849.
- ②2 Ingediend 16 maart 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 18 maart 1983.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 44364/83 .
- ⑥2 - -

- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het vervaardigen van een aluminiumsubstraat voor een magnetisch registratiemedium.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een aluminiumsubstraat voor de vervaardiging van magnetische registratiemedia, welke substraat aan het oppervlak daarvan is voorzien van een anodisch geoxydeerde film of laag. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een aluminiumsubstraat voor de vervaardiging van magnetische registratiemedia met grote dichtheid, welke substraat in hoofdzaak geen "black spot"-defecten vertoont en een bijzonder goede gladheid en warmtebestendigheid bezit.

De laatste tijd is er veel vraag naar het vergroten van de registratiedichtheid van magnetische registratiemedia, zoals magnetische schijven, enz. Om aan deze vraag te voldoen is het nodig de dikte van de aan een oppervlak van de substraat te vormen magnetische mediumlaag en de afstand tussen de magneetkop en het magnetische medium te reduceren. Het is nodig, dat de substraat van dergelijke magnetische registratiemedia meer goede oppervlakte-eigenschappen heeft ten aanzien van gladheid en hardheid.

Als een substraat voor het vervaardigen van magnetische registratiemedia met grote dichtheid, als boven vermeld, is een aluminiumsubstraat met aan het oppervlak daarvan een anodische oxydefilm toegepast.

Een aluminiumsubstraat met een dergelijke anodische oxydefilm is gewenst omdat de aan het oppervlak van het aluminium gevormde anodische oxydefilm hard is en een bijzonder goede slijtageweerstand heeft, goed kan worden gepolijst, waardoor op een eenvoudige wijze met grote nauwkeurigheid een glad oppervlak kan worden verkregen, en aan het oppervlak daarvan op een eenvoudige wijze een dunne magnetische laag kan worden gevormd.

Tot nu toe is voor het op een eenvoudige wijze van een anodische oxydefilm met een geschikte hardheid voor het vervaardigen van magnetische registratiemedia op een aluminiumsubstraat, gewoonlijk gebruik gemaakt van een electrolytische behandeling waarbij een zwavelzuuroplossing werd toegepast, als beschreven in het Britse octrooi-

8400849

schrift 1.493.160. Een aluminiumsubstraat waarop een anodische oxydefilm is gevormd onder gebruik van een zwavelzuuroplossing (hierna betiteld als een anodische zwavelzuur-oxydefilm) heeft evenwel fouten, zoals later zal worden toegelicht, en deze fouten zijn beletselen om de registratie-
 5 dichtheid van een magnetische registratiemedium te vergroten.

Eén van deze fouten is het zogenaamde "black spot"-defect. Verontreinigingen, zoals ijzer, silicium, enz., welke in aluminium of een aluminiumlegering aanwezig zijn, kristalliseren als intermetallische verbindingen, die aan het oppervlak van het aluminium of de
 10 aluminiumlegering als microscopische vlekken aanwezig zijn. Bij deze microscopische vlekken wordt tijdens de electrolytische behandeling geen anodische film gevormd. De vlekken zijn in het begin zeer kleine vlekken van een submicron-orde, doch worden groter bij het groeien van de anodische oxydefilm en vertonen fijne putachtige defecten met een diameter van
 15 5 tot 10 μm in een anodische zwavelzuur-oxydefilm met een dikte van meer dan 5 μm of meer. Indien een substraat een groot aantal van deze defecten bezit, is de signaalfout in het magnetische registratiemedium groot, en derhalve is de aanwezigheid van het defect ongewenst.

