

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1240/88

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C25D 3/04**  
C25D 5/18, 7/06, 9/08

(22) Anmeldetag: 11. 5.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1992

(45) Ausgabetag: 25. 2.1993

(30) Priorität:

13. 5.1987 IT 47918/87 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-A-4167460 US-A-4547268

(73) Patentinhaber:

CENTRO SVILUPPO MATERIALI S.P.A.  
I-00129 ROM (IT).

(72) Erfinder:

ALOTA SANTA  
ROM (IT).  
FERRARI VINCENZO  
ROM (IT).  
MEMMI MASSIMO  
ROM (IT).  
PACELLI LEONARDO  
ONANO (IT).  
RAMUNDO SUSANNA  
ROM (IT).

(54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN ELEKTROABSCHIEDUNG VON METALLISCHEM CHROM UND CHROMOXID AUF METALLOBERFLÄCHEN

(57) In der kontinuierlichen Elektroabscheidung von metallischem Chrom und Chromoxid auf Metalloberflächen wird eine gleichzeitige inerte und unlösliche Abscheidung von Chrom und dessen Oxid aus dem gleichen Bad bei hoher Stromdichte dadurch erreicht, daß in mehreren Zyklen ein kathodischer Strom aufgezwungen wird und definierte Bereiche an Elektrolytgeschwindigkeiten in der Abscheidungszone eingehalten werden. In dieser Weise wird ein Produkt erhalten, worin eine spezifische quantitative Beziehung zwischen metallischem Chrom und Chromoxid eine der bisher in bekannten Produkten erzielbaren Korrosionsbeständigkeit überlegene Korrosionsbeständigkeit sicherstellt.

AT 395 723 B

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur kontinuierlichen Elektroabscheidung von metallischem Chrom und Chromoxid auf Metalloberflächen. Im spezielleren bezieht sich die Erfindung auf die gleichzeitige Elektroabscheidung von Chrommetall (in der Folge als Chrom oder Cr bezeichnet) und von einem Gemisch aus Oxiden und Hydroxiden, überwiegend von dreiwertigem Chrom (nachfolgend als Chromoxide oder  $\text{CrO}_x$  bezeichnet) im innigen Gemisch in einer sehr dünnen Schicht und jedenfalls mit hervorragender Deckkraft und mit hervorragenden Schutzeigenschaften. Diese Codeposition erfolgt auf Untergründe, die aus kontinuierlichen Körpern aus Stahl bestehen, die mit Zink oder Zinklegierungen (beispielsweise Zn-Al, Zn-Fe, Zn-Ni usw.) bedeckt sind, die in der Folge als „verzinkt“ oder „galvanisiert“ bezeichnet werden.

Bekanntlich erfordert Stahl für die meisten Anwendungszwecke einen Schutz vor Korrosion. Dieser Schutz kann beispielsweise durch Überziehen mit anderen Metallen erreicht werden. In diesem Zusammenhang kommt dem Zink spezielles Interesse zu, weil es, bezogen auf Eisen, elektrochemisch geopfert wird. Dies bedeutet, daß dann, wenn aus irgend einem Grunde (beispielsweise ein Kratzer, ein Schnitt oder dergleichen) ein begrenzter Bereich des Substrats eines verzinkten Stahlproduktes freigelegt wird, das umgebende Zink korrodiert, wodurch die unbedeckte Zone geschützt wird.

Bei überzogenen Produkten hängt die Schutzdauer natürlich von der Vollständigkeit und von der Lebensdauer des Überzuges ab, die ihrerseits von der Überzugsstärke abhängt. Aus zahlreichen praktischen Erfordernissen wird häufig eine längere Produktlebensdauer gefordert, als jene, die durch technisch und wirtschaftlich vertretbare Zinküberzüge garantiert wird. Es ist daher notwendig, einen besseren Schutz und damit eine längere Lebenszeit für Produkte zur Verfügung zu stellen, ohne die Kosten und die Stärke der Überzüge ungebührlich zu erhöhen.

In dieser generellen Richtung sind viele Arbeiten vorgenommen und Fortschritte erzielt worden. Im speziellen soll auf die von den Erfindern selbst geleistete Arbeit hingewiesen werden, und zwar wegen der guten erzielten Ergebnisse und wegen der Tatsache, daß diese Arbeiten in die erste großtechnische Anwendung übergeführt wurden. Diese Arbeiten, die große Verbesserungen bei  $\text{Cr}+\text{CrO}_x$ -Überzügen eingeführt haben, sind beispielsweise in den US-Patentschriften 4,511,633 und 4,547,268 beschrieben.

Der Vorschlag, einen Überzug aus Chrom und Chromoxid zu schaffen, beruht auf der Tatsache, daß bei dünnen Überzügen aus metallischem Chrom der Überzug nicht kontinuierlich ist und äußerst porös ist, wodurch das Substrat unbedeckt bleibt. Das Chromoxid dient dazu, diese Diskontinuitäten und die Porosität abzudichten, wodurch ein kontinuierlicher Schutz für das Substrat sichergestellt wird.

