



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**17.06.2020 Patentblatt 2020/25**

(51) Int Cl.:  
**C25D 7/06 (2006.01)**  
**C25D 3/06 (2006.01)**  
**C25D 17/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **19206950.8**

(22) Anmeldetag: **04.11.2019**

(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**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(30) Priorität: **13.12.2018 DE 102018132075**

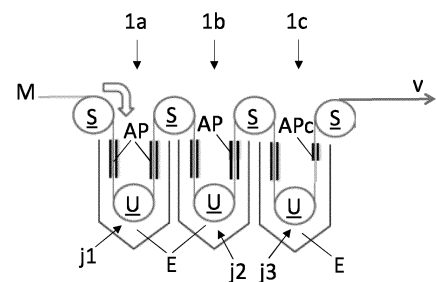
(71) Anmelder:  
• **ThyssenKrupp Rasselstein GmbH**  
**56626 Andernach (DE)**  
• **thyssenkrupp AG**  
**45143 Essen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Dr. Marmann, Andrea**  
**54498 Piesport (DE)**  
• **Molls, Christoph**  
**53177 Bonn (DE)**  
• **Görtz, Rainer**  
**53498 Bad Breising (DE)**  
• **Lenz, Thomas**  
**53489 Sinzig (DE)**

(74) Vertreter: **Charrier Rapp & Liebau**  
**Patentanwälte PartG mbB**  
**Fuggerstraße 20**  
**86150 Augsburg (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT EINER BESCHICHTUNG AUS CHROM UND CHROMOXID BESCHICHTETEN METALLBANDS AUF BASIS EINER ELEKTROLYTLÖSUNG MIT EINER DREIWERTIGEN CHROMVERBINDUNG**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung (B) beschichteten Metallbands (M), wobei die Beschichtung (B) Chrommetall und Chromoxid enthält und elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung (E), welche eine dreiwertige Chromverbindung enthält, auf das Metallband (M) aufgebracht wird, indem das Metallband (M) als Kathode geschaltet während einer Elektrolysedauer in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird. Eine effiziente Abscheidung einer Beschichtung mit einem hohen Chromoxid-Anteil wird erreicht, wenn das Metallband (M) mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a bis 1h) geleitet wird, wobei zumindest in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank (1c; 1h) oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) die Elektrolytlösung (E) eine über das Volumen des Elektrolysetanks gemittelte Temperatur von höchstens 40°C aufweist und die Elektrolysedauer ( $t_E$ ), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, in dem letzten Elektrolysetank (1c) oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) kleiner als 2,0 Sekunden ist.



**Fig. 1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung aus Chrom und Chromoxid beschichteten Metallbands nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Zur Herstellung von Verpackungen sind aus dem Stand der Technik elektrolytisch mit einer Beschichtung aus Chrom und Chromoxid beschichtete Stahlbleche bekannt, welche als zinnfreies Stahlblech ("Tin Free Steel", TFS) oder als "Electrolytic Chromium Coated Steel (ECCS)" bezeichnet werden und eine Alternative zu Weißblechen darstellen. Diese zinnfreien Stahlbleche zeichnen sich besonders durch ein gutes Haftvermögen für Lacke oder organische Schutzbeschichtungen (wie bspw. Polymerbeschichtungen aus PP oder PET) aus. Trotz der geringen Dicke der Beschichtung aus Chrom und Chromoxid, die in der Regel weniger als 20 nm beträgt, weisen diese chrombeschichteten Stahlbleche eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute Verarbeitbarkeit in Umformverfahren zur Herstellung von Verpackungen, bspw. in Tiefzieh- und Abstreckziehverfahren, auf.

**[0003]** Zur Beschichtung des Stahlsubstrats mit einer metallisches Chrom und Chromoxid enthaltenden Beschichtung sind aus dem Stand der Technik elektrolytische Beschichtungsverfahren bekannt, mit denen die Beschichtung in einer Bandbeschichtungsanlage auf ein bandförmiges Stahlblech unter Verwendung eines Chrom-VI-haltigen Elektrolyten appliziert wird. Diese Beschichtungsverfahren weisen allerdings aufgrund der umwelt- und gesundheitsgefährdenden Eigenschaften der im Elektrolyseverfahren verwendeten Chrom-VI-haltigen Elektrolyten erhebliche Nachteile auf und müssen in absehbarer Zeit durch alternative Beschichtungsverfahren ersetzt werden, da die Verwendung von Chrom-VI-haltigen Materialien zukünftig verboten sein wird.

**[0004]** Aus diesem Grund wurden im Stand der Technik bereits elektrolytische Beschichtungsverfahren entwickelt, die auf den Einsatz von Chrom-VI-haltigen Elektrolyten verzichten können. So ist bspw. aus der WO 2015/177315-A1 ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines elektrisch leitenden Substrats, bei dem es sich insbesondere um ein Schwarzblech (unbeschichtetes Stahlblech) oder um ein Weißblech (verzinnertes Stahlblech) handeln kann, mit einer Chrommetall-Chromoxid (Cr-CrOx)-Schicht bekannt, in dem das Substrat als Kathode geschaltet in Kontakt mit einer Elektrolytlösung gebracht wird, welche eine dreiwertige Chromverbindung (Cr-III) enthält, wobei eine Anode vorgesehen ist, die die Oxidation von Chrom(III)-Ionen zu Chrom(VI)-Ionen unterbindet oder zumindest reduziert und Wasserstoffblasen, die während der elektrolytischen Abscheidung der Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats entstehen, entfernt werden. Dabei wurde fest gestellt, dass die Abscheidereaktion und die Oberflächenbeschaffenheit der elektrolytisch abgeschiedenen Beschichtung von der Temperatur der Elektrolytlösung abhängt und dass Temperaturen der Elektrolytlösung zwischen 30°C und 70°C geeignet sind, um Beschichtungen mit einer guten Oberflächenerscheinung zu erzeugen. Ein bevorzugter Temperaturbereich zwischen 40°C und 60°C ist dabei als in Bezug auf eine effiziente Abscheidungsreaktion vorteilhaft erkannt worden, weil die Elektrolytlösung bei diesen Temperaturen eine gute Leitfähigkeit aufweist.

**[0005]** Aus der WO 2015/177314-A1 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines bandförmigen Stahlblechs mit einer Chrommetall-/Chromoxid (Cr-CrOx)-Schicht in einer Bandbeschichtungsanlage bekannt, in dem das Stahlblech als Kathode geschaltet mit hohen Bandgeschwindigkeiten von mehr als 100 m/min durch eine Elektrolytlösung geleitet wird, welche eine dreiwertige Chromverbindung (Cr-III) enthält. Dabei wurde beobachtet, dass die Zusammensetzung der Beschichtung, die je nach den in der Elektrolytlösung neben der dreiwertigen Chromverbindung (Cr-III) noch enthaltenen Komponenten außer den Bestandteilen Chrommetall und Chromoxid auch noch Chromsulfate und Chromcarbid enthalten kann, ganz wesentlich von den Stromdichten der Elektrolyse abhängt, die beim elektrolytischen Abscheidungsprozess in den Elektrolysetanks, in denen die Elektrolytlösung enthalten ist, an den Anoden eingestellt werden. Es wurde fest gestellt, dass sich in Abhängigkeit der Stromdichte drei Bereiche (Regime I, Regime II und Regime III) ausbilden, wobei in einem ersten Bereich mit niedriger Stromdichte bis zu einer ersten Stromdichteschwelle (Regime I) noch keine chromhaltige Abscheidung auf dem Stahlsubstrat erfolgt, in einem zweiten Bereich mit mittlerer Stromdichte (Regime II) ein linearer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Gewichtsauflage der abgeschiedenen Beschichtung besteht und bei Stromdichten oberhalb einer zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) eine teilweise Zersetzung der applizierten Beschichtung erfolgt, so dass die Gewichtsauflage des Chrom der applizierten Beschichtung in diesem Bereich bei ansteigender Stromdichte zunächst abfällt und sich dann bei höheren Stromdichten auf einen gleichbleibenden Wert einstellt. Dabei wird in dem Bereich mit mittlerer Stromdichte (Regime II) im Wesentlichen metallisches Chrom mit einem Gewichtsanteil von bis zu 80% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung) auf dem Stahlsubstrat abgeschieden und oberhalb der zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) enthält die Beschichtung einen höheren Anteil an Chromoxid, der in dem Bereich der höheren Stromdichten zwischen 1/4 und ein 1/3 der Gesamtgewichtsauflage der Beschichtung ausmacht. Die Werte der Stromdichteschwellen, die die Bereiche (Regime I bis III) voneinander abgrenzen, sind dabei abhängig von der Bandgeschwindigkeit, mit der das Stahlblech durch die Elektrolytlösung bewegt wird.

**[0006]** In der WO 2014/079909 A1 ist erwähnt, dass zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Korrosionsbeständigkeit eines mit einer Chrom-Chromoxid-Beschichtung beschichteten Schwarzblechs (Stahlblech) eine Mindestauflage der Beschichtung von wenigstens 20 mg/m<sup>2</sup> erforderlich ist, um eine mit herkömmlichem ECCS

vergleichbare Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Es hat sich ferner gezeigt, dass zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Korrosionsbeständigkeit eine Mindestauflage von Chromoxid von wenigstens 5 mg/m<sup>2</sup> in der Beschichtung erforderlich ist.

**[0007]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines möglichst effizienten und großtechnisch in einer Bandbeschichtungsanlage durchführbaren Verfahrens zur Herstellung eines mit einer Beschichtung aus Chrom und Chromoxid beschichteten Metallbands auf Basis einer Elektrolytlösung mit einer dreiwertigen Chromverbindung, wobei die Beschichtung einen möglichst hohen Anteil von Chromoxid aufweisen soll, um eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit des beschichteten Metallbands sowie eine gut Haftgrundlage für organische Auflagen, wie z.B. Lacke oder Polymerfolien aus PET oder PP, zu erzielen.