Een andere fout is het thermisch scheuren. In het geval
 20 van een aluminiumsubstraat voor een magnetische registratiemedium met grote dichtheid, is het nodig op het oppervlak van de aluminiumsubstraat door spetteren of neerslag uit de dampfase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aan te brengen, gevolgd door een verhitting tot 300 - 400°C voor het vormen van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, doch wanneer de aluminiumsubstraat tot een dergelijke hoge temperatuur wordt
 25 verhit, scheurt de op de substraat gevormde anodische zwavelzuurfilm, waardoor de kans bestaat op de vorming van slechte produkten. Derhalve moet de dikte van de anodische oxydefilm worden gereduceerd tot een waarde van 1 tot 3 μm , hetgeen leidt tot een reductie van de kopbreukweerstand van de aluminiumsubstraat en derhalve is het optreden van scheuren
 30 ongewenst.

Tengevolge van proeven, welke zijn uitgevoerd ter verbetering van een aluminiumsubstraat met een anodische oxydefilm, is gebleken, dat wanneer voor het vormen van de anodische oxydefilm op aluminium een waterige chroomzuuroplossing wordt gebruikt en de electrolyse plaats-
 35 vindt bij een constante spanning, welke hoger ligt dan de spanning, die wordt toegepast bij de conventionele chroomzuurelectrolyse, een aluminium-

8400849

substraat met geen "black spot"-defecten en geen thermische scheuren kan worden verkregen.

Voorts is het gebleken, dat wanneer in het geval, dat de dikte van de anodische oxydefilm op aluminium meer dan 10 μ m bedraagt:
 5 en gebruik wordt gemaakt van het bovenstaande chroomzuurproces, de hardheid van de op deze wijze gevormde film ongeveer een waarde heeft van of meer dan 300 Hv in Vickers hardheid, welke nodig is voor kopbreukweerstand en -krasweerstand bij dit type aluminiumsubstraat.

Een eerste doel van de uitvinding is het verschaffen
 10 van een werkwijze voor het vervaardigen van een aluminiumsubstraat voor een magnetische registratiemedium waarop een anodische oxydefilm wordt gevormd, welke hard is, een zeer goede warmtebestendigheid heeft, en praktisch geen "black spot"-defecten vertoont.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van
 15 een aluminiumsubstraat voor een magnetisch registratiemedium met grote dichtheid.

Andere oogmerken en effecten van de uitvinding blijken uit de hierna volgende gedetailleerde toelichting.

Om deze oogmerken te verkrijgen voorziet de uitvinding in een werkwijze voor het vervaardigen van een aluminiumsubstraat voor een magnetisch registratiemedium, waarbij een aluminiummateriaal onder gebruik van een oplossing, die 1,5 tot 15 gew.% chroomzuur als de electrolyt bevat, electrolytisch wordt behandeld bij een constante spanning, welke groter is dan 60 volt.

25 Een aluminiummateriaal, dat voor de substraat volgens de uitvinding wordt gebruikt, is zeer zuiver aluminium, zoals aluminium met een zuiverheid van meer dan 99,9% of een legering, die is opgebouwd uit het bovenstaande aluminium met grote zuiverheid als basismetaal en 2 tot 6 gew.% magnesium. Wanneer aluminium met grote zuiverheid als
 30 het aluminiummateriaal wordt gebruikt, kan het aluminium worden gevoerd met een aluminiumlegering of een stijf niet-magnetisch materiaal, zoals een harde kunsthars, om aan de substraat een vastheid mede te delen.

Een dergelijk aluminiummateriaal wordt tot een cirkel of een andere gewenste vorm gevormd en na het glad maken van het oppervlak
 35 daarvan door slijpen of polijsten, vindt aan het oppervlak van het aluminiummateriaal een anodische oxydeerbehandeling plaats onder gebruik van een chroomzuur bevattende electrolyt.