Trotz des bisher erzielten Fortschrittes liegt der Nachteil solcher Substratüberzüge auf Zinkbasis in der verhältnismäßigen Langsamkeit der Herstellungsverfahren, die häufig zwei Behandlungsbäder erfordern und jedenfalls verhältnismäßig niedrige Stromdichten (typisch unter  $50 \text{ Ampere}/\text{dm}^2$ ), insbesondere für die Abscheidung von Chromoxid benötigen. Dies bedeutet, daß die Anlagen langsam laufen müssen, was nicht im Einklang mit den neuen Hochstromdichte-Galvanisiermethoden und Hochgeschwindigkeits-Behandlungslinien steht. Es ist daher unmöglich, die Verzinkungs- oder Galvanisierungsverfahren und die  $\text{Cr}+\text{CrO}_x$ -Abscheidungsverfahren in einer kontinuierlichen Folge bei hohen Produktionsgeschwindigkeiten auszuführen.

Was benötigt wird, ist eine Änderung der generellen Elektroabscheidungsbedingungen durch Erhöhen der Behandlungsgeschwindigkeit und damit der Stromdichte, während nach Möglichkeit in einem einzigen Bad gearbeitet wird.

Das derzeit einzige Beispiel einer mit hoher Stromdichte erfolgenden Chrom- und Chromoxid-Abscheidung ist dasjenige der Herstellung von zinnfreiem Stahl (Chromtype), bei dem es sich um ein als Ersatz für Weißblech vorgesehenes Produkt handelt, worin das Zinn durch eine dünne Schicht aus metallischem Chrom und Chromoxid ersetzt ist. Moderne Herstellungsverfahren für dieses Material sehen hohe Produktionsgeschwindigkeiten und hohe Stromdichten vor (typisch  $400$  bis  $500 \text{ m}/\text{min}$  und  $250$  bis  $350 \text{ Ampere}/\text{dm}^2$ ), um einen Überzug auszubilden, der aus  $50$  bis  $150 \text{ mg}/\text{dm}^2$  Chrom und aus  $6$  bis  $15 \text{ mg}/\text{m}^2$  Chromoxid (als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) besteht (die Werte beziehen sich auf derzeit im Markt erhältliche Produkte). Im Überzug ist jedoch das Verhältnis von Chrommetall zu Chromoxid praktisch konstant und liegt bei etwa  $10$  bis  $12\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Auf der Basis dieser technischen Werte könnte sich leicht der Gedanke aufdrängen, daß die aus der Herstellung von zinnfreiem Stahl abgeleitete Lehre einen ausgezeichneten Ausgangspunkt für die Übertragung dieser Technologie auf verzinkte Produkte darstellen könnte. In der Praxis liegen jedoch die Dinge aus zahlreichen Gründen wesentlich komplizierter, wobei die wichtigsten Gründe die folgenden sind:

- Es wurde gefunden, daß die Bildung eines dreiwertigen Chromoxidniederschlags, der in hohem Ausmaß unlöslich ist, zusammen mit der Ablagerung von Chrommetall bei einem Potential erfolgt, das zu einer Entladung von Wasserstoffionen führt (siehe „Electrochemical Technology“, Bd. 6, Nr. 11-12 (1968), 389-393). Es wird angenommen, daß die Entladung dieser Ionen durch das Hervorrufen einer lokalen Alkalinisierung die Ausfällung von Chromoxid begünstigt. Die Entladung von Wasserstoffionen ist für das Verfahren daher essentiell; je größer der Entladungsstrom, um so größer ist die lokale Alkalinisierung und um so reichlicher erfolgt die Ausfällung von Chromoxid.

Im Falle von zinnfreiem Stahl beträgt der Wasserstoffentladungsstrom, der das Maß für die Leichtigkeit und Größe der Entladung ist, etwa  $10^{-6}$  Ampere/cm<sup>2</sup>, und zwar sowohl für die Reaktion am Eisen als auch für jene an Chrom; dies bedeutet, daß die Reaktion mehr oder weniger in der gleichen Größenordnung am Substrat und am Überzug liegt, wodurch die Ausbildung einer gleichmäßigen, kontinuierlichen Schicht aus Chromoxid begünstigt wird.

Trotz dieser günstigen Bedingungen ist jedoch die bei zinnfreiem Stahl gebildete Menge an dreiwertigem Chromoxid verhältnismäßig gering, und beläuft sich auf etwa 8 bis 12 % des Gesamtüberzugs.

Im Falle von verzinkten Produkten erfolgt die Entladung der Wasserstoffionen am Zink bei einer Stromstärke von etwa  $10^{-11}$  Ampere/cm<sup>2</sup> (siehe „Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements“, Herausgeber A. J. Bard; M. Dekker Inc; Band IX, Teil A, Seite 456). Dies bedeutet, daß die Entladung der Wasserstoffionen an Zink mit einer Intensität erfolgen wird, die zu niedrig liegt, um eine ausreichende lokale Alkalinisierung zu verursachen, um signifikante Mengen an Chromoxid zu bilden, dessen Abscheidung daher spärlich und diskontinuierlich erfolgt.