**[0008]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

**[0009]** In dem Verfahren gemäß der Erfindung wird eine Beschichtung, die Chrommetall und Chromoxid enthält, elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung, die eine dreiwertige Chromverbindung enthält, auf ein Metallband, insbesondere ein Stahlband, aufgebracht, indem das Metallband als Kathode geschaltet in Kontakt mit der Elektrolytlösung gebracht wird, wobei das Metallband nacheinander mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit in einer Bandlaufrichtung durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks geleitet wird, wobei zumindest in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks die Elektrolytlösung eine über das Volumen des Elektrolysetanks gemittelte Temperatur von weniger als 40°C aufweist und die Elektrolysedauer, in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung steht, in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks kleiner als 2,0 Sekunden ist. Bevorzugt liegt die Temperatur der Elektrolytlösung in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks zwischen 25 und 38 °C.

**[0010]** Wenn von der Temperatur der Elektrolytlösung bzw. von der Temperatur in einem Elektrolysetank gesprochen wird, ist jeweils die mittlere Temperatur gemeint, die sich gemittelt über das gesamte Volumen eines Elektrolysetanks ergibt. In der Regel liegt in den Elektrolysetanks ein Temperaturgradient mit einer Temperaturzunahme von oben nach unten vor. Wenn von Chromoxid gesprochen wird, sind dabei alle Oxidformen des Chrom (CrOx), einschließlich Chromhydroxide, insbesondere Chrom(III)-Hydroxid und Chrom(III)-oxidHydrat, sowie Mischungen davon gemeint.

**[0011]** Es hat sich gezeigt, dass bei Temperaturen der Elektrolytlösung von 40°C oder weniger die Ausbildung von Chromoxid gefördert wird. Daher können bei Temperaturen der Elektrolytlösung von unter 40°C Beschichtungen mit einem höheren Anteil von Chromoxid erzeugt werden. Ein höherer Anteil von Chromoxid in der Beschichtung erweist sich als vorteilhaft in Bezug auf eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit des beschichteten Metallbands. Durch die geringe Elektrolysedauer zumindest in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks mit 2,0 Sekunden oder weniger lässt sich ebenfalls der Anteil des Chromoxid in der Beschichtung erhöhen. Außerdem wird durch die geringe Elektrolysedauer in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks die Durchführung der elektrolytischen Beschichtung in einem kontinuierlichen Prozess in einer Bandbeschichtungsanlage bei hohen Bandgeschwindigkeiten, die bevorzugt bei mehr als 100 m/min liegen, ermöglicht.

**[0012]** Zweckmäßig liegt dabei die Elektrolysedauer, in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung steht, in jedem der Elektrolysetanks bei unter 2 Sekunden, so dass das Metallband mit gleichbleibender Bandgeschwindigkeit durch die mehreren, in Bandlaufrichtung hintereinander angeordneten Elektrolysetanks, die zweckmäßig jeweils gleich ausgebildet sind, geführt werden kann. Bei bevorzugten Bandgeschwindigkeiten von mehr als 100 m/min liegt die Elektrolysedauer in jedem der Elektrolysetanks bevorzugt zwischen 0,5 und 2,0 Sekunden, insbesondere zwischen 0,6 Sekunden und 1,8 Sekunden. Je nach gewählter Bandgeschwindigkeit kann die Elektrolysedauer in jedem der Elektrolysetanks auch zwischen 0,3 und 2,0 Sekunden und bevorzugt zwischen 0,5 Sekunden und 1,4 Sekunden liegen.

**[0013]** Je nach Anzahl der hintereinander angeordneten Elektrolysetanks liegt die gesamte Elektrolysedauer ( $t_E$ ), in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung steht, über alle Elektrolysetanks hinweg bevorzugt zwischen 2 und 16 Sekunden und insbesondere zwischen 4 Sekunden und 14 Sekunden.

**[0014]** Aus Gründen einer besseren Abscheidungseffizienz kann es vorteilhaft sein, die Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks größer zu wählen als in dem letzten Elektrolysetank. Zweckmäßig liegt die Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks bei mehr als 50°C ist und insbesondere zwischen 53°C und 70°C, da in diesem Temperaturbereich eine effizientere Abscheidung von Chrom, insbesondere in Form von Chrommetall, beobachtet werden kann. Bei Einstellung einer höheren Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks von mehr als 50°C und gleichzeitiger Einstellung der Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks von weniger als 40°C, kann eine Beschichtung auf der Oberfläche des Metallbands abgeschieden werden, die zumindest eine untere und eine obere Schicht umfasst, wobei die untere Schicht in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und die obere Schicht in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks

abgeschieden wird und die untere Schicht einen geringen Anteil von Chromoxid und die obere Schicht einen höheren Anteil von Chromoxid aufweist. Dabei liegt der Gewichtsanteil des Chromoxids in der unteren Schicht, die der Oberfläche des Metallbands zugewandt ist, bevorzugt bei weniger als 15 % und in der oberen Schicht bevorzugt bei mehr als 40 %.

**[0015]** Aus apparativen Gründen kann es jedoch auch zweckmäßig sein, in den Elektrolysetanks eine einheitliche Temperatur der Elektrolytlösung einzustellen, die (über das Volumen des jeweiligen Elektrolysetanks gemittelt) in allen Elektrolysetanks bevorzugt zwischen 20°C und weniger als 40°C und besonders bevorzugt zwischen 25°C und 38°C liegt.

**[0016]** Aufgrund des exothermen Abscheideprozesses muss die Elektrolytlösung in den Elektrolysetanks gekühlt werden, um die bevorzugten Temperaturen einzuhalten. Dies wird dadurch erschwert, dass die Kreislaufsysteme der Elektrolysetanks in der Regel gekoppelt sind. Deshalb kann es aus apparativen Gründen zweckmäßig sein, in den Elektrolysetanks jeweils dieselbe Temperatur aufrecht zu erhalten, um eine apparativ aufwendige unterschiedliche Einstellung zu vermeiden. Aus ergebnisorientierter Sicht, insbesondere in Bezug auf eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit des beschichteten Metallbands, ist es jedoch von Vorteil, in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks eine höhere Temperatur als in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks einzustellen.

**[0017]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher vorgesehen, dass das Metallband zumindest durch einen ersten Elektrolysetank oder eine vordere Gruppe von Elektrolysetanks und anschließend durch einen zweiten Elektrolysetank oder eine hintere Gruppe von Elektrolysetanks geführt wird, wobei die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank oder der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks größer ist als die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem zweiten Elektrolysetank oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks.

**[0018]** In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform wird das Metallband zunächst durch einen ersten Elektrolysetank oder eine vordere Gruppe von Elektrolysetanks, anschließend durch einen zweiten Elektrolysetank oder eine mittlere Gruppe von Elektrolysetanks und abschließend durch einen letzten Elektrolysetank oder eine hintere Gruppe von Elektrolysetanks geführt, wobei die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank oder der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und/oder in dem zweiten Elektrolysetank oder der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks größer ist als die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks.

**[0019]** Die Zusammensetzung der elektrolytisch auf dem Metallband abgeschiedenen Beschichtung ist neben der Temperatur der Elektrolytlösung auch von der Stromdichte des Elektrolyseprozesses abhängig. Es hat sich gezeigt, dass bei höheren Stromdichten, die im Bereich des Regime III liegen, wo bereits eine (teilweise) Zersetzung der aufgetragenen Beschichtung erfolgt, ein höherer Anteil des Chromoxids in der Beschichtung erzeugt wird, verglichen mit den niedrigeren Stromdichten im Regime II, wo ein linearer Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Gewichtsauflage des Chrom und der Stromdichte zu beobachten ist. Zur Erzeugung einer Beschichtung mit einer unteren Schicht, die einen hohen Anteil von Chrommetall aufweist, und einer oberen Schicht mit einem hohen Chromoxid-Anteil, der bevorzugt bei mehr als 40 Gew. % der Gesamtauflage der Schicht liegt, ist es daher vorteilhaft, in dem in Bandlaufrichtung gesehen ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks sowie ggf. in dem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eine niedrige Stromdichte  $j_1$  bzw.  $j_2$  anzulegen, und in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks eine hohe Stromdichte  $j_3$  im Regime III vorzusehen, wobei  $j_1$  und  $j_2$  kleiner als  $j_3$  ist und bspw. bei einer Bandgeschwindigkeit von 100 m/min die niedrigen Stromdichten  $j_1$  und  $j_2$  jeweils größer als 20 A/dm<sup>2</sup> (und damit oberhalb der ersten Stromdichteschwelle von ca. 20 A/dm<sup>2</sup> liegen und deshalb im Bereich des Regime II sind) sind und die hohe Stromdichte  $j_3$  größer als 50 A/dm<sup>2</sup> (und damit oberhalb der zweiten Stromdichteschwelle liegen und deshalb im Bereich des Regime III sind). Je nach Bandgeschwindigkeit werden die Stromdichten  $j_1$ ,  $j_2$  und  $j_3$  angehoben, so dass bspw. bei einer Bandgeschwindigkeit von 300 m/min die Stromdichten  $j_1$  und  $j_2$  größer als 70 A/dm<sup>2</sup> sind und die hohe Stromdichte  $j_3$  größer als 130 A/dm<sup>2</sup> ist.

**[0020]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform sieht dabei vor, dass in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks im Vergleich zu dem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eine niedrigere Stromdichte vorliegt, so dass die Relation  $20 \text{ A/dm}^2 < j_1 \leq j_2 \leq j_3$  gilt.

**[0021]** Dadurch kann auf der Oberfläche des Metallbands eine Beschichtung abgeschieden werden, die sich aus drei Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Bezug auf ihren Anteil an Chrommetall und Chromoxid zusammensetzt, wobei die dem Metallband zugewandte untere Schicht einen mittleren Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere im Bereich von 10% bis 15 % liegt, die mittlere Schicht einen niedrigen Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere im Bereich von 2% bis 10 % liegt, und die obere Schicht einen hohen Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere bei mehr als 30 %, bevorzugt bei mehr als 50% liegt. Dabei ist es in Bezug auf die Haftung von organischen Auflagen, wie z.B. organische Lacken oder Polymerfolien aus PET oder PP, vorteilhaft, wenn die Schicht mit dem hohen Oxidanteil außen liegt, da sich gezeigt hat, dass Chromoxid im Vergleich zu Chrommetall eine bessere Haftgrundlage für organische Materialien bildet.

