



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.10.2020 Patentblatt 2020/42

(51) Int Cl.:
C25D 3/06 (2006.01) **C25D 9/10 (2006.01)**
C25D 9/08 (2006.01) **C25D 7/06 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **20156810.2**

(22) Anmeldetag: **12.02.2020**

(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

(72) Erfinder:
• **Dr. Marmann, Andrea**
54498 Piesport (DE)
• **Molls, Christoph**
53177 Bonn (DE)
• **Hartung, Sebastian**
34260 Kaufungen (DE)

(30) Priorität: **09.04.2019 DE 102019109354**

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

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Rasselstein GmbH**
56626 Andernach (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR PASSIVIERUNG DER OBERFLÄCHE EINES SCHWARZBLECHS ODER EINES WEISSBLECHS UND ELEKTROLYSESYSTEM ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung der Oberfläche eines Schwarzblechs oder eines Weißblechs durch elektrolytische Abscheidung einer chromoxidhaltigen Passivierungsschicht auf der Oberfläche, wobei die elektrolytische Abscheidung der chromhaltigen Passivierungsschicht aus einer Elektrolytlösung (E) erfolgt, welche eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit

und wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts enthält, wobei die Elektrolytlösung (E) außer der dreiwertigen Chromverbindung sowie dem wenigstens einen Salz und der wenigstens einen Säure oder Base keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komplexbildnern und frei von Pufferungsmitteln ist.

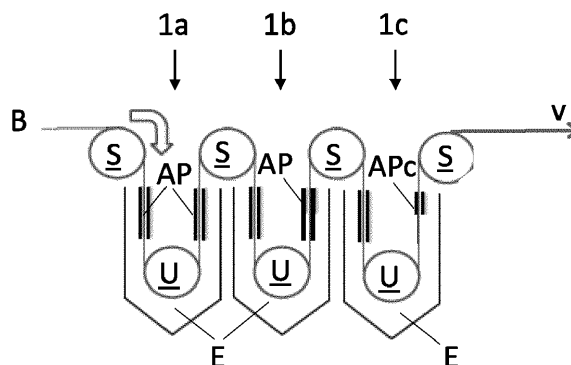


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung der Oberfläche eines Schwarzblechs oder eines Weißblechs durch elektrolytische Abscheidung einer chromoxidhaltigen Passivierungsschicht auf der Oberfläche, sowie ein Elektrolysesystem zum elektrolytischen Abscheiden einer chrom- und chromoxidhaltigen Passivierungsschicht auf der Oberfläche eines Schwarzblechs oder eines Weißblechs.

[0002] Zur Herstellung von Verpackungen sind aus dem Stand der Technik elektrolytisch mit einer Passivierungsschicht aus Chrom und Chromoxid/Chromhydroxid beschichtete Stahlbleche bekannt, welche als zinn-freies 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 Beschichtungen (wie bspw. Polymerbeschichtungen aus PP oder PET) aus. Trotz der geringen Dicke der Passivierungsschicht aus Chrom und Chromoxid/Chromhydroxid, 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] Verzinnte Stahlbleche (Weißbleche) werden in der Regel nach dem elektrolytischen Verzinnen mit einer Passivierungsschicht versehen, um eine Oxidation der Zinnoberfläche an Luftsauerstoff zu unterbinden. Als geeignete Passivierungsschichten haben sich chromhaltige Schichten erwiesen, die sich elektrolytisch aus einem Chrom-(VI)-haltigen Elektrolyten auf der Zinnoberfläche von Weißblechen abscheiden lassen. Diese chromhaltigen Passivierungsschichten setzen sich aus metallischem Chrom und Chromoxiden zusammen. Unter Chromoxid werden dabei alle Verbindungen von Chrom und Sauerstoff, einschl. Chromhydroxide verstanden.

[0004] Zur Herstellung von verchromten Stahlblechen (ECCS) und zur Passivierung von Weißblechoberflächen sind aus dem Stand der Technik elektrolytische Beschichtungsverfahren bekannt, mit denen in einer Bandbeschichtungsanlage unter Verwendung eines Chrom-VI-haltigen Elektrolyten eine metallisches Chrom und Chromoxid/Chromhydroxid enthaltende Passivierungsschicht auf ein bandförmiges Substrat (unbeschichtetes Stahlblech oder Weißblech) appliziert werden kann. 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.

[0005] Aus diesem Grund wurden im Stand der Technik bereits elektrolytische Beschichtungsverfahren ent-

wickelt, die auf den Einsatz von Chrom-VI-haltigen Elektrolyten verzichten können. So ist bspw. aus der WO 2015/177314-A1 und der WO 2015/177315-A1 ein Verfahren zur elektrolytischen Passivierung eines bandförmigen Stahlblechs, insbesondere eines bandförmigen Schwarz- oder Weißblechs, mit einer Chrommetall-Chromoxid (Cr-CrOx)-Schicht bekannt, in dem das Stahlblech in einer Bandbeschichtungsanlage als Kathode geschaltet mit hohen Bandgeschwindigkeiten von mehr als 100 m/min durch eine einzige Elektrolytlösung geleitet wird, welche eine dreiwertige Chromverbindung (Cr-III) sowie einen Komplexbildner und ein die Leitfähigkeit erhöhendes Salz enthält und frei von Chloriden und Pufferungsmitteln wie Borsäure ist.

[0006] Als Komplexbildner werden dabei organische Substanzen, insbesondere Formiate und bevorzugt Natrium- oder Kaliumformiat, eingesetzt. Zur Einstellung eines bevorzugten pH-Werts im Bereich von 2,5 bis 3,5 kann die Elektrolytlösung Schwefelsäure enthalten. Das Abscheiden der Passivierungsschicht aus Chrommetall und Chromoxid kann dabei schichtweise in aufeinanderfolgenden Elektrolysetanks oder in nacheinander angeordneten Bandbeschichtungsanlagen erfolgen, wobei die Elektrolysetanks jeweils mit derselben Elektrolytlösung gefüllt sind.

[0007] Dabei wurde beobachtet, dass die elektrolytisch abgeschiedene Passivierungsschicht außer den Bestandteilen Chrommetall und Chromoxid/Chromhydroxid auch noch Chromsulfate und Chromcarbid enthalten kann und dass die Anteile dieser Bestandteile an der Gesamtgewichtsaufgabe der Passivierungsschicht ganz wesentlich von den in den Elektrolysetanks eingestellten Stromdichten abhängt. 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 Gewichtsaufgabe der abgeschiedenen Passivierungsschicht besteht und bei Stromdichten oberhalb einer zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) eine teilweise Zersetzung der applizierten Passivierungsschicht erfolgt, so dass die Gewichtsaufgabe des Chrom der Passivierungsschicht in diesem Regime 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 Passivierungsschicht) auf dem Stahlsubstrat abgeschieden und oberhalb der zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) enthält die Passivierungsschicht einen höheren Anteil an Chromoxid, der in dem Bereich der höheren Stromdichten zwischen $\frac{1}{4}$ und ein $\frac{1}{3}$ der Gesamtgewichtsaufgabe der Passivierungsschicht ausmacht. Die Werte der Strom-

dichteschwellen, die die Bereiche (Regime I bis III) voneinander abgrenzen, sind dabei abhängig von der Bandgeschwindigkeit, mit der das Stahlblech durch die Elektrolytlösung bewegt wird.

