



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0119197
(43) 공개일자 2020년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/06 (2006.01) C25D 5/48 (2006.01)
C25D 7/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/06 (2013.01)
C25D 5/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0038315
(22) 출원일자 2020년03월30일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
10 2019 109 356.2 2019년04월09일 독일(DE)

(71) 출원인
티센크루프 라셀쉬타인 게엠베하
독일 안테르나흐 56626 코블렌저 슈트라쎬 141
(72) 발명자
안드레아 마르만
독일 피스포트 54498 케테르가쎬 24
크리스토프 몰스
독일 본 53177 필로소펜링 58
세바스티안 아르통
독일 카우퐁엔 34260 빌헬름스트라쎬 9
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 19 항

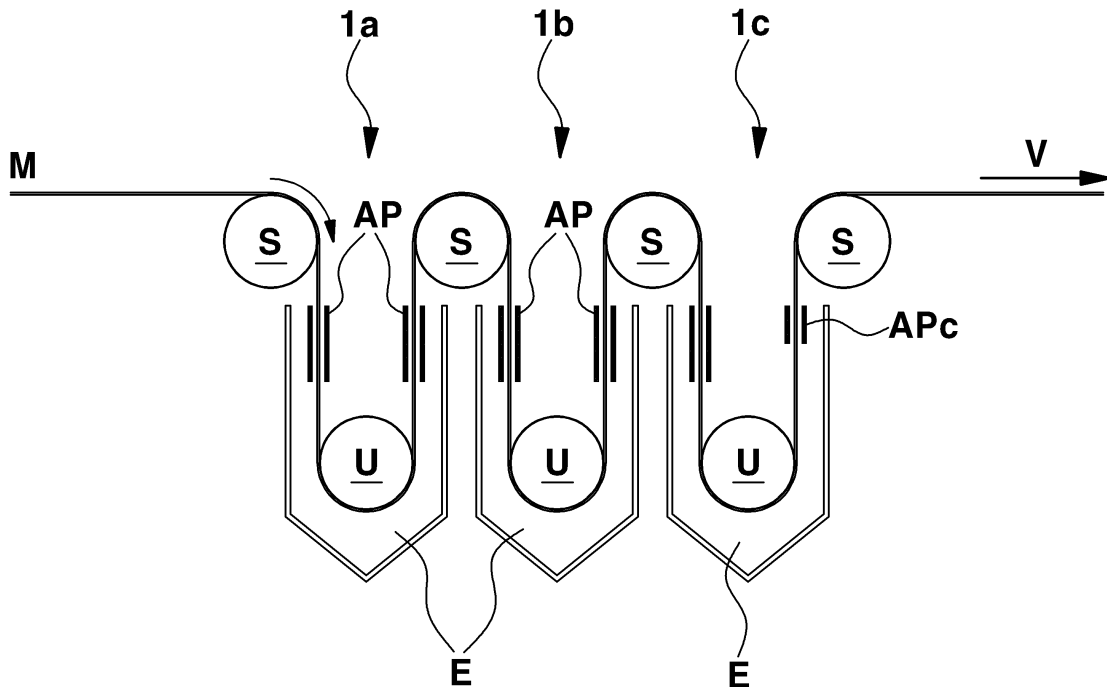
(54) 발명의 명칭 3가 크롬 화합물 함유 전해질 용액을 사용하여 크롬 및 산화크롬 코팅으로 코팅된 금속 스트립을 제조하는 방법 및 그 방법을 실시하기 위한 전기분해 시스템

(57) 요약

본 발명은 크롬 금속 및 산화크롬/수산화크롬을 함유하고, 전기분해 시간 동안 금속 스트립(M)을 전해적으로 유효하게 전해질 용액(E)과 접촉시킴으로써 3가 크롬 화합물 및 도전성을 증가시키기 위한 적어도 하나의 염 및 원하는 pH 값을 설정하기 위한 적어도 하나의 산 또는 하나의 염기를 함유하는 전해질 용액으로부터 금속 스트립