**[0022]** Durch die Aufteilung der in Bandlaufrichtung hintereinander angeordneten Elektrolysetanks und Einstellung unterschiedlicher, in Bandlaufrichtung ansteigender Stromdichte in den einzelnen Elektrolysetanks ist es möglich, einerseits hohe Bandgeschwindigkeiten von mehr als 100 m/min einzuhalten, und andererseits eine genügend hohe Gewichtsauflage der Beschichtung auf wenigstens einer Seite des Metallbands abzuschneiden, wobei die Beschichtung

den für eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit erforderlichen Anteil des Chromoxids von wenigstens 5 mg/m<sup>2</sup>, bevorzugt von mehr als 7 mg/m<sup>2</sup> aufweist. Bevorzugt übersteigt die gesamte Gewichtsauflage des Chromoxids 15 mg/m<sup>2</sup> nicht, da bei höheren Gewichtsauflagen des Chromoxids eine verminderte Haftung von organischen Auflagen aus Lacken oder thermoplastischen Polymermaterialien beobachtet wird. Aus diesem Grund liegt ein bevorzugter Bereich für die Gewichtsauflage des Chromoxids zwischen 5 und 15 mg/ m<sup>2</sup>.

**[0023]** Dadurch, dass in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eine, verglichen mit dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks, niedrigere Stromdichte  $j_1$  bzw.  $j_2$  eingesetzt wird, kann außerdem Energie gespart werden, da für die Beaufschlagung der Anoden in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks geringere elektrische Ströme benötigt werden. Dennoch wird eine genügend hohe Gewichtsauflage von Chromoxid in der Beschichtung erzeugt, da auch bei den niedrigeren Stromdichten  $j_1$  und  $j_2$ , die in dem ersten bzw. dem zweiten Elektrolysetank bzw. der vorderen und der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eingestellt werden, bereits zu einem gewissen Anteil Chromoxid auf dem Metallsubstrat abgeschieden wird. Der größere Anteil von Chromoxid wird in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks abgeschieden, weil darin die hohe Stromdichte  $j_3$  eingestellt wird, bei der der Anteil des Chromoxids an der Gesamtauflage der Beschichtung höher ausfällt.

**[0024]** Da bereits in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks ein gewisser Gewichtsanteil der Gesamtauflage der abgeschiedenen Beschichtung, der bei ca. 9 bis 15 % liegt, auf das Chromoxid entfällt, bilden sich bereits in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks Chromoxidkristalle auf der Oberfläche des Metallbands aus. Diese Chromoxidkristalle wirken in dem letzten Elektrolysetank und/oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks als Keimzelle für das Anwachsen weiterer Oxidkristalle, weshalb dadurch die Effizienz der Abscheidung von Chromoxid bzw. der Anteil des Chromoxids an der Gesamtauflage der Beschichtung in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks zunimmt. Somit kann, unter energiesparender Verwendung von niedrigeren Stromdichten  $j_1$  und  $j_2$  in dem ersten und dem zweiten Elektrolysetank bzw. der vorderen und mittleren Gruppe von Elektrolysetanks, eine genügend hohe Auflage von Chromoxid von bevorzugt mehr als 5 mg/m<sup>2</sup> auf der Oberfläche des Metallbands erzeugt werden.

**[0025]** Der in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks erzeugte Anteil des Chromoxids bildet aufgrund des höheren Sauerstoffanteils in der Beschichtung im Vergleich zu einem elektrolytischen Abscheiden mit höheren Stromdichten (und folglich geringerem Oxidanteil) eine dichtere Beschichtung aus, die zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit führt.

**[0026]** Die Verwendung von wenigstens zwei, bevorzugt von drei hintereinander angeordneten Elektrolysetanks oder Gruppen von Elektrolysetanks ermöglicht die Einhaltung einer hohen Bandgeschwindigkeit bei möglichst niedrigen Stromdichten, wodurch die Effizienz des Verfahrens gesteigert wird. Es hat sich gezeigt, dass zur Einhaltung einer bevorzugten Bandgeschwindigkeit von mindestens 100 m/min eine Stromdicht von wenigstens 20 A/dm<sup>2</sup> benötigt wird, damit eine Abscheidung einer Chrom-Chromoxidschicht auf wenigstens einer Oberfläche des Metallbands erfolgen kann. Diese Stromdicht von 20 A/dm<sup>2</sup> stellt den ersten Stromdichteschwellwert bei einer Bandgeschwindigkeit von ca. 100 m/min dar, der das Regime I (keine Chromabscheidung) von Regime II (Chromabscheidung mit linearen Zusammenhang zwischen Stromdichte und der Chrom-Gewichtsauflage der abgeschiedenen Beschichtung) abgrenzt.

**[0027]** Die Stromdichten ( $j_1, j_2, j_3$ ) in den Elektrolysetanks werden dabei jeweils an die Bandgeschwindigkeit angepasst, wobei zumindest im Wesentlichen ein linearer Zusammenhang zwischen der Bandgeschwindigkeit und der jeweiligen Stromdichte ( $j_1, j_2, j_3$ ) vorliegt. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Stromdichte in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks kleiner ist als in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks. Eine geringere Stromdichte in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks erzeugt unmittelbar auf der Oberfläche des Metallbands eine dichte und damit korrosionsbeständige Chrom-Chromoxidbeschichtung mit einem relativ hohen Chromoxidanteil, der bevorzugt bei mehr als 8%, insbesondere zwischen 8 und 15% und besonders bevorzugt bei mehr als 10 Gew.% liegt.

**[0028]** Zur Erzeugung der Stromdichten ( $j_1, j_2, j_3$ ) in den Elektrolysetanks ist zweckmäßig in jedem Elektrolysetank wenigstens ein Anodenpaar mit zwei gegenüberliegenden Anoden angeordnet, wobei das Metallband zwischen den gegenüberliegenden Anoden eines Anodenpaars durchläuft. Dadurch kann eine gleichmäßige Stromdichteverteilung um das Metallband erzielt werden. Zweckmäßig sind die Anodenpaare jedes Elektrolysetanks dabei unabhängig von-

einander mit elektrischem Strom beaufschlagbar, so dass in den Elektrolysetanks unterschiedliche Stromdichten ( $j_1$ ,  $j_2$ ,  $j_3$ ) eingestellt werden können.

**[0029]** Die Bandgeschwindigkeit des Metallbands wird zweckmäßig so gewählt, dass die Elektrolysedauer ( $t_E$ ), in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung steht, in jedem der Elektrolysetanks kleiner als 1,0 Sekunden ist und insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 Sekunden liegt und bevorzugt zwischen 0,6 Sekunden und 0,9 Sekunden liegt.

**[0030]** Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf dem Metallband abgeschiedene Beschichtung weist zur Erzielung einer ausreichenden Korrosionsbeständigkeit des beschichteten Metallbands bevorzugt eine Gewichtsauflage des Chroms von wenigstens 40 mg/m<sup>2</sup> und insbesondere von 70 mg/m<sup>2</sup> bis 180 mg/m<sup>2</sup> auf. Der in der Beschichtung enthaltene Gewichtsanteil des Chromoxids an der gesamten Gewichtsauflage der Beschichtung liegt dabei bevorzugt bei wenigstens 5%, insbesondere bei mehr als 10% und bspw. zwischen 11 und 16%. Der Chromoxidanteil der Beschichtung weist dabei eine Gewichtsauflage des als Chromoxid gebundenen Chroms von wenigstens 3 mg Cr pro m<sup>2</sup>, insbesondere von 3 bis 15 mg/m<sup>2</sup> und bevorzugt von wenigstens 7 mg Cr pro m<sup>2</sup> auf.

**[0031]** Zweckmäßig wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine einzige Elektrolytlösung verwendet, d.h. die Elektrolysetanks sind alle mit derselben Elektrolytlösung befüllt.

**[0032]** Eine bevorzugte Zusammensetzung der Elektrolytlösung umfasst basisches Cr(III)-Sulfat ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) als dreiwertige Chromverbindung. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung beträgt sowohl bei dieser bevorzugten Zusammensetzung als auch in anderen Kompositionen wenigstens 10g/l und bevorzugt mehr als 15 g/l beträgt und liegt insbesondere bei 20 g/l oder mehr. Weitere zweckmäßige Bestandteile der Elektrolytlösung können Komplexbildner, insbesondere ein Alkalimetallcarboxylat, bevorzugt ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kaliumformat oder Natriumformat, sein. Bevorzugt liegt das Verhältnis des Gewichtsanteils der dreiwertigen Chromverbindung zum Gewichtsanteil der Komplexbildner, insbesondere der Formiate, zwischen 1:1,1 und 1:1,4 und bevorzugt zwischen 1:1,2 und 1:1,3 und insbesondere bei 1:1,25. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann die Elektrolytlösung ein Alkalimetallsulfat, bevorzugt Kalium- oder Natriumsulfat, umfassen. Bevorzugt ist die Elektrolytlösung frei von Halogeniden, insbesondere frei von Chlorid- und Bromid-Ionen sowie frei von einem Pufferungsmittel und insbesondere frei von einem Borsäure-Puffer.

**[0033]** Der pH-Wert der Elektrolytlösung (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) liegt bevorzugt zwischen 2,0 und 3,0 und besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 und insbesondere bei 2,7. Zur Einstellung des pH-Werts der Elektrolytlösung kann dieser eine Säure, bspw. Schwefelsäure, zugegeben werden.

**[0034]** Nach dem elektrolytischen Aufbringen der Beschichtung kann auf die Oberfläche der Beschichtung aus Chrommetall und Chromoxid eine organische Beschichtung, insbesondere ein Lack oder ein thermoplastischer Kunststoff, bspw. eine Polymerfolie aus PET, PE, PP oder einer Mischung davon, aufgebracht werden, um einen zusätzlichen Schutz gegen Korrosion und eine Barriere gegen säurehaltige Füllgüter von Verpackungen auszubilden.

**[0035]** Bei dem Metallband kann es sich um ein (zunächst unbeschichtetes) Stahlband (Schwarzblechband) oder um ein verzinnertes Stahlband (Weißblechband) handeln.