[0008] Es hat sich gezeigt, dass für eine gute Passivierung einer Schwarzblech- oder Weißblech-Oberfläche gegen Oxidation in sauerstoffhaltiger Umgebung und zur Ausbildung einer guten Haftgrundlage für organische Auflagen wie Lacke oder thermoplastische Kunststoffe, insbesondere für das Auflaminieren von Kunststofffolien aus PET, PP, PE oder Mischungen davon, ein möglichst hoher Anteil des Chromoxids in der chromhaltigen Passivierungsschicht enthalten sein sollte.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines möglichst effizienten, kostengünstigen sowie umwelt- und gesundheitschonenden Elektrolyseverfahrens zur Passivierung der Oberfläche eines Schwarzblechs oder Weißblechs mit einer Chromoxid/Chromhydroxid enthaltenden Passivierungsschicht auf Basis einer Elektrolytlösung mit einer dreiwertigen Chromverbindung. Dabei soll in jedem Fall die Verwendung von Chrom-VI-haltigen Substanzen, auch als Zwischenprodukte des Elektrolyseverfahrens, vermieden werden, um die gesetzlichen Vorgaben bezüglich des Verbots von Chrom-VI-haltigen Substanzen vollständig erfüllen zu können. Weiterhin soll das gemäß dem Verfahren beschichtete Schwarz- oder Weißblech eine möglichst hohe Beständigkeit gegen Oxidation in sauerstoffhaltiger Umgebung, insbesondere in Luftsauerstoff, aufweisen und eine gute Haftgrundlage für organische Auflagen, wie z.B. für organische Lacke und für Polymerschichten, insbesondere für Polymerfolien bspw. aus PET, PE oder PP, bilden.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch ein Elektrolysesystem mit den Merkmalen des Anspruchs 11 sowie durch ein Schwarz- oder Weißblech gemäß Anspruch 13. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens und des Elektrolysesystems sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0011] In dem Verfahren gemäß der Erfindung wird eine chromoxidhaltige Passivierungsschicht elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung, die eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts enthält, auf ein unbeschichtetes oder verzinnertes Stahlband (Schwarzblech- oder Weißblech-Band) aufgebracht, wobei die Elektrolytlösung außer der dreiwertigen Chromverbindung sowie dem wenigstens einen Salz und der wenigstens einen Säure oder Base keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komplexbildnern und frei von Pufferungsmitteln ist. Dabei werden keine Chrom-VI-haltigen Substanzen verwendet, auch nicht als Zwischenprodukte, so dass das Verfahren gänzlich frei von Chrom-VI-haltigen Substanzen und damit bei der Verfahrensdurchführung umwelt- und gesundheitsschonend ist.

[0012] Es hat sich dabei in überraschender Weise gezeigt, dass es auch ohne die Verwendung von organischen Komplexbildnern, wie Formiate, als Bestandteile der Elektrolytlösung möglich ist, eine chromoxidhaltige Schicht auf der Oberfläche eines Schwarzblechs oder Weißblechs elektrolytisch abzuscheiden, wobei die unter Verwendung einer Elektrolytlösung ohne organische Komplexbildner abgeschiedene Schicht zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid besteht.

[0013] Es hat sich ferner gezeigt, dass eine die Oberfläche der Passivierungsschicht bildende Schicht aus reinem Chromoxid/Chromhydroxid in Bezug auf die Oxidationsbeständigkeit und die Haftwirkung organischer Auflagen wie Lacke oder Polymerschichten vorteilhaft ist. Deshalb ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen, dass in der Elektrolytlösung auf (organische) Komplexbildner, insbesondere Formiate wie Natrium- oder Kaliumformiat, verzichtet wird. Die mit einem solchen Elektrolyten auf der Oberfläche des Schwarzblech- oder Weißblechbands elektrolytisch abgeschiedene Passivierungsschicht besteht zumindest im Wesentlichen aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid.

[0014] Wenn von Chromoxid gesprochen wird, sind dabei alle Oxidformen des Chrom (CrO_x), einschließlich Chromhydroxide, insbesondere Chrom(III)-Hydroxid und Chrom(III)-oxidHydrat, sowie Mischungen davon gemeint. Bevorzugt sind dabei die Verbindungen von Chrom und Sauerstoff, in denen das Chrom in dreiwertiger Form vorliegt, insbesondere als Dichromtrioxid (Cr_2O_3). Die Beschichtung enthält damit (neben metallischem Chrom) bevorzugt ausschließlich dreiwertige Chromverbindungen und insbesondere nur dreiwertige Chromoxide und/oder Chromhydroxide.

[0015] Die elektrolytisch aufgebrachte Passivierungsschicht weist dabei bevorzugt einen möglichst hohen Gewichtsanteil von Chromoxid, einschl. Chromhydroxiden auf. Bevorzugt beträgt der Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxiden mehr als 90% und besonders bevorzugt mehr als 95 %. Dies gewährleistet einerseits eine gute Passivierung gegen Oxidation der Oberfläche des Schwarzblechs oder Weißblechs und bietet andererseits eine gute Haftgrundlage mit einem guten Haftvermögen für organische Auflagen wie Lacke oder Polymerschichten aus thermoplastischen Kunststoffen wie PET oder PP.

[0016] Zur elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht wird das Schwarzblech- oder Weißblechband als Kathode geschaltet in wenigstens einem Elektrolysetank während einer vorgegebenen Elektrolysedauer in Kontakt mit der Elektrolytlösung gebracht. Die Elektrolysedauer liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 5,0 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 0,6 und 1,5 Sekunden. Hierfür wird das Schwarzblech- oder Weißblechband mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit durch wenigstens einen Elektrolysetank oder nacheinander durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks geleitet, wobei die Bandgeschwindigkeit bevorzugt mindestens

100 m/min beträgt und besonders bevorzugt zwischen 200 m/min und 750 m/min liegt. Durch die hohen Bandgeschwindigkeiten kann eine hohe Effizienz des Verfahrens gewährleistet werden.