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(M)에 전해적으로 증착되는 코팅(B)으로 코팅되는 금속 스트립(M)의 제조방법에 관한 것으로서, 금속 스트립(M)은 스트립 이동방향에서 연속적으로 배열된 복수의 전기분해 탱크(1a,1b,1c; 1a 내지 1h)를 통해 미리 정해진 스트립 이동속도(v)로 연속적으로 통과하고, 스트립 이동방향에서 볼 때 적어도 제1 전기분해 탱크(1c;1h) 또는 전기분해 탱크(1a,1b)의 전방 그룹이 제1 전해질 용액(E1)으로 충전되고, 스트립 이동방향에서 볼 때 마지막 전기분해 탱크(1c;1h) 또는 전기분해 탱크(1g,1h)의 후방 그룹이 제2 전해질 용액(E2)으로 충전되고, 그리고 제2 전해질 용액(E2)은 3가 크롬 화합물뿐만 아니라 하나 이상의 염 및 하나 이상의 산 또는 염기 외에 추가의 성분을 함유하지 않으며, 특히 유기 착화제 및 완충제가 없다.

(52) CPC특허분류

C25D 7/0614 (2013.01)

C25D 7/0642 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

크롬 금속 및 산화크롬/수산화크롬을 함유하고, 전기분해 시간 동안 금속 스트립(M)을 전해적으로 유효하게 전해질 용액(E)과 접촉시킴으로써 3가 크롬 화합물 및 도전성을 증가시키기 위한 적어도 하나의 염 및 원하는 pH 값을 설정하기 위한 적어도 하나의 산 또는 하나의 염기를 함유하는 전해질 용액으로부터 금속 스트립(M)에 전해적으로 증착되는 코팅(B)으로 코팅되는 금속 스트립(M)의 제조방법으로서,

상기 금속 스트립(M)은 스트립 이동방향에서 연속적으로 배치된 복수의 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c; 1a 내지 1h)를 통해 미리 정해진 스트립 이동속도(v)로 연속적으로 통과하고, 스트립 이동방향에서 볼 때 적어도 제1 전기분해 탱크(1c; 1h) 또는 전기분해 탱크(1a, 1b)의 전방 그룹이 제1 전해질 용액(E1)으로 충전되고, 스트립 이동방향에서 볼 때 마지막 전기분해 탱크(1c; 1h) 또는 전기분해 탱크의 후방 그룹(1g, 1h)이 제2 전해질 용액(E2)으로 충전되고, 그리고 상기 제2 전해질 용액(E2)이 3가 크롬 화합물 및 하나 이상의 염 및 하나 이상의 산 또는 염기를 제외하고 기타 성분을 함유하지 않고 유기 착화제 및 완충제가 없는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

적어도 대부분 산화크롬 및/또는 수산화크롬으로 구성되는 층이 상기 마지막 전기분해 탱크(1c, 1h) 또는 상기 전기분해 탱크(1g, 1h)의 후방 그룹에서 증착되는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

산화크롬 및/또는 수산화크롬으로 구성된 층에서 산화크롬 및/또는 수산화크롬의 중량비율이 90%를 초과하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 제1 전해질 용액(E1)의 조성이 상기 제2 전해질 용액(E2)의 조성과 상이하고, 상기 제1 전해질 용액(E1) 및 상기 제2 전해질 용액(E2)이 3가 크롬 화합물 외에 적어도 하나의 염 및 적어도 하나의 산 또는 염기를 함유하고 염화물 이온 및 완충제가 없으며, 그리고 상기 제1 전해질 용액(E1)이 특히 포름산염 형태로 유기 착화제를 함유하는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 하나에 있어서,

상기 금속 스트립(M)이 상기 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c; 1a-1h)를 통해 미리 정해진 스트립 이동속도(v)로 연속해서 통과되고, 스트립 이동속도(v)가 100 m/분 이상, 바람직하게는 200 m/분 내지 750 m/분의 범위이고, 상기 코팅(B)이 증착되도록 하기 위해 상기 금속 스트립(M)이 제1 전기분해 시간(t1) 동안 상기 제1 전해질 용액(E1)과 접촉하고 제2 전기분해 시간(t2) 동안 상기 제2 전해질 용액(E2)과 접촉되고, 총 전기분해 시간(tG = t1 + t2)이 0.5 내지 6.0초의 범위이고, 금속 스트립(M)이 제1 전해질 용액(E1)과 전해적으로 유효하게 접촉하는 제1 전기분해 시간(t1)이 2.0초 미만이고, 그리고 상기 금속 스트립(M)이 상기 제2 전해질 용액(E1)과 전해적으로 유효하게 접촉하는 제2 전기분해 시간(t2)이 2.0초 미만인 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 하나에 있어서,