**[0036]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen näher erläutert, wobei diese Ausführungsbeispiele die Erfindung lediglich beispielhaft erläutern und in Bezug auf den durch die nachfolgenden Ansprüche definierten Schutzbereich nicht beschränken. Die Zeichnungen zeigen:

**Figur 1:** schematische Darstellung einer Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer ersten Ausführungsform mit drei in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks;

**Figur 2:** schematische Darstellung einer Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer zweiten Ausführungsform mit acht in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks;

**Figur 3:** Schnittdarstellung eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Ausführungsform beschichteten Metallbands;

**Figur 4:** GDOES-Spektrum einer elektrolytisch auf einem Stahlband abgeschiedenen Schicht, welche Chrommetall, Chromoxid und Chrom-Carbide enthält, wobei das Chromoxid an der Oberfläche der Schicht liegt;

**Figur 5:** Graphische Darstellung der auf einem Metallband abgeschiedenen Gewichtsauflage einer Beschichtung, welche Chrommetall und Chromoxid enthält, in Abhängigkeit der Temperatur der Elektrolytlösung und der Elektrolysedauer.

**[0037]** In Figur 1 ist schematisch eine Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer ersten Ausführungsform gezeigt. Die Bandbeschichtungsanlage umfasst drei neben- bzw. hintereinander angeordnete Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c, die jeweils mit einer Elektrolytlösung E befüllt sind. Durch die Elektrolysetanks 1a-1c wird nacheinander ein zunächst unbeschichtetes Metallband M, insbesondere ein Stahlband, geleitet. Das Me-

tallband M wird hierzu von einer hier nicht dargestellten Transporteinrichtung in eine Bandlaufrichtung v mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit durch die Elektrolysetanks 1a-1c gezogen. Oberhalb der Elektrolysetanks 1a-1c sind Stromrollen S angeordnet, über die das Metallband M als Kathode geschaltet wird. In jedem Elektrolysetank ist weiterhin eine Umlenkrolle U angeordnet, um die das Metallband M geführt ist und dadurch in den bzw. aus dem Elektrolysetank gelenkt wird.

**[0038]** Innerhalb jedes Elektrolysetanks 1a-1c ist jeweils unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Elektrolytlösung E mindestens ein Anodenpaar AP angeordnet. In dem gezeigten Ausführungsbeispiel sind in jedem Elektrolysetank 1a-1c zwei in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Anodenpaare AP vorgesehen. Das Metallband M wird dabei zwischen den gegenüberliegenden Anoden eines Anodenpaares AP hindurchgeführt. In dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 sind somit in jedem Elektrolysetank 1a, 1b, 1c zwei Anodenpaare AP so angeordnet, dass das Metallband M nacheinander durch diese Anodenpaare AP durchgeführt wird. Das in stromabwärtiger Richtung letzte Anodenpaar APc des in Bandlaufrichtung v gesehen letzten Elektrolysetanks 1c weist dabei im Vergleich zu den übrigen Anodenpaaren AP eine verkürzte Länge auf. Dadurch kann mit diesem letzten Anodenpaar APc bei Beaufschlagung mit einem gleich hohen elektrischen Strom eine höhere Stromdichte erzeugt werden.

**[0039]** Bei dem Metallband M kann es sich um ein kaltgewalztes, zunächst unbeschichtetes Stahlband (Schwarzblechband) oder auch um ein verzinnertes Stahlband (Weißblechband) handeln. Zur Vorbereitung des Elektrolyseverfahrens wird das Metallband M zunächst entfettet, gespült, gebeizt und nochmals gespült und in dieser vorbehandelten Form nacheinander durch die Elektrolysetanks 1a - 1c geleitet, wobei das Metallband M als Kathode geschaltet wird, indem über die Stromrollen S elektrischer Strom zugeführt wird. Die Bandgeschwindigkeit, mit der das Metallband M durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitet wird, beträgt mindestens 100 m/min und kann bis zu 900 m/min betragen.

**[0040]** In den in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks 1a-1c ist jeweils dieselbe Elektrolytlösung E eingefüllt. Die Elektrolytlösung E enthält eine dreiwertige Chromverbindung, bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ . Neben der dreiwertigen Chromverbindung enthält die Elektrolytlösung bevorzugt wenigstens einen Komplexbildner, beispielsweise ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kalium- oder Natriumformat. Das Verhältnis des Gewichtsanteils der dreiwertigen Chromverbindung zum Gewichtsanteil der Komplexbildner, insbesondere der Formate, liegt dabei bevorzugt zwischen 1:1,1 und 1:1,4 und besonders bevorzugt bei 1:1,25. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann die Elektrolytlösung E ein Alkalimetallsulfat, beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat, enthalten. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung E liegt dabei bei wenigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei 20g/l oder mehr. Der pH-Wert der Elektrolytlösung wird durch Zugabe einer Säure, beispielsweise Schwefelsäure, auf einen bevorzugten Wert zwischen 2,0 und 3,0 und insbesondere auf pH=2,7 eingestellt.

**[0041]** Die Temperatur der Elektrolytlösung E kann in allen Elektrolysetanks 1a-1c gleich hoch sein und liegt erfindungsgemäß bei höchstens 40°C. In bevorzugten Ausführungsbeispielen des erfindungsgemäßen Verfahrens können jedoch in den Elektrolysetanks 1a-1c auch unterschiedliche Temperaturen der Elektrolytlösung eingestellt werden. So kann beispielsweise die Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank 1c bei höchstens 40°C liegen und in den stromaufwärtig angeordneten Elektrolysetanks 1a und 1b kann eine höhere Temperatur vorliegen. In dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank 1c bevorzugt zwischen 25°C und 37°C und insbesondere bei 35°C. Die Temperatur der Elektrolytlösung in den ersten beiden Elektrolysetanks 1a, 1b liegt bei diesem Ausführungsbeispiel bevorzugt zwischen 50°C und 75°C und insbesondere bei 55°C. Durch die niedrigere Temperatur der Elektrolytlösung E wird in dem letzten Elektrolysetank 1c die Abscheidung einer Chrom-/Chromoxid-Schicht mit einem höheren Anteil von Chromoxid gefördert.

**[0042]** Dies wird aus dem Diagramm der Figur 5 deutlich, welches die auf dem Metallband abgeschiedene Gewichtsauflage des Chromoxids (CrOx in  $\text{mg/m}^2$ ) einer Beschichtung B in Abhängigkeit der Temperatur (T in °C) der Elektrolytlösung und der Elektrolysedauer ( $t_E$  in Sekunden) zeigt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass bei einer vorgegebenen Elektrolysedauer (von bspw.  $t_E = 0,5$  Sekunden) bei Temperaturen T unterhalb von 40°C eine höhere Gewichtsauflage von Chromoxid (CrOx) abgeschieden wird als bei höheren Temperaturen. Bei einer Temperatur T der Elektrolytlösung von ca. 35°C ist ein Maximum der Gewichtsauflage des Chromoxids zu beobachten. Daraus ergibt sich, dass in dem erfindungsgemäßen Temperaturbereich von bis zu 40°C und bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 °C die Abscheidung von Beschichtungen mit einem hohen Chromoxidanteil gefördert wird.

**[0043]** Weiterhin ist aus Figur 5 zu erkennen, dass mit zunehmender Elektrolysedauer  $t_E$  die Gewichtsauflage des Chromoxids zunimmt. Zur Erzielung eines möglichst effizienten Beschichtungsverfahrens, welches in einem Bandbeschichtungsverfahren mit möglichst hohen Bandgeschwindigkeiten von bevorzugt mehr als 100 m/min durchführbar ist, sind niedrige Elektrolysedauern von weniger als 2 Sekunden in jedem der Elektrolysetanks 1a-1c zu bevorzugen. Das Diagramm der Figur 5 zeigt dabei, dass auch bereits bei geringen Elektrolysedauern von weniger als 1 Sekunde ausreichend hohe Gewichtsauflagen des Chromoxids von mehr als 20  $\text{mg/m}^2$  erzielt werden können, wenn die Temperatur der Elektrolytlösung in dem erfindungsgemäßen Bereich von 40 °C oder weniger und insbesondere zwischen 20 °C und 38 °C liegt.

**[0044]** Je nach Bandgeschwindigkeit steht das als Kathode geschaltete und durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitete Metallband M während einer Elektrolysedauer  $t_E$  elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E. Bei Band-

geschwindigkeiten zwischen 100 und 700 m/min liegt die Elektrolysedauer in jedem der Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c bevorzugt zwischen 0,5 und 2,0 Sekunden. Gemäß der Erfindung werden zur Erzielung einer hohen Beschichtungseffizienz und eines hohen Durchsatzes so hohe Bandgeschwindigkeiten eingestellt, dass die Elektrolysedauer  $t_E$  in jedem Elektrolysetank 1a, 1b, 1c kleiner als 2 Sekunden ist und insbesondere zwischen 0,6 Sekunden und 1,8 Sekunden liegt.

Die gesamte Elektrolysedauer in der das Metallband M über alle Elektrolysetanks 1a-1c hinweg elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E steht, beträgt entsprechend zwischen 1,8 und 5,4 Sekunden.

**[0045]** Die in den Elektrolysetanks 1a-1c angeordneten Anodenpaare AP können so mit elektrischem Gleichstrom beaufschlagt werden, dass in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c jeweils die gleiche Stromdichte vorliegt. Um eine Beschichtung B mit mehreren Schichten B1, B2, B3 unterschiedlicher Zusammensetzung auf dem Metallband M abzuscheiden, ist es jedoch auch möglich, unterschiedliche Stromdichten in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c einzustellen. So kann bspw. in dem in Bandlaufrichtung v gesehen stromaufwärtigen, ersten Elektrolysetank 1a eine niedrige Stromdichte  $j_1$ , in dem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank 1b eine mittlere Stromdichte  $j_2$  und in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank 1c eine hohe Stromdichte  $j_3$  eingestellt werden, so dass die Relation  $j_1 < j_2 < j_3$  gilt und die niedrige Stromdichte  $j_1 > 20 \text{ A/dm}^2$  ist.

**[0046]** Durch die eingestellten Stromdichten in den Elektrolysetanks 1a-1c wird auf wenigstens eine Seite des Metallbands M eine Chrommetall und Chromoxid enthaltende Schicht elektrolytisch abgeschieden, wobei in jedem der Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c eine Schicht B1, B2, B3 erzeugt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten  $j_1, j_2, j_3$  in den einzelnen Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c weist jede elektrolytisch aufgetragene Schicht B1, B2, B3 dabei eine unterschiedliche Zusammensetzung auf, die sich insbesondere durch den Anteil des Chromoxids unterscheidet.