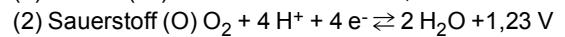
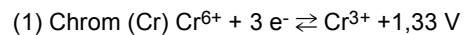
[0017] Über die Elektrolysedauer und damit über die Bandgeschwindigkeit kann die Dicke bzw. die Gewichtsauflage der Passivierungsschicht aus Chromoxid gesteuert werden. Bevorzugt wird die Elektrolysedauer so ausgewählt, dass das abgeschiedene Chromoxid eine Gewichtsauflage von wenigstens 3 mg/m² und bevorzugt von 7 mg/m² bis 10 mg/m² aufweist. Zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit ist eine Gewichtsauflage des Chromoxids in der Passivierungsschicht von wenigstens 5 mg/m², bevorzugt von mehr als 7 mg/m² zu bevorzugen. Diese Gewichtsauflagen des Chromoxids gewährleisten eine ausreichende Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion der Schwarzblech- oder Weißblech-Oberfläche und bieten darüber hinaus eine gute Haftgrundlage für organische Auflagen wie Lacke oder thermoplastische Kunststofffilme.

[0018] Zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und zur Ausbildung einer Barriere gegen schwefelhaltige Materialien, insbesondere gegen sulfat- oder sulfidhaltige Füllgüter von Verpackungen, kann deshalb nach dem elektrolytischen Aufbringen der Passivierungsschicht problemlos eine gut auf der Chromoxid-Schicht der Passivierungsschicht haftende Auflage aus einem organischen Material, insbesondere einem Lack oder einem thermoplastischen Kunststoff, insbesondere einer Polymerfolie aus PET, PE, PP oder einer Mischung davon, aufgebracht werden, indem die Oberfläche der Passivierungsschicht mit einem organischen Lack lackiert oder mit einer Kunststoffschicht aus einem thermoplastischen Kunststoff wie PET, PP und/oder PE versehen wird.

[0019] Um ein gänzlich von Chrom-VI-haltigen Substanzen freies Verfahren zu gewährleisten, wird zweckmäßig bei der elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht eine geeignete Anode ausgewählt und in dem Elektrolysetank angeordnet, welche eine Oxidation von Chrom(III) aus der dreiwertigen Chromverbindung der Elektrolytlösung zu Chrom(VI) unterbindet. Hierfür haben sich insbesondere Anoden mit einer Außenfläche oder einer Passivierungsschicht aus einem Metalloxid, insbesondere Iridiumoxid, oder aus einem Mischmetalloxid, insbesondere aus Iridium-Tantal-Oxid, als geeignet erwiesen. Bevorzugt enthält die Anode weder Edelstahl noch Platin. Durch Verwendung solcher Anoden lassen sich Beschichtungen auf dem Schwarz- oder Weißblech abscheiden, welche ausschließlich dreiwertige Chromoxide und/oder Chromhydroxide enthalten, insbesondere Cr₂O₃ und/oder Cr(OH)₃.

[0020] Wie in jedem galvanischen Prozess liegt auch bei der galvanischen Verchromung aus einem Chrom(III)-Elektrolyten neben der kathodischen Reduktion zeitgleich mindestens eine anodische Oxidation vor. Bei der galvanischen Verchromung aus einem Chrom(III)-Elektrolyten besteht die anodische Oxidation

zum einen aus der Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) und zum anderen aus der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff. Beide Potentiale liegen in der elektrochemischen Spannungsreihe eng zusammen:



[0021] Als Basis für die Potentiale dient die Messung im dazugehörigen Daniell - Element. Das Potential der Redoxgleichung hängt dabei vom verwendeten Anodenmaterial ab. Die Wahl des Anodenmaterials bestimmt deshalb maßgeblich, ob Reaktion (1) unterdrückt wird und ausschließlich Reaktion (2) stattfindet. Um die Bildung von Cr⁶⁺ in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verhindern, können zur Unterdrückung der Reaktion 1 bspw. Anoden auf Basis von Metalloxiden, insb. Iridiumoxid, oder von Mischmetalloxiden eingesetzt werden, wie z.B. Mischmetalloxide, die hauptsächlich aus Mehrschichtlagen von Tantaloxid und Iridiumoxid bestehen. Die Anoden können dabei eine Außenfläche oder eine äußere Passivierungsschicht aus einem Mischmetalloxid aufweisen. Insbesondere haben sich Anoden mit einem Kern aus Titan und einer äußeren Passivierungsschicht aus einem Tantaloxid- Iridiumoxid als geeignet erwiesen. Bei Verwendung solcher Anoden konnte durch Polarographie- Messungen (Quecksilber-Tropf-Elektrode) nachgewiesen werden, dass kein Cr(VI) entsteht.

[0022] Bei Verwendung von Anoden aus Edelstahl wird die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) (Reaktion 1) nicht (ausreichend) unterdrückt. Vergleichsmessungen mit Edelstahlanoden zeigen schon nach einer Elektrolysedauer von wenigen Sekunden eine deutlich nachweisbare Cr(VI) - Konzentration. Edelstahl als Anodenmaterial unterdrückt daher die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) zumindest nicht vollständig. Dies führt zu einer Anreicherung von Cr(VI) im Cr(III)-Elektrolyten und damit zu einem anderen Abscheidungsmechanismus. Daher werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Anoden eingesetzt, die frei von Edelstahl sind. Dadurch kann gewährleistet werden, dass während der Elektrolyse kein Cr(VI) als Zwischenprodukt entsteht und dass die abgeschiedene Passivierungsschicht ausschließlich Cr(III)-Verbindungen bzw. metallisches Chrom enthält. Weiterhin kann dadurch auf eine Nachbehandlung, z.B. mit Thiosulfat, verzichtet werden, welche ansonsten bei der Verwendung von Edelstahlanoden zur Reduktion von abgeschiedenem Cr(VI) zu Cr(III) nötig wäre.

[0023] Die Elektrolytlösung weist bevorzugt eine Temperatur im Bereich von 20°C bis 65°C und besonders bevorzugt im Bereich von 30°C bis 55°C und insbesondere zwischen 35°C und 45°C auf. Bei diesen Temperaturen ist die elektrolytische Abscheidung der chromoxidhaltigen Passivierungsschicht sehr effizient. 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 des Elektrolysetanks ergibt.

In der Regel liegt in dem Elektrolysetank ein Temperaturgradient mit einem Temperaturanstieg von oben nach unten vor.

[0024] Die Elektrolytlösung enthält neben der dreiwertigen Chromverbindung wenigstens ein die Leitfähigkeit erhöhendes Salz und wenigstens eine Säure oder Base zur Einstellung eines geeigneten pH-Werts und ist bevorzugt frei von Chloridionen und frei von Pufferungsmitteln, insbesondere frei von einem Borsäure-Puffer.

[0025] Die dreiwertige Chromverbindung der Elektrolytlösung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), Cr(III)-Nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), Cr(III)-Oxalat (CrC_2O_4), Cr(III)-Acetat ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClCr}_3\text{O}_{22}$), Cr(III)-Formiat ($\text{Cr}(\text{OOCH})_3$) oder eine Mischung davon umfasst. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung liegt dabei bevorzugt bei wenigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei mehr als 15 g/l und insbesondere bei 20 g/l, oder mehr.