특정 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c; 1a 내지 1h)의 부피에 대해 평균화된 상기 제1 및 제2 전해질 용액(E1, E2)의 온도가 20 °C 내지 65 °C, 특히 30 °C 내지 55 °C, 바람직하게는 35 °C 내지 45 °C의 범위인 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 전해질 용액(E1) 및 상기 제2 전해질 용액(E2)이 염기성 Cr(III)황산염 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), Cr(III)질산염 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), Cr(III)옥살산염 (CrC_2O_4), Cr(III)아세트산염 ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClCr}_3\text{O}_{22}$), Cr(III)포름산염 ($\text{Cr}(\text{OOCH})_3$) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되고, 상기 제1 전해질 용액(E1) 및 상기 제2 전해질 용액(E2)이 각각 도전성을 증가시키기 위해 하나 이상의 염을 함유하며, 상기 염은 바람직하게는 하나 이상의 알칼리 금속 황산염, 특히 황산칼륨 또는 황산나트륨을 함유하며, 상기 제1 전해질 용액(E1) 및 상기 제2 전해질 용액(E2)은 할로겐화물, 특히 염화물 이온 및 브롬화물 이온이 없는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 전해질 용액(E1) 및/또는 상기 제2 전해질 용액(E2)이 2.3 내지 5.0, 바람직하게는 2.5 내지 2.9 범위의 pH 값(온도 20 °C에서 측정)을 갖고, pH 값이 하나 이상의 산을 상기 제1 또는 제2 전해질 용액에 첨가함으로써 설정되며, 하나 이상의 산이 바람직하게는 황산을 포함하거나 바람직하게는 황산으로 구성되는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 전해질 용액(E1) 및/또는 상기 제2 전해질 용액(E2)에서 3가 크롬 화합물의 농도가 10 g/L 이상인 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 하나에 있어서,

상기 제2 전해질 용액(E2)으로부터 증착된 산화크롬/수산화크롬층 중 산화크롬 및/또는 수산화크롬의 총 중량이 3 mg/m^2 이상, 특히 7 mg/m^2 내지 10 mg/m^2 인 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 하나에 있어서,

상기 코팅(B)이 전해 증착된 후, 유기물질, 특히 페인트 또는 열가소성 물질, 특히 PET, PE, PP 또는 이들 혼합물의 중합체 필름의 커버 코트가 상기 코팅(B), 특히 상기 코팅(B)의 최상층(B3)에 도포되는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 하나에 있어서,

코팅(B)의 전해 증착 동안 적합한 양극을 사용하여 상기 전해질 용액(E)의 3가 크롬 화합물로부터 크롬(VI)으로 크롬(III)의 산화를 방지하는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항 중 어느 하나에 있어서,

상기 양극이 스테인레스 강 또는 백금이 없는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 14

제 12항 또는 제 13항에 있어서,

상기 양극이 금속 산화물, 특히 산화이리듐, 또는 혼합 금속 산화물, 특히 이리듐-탄탈 산화물로 구성된 외부 표면 또는 코팅을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 하나에 있어서,

상기 제2 전해질 용액(E2)을 제조하기 위해, 피할 수 없는 오염물 및 잔류 성분을 제외하고, 유기 잔류물이 없는 3가 크롬 화합물, 상기 적어도 하나의 염 및 원하는 pH 값을 설정하기 위한 적어도 하나의 산 또는 염기를 물에 용해하고, 그 결과 얻어진 용액을 5일 이상, 바람직하게는 7일 동안 착화를 위해 정지시킨 후, 산 또는 염기의 첨가에 의해 pH 값을 미세하게 조정하는 것을 특징으로 하는 금속 스트립(M)의 제조방법.