8400849

Volgens de uitvinding is de concentratie van een waterige chroomzuuroplossing, die als de electrolyt wordt gebruikt, 1,5 tot 15%, bij voorkeur 2 - 5%, is de temperatuur van de electrolyt 30 tot 50°C, bij voorkeur 33 tot 42°C, en is de stroomdichtheid 0,1 tot 0,8 amp./dm²,
 5 bij voorkeur 0,25 - 0,65 amp./dm², d.w.z., dat deze omstandigheden volgens de uitvinding bijna dezelfde zijn als de omstandigheden bij een conventionele anodische oxydatiebehandeling met chroomzuur en constante spanning, het "Buzzard"-proces genoemd. De electrolytische spanning volgens de uitvinding is echter hoger dan de electrolytische spanning van
 10 40 volt bij het Buzzard-proces en hoger dan 60 volt, bij voorkeur 75 tot 100 volt.

Voorts wordt door het toevoegen van oxaalzuur aan het electrolyt in een hoeveelheid, welke niet meer bedraagt dan 1/5 van de hoeveelheid chroomzuur in het electrolyt, de stroomdichtheid vergroot en
 15 kan de filmvormingssnelheid en/of de hardheid van de film worden vergroot zonder dat andere effecten van de uitvinding worden gereduceerd. Indien de concentratie van het oxaalzuur in het electrolyt meer dan 1/5 van de hoeveelheid chroomzuur bedraagt, wordt de thermische scheurweerstand van de gevormde film gereduceerd en bestaat kans op het optreden van
 20 "black spot"-defecten.

Indien verder de hoeveelheid aluminiumionen, die in het electrolyt aanwezig zijn, tijdens de electrolyse volgens de uitvinding een bepaalde grens overschrijdt, neemt de stroomdichtheid plotseling af, waardoor de warmtebestendigheid en de hardheid van de op het aluminiummateriaal gevormde film wordt gereduceerd. Derhalve is het gewenst de concentratie aan aluminiumionen in het electrolyt onder 1/20 van die van het chroomzuur tijdens de electrolyse te houden.

De op deze wijze verkregen aluminiumsubstraat heeft bijzonder goede eigenschappen, welke geschikt zijn voor magnetische registratiemedië met grote registratiedichtheid. aangezien praktisch geen
 30 kleine "black spot"-defecten in de aluminiumsubstraat worden gevormd wanneer de dikte van de film meer dan 10 µm bedraagt, de hardheid van de aluminiumsubstraat even goed is als of beter is dan die van de aluminiumsubstraat, welke is behandeld met het conventionele anodische oxydatie-
 35 proces met zwavelzuur, waardoor de aluminiumsubstraat volgens de uitvinding een bijzonder goed polijstvermogen en een bijzonder goede krasbestendigheid

8400849

heid heeft, en wanneer de aluminiumsubstraat, die volgens de uitvinding wordt behandeld, op 300 tot 400°C wordt gehouden om aan het oppervlak daarvan een magnetische laag te vormen, geen fijne scheuren optreden ten gevolge van de bijzonder goede warmtebestigheid van de aluminiumsubstraat.

5 Hierna zullen proeven, welke zijn uitgevoerd, nader worden beschreven.

Aluminium-magnesiumlegeringsplaten (Al-3% Mg), vervaardigd onder gebruik van aluminium met grote zuiverheid van 99,99%, werden aan een electrolytische behandeling blootgesteld in een waterige
10 5%'s chroomzuroplossing, bij 35°C en een constante gelijkspanning, en de "black spot"-vorming bij de behandelde aluminiumsubstraten werd bij elke electrolytische spanning gecontroleerd, waarbij het resultaat is aangegeven in tabel 1. Voorts werden dezelfde specimina gedurende 2 uur verhit tot 350°C en werd de vorming van fijne scheuren onderzocht en het
15 resultaat is eveneens aangegeven in tabel 1 tezamen met de hardheid van de film, die op de platen is gevormd, in verband met de krasbestendigheid en de kopbreukweerstand.

Verder werden ter vergelijking dezelfde evaluatieproeven als boven uitgevoerd bij een aluminiumlegering met dezelfde samenstelling
20 als die welke werd gebruikt bij de bovenstaande proeven, onderworpen aan een conventioneel anodisch oxydatieproces met zwavelzuur (15% H_2SO_4 -oplossing, bad-temperatuur 20°C, constante spanning 10 volt) en de evaluatieresultaten zijn in dezelfde tabel aangegeven.