[0026] Zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthält die Elektrolytlösung wenigstens ein Salz, welches bevorzugt ein Alkalimetallsulfat, insbesondere Kalium- oder Natriumsulfat, ist.

[0027] Eine sehr effiziente Abscheidung einer Chromoxid enthaltenden Passivierungsschicht wird erzielt, wenn der pH-Wert (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) der Elektrolytlösung in einem Bereich von 2,3 bis 5,0 und bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 liegt. Der gewünschte pH-Wert kann durch Zugabe einer Säure oder Base zur Elektrolytlösung eingestellt werden. Bei Verwendung von basischem Cr(III)-Sulfat als dreiwertige Chromverbindung eignet sich besonders Schwefelsäure oder eine Schwefelsäure enthaltende Säuremischung zur Einstellung des gewünschten pH-Werts.

[0028] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der Elektrolytlösung umfassen jeweils basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) als dreiwertige Chromverbindung, sowie Natriumsulfat als leitfähigkeitssteigerndes Salz und Schwefelsäure zur Einstellung eines bevorzugten pH-Werts im Bereich von 2,3 bis 5,0.

[0029] Die Elektrolytlösung enthält dabei neben der dreiwertigen, chromhaltigen Substanz, dem wenigstens einen Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und der wenigstens einen Säure oder Base zur Einstellung des pH-Werts keine weiteren Komponenten. Dies gewährleistet eine einfache und kostengünstige Herstellung der Elektrolytlösung.

[0030] Zur Herstellung der Elektrolytlösung kann die dreiwertige Chromverbindung, die zunächst weitgehend von organischen Rückständen befreit worden ist, sowie das wenigstens eine Salz und die wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts in Wasser gelöst werden. Da die Elektrolytlösung keine Komplexbildner enthält, sollte die so erhaltene Lösung zweckmäßig zur Komplexbildung mindestens 5 Tage, bevorzugt 7 Tage, (an Luftsauerstoff) stehen gelassen werden. Danach keine eine Feineinstellung des gewünschten pH-Werts durch Zugabe einer Säure oder Ba-

se vorgenommen werden.

[0031] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schwarzbleche oder Weißbleche mit einer chromoxidhaltigen Passivierungsschicht hergestellt werden, wobei die Passivierungsschicht zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid, bevorzugt nur aus dreiwertigen Chromoxiden und/oder Chromhydroxiden, besteht und bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % aufweist. Solche Schwarzbleche oder Weißbleche gemäß der Erfindung zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit sowie ein gutes Haftvermögen für organische Auflagen wie Lacke oder Polymerschichten aus. Bevorzugt enthält die Passivierungsschicht dabei zumindest im Wesentlichen nur Verbindungen aus Chrom und Sauerstoff, in denen das Chrom in dreiwertiger Form vorliegt, insbesondere als Cr_2O_3 und/oder $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

[0032] Neben Chromoxiden und/oder Chromhydroxiden können in der Passivierungsschicht neben unvermeidlichen Verunreinigungen noch Restbestandteile von Chromsulfat (als Ausgangschromverbindung des elektrolytischen Abscheidungsprozesses) enthalten sein.

[0033] Bevorzugt setzt sich die Passivierungsschicht zumindest aus einer der Oberfläche des Schwarzblechs oder Weißblechs zugewandten ersten Schicht und einer die Oberfläche des passivierten Schwarz- oder Weißblechs bildenden zweiten Schicht zusammen, wobei die erste Schicht metallisches Chrom enthält und die zweite Schicht bis auf die genannten Restbestandteile von Chromsulfat und unvermeidlichen Verunreinigungen aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht.

[0034] Eine besonders gute Korrosionsbeständigkeit der Schwarzbleche oder Weißbleche gemäß der Erfindung lässt sich erzielen, wenn die Passivierungsschicht eine gesamte Gewichtsauflage von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von wenigstens 3 mg/m^2 , bevorzugt von 5 mg/m^2 bis 15 mg/m^2 aufweist.

[0035] 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;

Figur 2: Schematische Schnittdarstellung eines mit der Bandbeschichtungsanlage von Figur 1 in einem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Schwarzblech- oder Weißblechbands;

Figur 3: GDOES-Spektrum einer elektrolytisch unter Verwendung einer Elektrolytlösung aus ei-

ner dreiwertigen Chromsubstanz (basisches Cr-(III)-Sulfat) und einem organischen Komplexierungsmittel (Natriumformiat) auf einem Stahlband abgeschiedenen Schicht, welche Chrommetall, Chromoxid und Chrom-Carbide enthält;

Figur 4: GDOES-Spektrum einer elektrolytisch unter Verwendung einer Elektrolytlösung aus einer dreiwertigen Chromsubstanz (basisches Cr-(III)-Sulfat) ohne organische Komplexierungsmittel auf einem Stahlband abgeschiedenen Schicht, welche im Wesentlichen aus reinem Chromoxid besteht.

[0036] In Figur 1 ist schematisch eine Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 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 Schwarzblechband oder ein verzinnertes Stahlband (Weißblechband) (nachfolgend als Band B bezeichnet) geleitet. Das Band B 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 Band B als Kathode geschaltet wird. In jedem Elektrolysetank ist weiterhin eine Umlenkrolle U angeordnet, um die das Band B geführt ist und dadurch in den bzw. aus dem jeweiligen Elektrolysetank gelenkt wird.

[0037] 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 Band B wird dabei zwischen den gegenüberliegenden Anoden eines Anodenpaars AP hindurchgeführt. In dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 sind somit in jedem Elektrolysetank 1a, 1b, 1c zwei Anodenpaare AP so angeordnet, dass das Band B 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.

[0038] Zur Vorbereitung des Elektrolyseverfahrens wird das Band B zunächst entfettet, gespült, gebeizt und nochmals gespült und in dieser vorbehandelten Form nacheinander durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitet, wobei das Band B als Kathode geschaltet wird, indem über die Stromrollen S elektrischer Strom zugeführt wird. Die Bandgeschwindigkeit, mit der das Band B durch die

Elektrolysetanks 1a-1c geleitet wird, beträgt mindestens 100 m/min und kann bis zu 900 m/min betragen.

[0039] Die in Bandlaufrichtung hintereinander angeordneten Elektrolysetanks 1a bis 1c sind jeweils mit derselben Elektrolytlösung E befüllt. Die Elektrolytlösung E enthält eine dreiwertige Chromverbindung, bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthält die Elektrolytlösung E ferner ein Salz, insbesondere ein Alkalimetallsulfat, beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat, sowie eine Säure oder Base zur Einstellung eines geeigneten pH-Werts. Der pH-Wert der ersten Elektrolytlösung E wird durch Zugabe der Säure oder Base auf einen bevorzugten Wert zwischen 2,0 und 5,0 eingestellt. Bei Verwendung von basischem Cr(III)-Sulfat als dreiwertige Chromverbindung hat sich beispielsweise Schwefelsäure als geeignete Säure zur pH-Wert-Regulierung erwiesen. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung E liegt bevorzugt bei wenigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei 20g/l oder mehr.