- Bei einer weiteren Beschichtung von verzinktem Bandmaterial ist es erforderlich, eine Abscheidung von Chrom und Chromoxid zu erzielen, die an dem letztgenannten Material besonders reich ist. Während jedoch die umfangreiche Patentedokumentation zu diesem Gegenstand anführt, daß verhältnismäßig niedrige Stromdichten (10 bis 50 Ampere/dm<sup>2</sup>) für eine zufriedenstellende, kontrollierbare Abscheidung von Chromoxid auf Zink erforderlich sind, wird in „Modern Electroplating“, Seiten 92 (Ausgabe 1974, herausgegeben von F. A. Lowenheim für die Electrochemical Society) angegeben, daß dann, wenn die Chromabscheidung zu passiv ist, nämlich einen großen Anteil an Chromoxid enthält, diese Abscheidung dazu neigt, in Form von unzusammenhängenden Schichten aufzutreten, die sich leicht voneinander trennen, insbesondere bei Stromunterbrechungen, in welchem Falle der abgeschiedene Film zu einer sehr raschen Wiederauflösung neigt. Dieses zuletzt genannte Detail wird auch durch die kleinen Mengen an Chromoxid bestätigt, die im Verfahren mit dem zinnfreien Stahl gebildet werden, worin aus vorwiegend praktischen Gründen die Anoden aus leitfähigen Abschnitten bestehen, die durch nicht-leitende Zonen getrennt sind.

- Es existieren keine zuverlässigen Theorien bezüglich der elektrolytischen Abscheidung von Chrom und Chromoxid aus Chromsäurebädern (siehe „Modern Electroplating“, op. cit., Kapitel über Chrom von G. Dubpennell).

Ähnliche Konzepte wurden vor einiger Zeit in dem von M. Mc Cornick et al, University of Sheffield, beim Cleveland Symposium on Electro-Plating Engineering and Waste Recycle, New Developments and Trends, August-September 1982 präsentierten Papier vorgelegt.

Diese Darlegung über den Wissensstand bezüglich Chrom- und Chromoxid-Elektroabscheidung zeigt ganz klar, daß die verfügbare Literatur nicht direkt angibt oder auch nur vorschlägt, wie Überzüge aus metallischem Chrom und dreiwertigem Chromoxid auf Zink oder Zinklegierungen in einer einzigen Stufe mit hoher Stromdichte erreicht werden könnten, wobei das Verhältnis zwischen der Menge an metallischem Chrom und Chromoxid einstellbar wäre, um hohe Chromoxidgehalte sicher zu stellen. Es soll hier klargestellt werden, daß der Ausdruck „einzige Stufe mit hoher Stromdichte“ bedeutet, daß die Ausfällung von Chromoxid gleichzeitig mit der Elektroabscheidung von metallischem Chrom erfolgt, wobei es sich versteht, daß das Verfahren höchstwahrscheinlich in einer Reihe getrennter Elektroabscheidungszellen vorgenommen werden wird.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung liegt darin, die Ausbildung einer Schutzschicht aus metallischem Chrom, vermischt mit dreiwertigem Chromoxid, durch gepulste elektrochemische Behandlung mit hoher Stromdichte zu ermöglichen. Ein weiteres Ziel der Erfindung liegt in der Ausbildung dieser Schicht in einem Bad mit einer einzigen Zusammensetzung. Noch ein weiteres Ziel liegt in der kontinuierlichen Regelung des Chromoxidgehaltes mit einem einzigen Bad mit hoher Stromdichte, selbst gegen verhältnismäßig hohe Chromoxid-Prozentsätze zu.

Entgegen den aus der vorstehenden Abhandlung des Standes der Technik so deutlich hervorgehenden Ansichten wurde gemäß der vorliegenden Erfindung überraschenderweise gefunden, daß ein kompakter anhaftender und äußerst korrosionsbeständiger Überzug aus metallischem Chrom und dreiwertigem Chromoxid aus Chromsäurelösungen mit Stromdichten bis zu 600 Ampere/cm<sup>2</sup> erhalten werden können, indem auf das Bandmaterial eine bestimmte Anzahl von Stromimpulsen aufgezwungen wird und die Elektrolytgeschwindigkeit oberhalb spezifizierter Mindestwerte gehalten wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, in welchem ein kontinuierlicher Metallkörper (beispielsweise Band, Draht, Walzdraht oder dergleichen), vorzugsweise mit einem anorganischen Überzug aus Zink oder Legierungen von Zink mit anderen Metallen, kontinuierlich in einen zufolge des Vorliegens von Chromsäure stark sauren Elektrolyten in wenigstens einer Elektrolysezelle eingetaucht wird, worin dieser Metallkörper als Kathode wirkt, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der Metallkörper einer pulsierenden elektrolytischen kathodischen Behandlung ausgesetzt wird, die wenigstens drei aufeinanderfolgende Stromimpulse mit einer Dichte zwischen 50 und 600 Ampere/dm<sup>2</sup> umfaßt, während der Körper in dem Elektrolyten eingetaucht ist, dessen pH-Wert kleiner als 3 ist und dessen Geschwindigkeit über 0,5m/s liegt, um eine Erneuerung des Elektrolyten an der Oberfläche des zu behandelnden Körpers sicher zu stellen, die ausreicht, um den richtigen