**[0047]** In Figur 3 ist schematisch eine Schnittdarstellung eines einseitig mit dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrolytisch beschichteten Metallbands M gezeigt. Auf einer Seite des Metallbands M ist dabei eine Beschichtung B aufgebracht, die sich aus den einzelnen Schichten B1, B2, B3 zusammensetzt. Jede einzelne Schicht B1, B2, B3 wird dabei in einem der Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c auf die Oberfläche appliziert.

**[0048]** Die Beschichtung B, die sich aus den einzelnen Schichten B1, B2, B3 zusammensetzt, enthält als wesentliche Bestandteile metallisches Chrom (Chrommetall) sowie Chromoxide (CrOx), wobei die Zusammensetzung der einzelnen Schichten B1, B2, B3 in Bezug auf ihren jeweiligen Gewichtsanteil von Chrommetall und Chromoxid aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten  $j_1, j_2, j_3$  in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c unterschiedlich ist. Weiterhin trägt auch eine ggf. unterschiedliche Temperatur der Elektrolytlösung in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c dazu bei, dass sich die einzelnen Schichten in Bezug auf ihre Zusammensetzung unterscheiden, da (wie oben anhand Figur 5 erläutert) bei niedrigeren Temperaturen von 40°C oder weniger die Ausbildung von Chromoxid gefördert wird. Zur Erzielung eines möglichst hohen Oxidanteils in der Schicht B3 wird in dem letzten Elektrolysetank 1c bevorzugt eine hohe Stromdichte  $j_3$  (die höher als die Stromdichte  $j_1, j_2$  in den vorangehenden Elektrolysetanks ist) und gleichzeitig eine niedrige Temperatur der Elektrolytlösung von 40°C oder weniger eingestellt.

**[0049]** Aufgrund der niedrigen Stromdichte  $j_1$  in dem ersten Elektrolysetank 1a weist die in dem ersten Elektrolysetank 1a aufgetragene Schicht B1 im Vergleich zu der Schicht B2, die in dem zweiten (mittleren) Elektrolysetank 1b aufgebracht wird, einen höheren Oxidanteil auf, da sich bei kleineren Stromdichten, die sich innerhalb des Regime II befinden, höhere Oxidanteile in der Beschichtung ausbilden. Im letzten Elektrolysetank 1c wird eine Stromdichte  $j_3$  eingestellt, die im Regime III liegt, in dem ein erhöhter Chromoxidanteil in der Beschichtung erzeugt wird, der bevorzugt bei mehr als 40 Gew.% und besonders bevorzugt bei mehr als 50 Gew.% liegt.

**[0050]** In Tabelle 1 sind beispielhaft geeignete Stromdichten  $j_1, j_2, j_3$  in den einzelnen Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten dargestellt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Stromdichten  $j_1$  im ersten Elektrolysetank 1a im Vergleich zu den Stromdichten  $j_2$  in dem zweiten Elektrolysetank 1b geringfügig kleiner sind und oberhalb eines unteren Grenzwerts von  $j_0 = 20 \text{ A/dm}^2$  liegen. Die in den ersten beiden Elektrolysetanks 1a, 1b vorliegenden Stromdichten  $j_1, j_2$  befinden sich damit jeweils im Regime II, in dem ein linearer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der elektrolytisch abgeschiedenen Menge des Chroms (bzw. der abgeschiedenen Gewichtsaufgabe von Chrom) vorliegt. Die Stromdichte  $j_1$  des ersten Elektrolysetanks 1a ist dabei zweckmäßig so ausgewählt, dass sie nahe an der ersten Stromdichteschwelle liegt, die das Regime I (in dem noch keine Chromabscheidung erfolgt) von dem Regime II abgrenzt. Bei diesen niedrigen Stromdichten  $j_1$  wird eine Chrommetall-Chromoxid-Beschichtung (Schicht B1) auf der Oberfläche des Metallbands M mit einem höheren Chromoxid-Anteil abgeschieden, als bei höheren Stromdichten innerhalb des Regime II. Deshalb weist die in dem ersten Elektrolysetank 1a abgeschiedene Schicht B1 im Vergleich zu der im zweiten Elektrolysetank 1b abgeschiedenen Schicht B2 einen höheren Chromoxid-Anteil auf.

**[0051]** In dem letzten Elektrolysetank 1c wird bevorzugt eine Stromdichte  $j_3$  eingestellt, die oberhalb der zweiten Stromdichteschwelle liegt, welche das Regime II von dem Regime III abgrenzt. Die Stromdichte  $j_3$  des letzten Elektrolysetanks 1c liegt also in dem Regime III, in dem eine teilweise Zersetzung der Chrommetall-Chromoxid-Beschichtung erfolgt und ein wesentlich höherer Chromoxid-Anteil abgeschieden wird als bei den Stromdichten im Regime II. Aus diesem Grund weist die im letzten Elektrolysetank 1c abgeschiedene Schicht B3 einen hohen Chromoxid-Anteil auf, der höher ist, als die Chromoxid-Anteile in den Schichten B1 und B2.

**[0052]** Nach der elektrolytischen Beschichtung wird das mit der Beschichtung B versehene Metallband M gespült,



getrocknet und eingeölt (beispielsweise mit DOS). Danach kann das elektrolytisch mit der Beschichtung B beschichtete Metallband M mit einer organischen Auflage auf die Oberfläche der Beschichtung B versehen werden. Bei der organischen Auflage kann es sich beispielsweise um einen organischen Lack oder um Polymerfilme aus thermoplastischen Polymeren wie PET, PP, PE oder Mischungen davon handeln. Die organische Auflage kann entweder in einem "Coil-Coating"-Verfahren oder in einem Tafel-Verfahren appliziert werden, wobei das beschichtete Metallband in dem Tafel-Verfahren zunächst in Tafeln zerteilt wird, die anschließend mit einem organischen Lack lackiert oder mit einem Polymerfilm beschichtet werden.

**[0053]** In Figur 2 ist eine zweite Ausführungsform einer Bandbeschichtungsanlage mit acht in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks 1a-1h gezeigt. Die Elektrolysetanks 1a-1h sind dabei in drei Gruppen gruppiert, nämlich eine vordere Gruppe mit den beiden ersten Elektrolysetanks 1a, 1b, eine mittlere Gruppe mit den in Bandlaufrichtung nachfolgenden Elektrolysetanks 1c-1f und eine hintere Gruppe mit den beiden letzten Elektrolysetanks 1g und 1h. Erfindungsgemäß liegt in der hinteren Gruppe der Elektrolysetanks 1g und 1h eine Temperatur der Elektrolytlösung von 40°C oder weniger vor. In der vorderen Gruppe mit den beiden ersten Elektrolysetanks 1a, 1b und der mittleren Gruppe mit den Elektrolysetanks 1c-1f kann entweder dieselbe oder zumindest annähernd dieselbe Temperatur oder auch eine höhere Temperatur vorliegen. Zur Erhöhung der Abscheideeffizienz sind höhere Temperaturen von mehr als 50°C und insbesondere von ca. 55°C in den Elektrolysetanks 1a, 1b der vorderen Gruppe und den Elektrolysetanks 1c-1f der mittleren Gruppe zu bevorzugen. Aus apparativen Gründen kann es jedoch auch zweckmäßig sein, dieselbe Temperatur in allen Elektrolysetanks 1a bis 1h einzustellen und durch Kühlung der Elektrolytlösung während des Elektrolyseprozesses aufrecht zu erhalten.

**[0054]** In den Gruppen von Elektrolysetanks liegen bevorzugt unterschiedlich hohe Stromdichten  $j_1$ ,  $j_2$ ,  $j_3$  vor, wobei in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks 1a, 1b eine niedrige Stromdichte  $j_1$ , in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks 1c-1f eine mittlere Stromdichte  $j_2$  und in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks 1g, 1h eine hohe Stromdichte  $j_3$  vorliegt, wobei  $j_1 < j_2 < j_3$  ist und die niedrige Stromdichte  $j_1 > 20 \text{ A/dm}^2$  ist.

**[0055]** In **Tabelle 2** sind analog zur Tabelle 1 beispielhaft geeignete Stromdichten  $j_1$ ,  $j_2$ ,  $j_3$  in den einzelnen Elektrolysetanks 1a bis 1h bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten dargestellt, wobei in den Elektrolysetanks 1a, 1b der vorderen Gruppe jeweils eine Stromdichte  $j_1$ , in den Elektrolysetanks 1c bis 1f der mittleren Gruppe jeweils eine Stromdichte  $j_2$  und in den Elektrolysetanks 1g, 1h der hinteren Gruppe jeweils eine Stromdichte  $j_3$  eingestellt ist, wobei  $j_1 < j_2 < j_3$  ist.

**[0056]** In der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks 1a, 1b wird elektrolytisch eine Chrommetall und Chromoxid enthaltende erste Schicht B1 und in der zweiten Gruppe von Elektrolysetanks 1c-1f eine zweite Schicht B2 und in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks 1g, 1h eine dritte Schicht B3 auf das Metallband M appliziert. Wie bei dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 weisen die Schichten B1, B2, B3 dabei aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten  $j_1$ ,  $j_2$ ,  $j_3$  und ggf. unterschiedlicher Temperatur in den hintereinander angeordneten Gruppen von Elektrolysetanks unterschiedliche Zusammensetzungen auf, wobei die Schicht B1 einen höheren Chromoxid-Anteil enthält als die zweite Schicht B2 und die dritte Schicht B3 einen höheren Chromoxid-Anteil enthält als die beiden Schichten B1 und B2.

**[0057]** Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Bandbeschichtungsanlage von Figur 2 auf der Oberfläche des Metallbands M applizierte Beschichtung B weist damit im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung und Struktur auf wie in Figur 3 dargestellt.

**[0058]** Die gesamte Elektrolysedauer, in der das Metallband M elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E steht, liegt in dem Ausführungsbeispiel von Figur 2 über alle Elektrolysetanks 1a-1h hinweg bevorzugt bei weniger als 16 Sekunden und insbesondere zwischen 4 und 16 Sekunden.