[0040] Die Temperatur der Elektrolytlösung E ist zweckmäßig in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c gleich hoch und liegt bevorzugt zwischen 25°C und 70°C. Es können jedoch in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c auch unterschiedliche Temperaturen der Elektrolytlösung eingestellt werden. So kann beispielsweise die Temperatur der Elektrolytlösung in dem mittleren Elektrolysetank 1b niedriger sein als in dem stromaufwärtig angeordneten, vorderen Elektrolysetank 1a. Dabei liegt die Temperatur der Elektrolytlösung in dem mittleren Elektrolysetank 1b bspw. zwischen 25°C und 37°C und insbesondere bei 35°C und die Temperatur der Elektrolytlösung E in dem vorderen Elektrolysetank 1a liegt zwischen 40°C und 75°C und insbesondere bei 55°C.

[0041] Die Elektrolytlösung E enthält keine organischen Bestandteile und insbesondere keine Komplexbildner. Die Elektrolytlösung E ist ferner frei von Halogeniden und Puffermitteln, wie Borsäure.

[0042] Die in den Elektrolysetanks 1a-1c angeordneten Anodenpaare AP werden so mit elektrischem Gleichstrom beaufschlagt, dass in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c jeweils eine ausreichend hohe Stromdichte vorliegt, um eine elektrolytische Abscheidung einer chromhaltigen (insbesondere einer Cr-III-haltigen) Schicht zu erzeugen. Die hierfür notwendige Mindest-Stromdichte ist dabei abhängig von der Bandgeschwindigkeit und beträgt bspw. bei einer (minimalen) Bandgeschwindigkeit von 100 m/min ca. 15 bis 20 A/dm². Mit höherer Bandgeschwindigkeit steigt die für eine elektrolytische Abscheidung einer chromhaltigen Schicht erforderliche Mindest-Stromdichte an.

[0043] Je nach Bandgeschwindigkeit steht das als Kathode geschaltete und durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitete Band B während einer Elektrolysedauer t₁, t₂ bzw. t₃ in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E. Bei Bandgeschwindigkeiten zwischen 100 und 700 m/min liegt die Elektrolysedauer t₁, t₂, t₃ in jedem der Elektrolysetanks

1a, 1b, 1c zwischen 0,5 und 2,0 Sekunden. Bevorzugt werden so hohe Bandgeschwindigkeiten eingestellt, dass die Elektrolysedauer 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 $t_G = t_1 + t_2 + t_3$, in der das Band B über alle Elektrolysetanks 1a-1c hinweg elektrolytisch wirksam in Kontakt mit Elektrolytlösung E steht, beträgt entsprechend zwischen 1,8 und 5,4 Sekunden. Die Elektrolysedauer in den einzelnen Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c kann dabei einerseits durch die Bandgeschwindigkeit und andererseits durch die Dimensionierung der Elektrolysetanks 1a-1c angepasst werden.

[0044] Bei Einstellung einer Stromdichte in den jeweiligen Elektrolysetanks 1a-1c, die größer als die Mindest-Stromdichte ist, wird auf wenigstens einer Seite des Bands B in jedem Elektrolysetank 1a, 1b, 1c jeweils eine Schicht abgeschieden, die zumindest im Wesentlichen aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht und bei Verwendung einer sulfathaltigen Elektrolytlösung E ggf. Chromsulfate enthält. In jedem der Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c wird dabei eine Schicht B1, B2, B3 erzeugt, wobei die Zusammensetzung der Schichten B1, B2, B3 zumindest im Wesentlichen gleich ist, wenn in den Elektrolysetank 1a - 1c dieselbe Elektrolytlösung E enthalten ist und dieselben Elektrolyseparameter, insb. dieselben Stromdichten und Temperaturen, verwendet werden.

[0045] Der Gewichtsanteil des Chromoxids/ Chromhydroxids an der Gewichtsauflage der Schichten B1, B2 und B3 und entsprechend auch an der Gesamtgewichtsauflage der Beschichtung, die sich aus diesen Schichten B1, B2 und B3 zusammensetzt, liegt dabei zweckmäßig bei mindestens 90%, bevorzugt bei mehr als 95%.

[0046] In Figur 2 ist schematisch eine Schnittdarstellung eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrolytisch beschichteten Bands B gezeigt. Auf einer Seite des Bands B ist dabei eine Passivierungsschicht P 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.

[0047] Der Schichtaufbau der auf dem Band abgeschiedenen Schichten B1, B2, B3 lässt sich durch GDOES- Spektren (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) nachweisen.

[0048] Durch Vergleichsversuche konnte gezeigt werden, dass sich bei Verwendung von nichterfindungsgemäßen, aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolytlösungen mit organischen Komplexbildnern wie Formiate auf dem Band B in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c je nach Elektrolysedauer eine metallische Chromschicht mit einer Dicke von 10-15 nm abscheidet. Die Oberfläche dieser Schichten oxidiert nach dem Abscheiden und liegt hauptsächlich als Chromoxid in der Form Cr_2O_3 oder als Misch-Oxid-Hydroxid in der Form $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ vor. Diese Oxidschicht ist wenige Nanometer dick. Zusätzlich bilden sich, durch die komplette Schicht gleichmäßig eingebaut, Chrom-Kohlenstoff und

Chromsulfat-Verbindungen, welche aus der Reduktion des organischen Komplexbildners bzw. dem Sulfat der Elektrolytlösung gebildet werden. Typische GDOES-Spektren der in den einzelnen Elektrolysetanks abgeschiedenen Schichten B1, B2, B3 zeigen in den ersten Nanometern der Schicht einen starken Anstieg des Sauerstoffsignals, woraus sich erschließen lässt, dass die Oxidschicht an der Oberfläche der jeweiligen Schicht konzentriert ist (Figur 3).

[0049] In Figur 4 ist ein GDOES-Spektrum eines Bands B gezeigt, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung einer Elektrolytlösung E passiviert worden ist, wobei die Elektrolytlösung E keine organischen Komplexierungsmittel wie Formiate enthält. Es zeigt sich, dass dabei auf dem Band B eine Schicht (Passivierungsschicht) abgeschieden wird, die zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid/Chromhydroxid besteht, und ggf. noch geringe Anteile von Chromsulfat enthält.

[0050] Die Zusammensetzung der Passivierungsschicht kann nach der EURO-Norm DIN EN 10202 (Chromides photometric: (euro-norm) step 1: 40 ml NaOH (330g/L), reaction at 90 °C for 10 minutes, oxidation with 10 ml 6% H_2O_2 , photometric @ 370 nm) ermittelt werden.