Ablauf der elektrochemischen Reaktionen als Funktion der angelegten Stromdichte zu ermöglichen. Die Stromdichte beträgt vorzugsweise über  $80 \text{ Ampere/dm}^2$ , während die Geschwindigkeit des Elektrolyten zwischen 1 und 5 m/s beträgt.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik liegt eine wirtschaftliche Ausführungsform in Übereinstimmung mit anderen Erkenntnissen, beispielsweise auf dem Gebiet der Elektro-Galvanisation, bei einer Stromdichte zwischen 100 und  $200 \text{ Ampere/dm}^2$ , mit einer Elektrolytgeschwindigkeit zwischen 1 und 2,5 m/s.

Die Mindestanzahl von Impulsen, die von dem kontinuierlichen Metallkörper während der Behandlung empfangen werden, beträgt 3, weil mit weniger Impulsen die gewünschte Qualität bei hohen Stromdichten nur schwierig erhalten werden kann. Was die Höchstanzahl von Impulsen anlangt, so kann nach dem derzeitigen Wissensstand gesagt werden, daß die Grenze eher von wirtschaftlichen als von technischen und wissenschaftlichen Überlegungen bestimmt wird. In Laborversuchen wurden 24 Impulse ohne irgend einen ersichtlichen Qualitätsabfall aufgebracht, während in Pilot-Anlagenversuchen die angewendete Höchstzahl acht betrug, im wesentlichen in Übereinstimmung mit dem modularen Aufbau der Anoden und der Zahl der verfügbaren Zellen (jeweils zwei Zellen mit zwei Anoden, die in zwei Teile unterteilt waren). Derzeit gibt es jedoch keine Hinweise, außer jenen von technisch-wirtschaftlicher Art, welche eine Beschränkung der Maximalzahl der Impulse auf ein bestimmtes Ausmaß als ratsam erscheinen ließen. Die Dauer jedes Impulses und auch die Zeit zwischen zwei Impulsen (wobei das Bandmaterial stets im Elektrolyten vorliegt) liegt jeweils im Bereich von 0,05 bis 4 Sekunden; die Wellenform des Impulses muß jedoch nicht symmetrisch sein, anders gesagt, die Zeit zwischen zwei Impulsen kann von der Dauer jedes Impulses verschieden sein. Es wurde auch festgestellt, daß insbesondere dann, wenn die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Impulsen größer als zwei Sekunden ist, es vorteilhaft ist, dem Impulsstrom einen Grund- oder Trägerstrom zu überlagern, der, wenn er eingesetzt wird, bis zu  $30 \text{ Ampere/dm}^2$  betragen kann; sein Hauptzweck liegt in der Stabilisierung des Chromoxidgehaltes des Überzugs.

Die Zusammensetzung des elektrolytischen Bades für die Ausführung der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise innerhalb der nachstehenden Bereiche ausgewählt:

$\text{CrO}_3$ : 20 bis 80 g/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 0 bis 1,0 g/l; dreiwertige Chromsalze von 0 bis 5 g/l (als  $\text{Cr}^{+3}$ ), 40%ige  $\text{HBF}_4$  von 0 bis 5 ml/l; NaF von 0 bis 2 g/l;  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  von 0 bis 2 g je Liter.

Es müssen wenigstens zwei der fakultativen Komponenten vorliegen, mit einer Gesamtkonzentration von wenigstens 1,5 g/l. Der pH-Wert des solcherart gebildeten Bades beträgt zwischen 0 und 3, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,5. Die Behandlungstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 40 und  $60^\circ\text{C}$ .

Bei Einhaltung des vorstehend beschriebenen Verfahrens wird nicht nur in überraschender Weise eine gleichmäßige Abscheidung von metallischem Chrom und dreiwertigem Chromoxid bei hoher Stromdichte auf Zink oder dessen Legierungen mit anderen Metallen erzielt, es kommt vielmehr in noch überraschenderer Weise zu einer starken Zunahme der Korrosionsbeständigkeit der solcherart erhaltenen Produkte. In diesem Zusammenhang ist die Auswirkung der Morphologie des Zinksubstrats auf die Qualität der darüberliegenden Schicht aus Chrom und Chromoxid äußerst interessant. Tatsächlich wurde gefunden, daß durch die erfindungsgemäße Behandlung eines galvanisierten Materials, das gemäß der AT-PS 392.293 hergestellt worden ist und worin das Zink in Form von mono-orientierten Mikrokristallen vorliegt, ein Produkt erhalten wird, dessen Rotrostbeständigkeit (ASTM B 117) beträchtlich besser ist als jene von ähnlichen Produkten, in denen jedoch die Zinkablagerung normalerweise poly-orientiert ist.