**[0059]** Mit der Bandbeschichtungsanlage von Figur 2 können wegen der höheren Anzahl der Elektrolysetanks und der damit einhergehenden höheren Gesamt-Elektrolysedauer, in der sich das als Kathode geschaltete Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E befindet, Beschichtungen B mit höheren Gewichtsauflagen erzeugt werden.

**[0060]** Zur Erzielung einer ausreichenden Korrosionsbeständigkeit weisen die Beschichtungen B bevorzugt eine gesamte Gewichtsauflage des Chroms von wenigstens 40 mg/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt von 70 mg/m<sup>2</sup> bis 180 mg/m<sup>2</sup> auf. Der im Chromoxid enthaltenen Anteil der gesamten Gewichtsauflage des Chroms liegt dabei, gemittelt über die gesamte Auflage der Schicht B, bei wenigstens 5% und bevorzugt zwischen 10% und 15%. Zweckmäßig weist die Beschichtung B insgesamt einen Chromoxid-Anteil mit einer Gewichtsauflage des als Chromoxid gebundenen Chroms von wenigstens 3 mg Chrom pro m<sup>2</sup> und insbesondere von 3 bis 15 mg/m<sup>2</sup> auf. Bevorzugt beträgt die Gewichtsauflage des als Chromoxid gebundenen Chroms, gemittelt über die gesamte Auflage der Beschichtung B, wenigstens 7 mg Chrom pro m<sup>2</sup>. Eine gute Haftung von organischen Lacken oder thermoplastischen Polymermaterialien auf der Oberfläche der Beschichtung B kann bei Gewichtsauflagen des Chromoxids bis ca. 15 mg/m<sup>2</sup> erzielt werden. Bei höheren Chromoxidaufgaben ist eine Verschlechterung der Haftung organischer Auflagen wie Lacke oder Polymerfolien zu beobachten. Ein bevorzugter Bereich für die Gewichtsauflage des Chromoxids in der Beschichtung B liegt daher zwischen 5 und 15 mg/m<sup>2</sup>.

Beispiele:

**[0061]** Nachfolgend werden zur Erläuterung der Ausführung der Erfindung Laborversuche zur Beschichtung von Stahlblechen mit einer Chrom-/Chromoxidbeschichtung im Detail dargestellt:

In Tabelle 3 ist ein Beispiel für die Zusammensetzung einer Elektrolytlösung angegeben, die ein Cr(III)-Salz ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) enthält und für Beschichtungsversuche in einer Laborapparatur zur elektrolytischen Beschichtung eines Metallbands eingesetzt worden ist. Die Parameter der verwendeten Elektrolytlösung können Tabelle 4 entnommen werden. Das als Bestandteil der Elektrolytlösung verwendete Cr(III)-Salz sollte möglichst frei von organischen Rückständen sein. Die Darstellung der Cr(III)-Salze kann großtechnisch mittels Reduktion aus Cr(VI)-Salzen durchgeführt werden. Als Reduktionsmittel wird bevorzugt ein unedleres Metall als Chrom (Variante 1), oder alternativ eine organische Komponente verwendet (Variante 2). Der pH-Wert der Elektrolytlösung wurde mittels Zugabe von Schwefelsäure mit abschließendem Auffüllen mit deionisiertem Wasser eingestellt.

**[0062]** Als Substrat für die Beschichtungsversuche wurde ein bereits mit einer Chrom-/ChromoxidSchicht beschichtetes Stahlblech verwendet. Dieses Material wurde bei 55 °C elektrolytisch mit einem Chrom(III)-Elektrolyten beschichtet und die nachstehende Tabelle 5 beschreibt die bereits vorhandene Beschichtung des Stahlblechs mit Chrommetall und Chromoxid. Es ist erkennbar, dass hauptsächlich Chrommetall und nur wenig Chromoxid entstand.

**[0063]** Die Chrommetallbestimmung erfolgte dabei nach EURO Norm EN 10202 (Cr-metal photometric (euro-norm) step 2: 120 ml  $\text{NaCO}_3$  and 15 mA/plane; successful dissolution visible by potential step, oxidation with 10 ml 6%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , photometric @ 370 nm). Die Chromoxidbestimmung erfolgte ebenfalls nach EURO Norm EN 10202 (Cr-oxides photometric: (euro-norm) step 1: 40 ml NaOH (330g/L), reaction at 90 °C for 10 minutes, oxidation with 10 ml 6%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , photometric @ 370 nm) .

**[0064]** Als Vorbereitung für die Laborbeschichtung wurde das Substrat entfettet (2.5 A/dm<sup>2</sup> kathodisch geschaltet, 30 sek. , 70 °C in Natronlauge) und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Auf den anschließenden Beizvorgang wurde aufgrund der schon vorhandenen metallischen Beschichtung verzichtet.

Beschichtungsparameter und Ergebnisse:

**[0065]** Die Tabellen 6 und 7 fassen die Parameter und die Ergebnisse der Beschichtungsversuche zusammen. Dabei wurde eine großtechnische Beschichtung eines Stahlbands mit einer Bandgeschwindigkeit von 100 m/min simuliert. Bei dieser Geschwindigkeit liegt die gewählte und während des Versuches jeweils konstant gehaltene Stromdichte von 60 A/dm<sup>2</sup> in Regime III (vgl. Tabelle 2) und erzeugt so (jedenfalls bei den niedrigeren Temperaturen) hauptsächlich Chromoxid. In den Laborversuchen wurden sowohl die Temperaturen der Elektrolytlösungen als auch die Haltezeiten (Elektrolysedauer) im Regime III variiert. Beschichtet wurde jeweils die Unterseite des Substrats. Die Elektrolysedauer im betreffenden Regime III ist in Tabelle 5 mit "Zeit (s) Segment 1" angegeben.

**[0066]** Es ist zu beobachten, dass bei Temperaturen der Elektrolytlösung im Bereich von 22 °C bis ca. 37°C eine Erhöhung des Chromoxidanteils der Beschichtung und bei Temperaturen ab ca. 40°C ein wesentlich geringerer Anteil des Chromoxids in der Beschichtung vorhanden ist. Zur Erzielung von chromhaltigen Beschichtungen mit einem hohen Anteil an Chromoxid werden daher erfindungsgemäß Elektrolyttemperaturen von höchstens 40°C eingesetzt. Um eine Beschichtung zu erzeugen, die an der Oberfläche einen möglichst hohen Chromoxidgehalt aufweist, erfolgt die Beschichtung bei Elektrolyttemperaturen unterhalb von 40°C dabei erfindungsgemäß in dem letzten Elektrolysetank oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks.

**[0067]** In den Laborversuchen lagen die Elektrolysedauern im jeweiligen Regime (Segment) bei weniger als 2 Sekunden. Mit zunehmender Elektrolysedauer wurde in den Laborversuchen eine höhere Oxidbelegungen beobachtet. Allerdings sind kurze Elektrolysedauern von weniger als 2 Sekunden hinsichtlich der Effizienz in einer großtechnischen Verfahrensführung zu bevorzugen, da hier mit hohen Bandgeschwindigkeiten von bevorzugt mehr als 100 m/min gearbeitet wird.

**Tabelle 1:** Stromdichten  $j_1$ ,  $j_2$ ,  $j_3$  in den einzelnen Elektrolysetanks des ersten Ausführungsbeispiels (mit 3 Elektrolysetanks 1a - 1c) bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten v:

Tank	1a	1b	1c
v [m/min]	$J_1$ / [A/dm <sup>2</sup> ]	$J_2$ / [A/d m <sup>2</sup> ]	$J_3$ / [A/d m <sup>2</sup> ]
100	25	29	75
150	41	45	91
200	57	61	107
300	73	77	133

# EP 3 666 931 A1

(fortgesetzt)

Tank	1a	1b	1c
v [m/min]	$J_1$ / [A/dm <sup>2</sup> ]	$J_2$ / [A/d m <sup>2</sup> ]	$J_3$ / [A/d m <sup>2</sup> ]
400	89	93	149
500	105	109	165

**Tabelle 2:** Stromdichten  $j_1$ ,  $j_2$ ,  $j_3$  in den einzelnen Elektrolysetanks des zweiten Ausführungsbeispiels (mit 8 Elektrolysetanks 1a - 1h, die zu drei Gruppen gruppiert sind) bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten v:

Tank	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
v [m/min]	$J_1$ / [A/dm <sup>2</sup> ]	$J_1$ / [A/d m <sup>2</sup> ]	$J_2$ / [A/d m <sup>2</sup> ]	$J_2$ / [A/dm <sup>2</sup> ]	$J_2$ / [A/d m <sup>2</sup> ]	$J_2$ / [A/dm <sup>2</sup> ]	$J_3$ / [A/dm <sup>2</sup> ]	$J_3$ / [A/dm <sup>2</sup> ]
100	25	25	29	29	29	29	75	75
150	41	41	45	45	45	45	91	91
200	57	57	61	61	61	61	107	107
300	73	73	77	77	77	77	133	133
400	89	89	93	93	93	93	149	149
500	105	105	109	109	109	109	165	165

**Tabelle 3: Zusammensetzung der Elektrolytlösung**

Substanz	eingesetzte Menge / L
Natriumformiat	41,4 g
basisches Chromsulfat	120 g
Schwefelsäure 96%	~7.5 ml
Natriumsulfat	100 g

**Tabelle 4: Parameter der Elektrolytlösung**

Lfd Nr.	Produktionsdatum	Temperatur TCCT Tank [°C]	pH-Wert VA08	Leitwert VA08 [mS/cm]	pH-Wert (55°C)	Leitwert 55°C [mS/cm]	Chrom Konzentration Elektrolyt (g/L)	Eisen Konzentration Elektrolyt (mg/L)	Chlorid Konzentration Elektrolyt (mg/L)	Elektrolyt surface explosion 1.Zyklus bei ~55°C (µC/cm <sup>2</sup> )	Elektrolyt surface explosion 2.Zyklus bei ~55 °C (µC/cm <sup>2</sup> )
13	28.02.2018	55	2,4	68,5	2,3	156,3	22,6	270	182	348,8	327,8