[0051] Nach der elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht kann das mit der Passivierungsschicht versehene Band B gespült, getrocknet und (beispielsweise mit DOS) eingeölt werden. Danach kann das elektrolytisch mit der Passivierungsschicht beschichtete Band B zusätzlich mit einer organischen Auflage versehen werden. Die organische Auflage wird dabei in bekannter Weise bspw. durch Lackieren oder Auflaminieren einer Kunststoffolie auf die Oberfläche der Passivierungsschicht, also auf die obere Schicht B3 aus Chromoxid, appliziert. Die Chromoxid-Oberfläche der Schicht B3 bietet dabei eine gute Haftgrundlage für das organische Material der Auflage. Bei der organischen Auflage kann es sich beispielsweise um einen organischen Lack oder um Polymerfilme aus thermoplastischen Polymeren wie PET, PE, PP oder Mischungen davon handeln. Die organische Auflage kann bspw. in einem "Coil-Coating"-Verfahren oder in einem Tafel-Verfahren appliziert werden, wobei das beschichtete Band in dem Tafel-Verfahren zunächst in Tafeln zerteilt wird, die anschließend mit einem organischen Lack lackiert oder mit einem Polymerfilm beschichtet werden.

[0052] Zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren applizierten Passivierungsschichten bevorzugt eine gesamte Gewichtsauflage des Chromoxids/ Chromhydroxids von wenigstens 3 mg/m^2 und bevorzugt von wenigstens 5 mg/m^2 . Eine gute Haftung von organischen Lacken oder thermoplastischen Polymermaterialien auf der Oberfläche der Passivierungsschicht B kann bei Gewichtsauflagen des Chromoxids/ Chromhydroxids bis ca. 15 mg/m^2 erzielt werden. Ein bevorzugter Bereich für die Gewichtsauflage des Chromoxids/ Chromhydroxid in der

Passivierungsschicht liegt daher zwischen 3 und 15 mg/m² und ein besonders bevorzugter Bereich liegt zwischen 5 und 15 mg/m²

[0053] Die Dicke bzw. die Gewichtsauflage der einzelnen Schichten B1, B2, B3 lässt sich in dem dargestellten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Elektrolysezeiten t₁, t₂, t₃ und die Stromdichte in den Elektrolysetanks einstellen. Sobald eine ausreichend hohe Stromdichte in den Elektrolysetanks gewählt wird, hängt die Dicke bzw. die Gewichtsauflage der abgeschiedenen Schichten B1, B2, B3 linear von der Stromdichte und (bei gleichbleibender Temperatur der Elektrolytlösung) linear von der Elektrolysezeit t₁, t₂, t₃ in den Elektrolysetanks ab, in der sich das Band B elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E befindet.

[0054] Die Gewichtsauflage der Passivierungsschicht kann daher durch die Elektrolysedauer und/oder die Stromdichte eingestellt werden, in der sich das Band B in elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E befindet. Die Elektrolysedauer t ist wiederum von der Dimensionierung der Elektrolysetanks sowie der Bandgeschwindigkeit abhängig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Passivierung der Oberfläche eines Schwarzblechs oder eines Weißblechs durch elektrolytische Abscheidung einer chromoxidhaltigen Passivierungsschicht auf der Oberfläche, wobei die elektrolytische Abscheidung der chromhaltigen Passivierungsschicht aus einer Elektrolytlösung (E) erfolgt, welche eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytlösung (E) außer der dreiwertigen Chromverbindung sowie dem wenigstens einen Salz und der wenigstens einen Säure oder Base keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komplexbildnern und frei von Pufferungsmitteln ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungsschicht zumindest im Wesentlichen aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht und bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schwarzblech oder Weißblech zur elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht als Kathode geschaltet und während einer Elektrolysedauer in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird, wobei die Elek-

trolysedauer im Bereich von 0,1 bis 2,0 Sekunden und bevorzugt zwischen 1,0 und 1,5 Sekunden liegt.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schwarzblech oder Weißblech zur elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung durch wenigstens einen Elektrolysetank (1) oder mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c) geleitet wird, wobei die Bandgeschwindigkeit (v) mindestens 100 m/min beträgt und bevorzugt zwischen 200 m/min und 750 m/min liegt, wobei die Elektrolysedauer (t), in der das Schwarzblech oder Weißblech elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, in jedem der Elektrolysetanks (1, 1a - 1c) bevorzugt kleiner als 1,0 Sekunden ist und/oder die gesamte Elektrolysedauer (t_G), in der das Schwarzblech oder Weißblech in allen Elektrolysetanks (1, 1a - 1c) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, bevorzugt zwischen 0,5 Sekunden und 2,0 Sekunden, insbesondere zwischen 1,0 Sekunden und 1,8 Sekunden liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Elektrolytlösung (E) eine über das Volumen des jeweiligen Elektrolysetanks (1; 1a, 1b, 1c) gemittelte Temperatur im Bereich von 20°C bis 65°C und bevorzugt im Bereich von 30°C bis 55°C und besonders bevorzugt zwischen 35°C und 45°C aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreiwertige Chromverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von basischem Cr(III)-Sulfat (Cr₂(SO₄)₃), Cr(III)-Nitrat (Cr(NO₃)₃), Cr(III)-Oxalat (Cr₂O₄), Cr(III)-Acetat (C₁₂H₃₆ClCr₃O₂₂), Cr(III)-Formiat (Cr(OOCH)₃), oder einer Mischung davon und dass das Salz der Elektrolytlösung wenigstens ein Alkalimetallsulfat, insbesondere Kalium- oder Natriumsulfat, enthält, wobei die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung bevorzugt wenigstens 10g/l beträgt und besonders bevorzugt bei 20 g/l oder mehr liegt.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytlösung einen pH-Wert (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) im Bereich von 2,3 bis 5,0, bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 aufweist, wobei der pH-Wert durch Zugabe der wenigstens einen Säure zur Elektrolytlösung eingestellt wird, wobei die wenigstens eine Säure bevorzugt Schwefelsäure umfasst oder besonders bevorzugt aus Schwefelsäure besteht.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der Elektrolytlösung aufgebrauchte Passivierungsschicht eine gesamte Gewichtsauflage von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von wenigstens 3 mg/m², bevorzugt von 5 mg/m² bis 15 mg/m² und besonders bevorzugt von 7 mg/m² bis 10 mg/m² aufweist. 5
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch Verwendung einer geeigneten Anode bei der elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht eine Oxidation von Chrom(III) aus der dreiwertigen Chromverbindung der Elektrolytlösung (E) zu Chrom(VI) unterbunden wird, wobei die Anode insbesondere kein Edelstahl und kein Platin enthält und bevorzugt eine Außenfläche oder Beschichtung aus einem Metalloxid, insbesondere Iridiumoxid, oder aus einem Mischmetalloxid, insbesondere aus Iridium-Tantal-Oxid, enthält oder bevorzugt aus einem dieser Materialien besteht. 10
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei zur Herstellung der Elektrolytlösung die dreiwertige Chromverbindung, die bis auf unvermeidbare Verunreinigungen von organischen Rückständen befreit worden ist, das wenigstens eine Salz sowie die wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts in Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung zur Komplexbildung mindestens 5 Tage, bevorzugt 7 Tage, stehen gelassen wird und danach eine Feineinstellung des pH-Werts durch Zugabe einer Säure oder Base erfolgt. 25
11. Elektrolysesystem zur elektrolytischen Passivierung der Oberfläche eines Schwarzblechs oder eines Weißblechs durch Abscheidung einer chromoxidhaltigen Passivierungsschicht auf der Oberfläche, wobei das Elektrolysesystem umfasst: 30
- wenigstens einen mit einer Elektrolytlösung (E) gefüllten Elektrolysetank (1), oder mehrere hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c), welche jeweils mit derselben Elektrolytlösung (E) gefüllt sind, 40
 - wobei die Elektrolytlösung (E) außer einer dreiwertigen Chromverbindung sowie wenigstens einem Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens einer Säure oder einer Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komponenten und frei von Pufferungsmitteln ist, 45
 - und das Schwarzblech oder Weißblech zur elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung 50
- durch den wenigstens einen Elektrolysetank (1) oder nacheinander durch die mehreren Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c) geleitet wird, wodurch die Oberfläche elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) kommt und sich eine zumindest im Wesentlichen und bevorzugt zu einem Gewichtsanteil von mehr als 90% nur aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid bestehende Passivierungsschicht auf der Oberfläche abscheidet.
12. Elektrolysesystem nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem oder jedem Elektrolysetank (1; 1a, 1b, 1c) eine Anode (2) mit einer Außenfläche oder einer Beschichtung aus einem Metalloxid, insbesondere Iridiumoxid, oder aus einem Mischmetalloxid, insbesondere aus Iridium-Tantal-Oxid, angeordnet ist, wobei die Anode bevorzugt kein Edelstahl und kein Platin enthält. 55
13. Schwarzblech oder Weißblech mit einer durch elektrolytische Abscheidung einer chromoxidhaltigen Passivierungsschicht passivierten Oberfläche, wobei die Abscheidung der chromoxidhaltigen Passivierungsschicht insbesondere mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 erfolgt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungsschicht zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht und bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % aufweist.
14. Schwarzblech oder Weißblech nach Anspruch 13, wobei sich die Passivierungsschicht zumindest aus einer der Oberfläche des Schwarzblechs oder Weißblechs zugewandten ersten Schicht und einer die Oberfläche des passivierten Schwarz- oder Weißblechs bildenden zweiten Schicht zusammensetzt, wobei die erste Schicht metallisches Chrom enthält und die zweite Schicht aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht.
15. Schwarzblech oder Weißblech nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Passivierungsschicht eine gesamte Gewichtsauflage von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von wenigstens 3 mg/m², bevorzugt von 5 mg/m² bis 15 mg/m² aufweist.