Bislang ist weder klar, warum erfindungsgemäß derart kompakte anhaftende Ablagerungen von Chrom und Chromoxid erhalten werden, noch warum es zu der soeben angeführten Steigerung der Korrosionsbeständigkeit kommt. Nach der Methode der Röntgenstrahlen-photoelektrischen Spektroskopie (XPS) vorgenommene Überprüfungen der Oberflächen von Produkten, die gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten worden waren, bzw. von bereits bekannten Produkten, wie zinnfreier Stahl, haben jedoch gezeigt, daß in zinnfreiem Stahl und in Produkten, die verzinkt und dann nach bekannten Methoden mit Chrom und Chromoxid beschichtet worden sind, die Menge von  $\text{CrO}_x$  - soferne gleichzeitig mit dem metallischen Chrom abgeschieden - mehr oder weniger konstant und im Verhältnis zur Menge des abgeschiedenen metallischen Chroms ist (10 bis 12 Gew.-% wirksames Chromoxid für zinnfreies Stahl, bzw. 10 bis 15 % für Produkte, die nach literaturbekannten Methoden erhalten wurden), wogegen im Falle von erfindungsgemäß erhaltenen Produkten es möglich ist, wesentlich höhere Mengen (auf das Gewicht bezogen) von Chromoxid zu erreichen. Die XPS-Analyse hat Atomprozentätze von Chrom (aus Chromoxid) im Bereich von 15 bis etwa 30 % des insgesamt abgelagerten Chroms ermittelt. Da das Hydratisierungsausmaß von Chromoxid nicht genau festgestellt werden kann, ist es unmöglich, die exakte Menge an abgeschiedenem Chromoxid anzugeben. Zuzufolge der äußerst unlöslichen Natur dieses Oxids sollte jedoch der Fehler, der durch Annahme einer gegen 0 gehenden Hydratisierung gemacht wird, nicht groß sein; in diesem Falle sollte die Menge an niedergeschlagenem Chromoxid von etwa 21 bis etwa 38 Gew.-% des Gesamtniederschlages ausmachen.

In der XPS-Überprüfung wurde überdies festgestellt, daß der Großteil des Chromoxids bei zinnfreien Stählen auf der Überzugsoberfläche vorliegt; tatsächlich liegt in einer Tiefe von 80 Angström das Chrom praktisch ausschließlich

als metallisches Chrom vor. In den nach der vorliegenden Erfindung erhältlichen Produkten ist dagegen das Chromoxid gleichförmiger über die gesamte Überzugsdicke verteilt, und findet sich mehr oder weniger in gleicher Konzentration sowohl an der Überzugsoberfläche als auch an der Grenzschicht zum Zink, etwa 2.000 bis 3.000 Angström unter der Oberfläche.

5 Vor einer Erläuterung der Erfindung durch Beispiele wird es nützlich sein, kurz die Grenzen zu kommentieren, die hinsichtlich der Änderungsbereiche der jeweiligen Parameter festgesetzt worden sind.

Was die Stromdichte anlangt, so stammt die Untergrenze von 50 Ampere/dm<sup>2</sup> von der Tatsache her, daß zumindest für die Abscheidung von Chromoxid dieser Wert den unteren Grenzwert der hohen Stromdichte ausmacht; die Obergrenze von 600 Ampere/dm<sup>2</sup> hingegen stellt den von den Erfindern erprobten Maximalwert dar. Die experimentellen Arbeiten haben jedoch keinerlei spezifische Gründe für eine Annahme erkennen lassen, daß nicht auch höhere Stromdichten praktikabel wären. Die festgelegte Obergrenze wird daher von wirtschaftlichen Überlegungen bestimmt, die, wenn sie in geeigneter Weise überwunden werden, auch eine nützliche Behandlung bei noch höheren Stromdichten gestatten könnten.

Die Geschwindigkeit der Elektrolytströmung ist ein sehr wichtiger Faktor: nur durch Überschreiten bestimmter Geschwindigkeiten und damit bestimmter Turbulenzgrade im Elektrolyten ist es möglich, bei hohen Stromdichten zu arbeiten. In dieser Hinsicht würden Geschwindigkeiten von unter 0,5 m/s kaum gestatten, daß die erforderliche Konstanz der Ergebnisse erzielt wird, wogegen Geschwindigkeiten von über 5 m/s praktisch nutzlos sind.