청구항 16

크롬- 및 산화크롬-함유 및/또는 수산화크롬-함유 코팅(B)을 금속 스트립(M)의 표면에 전해적으로 증착하기 위한 전기분해 시스템으로서, 다음을 포함하는 전기분해 시스템:

- 제1 전해질 용액(E1)으로 충전된 적어도 하나의 제1 전기분해 탱크(1a) 또는 각각 제1 전해질 용액(E1)으로 충전된 전방 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)의 그룹,
 - 제2 전해질 용액(E2)으로 충전된 마지막 전기분해 탱크(1c) 또는 제2 전해질 용액(E2)으로 각각 채워진 후방 전기분해 탱크(1g, 1h)의 그룹, 여기서 제1 전해질 용액(E1)의 조성은, 상기 제1 전해질 용액(E1)이 3가 크롬 화합물 및 도전성을 증가시키기 위한 하나 이상의 염 및 원하는 pH 값을 설정하기 위한 적어도 하나의 산 또는 하나의 염기 및 유기 착화제를 함유한다는 점에서 상기 제2 전해질 용액(E2)의 조성과 상이하고, 상기 제2 전해질 용액(E2)은 3가 크롬 화합물 및 도전성을 증가시키기 위한 적어도 하나의 염 및 원하는 pH 값을 설정하기 위한 적어도 하나의 산 또는 하나의 염기를 제외하고 기타 성분을 함유하지 않고 유기 착화제 및 완충제가 없고,
 - 여기서, 패시베이션 층의 전해 증착을 위한 상기 금속 스트립(M)은 스트립 이동방향으로 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c; 1a 내지 1h)를 통해 미리 정해진 스트립 이동속도(v)로 통과하여 표면으로 하여금 제1 및 제2 전해질 용액(E1, E2)과 전해적으로 유효하게 접촉하게 하고,
 - 크롬 금속 및 산화크롬 층의 결과로서 적용 가능한 경우, 추가의 크롬 화합물이 제1 전기분해 탱크(1a) 또는 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)의 전방 그룹에서 증착되고, 그리고
 - 적어도 대부분이 산화크롬만으로 구성된 층이 마지막 전기분해 탱크(1c) 또는 전기분해 탱크(1g, 1h)의 후방 그룹에서 증착되는,
- 전기분해 시스템.

청구항 17

전해 증착에 의해 금속 스트립의 표면에 생성되고 크롬 및 산화크롬/수산화크롬을 함유하는 코팅(B)을 갖는 금속 스트립, 특히 강철 스트립으로서, 상기 코팅(B)이 상기 금속 스트립의 표면과 대면하는 제1 층 및 상부에 놓이는 제2 층으로 구성되며, 상기 제1 층은 금속성 크롬을 함유하고 상기 제2 층은 적어도 대부분 산화크롬 및/또는 수산화크롬만으로 구성되는 것을 특징으로 하는 금속 스트립.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 제2 층에서 산화크롬 및/또는 수산화크롬의 중량비율이 90%를 초과하는 것을 특징으로 하는 금속 스트립.

청구항 19

제 16항에 있어서,

상기 제2 층에서 산화크롬 및/또는 수산화크롬의 중량비율이 90%를 초과하는 것을 특징으로 하는 금속 스트립.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청구항 1의 전제부에 따른 코팅으로 코팅된 금속 스트립의 제조 방법 및 금속 스트립의 표면에 크롬- 및 산화크롬-코팅을 전해증착하기 위한 전기분해 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포장재료의 제조에서, 크롬 및 산화크롬의 코팅으로 코팅된 전해코팅 강판이 사용될 수 있으며, 이 강철판은 블랙플레이트("Tin Free Steel", TFS) 또는 "전해 크롬코팅 강철"(ECCS)로 알려져 있으며 틴플레이트(tinplate)의 대안이다. 이러한 무주석 강철은 페인트 또는 유기물 보호코팅(예, PP 또는 PET의 중합체 코팅)에 대해 우수한 접착성을 갖는 것이 특징이다. 일반적으로 20 mm 미만인 크롬 및 산화크롬의 얇은 두께에도 불구하고, 이 크롬-코팅된 강철판은 포장재료의 제조에 사용되는 변형공정, 예를 들면 딥드로잉(deep drawing) 및 아이러닝(ironing) 공정에서 우수한 내식성 및 우수한 작업성을 나타낸다.