Tabelle 5: Chrommetall und Chromoxidbestimmung des Substrats

Lfd Nr.	Ø Chrom-Metall OS (mg/m <sup>2</sup> )	Ø Chrom-Metall US (mg/m <sup>2</sup> )	Ø Chrom-Oxid OS (mg/m <sup>2</sup> )	Ø Chrom-Oxid US (mg/m <sup>2</sup> )
11	63	111	3	1

Tabelle 6: Beschichtungsparameter

Beschichtungs-reihenfolge	Geschwindig-keit [m/min]	Temperatur Soll [°C]	Temperatur Ist Beschichtung [°C]	Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ] Segment 1	Zeit [s] Segment 1
1	100	25	24,8	60,0	0,5
2	100	25	24,8	60,0	0,6
3	100	25	24,7	60,0	0,7
4	100	35	35,6	60,0	0,5
5	100	35	37,2	60,0	0,6
6	100	35	36,1	60,0	0,7
7	100	45	46,6	60,0	0,5
8	100	45	46,0	60,0	0,6
9	100	45	45,1	60,0	0,7
10	100	55	55,2	60,0	0,5
11	100	55	55,3	60,0	0,6
12	100	55	55,5	60,0	0,7

Tabelle 7: Analyse der Beschichtung

pH-Wert vor Beschicht.	Temperatur pH-Wert Messung	Cr-Oxid Auflage (Photometrisch) [mg/m <sup>2</sup> ]	Cr-Metall Auflage (Elektrochemisch) [mg/m <sup>2</sup> ]	Ist-Auflage Cr-Gesamt [mg/m <sup>2</sup> ]
2,22	22,7	31	129,0	160
		33	134,7	168
2,25	22,5	39	132,4	171
2,29	36,0	58	155,8	214
2,33	35,6	72	140,5	212
2,36	37,1	105	151,5	256
-	-	5	193,4	198
2,39	44,8	15	215,8	231
2,39	45,5	39	240,3	279
2,39	55,7	4	240,1	244
2,40	55,8	3	300,7	304
2,43	55,4	4	295,0	299

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung (B) beschichteten Metallbands (M), wobei die Beschichtung (B) Chrommetall und Chromoxid enthält und elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung (E), welche eine dreiwertige Chromverbindung enthält, auf das Metallband (M) aufgebracht wird, indem das Metallband (M) als Kathode geschaltet während einer Elektrolysedauer in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband (M) mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung nacheinander durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a bis 1h) geleitet wird, wobei zumindest in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank (1c; 1h) oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) die Elektrolytlösung (E) eine über das Volumen des Elektrolysetanks gemittelte Temperatur von weniger als 40°C und bevorzugt zwischen 25°C und 38°C aufweist und die Elektrolysedauer ( $t_E$ ), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, in dem letzten Elektrolysetank (1c) oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) kleiner als 2,0 Sekunden ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolysedauer ( $t_E$ ), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, in jedem der Elektrolysetanks (1a - 1h) kleiner als 2,0 Sekunden ist, und bevorzugt zwischen 0,3 und 2,0 Sekunden, insbesondere zwischen 0,6 Sekunden und 1,8 Sekunden liegt, wobei die gesamte Elektrolysedauer ( $t_E$ ), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, bevorzugt zwischen 2 Sekunden und 16 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 4 Sekunden und 14 Sekunden liegt.
- Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank (1a) oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) größer als 40°C ist und insbesondere zwischen 50°C und 75°C liegt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die über das Volumen des jeweiligen Elektrolysetanks gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in allen Elektrolysetanks (1a - 1c; 1a - 1h) und insbesondere in dem letzten Elektrolysetank oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks zwischen 20°C und weniger als 40°C und bevorzugt zwischen 25°C und 38°C liegt.
- Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband zumindest durch einen ersten Elektrolysetank (1a) oder eine vordere Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) und durch einen letzten Elektrolysetank (1c) oder eine hintere Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) geführt wird, wobei die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem ersten Elektrolysetank (1a) oder der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks

(1a, 1b) größer ist als die gemittelte Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank (1c) oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h).

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem in Bandlaufrichtung gesehen ersten Elektrolysetank (1a) oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) eine niedrige Stromdichte ( $j_1$ ), in dem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank (1b) oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks (1c - 1f) eine mittlere Stromdichte ( $j_2$ ) und in einem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank (1c) oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) eine hohe Stromdichte ( $j_3$ ) vorliegt, wobei  $j_1 \leq j_2 \leq j_3$  ist und die niedrige Stromdichte ( $j_1$ ) größer als 20 A/dm<sup>2</sup> ist.
- 10 7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytlösung neben der dreiwertigen Chromverbindung, welche bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) umfasst, wenigstens einen Komplexbildner, insbesondere ein Alkalimetallcarboxylat, bevorzugt ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kaliumformat oder Natriumformat, umfasst, wobei das Verhältnis des Gewichtsanteils der dreiwertigen Chromverbindung zum Gewichtsanteil der Komplexbildner, insbesondere der Formiate, zwischen 1:1,1 und 1:1,4 und bevorzugt zwischen 1:1,2 und 1:1,3 und besonders bevorzugt bei 1:1,25 liegt.
- 15 8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytlösung zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein Alkalimetallsulfat, bevorzugt Kalium- oder Natriumsulfat, umfasst, und/oder frei von Halogeniden, insbesondere frei von Chlorid- und Bromid-Ionen sowie frei von einem Pufferungsmittel und insbesondere frei von einem Borsäure-Puffer, ist.
- 20 9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung wenigstens 10g/l und bevorzugt mehr als 15 g/l beträgt und besonders bevorzugt bei 20 g/l oder mehr liegt.
- 25 10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Elektrolytlösung (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) zwischen 2,0 und 3,0 und bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 und besonders bevorzugt bei 2,7 liegt.
- 30 11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband mit einer Bandgeschwindigkeit von mindestens 100 m/min durch die Elektrolytlösung bewegt wird.
- 35 12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der Elektrolytlösung aufgetragene Beschichtung eine gesamte Gewichtsauflage des Chroms von wenigstens 40 mg/m<sup>2</sup>, bevorzugt von 70 mg/m<sup>2</sup> bis 180 mg/m<sup>2</sup> aufweist, wobei der im Chromoxid enthaltene Anteil der gesamten Gewichtsauflage des Chroms bei wenigstens 5%, bevorzugt bei 10 bis 15% liegt.
- 40 13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der Elektrolytlösung aufgetragene Beschichtung einen Chromoxidanteil mit einer Gewichtsauflage des als Chromoxid gebundenen Chroms von wenigstens 5 mg Cr pro m<sup>2</sup>, bevorzugt von wenigstens 7 mg Cr pro m<sup>2</sup> aufweist und besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 mg/ m<sup>2</sup> liegt.
- 45 14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die auf der Oberfläche des Metallbands (M) abgeschiedene Beschichtung (B) aus wenigstens zwei Schichten (B1, B3) mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Bezug auf ihren Anteil an Chrommetall und Chromoxid zusammensetzt, wobei die dem Metallband zugewandte untere Schicht (B1) einen mittleren Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere im Bereich von 10% bis 15 % liegt, und die obere Schicht (B3) einen hohen Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere bei mehr als 30 %, bevorzugt bei mehr als 50% liegt.
- 50 15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die auf der Oberfläche des Metallbands (M) abgeschiedene Beschichtung aus drei Schichten (B1, B2, B3) mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Bezug auf ihren Anteil an Chrommetall und Chromoxid zusammensetzt, wobei die dem Metallband zugewandte untere Schicht (B1) einen mittleren Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere im Bereich von 10% bis 15 % liegt, eine mittlere Schicht (B2) einen niedrigen Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere im Bereich von 2% bis 10 % liegt, und die obere Schicht (B3) einen hohen Gewichtsanteil von Chromoxid aufweist, der insbesondere bei mehr als 30 %, bevorzugt bei mehr als 50% liegt.
- 55