In den nachfolgenden Beispielen werden verschiedene Versuche analysiert, um die Korrosionsbeständigkeit eines Produktes zu ermitteln, für das ein rasch wachsender Markt erwartet werden kann, nämlich einseitig verzinktes Stahlband für den Automobilbau, das auf der verzinkten Seite mit Chrom und Chromoxid bedeckt ist. Zu Vergleichszwecken wurden verschiedene verzinkte Stähle ausgewählt, nämlich bei niedriger Stromdichte (20 bis 30 Ampere/dm<sup>2</sup>) verzinktes handelsübliches Bandmaterial bei hoher Stromdichte (100 bis 150 Ampere/dm<sup>2</sup>) monoorientiertes verzinktes Bandmaterial entsprechend der AT-PS 392 293, und bei niedriger Stromdichte verzinktes handelsübliches Bandmaterial, das mit Chrom und Chromoxid beschichtet ist. Wie ersichtlich ist, umfassen die vorgenommenen Versuche nicht den ASTM B117 Test auf Beständigkeit gegen das Auftreten von Rost in der Salzsprühkammer, weil dieser Test zu aggressiv ist und häufig nicht zwischen signifikant differierenden Situationen unterscheiden kann. Darüberhinaus wendet der Salzsprühtest Korrosionsmechanismen an, die zu weit von der Realität entfernt sind, um ein zutreffendes Kontrollmittel darstellen zu können.

Es wurden daher spezifische Korrosionszyklen ausgewählt, die besser zum Simulieren der realen Situation geeignet sind. Diese Zyklen werden in der Folge näher beschrieben.

Für alle Versuche wurde ein einseitig verzinktes Bandmaterial mit einem 7 µm starken Zinküberzug verwendet. Das Gewicht des Chromoxidüberzugs betrug in allen Fällen zwischen 0,8 und 1 g/m<sup>2</sup> an Gesamtchrom.

Für die Behandlung gemäß der vorliegenden Erfindung wurde speziell ein bei hoher Stromdichte galvanisiertes Stahlband mit einem monoorientierten mikro-kristallinen Zinküberzug verwendet, das bei verschiedenen Stromdichten und bei variabler Impulsanzahl in einer Lösung behandelt wurde, die 35 g/l CrO<sub>3</sub>, 0,5 ml 40%ige HBF<sub>4</sub> und 1 g/l NaF enthielt; pH-Wert 1,5; Badtemperatur 50 °C.

Die Erfindung wird nunmehr ausschließlich zum Zweck der Veranschaulichung und in keiner Weise als Beschränkung für die Ziele und den Umfang der Erfindung, unter Bezugnahme auf die nachfolgenden Beispiele erläutert, die mehrere Herstellungsmethoden, die erhaltenen Produkte und deren Korrosionsbeständigkeit betreffen.

40

#### Beispiel 1:

##### Beständigkeit gegen perforierende Korrosion

Unter Einsatz des vorstehend beschriebenen Bades wurden zahlreiche Proben hergestellt, bei denen verschiedene Elektrolytgeschwindigkeiten und Stromdichten zum Einsatz gelangten, wie in Tabelle 1 angegeben. Die Mengen an Gesamtchrom und die Prozentsätze an Cr<sup>+3</sup>, bezogen auf Gesamtchrom und ausgedrückt in Atom-%, sind Mittelwerte von wenigstens vier XPS-Analysen. Die angegebenen Zeitspannen (Δt Rostbildung) stellen die Zunahme in Stunden für das Auftreten von Rost dar, verglichen mit einem normalen, bei niedriger Stromdichte galvanisierten handelsüblichen Bandmaterial als Bezugsmaterial. Der Wert für das Auftreten von Rost ist auch für die perforierende oder Lochfraßkorrosion von Bedeutung, weil die Rostbildung anzeigt, daß der durch das Zink erbrachte Schutz aufgehört hat und daß daher die Ausbildung des Loches ausschließlich von der Stärke des Stahlbandes abhängt.

55

Tabelle 1

Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	Impulsanzahl		2		4		8		16		24				
	Eigen- schaften des Niederschlags	Elektrolyt- geschwin- digkeit	0.2	0.6	1.0	0.5	1.0	1.5	1.0	1.5	2.5	1.5	2.5	3.5	
5															
10															
15															
20															
25															
30															
	80	Cr gesamt, g/m <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup> Atom % Δh Rostbildung	0.81 9 104	0.78 9 100	0.87 12 115	0.92 16 330	0.87 18 385	0.82 16 310	0.98 22 581	0.93 16 400	0.94 20 560	0.94 20 558	0.94 20 558	---	---
	150	Cr gesamt, g/m <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup> Atom % Δh Rostbildung	0.90 6 100	0.87 6 100	1.06 8 106	0.96 14 189	0.86 23 430	0.88 22 420	0.90 26 665	0.90 24 590	0.91 26 670	0.90 25 676	0.90 25 676	---	---
	300	Cr gesamt, g/m <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup> Atom % Δh Rostbildung	0.80 6 90	0.92 6 93	0.91 8 100	0.98 12 180	0.94 18 357	0.94 18 360	0.93 26 751	0.87 20 788	0.85 28 845	0.92 23 853	0.92 23 853	---	---
	450	Cr gesamt, g/m <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup> Atom % Δh Rostbildung	---	---	---	---	---	---	---	0.92 21 786	0.91 26 890	0.89 26 860	0.93 26 887	0.94 30 1032	
	600	Cr gesamt, g/m <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup> Atom % Δh Rostbildung	---	---	---	---	---	---	---	0.87 24 580	0.88 23 610	0.86 26 690	0.98 28 940	0.95 29 1020	1.03 31 1080