[0003] 금속 크롬 및 산화크롬을 함유하는 코팅으로 강철 기판을 코팅하기 위해, 전해 코팅방법을 이용하는 것이 종래 기술로부터 알려져 있으며, 이러한 방법에 의해 코팅은 스트립 코팅 시스템에서 크롬(VI)-함유 전해질을 사용하여 스트립-형 강철판상에 증착된다. 그러나 이러한 코팅방법은 전기분해 공정에 사용되는 크롬(VI)-함유 전해질의 환경적으로 유해하고 건강을 위협하는 특성으로 인해 심각한 단점을 가지고 있으며, 크롬(VI)-함유 물질의 사용은 곧 금지될 것이기 때문에 그리 멀지않은 미래에 대안적인 코팅방법으로 대체되어야 할 것이다.

[0004] 이러한 이유로, 크롬(VI)-함유 전해질의 사용을 피하는 전해코팅 방법이 종래 기술에서 이미 개발되었다. 예를 들면, WO 2015/177314-A1은 음극으로서 연결되는 강철판이 3가 크롬 화합물(Cr(III)) 뿐만 아니라 착화제 및 염 화물과 봉산과 같은 완충제가 없이 도전성을 증가시키는 염을 함유하는 단일 전해질 용액을 통해 100 m/분을 초과하는 높은 시트 속도로 통과하는 스트립 코팅 시스템에서 크롬 금속/산화크롬(Cr/CrOx) 층으로 스트립-형 강철판의 전해코팅 방법에 대해 기재하고 있다. 유기물질, 특히 포름산염, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨 포름산염이 착화제로서 사용된다. 전해질 용액은 바람직한 pH 값을 2.5 내지 3.5의 범위로 조절하기 위하여 황산을 함유할 수 있다. 크롬 금속 및 산화크롬의 코팅은 연속적인 전기분해 탱크 또는 순차적으로 배열된 스트립 코팅 시스템에서 층들로 증착될 수 있으며, 각 전기분해 탱크는 동일한 전해질 용액으로 충전된다.

[0005] 이어서, 전해 증착된 코팅은 크롬 금속 및 산화크롬/수산화크롬 성분 이외에 황산크롬 및 탄화크롬을 함유할 수 있다는 사실과 패시베이션 층의 총 코팅 중량에서 이들 성분의 분율이 전기분해 탱크에 사용된 전류밀도에 크게 의존한다는 사실이 관찰되었다. 전류밀도의 함수로서 3개의 영역(영역 I, 영역 II 및 영역 III)이 형성된다는 것이 확립되었으며, 여기서 제1 전류밀도 임계치까지의 낮은 전류밀도를 갖는 제1 영역(영역 I)에서 강철 기판상에 크롬-함유 증착이 일어나지 않으며, 중간 전류밀도를 갖는 제2 영역(영역 II)에서 증착된 코팅층의 전류밀도와 코팅 중량 사이에 선형 관계가 존재하고, 그리고 제2 전류 임계치(영역 III)를 초과하는 전류밀도에서 적용된 코팅층의 부분적 분해가 일어나므로, 이 영역에서 패시베이션 층의 크롬 코팅 중량은 초기에 전류밀도가 증가함에 따라 감소한 다음, 더 높은 전류밀도에서 동일한 값으로 설정된다. 중간 전류밀도를 갖는 영역(영역 II)에서 주로 금속 크롬이 80% 이하(패시베이션 층의 총 중량을 지칭함)의 중량 분율로 강철 기판에 증착되며, 제2 전류밀도 임계치(영역 III) 이상에서 코팅층은 더욱 높은 전류밀도의 영역에서 코팅층의 총 코팅 중량의 1/4 내지 1/3을 차지하는 산화크롬의 더 높은 분율을 함유한다. 영역들(영역 I 내지 영역 III)을 서로 구분하는 전류밀도 임계치는 강철판이 전해질 용액을 통해 이동되는 시트 속도에 의존한다.