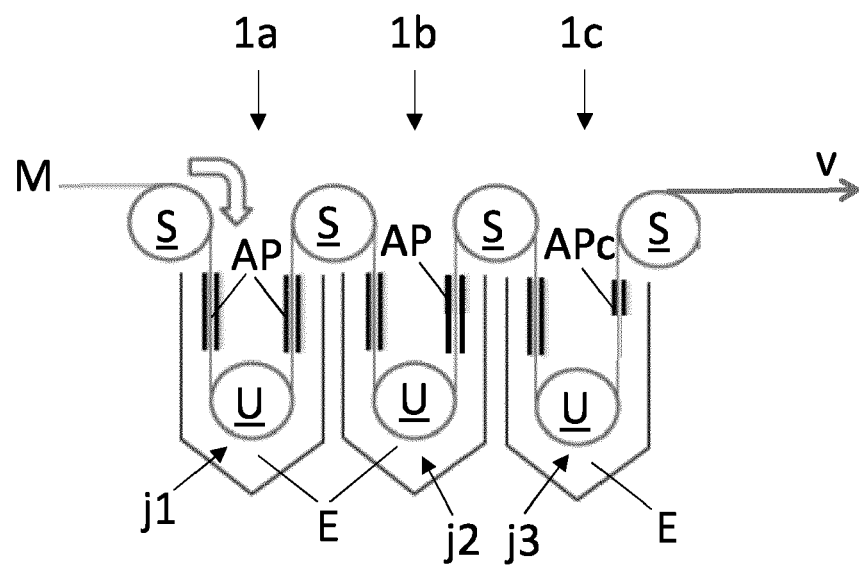


Fig. 1

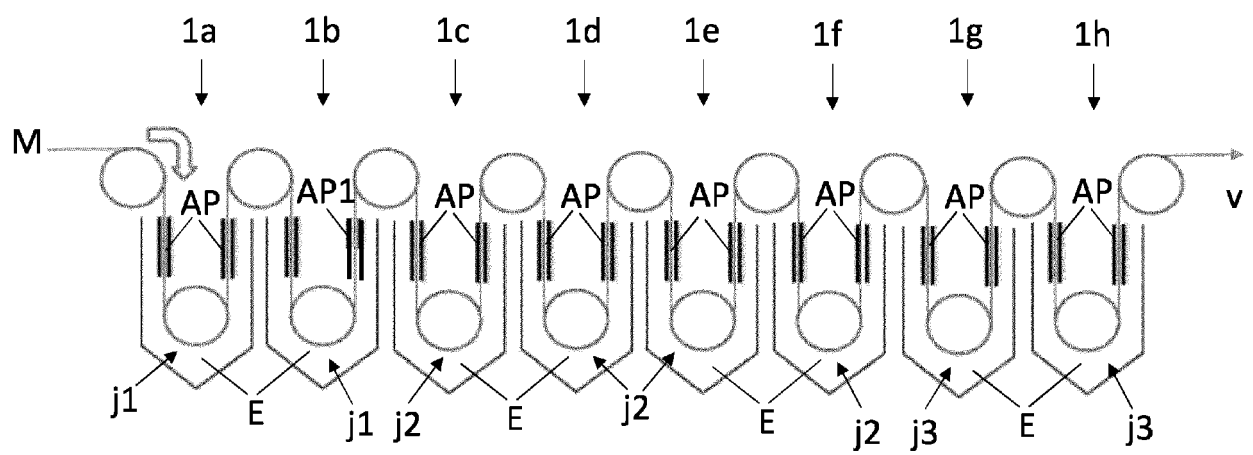
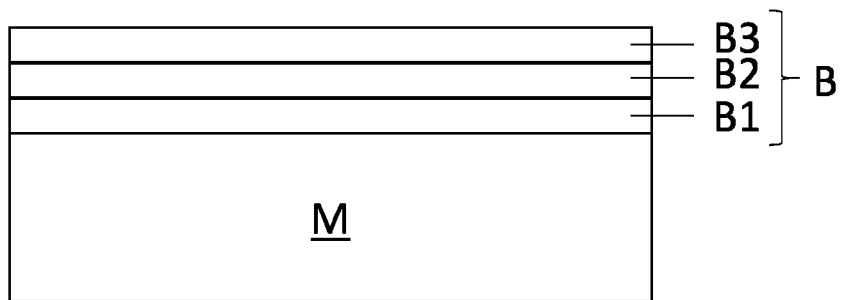


Fig. 2





**Fig. 3**

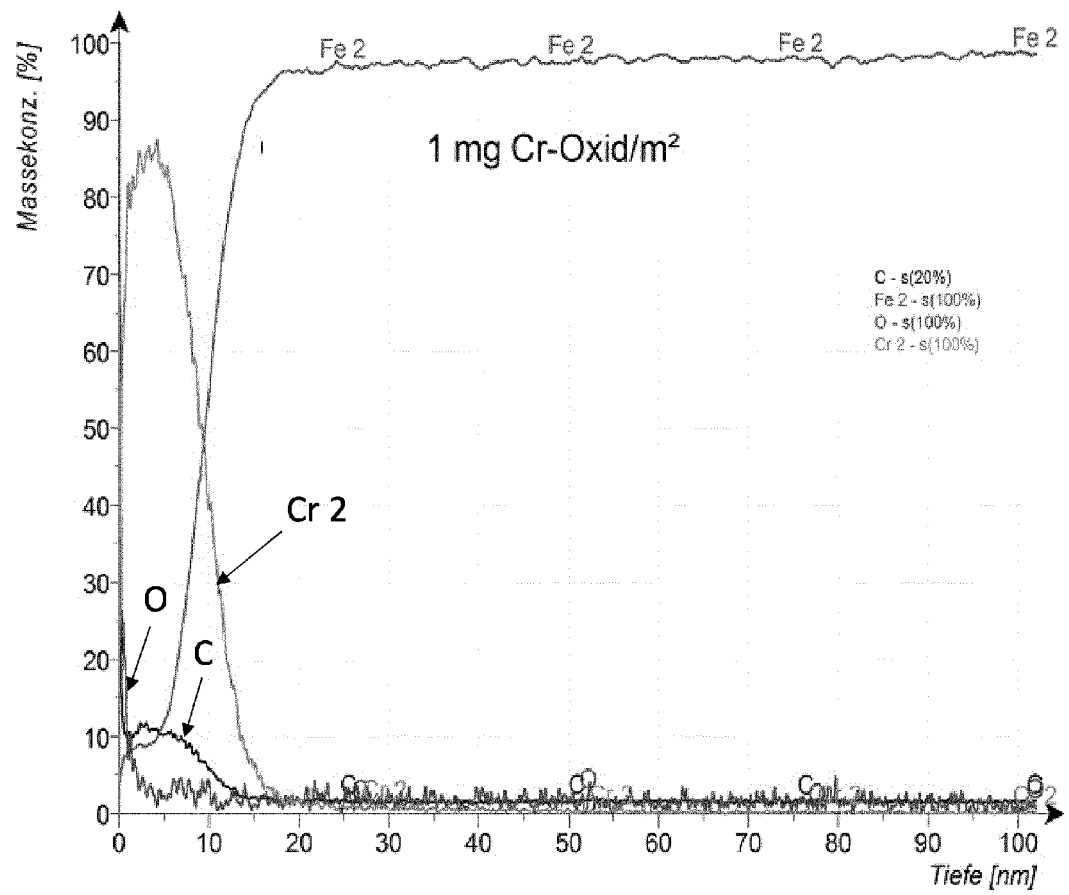


Fig. 4

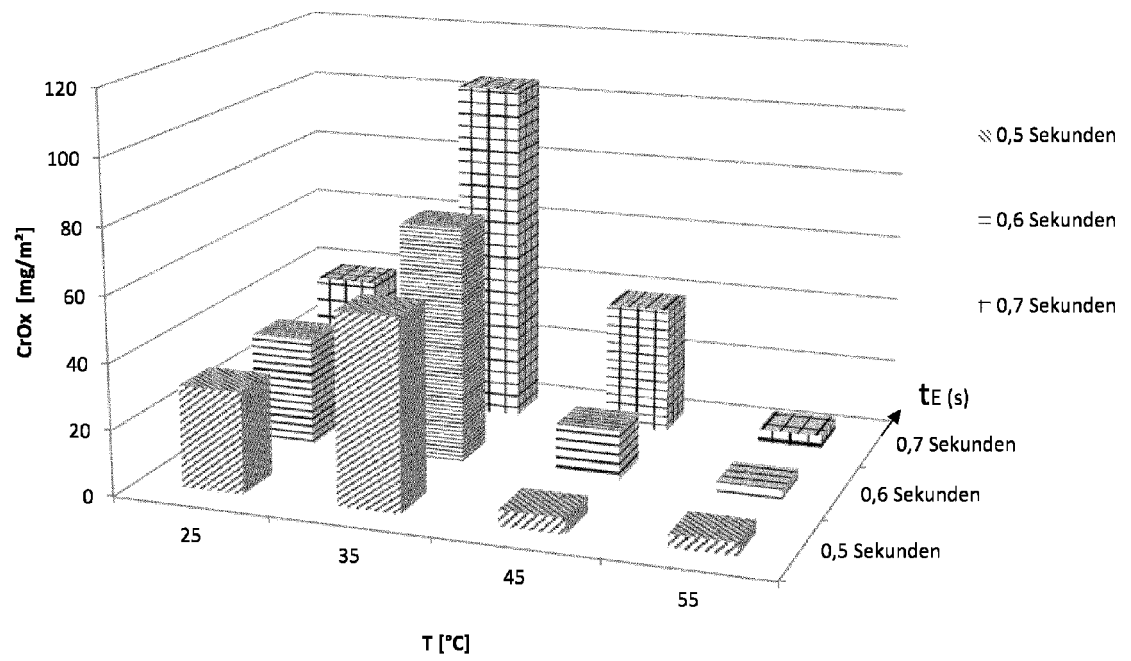


Fig. 5



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 19 20 6950

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 3 378 973 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 26. September 2018 (2018-09-26) * Zusammenfassung * * Abbildung 2 * * Absätze [0007], [0017] - [0024] * * Anspruch 1 *	1,2,4-15	INV. C25D7/06 C25D17/00 C25D3/06
X,D	WO 2014/079909 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 30. Mai 2014 (2014-05-30) * Zusammenfassung * * Beispiel 3 * * Absatz [0041] *	1-5,7-10	
X,D	WO 2015/177314 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 26. November 2015 (2015-11-26) * Zusammenfassung * * Abbildung 6 * * Tabellen 1a, 1b, 4 * * Absätze [0010] - [0013], [0030], [0031], [0042], [0043] *	1,2,4-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. März 2020</b>	Prüfer <b>Lange, Ronny</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 20 6950

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-03-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3378973 A1	26-09-2018	KEINE	
WO 2014079909 A1	30-05-2014	BR 112015011465 A2	11-07-2017
		BR 112015011731 A2	11-07-2017
		CA 2891605 A1	30-05-2014
		CA 2892114 A1	30-05-2014
		CN 104919091 A	16-09-2015
		CN 105102685 A	25-11-2015
		EP 2922983 A1	30-09-2015
		EP 2922984 A1	30-09-2015
		ES 2703595 T3	11-03-2019
		ES 2716565 T3	13-06-2019
		JP 6407879 B2	17-10-2018
		JP 6407880 B2	17-10-2018
		JP 2016501985 A	21-01-2016
		JP 2016505708 A	25-02-2016
		KR 20150085038 A	22-07-2015
		KR 20150088288 A	31-07-2015
		RU 2015123743 A	10-01-2017
		RU 2015124017 A	10-01-2017
		US 2015329981 A1	19-11-2015
		US 2015337448 A1	26-11-2015
		WO 2014079909 A1	30-05-2014
		WO 2014079910 A1	30-05-2014
		WO 2014079911 A2	30-05-2014
		ZA 201503508 B	30-11-2016
		ZA 201504168 B	28-09-2016
WO 2015177314 A1	26-11-2015	BR 112016025251 A2	15-08-2017
		CA 2947794 A1	26-11-2015
		CN 106414806 A	15-02-2017
		DK 3146092 T3	16-09-2019
		EP 3146092 A1	29-03-2017
		ES 2743802 T3	20-02-2020
		JP 6571112 B2	04-09-2019
		JP 2017519103 A	13-07-2017
		KR 20170007268 A	18-01-2017
		US 2017081773 A1	23-03-2017
		WO 2015177314 A1	26-11-2015

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**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**

- WO 2015177315 A1 [0004]
- WO 2015177314 A1 [0005]
- WO 2014079909 A1 [0006]