Um das Verständnis der Tabelle zu erleichtern, sollte darauf hingewiesen werden, daß die gesteigerte Korrosionsbeständigkeit eines mono-orientierten galvanischen Produktes, hergestellt gemäß der vorstehend erwähnten AT-PS 392 293, etwa 90 Stunden beträgt, wogegen die gesteigerte Perforationsbeständigkeit eines handelsüblichen, bei niedriger Stromdichte galvanisierten Produktes, das mit Chrom und Chromoxid gemäß dem US-Patent 4,547,268 überzogen ist, 183 Stunden beträgt.

Probestücke, die gemäß dem Verfahren der US-Patentschrift 3,816,082 erhalten worden sind, weisen eine durchschnittliche Beständigkeit gegenüber perforierender Korrosion von 169 Stunden auf.

Der bis zum Auftreten von Rost ausgeführte Labortest sah die kontinuierliche Wiederholung des folgenden Zyklus vor:

- 15 Minuten Eintauchen in 5%ige NaCl-Lösung
- 75 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur
- 22,5 Stunden Verweilzeit in einem Feuchtigkeitsschrank bei 95 bis 100 % relativer Feuchtigkeit und 40 °C.

**Beispiel 2:**

Beständigkeit gegen kosmetische Korrosion, I

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der Ablagerung von metallischem Chrom und dreiwertigem Chromoxid bezüglich der Beständigkeit gegenüber kosmetischer Korrosion unter verminderten Sauerstoffbedingungen (beispielsweise gemischte Verbindungsstelle) wurde ein Farbabziehtest nach der kathodischen Trennmethode ausgeführt. Der Versuch dient dazu, in beschleunigter Weise die Auswirkung einer Alkalinisierung der Farbe- bzw. Lack/Metallsubstrat-Grenzfläche zu reproduzieren. Er besteht darin, daß an Proben, die im kataphoretischen Automobilzyklus lackiert worden sind (15 µm Lack- bzw. Farbauftrag) und die auf einer Kreisfläche von 500 mm<sup>2</sup> mit einem Gitter von 2 x 2 mm zum Freilegen des Zinks geätzt worden sind, 24 Stunden lang in einer 0,5M NaCl-Lösung ein kathodischer Strom von -30 µA/cm<sup>2</sup> angelegt wird. Nach der Versuchsdauer wurden die Probestücke in destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und dem Klebeband-Lackabziehtest unterworfen. Die solcherart behandelten Flächen wurden dann nach der Methode der quantitativen Televisionsmikroskopie (QTM) überprüft, um das Ausmaß des Lackabschälens zu bestimmen (abgeschälte Fläche).

Die nachfolgenden Ergebnisse sind Mittelwerte aus wenigstens 10 unterschiedlichen Beobachtungen:

- Erfindungsgemäßer Überzug, 300 A/dm <sup>2</sup> , 8 Impulse				
Elektrolytgeschwindigkeit:	1,0 m/s	abgeschälte Fläche:	34 mm <sup>2</sup>	
"	1,5 "	"	"	23 "
"	2,5 "	"	"	22 "
- Unbehandelter Stahl		"	"	58 "
- Überzug Zn-Fe, Doppelschicht		"	"	68 "
- Überzug Zn-Ni 12 %		"	"	75 "
- Elektrogalvanisiert		"	"	267 "

**Beispiel 3:**

Beständigkeit gegenüber kosmetischer Korrosion, II

Der im vorstehenden Beispiel angewendete Test ist dazu geeignet, makroskopische Unterschiede im Verhalten zwischen verschiedenen Produkten aufzuzeigen, und ist dafür sehr geeignet. Er kann jedoch nicht subtilere, aber dennoch wichtige Unterschiede im Verhalten bloßlegen. Daher wurde auch ein weiterer, empfindlicherer Test angewendet, der im Laboratorium leichter ausführbar ist. Dieser Test ergibt eine Messung der chemischen Stabilität der Metall/Lack-Grenzfläche, und erlaubt daher eine Bewertung der Beständigkeit gegenüber kosmetischer Korrosion.

Wie in J. Electroanal. Chem., 118(1981), 259-273, angeführt, kann das Verhalten einer elektrochemischen Reaktion und damit das Verhalten der elektrochemischen Zelle, welche die Reaktion darstellt, mittels eines äquivalenten elektrischen Stromkreises interpretiert werden, dessen physikalische Komponenten die in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Prozesse darstellen. Die in dem erwähnten Artikel überprüfte Methode ermöglicht die Vornahme einer Schätzung bezüglich der Art und des mathematischen Wertes jeder Komponente des Stromkreises.