Bij deze proeven bedroeg de anodische filmdikte van de
25 specimina, vervaardigd volgens de uitvinding, 12 μm en die van de specimina vervaardigd onder gebruik van het conventionele proces, 6 μm .

Bij de evaluatie van de "black spot", aangegeven in tabel 1, betekent 0, dat geen of één "black spot", kleiner dan 2,5 μm werd waargenomen in het microscopische veldgebied (0,36 mm^2) en geeft
30 een Δ aan, dat geen of één "black spot", kleiner dan 3,5 μm in het bovengenoemde gebied werd waargenomen, terwijl X het optreden van meer of grotere "black spots" betekent.

Voorts vond een evaluatie van de vorming van fijne scheuren plaats door microscopische waarneming van het oppervlak van de aluminiumsubstraat na het uitvoeren van de bovengenoemde warmtebehandeling.
35 Bij de in tabel 1 weergegeven evaluatie betekenen 0, Δ en X respectievelijk geen scheuren, gedeeltelijk scheuren en totaal scheuren.

De evaluatie van de hardheid geschiedde onder gebruik van een micro-Vickers-hardheidstestinrichting (belasting 15 g).

T A B E L 1

	Spanning (volt)	"Black spot"	Scheur	Hardheid Hv
5	40	Δ	X	183
	60	Δ	Δ	252
	80	0	0	313
	100	0	0	260
	120	Δ	0	225
10	Conventioneel proces	X	X	290

Voorts werden aluminiumlegeringsspecimina, elk met dezelfde samenstelling als de aluminiumlegering, die bij de voorafgaande proeven werd gebruikt, onderworpen aan een anodische oxydatiebehandeling onder gebruik van een waterige chroomzuuroplossing met dezelfde temperatuur en concentratie als die van de voorafgaande proeven bij een constante spanning van 75 volt voor het vormen van anodische oxydefilms met respectievelijk verschillende dikten, en werd de vorming van "black spots" nagegaan, waarbij de resultaten zijn aangegeven in tabel 2.

Daarna werden de aluminiumlegeringsspecimina gedurende 2 uur op 300°C, 350°C of 400°C gehouden en werden in elk geval de scheuren nagegaan. De resultaten zijn eveneens aangegeven in tabel 2.

De evaluatiemodes voor de "black spot" en de hardheid zijn dezelfde als bij de voorafgaande in tabel 1 aangegeven proeven.

T A B E L 2

Filmdikte (μm)	Scheur			"Black spot"	Hardheid Hv
	300°C	350°C	400°C		
3	0	0	0	0	165
6	0	0	0	0	245
10	0	0	0	0	298
13	0	0	0	0	325
15	0	0	0	0	315
18	0	0	Δ	0	302
20	Δ	Δ	X	-	285

10 Uit de in de tabellen 1 en 2 weergegeven resultaten
blijkt het volgende.

Bij de aluminiumsubstraten, welke werden behandeld met het proces volgens de uitvinding, d.w.z. werden onderworpen aan een electrolytische behandeling onder gebruik van een waterige chroomzuuroplos-
15 sing met een constante electrolytische spanning, welke groter is dan 60 volt, werd geen of bijna geen "black spot" waargenomen, werden geen scheuren door verhitting voor het vormen van een magnetische laag gevormd wanneer de dikte van de film minder dan ongeveer 18 μm bedraagt, en vol-
doet de aluminiumsubstraat aan de hardheid, welke nodig is voor een sub-
20 straat van dit type wanneer de filmdikte meer dan 10 μm bedraagt. Ander- zijds is het bij een aluminiumsubstraat, welke wordt onderworpen aan een electrolytische behandeling onder gebruik van een waterige zwavelzuuroplos-
sing volgens een conventionele anodische oxydatiebehandeling of een alu-
miniumsubstraat, welke wordt onderworpen aan een electrolytische behande-
25 ling onder gebruik van een waterige chroomzuuroplossing onder conventio-
nele omstandigheden, d.w.z. bij een spanning van ongeveer 40 volt, lastig om aan de drie criteria voor "black spot", scheuren en hardheid te voldoen.