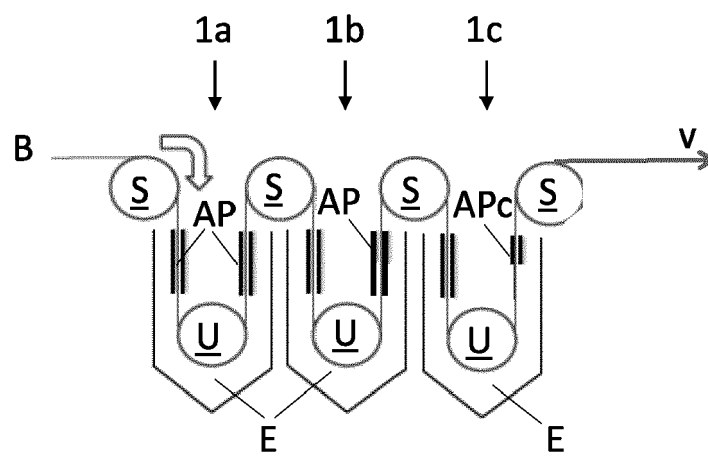


Fig. 1

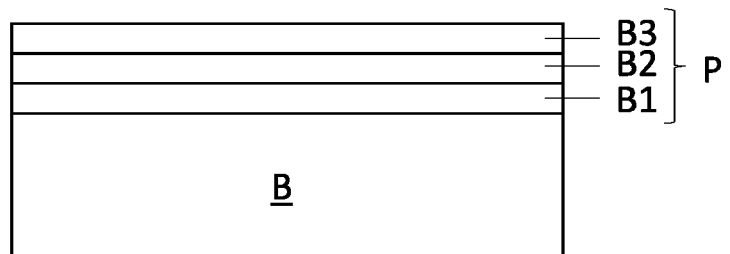


Fig. 2

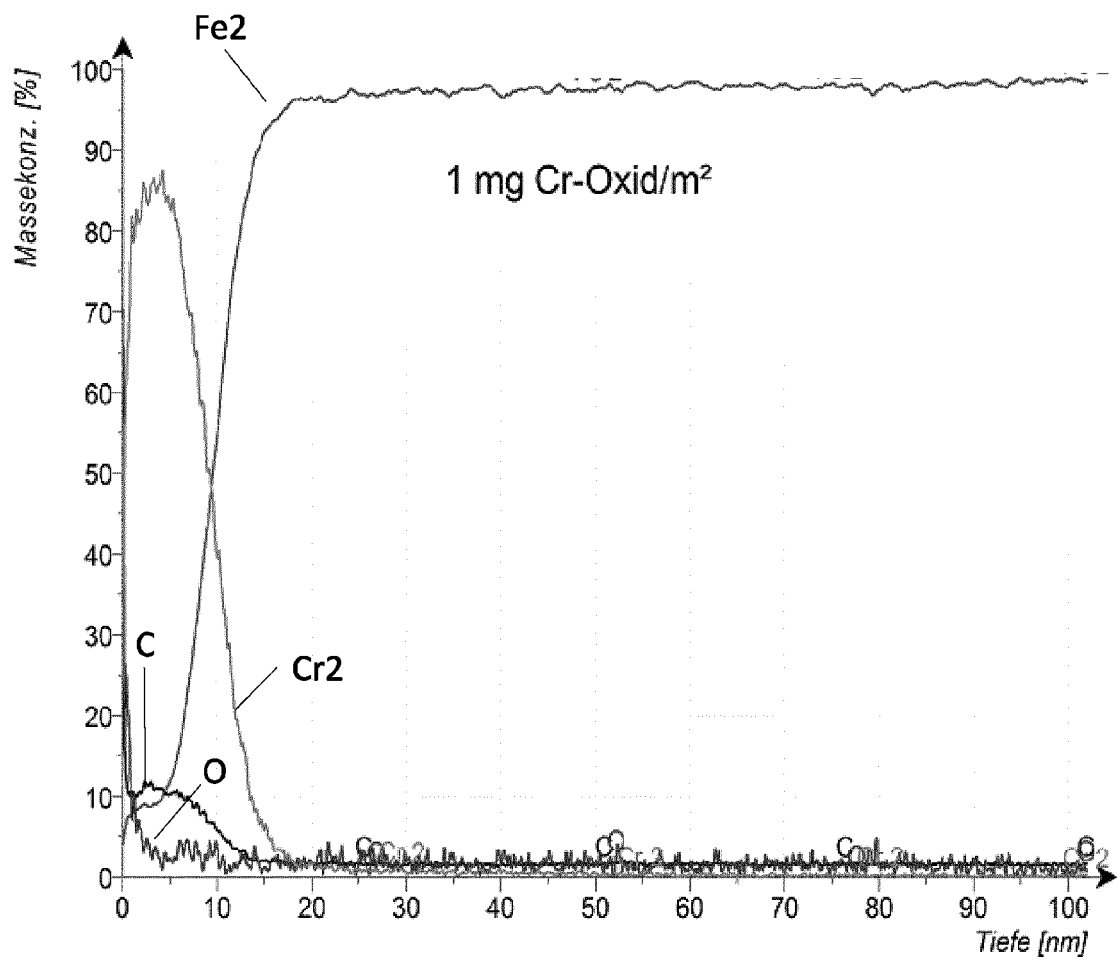


Fig. 3

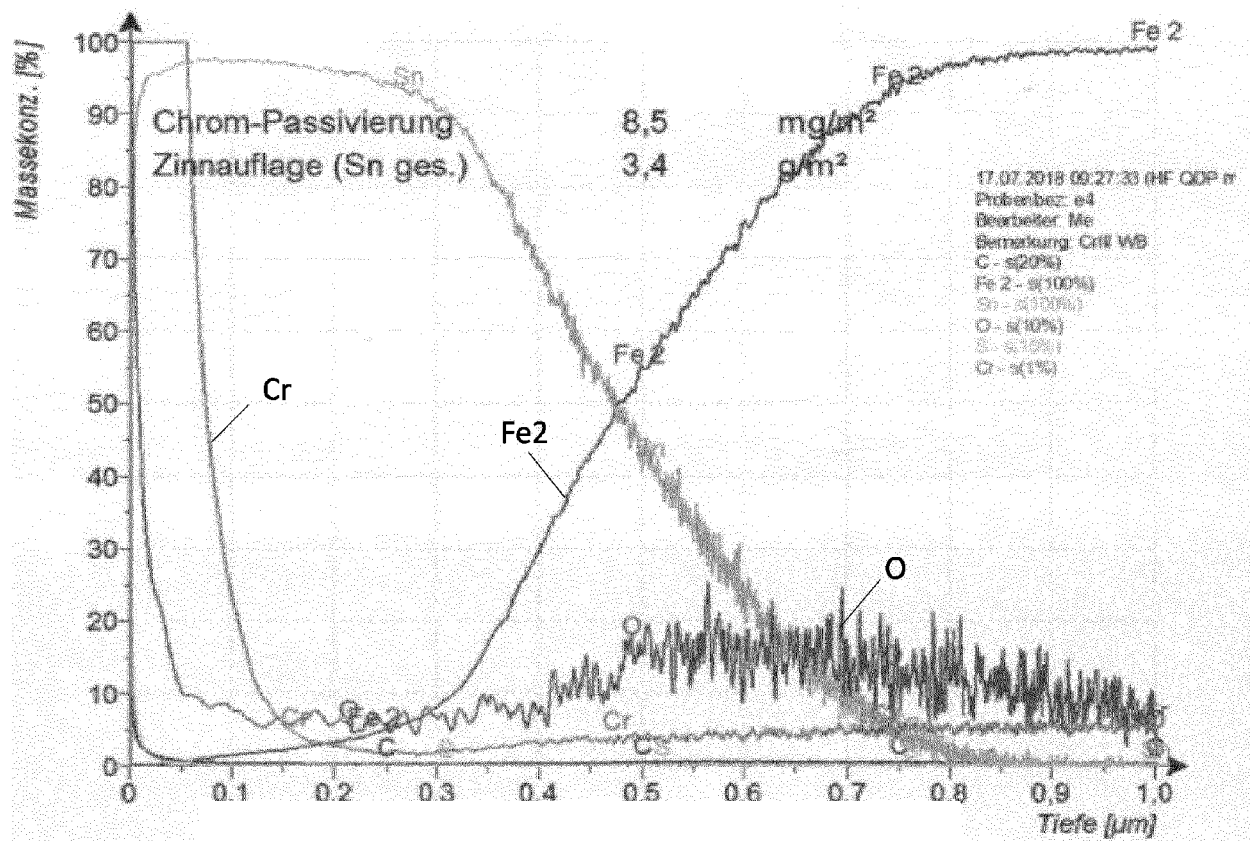


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 15 6810

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	US 6 099 714 A (BIBBER JOHN W [US]) 8. August 2000 (2000-08-08) * Spalte 2, Zeilen 36-45; Beispiel 18 * * Spalte 2, Zeilen 49-55 * * Spalte 3, Zeilen 14-31 *	1-3,7,8, 10,13,14	INV. C25D3/06 C25D9/10 C25D9/08 C25D7/06
X	GB 1 318 311 A (USS ENG & CONSULT) 31. Mai 1973 (1973-05-31) * Seite 1, Zeilen 13-34 * * Seite 1, Zeilen 55-60 *	13,15	
X	EP 3 146 091 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 29. März 2017 (2017-03-29) * Absatz [0010]; Anspruch 1; Beispiel 8; Tabellen 1-3 * * Absatz [0025] * * Absatz [0029] * * Absatz [0032] * * Absatz [0042] * * Absatz [0043] * * Absatz [0053] *	1,3-7,9, 11,12	
A	WO 2015/037391 A1 (OKUNO CHEM IND CO [JP]) 19. März 2015 (2015-03-19) * Absatz [0032] * * Absatz [0051] - Absatz [0052] *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. August 2020	Prüfer Telias, Gabriela
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 : mündliche 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 20 15 6810

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.

26-08-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6099714 A	08-08-2000	KEINE	
GB 1318311 A	31-05-1973	BE 752901 A	04-01-1971
		DE 2033938 A1	28-01-1971
		ES 381599 A1	16-11-1972
		FR 2051618 A1	09-04-1971
		GB 1318311 A	31-05-1973
		IT 1036033 B	30-10-1979
		JP S4927491 B1	18-07-1974
		NL 7010185 A	12-01-1971
		ZA 704541 B	25-08-1971
EP 3146091 A1	29-03-2017	EP 3146091 A1	29-03-2017
		ES 2744566 T3	25-02-2020
		WO 2015177315 A1	26-11-2015
WO 2015037391 A1	19-03-2015	JP WO2015037391 A1	02-03-2017
		TW 201518557 A	16-05-2015
		WO 2015037391 A1	19-03-2015

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 2015177314 A1 [0005]
- WO 2015177315 A1 [0005]