Wie im SAE-Report 862028 (Automotive Corrosion and Prevention Conference, Dearborn, Mi, Dezember 8-10, 1986) unter Bezugnahme auf die dortige Fig. 1a dargelegt, steht der Korrosionsstrom,  $i_{corr}$ , mit dem Polarisationswiderstand  $R_p$  entsprechend der Formel:

$$i_{\text{corr}} = B R_p^{-1}$$

5 in Beziehung, in welcher Formel B einen Faktor darstellt, der von den anodischen und kathodischen Steigungen der Tafel-Netze abhängt und im vorliegenden speziellen Fall 0,03 Volt entspricht.

Die experimentellen Messungen werden ausgeführt, indem an die Zelle potentiostatische Sinuswellensignale mit unterschiedlichen Frequenzen angelegt werden, von 1 mHz bis 10 KHz, und die Änderung des Rp-Wertes gegen die Zeit bestimmt wird. Im vorliegenden speziellen Fall wurden Proben untersucht, die nach einem Automobil-Kataphoresecyclus mit einer Farbstärke von 15  $\mu\text{m}$  lackiert worden waren und die in 0,5 M NaCl-Lösung eingetaucht wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

15

Zeit Tage	Rp ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )						
	bei niedriger Stromdichte elektroalva- nisiert, 7 $\mu\text{m}$	bei hoher Stromdichte elektroalvanisiert, mono-orientiert, 7 $\mu\text{m}$ + Cr and $\text{CrO}_x$					
		150 A/dm <sup>2</sup> , 4 Impulse		150 A/dm <sup>2</sup> , 8 Impulse		300 A/dm <sup>2</sup> , 8 Impulse	
		1,0 m/s	1,5 m/s	1,0 m/s	1,5 m/s	1,5 m/s	2,5 m/s
1	150	500	500	600	>900	>900	>900
4	50	400	400	500	600	950	900
12	50	200	250	300	400	700	750
28	50	150	200	200	300	400	450
40	50	100	100	150	300	300	350

35

## PATENTANSPRÜCHE

40

1. Verfahren zur kontinuierlichen Elektroabscheidung von metallischem Chrom und dreiwertigem Chromoxid auf Metalloberflächen, in welchem Verfahren ein kontinuierlicher Metallkörper, vorzugsweise mit einem anorganischen Überzug auf Zinkbasis, kontinuierlich in einen zufolge des Vorliegens von Chromsäure stark sauren Elektrolyten in wenigstens einer elektrolytischen Zelle eingetaucht wird, worin der Metallkörper als Kathode wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallkörper einer elektrolytischen kathodischen Behandlung unterworfen wird, die eine Einwirkung von drei bis vierundzwanzig aufeinanderfolgenden Stromimpulsen mit einer Stromdichte zwischen 50 und 600 A/dm<sup>2</sup> umfaßt, während der Metallkörper in den Elektrolyten eingetaucht ist, der einen pH-Wert von 0 bis 3 und eine Geschwindigkeit von 0,5 bis 5 m/sek aufweist.

50

2. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte über 80 A/dm<sup>2</sup> beträgt, während die Elektrolytgeschwindigkeit zwischen 1 und 5 m je Sekunde ausmacht.

55

3. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 100 und 200 A/dm<sup>2</sup> beträgt, während die Elektrolytgeschwindigkeit zwischen 1 und 25 m je Sekunde ausmacht.

4. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Stromimpulse von 4 bis 24 beträgt.

5. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer jedes Impulses und auch der zeitliche Abstand von einem Impuls zum nächsten, während das Bandmaterial im Elektrolyten eingetaucht ist, von 0,05 bis 4 Sekunden beträgt.
- 5 6. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere dann, wenn der Zeitabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Impulsen 2 bis 20 Sekunden beträgt, ein Trägerstrom mit einer Stromdichte von 10 bis 30 A/dm<sup>2</sup> dem gepulsten Strom überlagert wird.
- 10 7. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt 20 bis 80 g je Liter CrCO<sub>3</sub> und als fakultative Komponenten 0 bis 1,0 g je Liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0 bis 5 g je Liter dreiwertige Chromsalze (berechnet als Cr<sup>3+</sup>); 0 bis 5 ml je Liter 40%ige HBF<sub>4</sub>; 0 bis 2 g je Liter NaF; und 0 bis 2 g je Liter Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> enthält.
- 15 8. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei der angeführten fakultativen Komponenten mit einer Gesamtkonzentration von wenigstens 1,5 g je Liter enthalten sind.
- 20 9. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Elektrolyten von 0 bis 3 beträgt und die Temperatur von 40 bis 60 °C beträgt.
- 25 10. Elektro-Abscheidungsverfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Elektrolyten von 0,5 bis 1,5 beträgt.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55