Vervolgens werd een aluminium-magnesiumlegeringssub-
straat met dezelfde samenstelling als die, welke bij de voorafgaande
30 proeven werd gebruikt, aan een electrolytische behandeling onderworpen in elk van electrolytische baden met een waterige 5%'s chroomzuuroplossing, welke een verschillende hoeveelheid oxaalzuur bevatte, bij een constante spanning van 90 volt, waarbij de badtemperatuur werd gevarieerd, en de stroomdichtheid (amp./dm²) en de Vickers hardheid Hv (belasting: 20 g)

8400849

in elk geval werden gemeten. De op deze wijze verkregen resultaten zijn aangegeven in tabel 3. Bovendien was de dikte van de film, die op de aluminiumplaat werd gevormd, in elk geval 13 μ m.

T A B E L 3

5	Gehalte oxaalzuur (%)	Badtemperatuur ($^{\circ}$ C)					
		30		35		40	
		C.D.*	hardheid	C.D.	hardheid	C.D.	hardheid
	0	0,25	280	0,43	339	0,60	278
10	0,1	0,28	296	0,44	350	0,62	298
	0,5	0,29	300	0,46	356	0,64	321

(*) : C.D.: stroomdichtheid

Zoals uit de resultaten van de bovenstaande tabel blijkt, is het duidelijk, dat in het geval van het gebruik van alleen een waterige chroomzuuroplossing, de op het aluminium gevormde film de neiging heeft om zacht te worden wanneer de badtemperatuur hoger wordt doch de hardheid van de film kan zelfs bij een hoge temperatuur worden vergroot door het toevoegen van een kleine hoeveelheid oxaalzuur aan het electrolyt en in het geval van het gebruik van een waterige chroomzuuroplossing, welke oxaalzuur bevat, kan een film met bijna dezelfde hardheid als in het geval van het vormen van een film onder gebruik van een chroomzuuroplossing, bij een hogere badtemperatuur worden verkregen dan bij de voorafgaande electrolytische behandeling, waardoor de stroomdichtheid kan worden vergroot en de behandelingstijd kan worden verkort.

Zoals boven is toegelicht, kunnen door de werkwijze volgens de uitvinding de ernstigste problemen bij de aluminiumsubstraat voor een magnetisch registratiemedium namelijk de vorming van "black spots", de vorming van scheuren bij een behandeling bij hoge temperatuur, en de reductie van kopbreukweerstand en krasweerstand in hoofdzaak worden opgelost.

Hierna zal de werkwijze volgens de uitvinding verder worden omschreven aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

Na een schijf (binnendiameter van 75 mm, buitendiameter

8400849

van 200 mm en een dikte van 2 mm) van een aluminiumlegering (Al-3% Mg), verkregen onder gebruik van aluminium met een zuiverheid van 99,99%, aan een geschikte oppervlakte-polijsthandeling te onderwerpen, werd de schijf in een niet-etsend ontvettingsmiddel afgespoeld en daarna aan een anodische oxydatiebehandeling onderworpen. D.w.z., dat de bovengenoemde aluminiumlegeringsschijf werd ondergedompeld in een waterige 3,5% 's chroomzuuroplossing, die bij 35°C werd gehouden, en waarbij de electrolytische behandeling werd uitgevoerd door een gelijkstroom, waarbij de aluminiumlegeringsschijf als de anode werd gebruikt, bij een constante spanning van 80 volt te laten vloeien. Door de electrolyse gedurende ongeveer 60 minuten bij een stroomdichtheid van 0,45 amp./dm² uit te voeren, werd een aluminiumsubstraat met een ondoorzichtige en gladde anodische film met een dikte van 12 μ m verkregen.

Door de werking van de electrolyse werd de concentratie aan aluminiumionen 2 g/l gehouden.

Vervolgens werd de schijfvormige substraat gepolijst met een slijpmedium, bestaande uit fijn aluminiumoxydepoeider (-3 μ m).

De oppervlakte-ruwheid van de gepolijste substraat bedroeg 0,02 μ m (Rmax).

Na het polijsten van de schijfvormige substraat werd de hardheid daarvan gemeten door middel van een micro-Vickers-hardheidstestinrichting (belasting: 15 g). De hardheid was 308 Hv.

Wanneer het oppervlak van de schijfvormige substraat werd onderzocht met een microscoop, werd geen "black spot"-defect waargenomen.

Voorts werd wanneer de substraat daarna gedurende 2 uur tot 350°C werd verhit, aan het oppervlak geen scheur waargenomen.

Voorbeeld 2

Na het onderwerpen van een schijfvormige substraat (binnendiameter 75 mm, buitendiameter 200 mm en dikte 2 mm) van een aluminiumlegering (Al-4% Mg), verkregen onder gebruik van aluminium met een zuiverheid van 99,99%, aan een geschikte oppervlakte-polijstwerking, werd de schijfvormige aluminiumsubstraat ondergedompeld in een waterige 5% 's chroomzuuroplossing van 35°C, die 1% oxaalzuur bevatte, en de electrolytische behandeling werd uitgevoerd bij een constante gelijkspanning van 100 volt, waarbij de schijf als de anode werd gebruikt, voor het vor-

8400849

men van een ondoorzichtige en gladde anodische film met een dikte van 12 μm . De stroomdichtheid bij de electrolytische behandeling bedroeg 0,45 amp./ dm^2 en de behandelingstijd bedroeg 45 minuten. Bij de electrolyse werd de concentratie aan aluminiumionen onder 2 g/l gehouden.

- 5 De Vickers hardheid (belasting: 15 g) van de verkregen schijfvormige substraat na polijsten bedroeg 351 Hv en wanneer het oppervlak van de schijfvormige substraat werd onderzocht met een microscop, werd geen "black spot"-defect waargenomen. Wanneer de substraat daarna gedurende 2 uur tot 350°C werd verhit, werd aan het oppervlak
- 10 geen scheur waargenomen.

8400849

CONCLUSIES

=====

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een aluminium-substraat voor magnetische registratiemedia, met het kenmerk, dat een aluminiummateriaal aan een electrolytische behandeling wordt onderworpen bij een constante electrolytische spanning, welke groter is dan 60 volt, 5 onder gebruik van een waterige oplossing van 1,5 tot 15 gew.% chroomzuur als electrolyt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de electrolytische behandeling plaatsvindt bij een constante spanning van 70 volt tot 100 volt.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het aluminiummateriaal bestaat uit aluminium met een zuiverheid van meer dan 99,9% of een aluminiumlegering bestaande uit het bovengenoemde zeer zuivere aluminium als basismetaal en 2 tot 6 gew.% magnesium.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de 15 electrolyt verder oxaalzuur bevat in een hoeveelheid, die niet meer dan 1/5 van de concentratie van chroomzuur in het electrolyt bedraagt.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat tij- dens het uitvoeren van de electrolytische behandeling de concentratie van de aluminiumionen in het electrolyt onder 1/20 van die van het chroomzuur 20 wordt gehouden.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de dikte van de door de electrolyse gevormde anodische oxydefilm varieert van 10 μ m tot 18 μ m.
7. Aluminiumsubstraat voor magnetische registratiemedia 25 vervaardigd door een werkwijze, waarbij een aluminiummateriaal aan een electrolytische behandeling bij een constante electrolytische spanning, welke meer dan 60 volt bedraagt, onder gebruik van een waterige oplossing van 1,5 tot 15 gew.% chroomzuur als het electrolyt wordt onderworpen.

8400849