[0006] WO 2014/079909 A1에 언급된 바와 같이, 크롬/산화크롬 코팅으로 코팅된 블랙플레이트(코팅되지 않은 강판)가 포장 용도로 사용하기에 충분히 높은 내식성을 갖도록 하기 위해서, 기존 ECCS와 비교할 수 있는 내식성을 달성하는 데 필요한 최소 코팅 중량은 적어도 20 mg/m² 이다. 또한, 포장 용도에 사용하기에 충분히 높은 내식성을 달성하기 위해, 코팅은 산화크롬의 최소 코팅 중량이 적어도 5 mg/m² 이어야 한다는 것이 밝혀졌다. 코팅이 이러한 산화크롬의 최소 코팅 중량을 갖도록 하기 위해, 비교적 높은 중량비의 산화크롬을 갖는 코팅이 강철판 상에 증착되는 영역(영역 III)에서 작동할 수 있도록 전기분해 공정 동안 고전류밀도를 적용하는 것이 바람직하다. 결과적으로, 높은 중량비의 산화크롬을 갖는 코팅을 얻기 위해서는 높은 전류밀도가 이용되어야 한다. 그러나 전기분해 탱크에서 높은 전류밀도를 달성하기 위해서는 양극에 높은 전류를 가하기 위해 상당한 에너지 소비가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명에 의해 해결되어야 할 과제는 3가 크롬 화합물을 함유하는 전해질 용액을 사용하여 산화크롬-함유 코팅으로 코팅된 금속 스트립을 제조하기 위해 가장 효율적이고 비용 효율적이며 에너지 절약 방법을 이용할 수 있게 하는 것이다. 동시에, 크롬(VI)-함유 물질의 금지에 관한 법규 조항을 완전히 준수하기 위해서는, 전기분해 공정 중에 형성되는 중간 생성물의 형태를 포함하는 크롬(VI)-함유 물질의 사용을 피해야 한다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 코팅된 금속 스트립은 가능한 한 높은 내식성을 가져야 하며, 유기 커버 코팅, 예를 들어 유기 페인트 및 중합체 코팅, 특히 이블테면 PET, PE 또는 PP로 된 중합체 필름에 대해 우수한 접착성 베이스 표면을 형성해야 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 이러한 과제는 청구항 1의 특징을 갖는 방법, 청구항 16의 특징을 갖는 전기분해 시스템 및 청구항 17에 따른 금속 스트립에 의해 해결된다. 상기 방법 및 전기분해 시스템의 바람직한 실시예는 그들의 종속항에 기술되어 있다.

[0009] 본 발명에 의해 개시된 방법에 따르면, 크롬 금속 및 산화크롬/수산화크롬을 함유하는 코팅은, 금속 스트립을 전해질 용액과 전해 효과적으로 접촉시킴으로써, 3가 크롬 화합물, 도전성을 증가시키기 위한 적어도 하나의 염, 및 원하는 pH 값을 조절하기 위한 적어도 하나의 산 또는 염기를 함유하는 전해질 용액으로부터 금속 스트립, 특히 강철 스트립 상에 전해 증착된다. 여기서 금속 스트립은 스트립 이동방향에서 서로 연속적으로 연결된 복수의 전기분해 탱크를 통해 스트립 이동방향에서 미리 정해진 스트립 이동속도로 연속적으로 통과한다. 스트립 이동방향에서 볼 때 적어도 제1 전기분해 탱크, 또는 전기분해 탱크들의 전방 그룹은 제1 전해질 용액으로 충전된다. 그리고 스트립 이동방향에서 볼 때 마지막 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹은 제2 전해질 용액으로 충전된다. 제2 전해질 용액은 3가 크롬 화합물 및 하나 이상의 염 및 하나 이상의 산 또는 염기 이외의 성분을 함유하지 않으며, 특히 유기 착화제 및 완충제가 없다. 이 때문에, 중간 생성물 형태의 물질을 포함하여 크롬(VI)-함유 물질이 사용되지 않으므로, 본 발명의 방법은 크롬(VI)-함유 물질이 전혀 없이 수행되어, 그 결과 그 방법을 실시하는 동안 환경과 건강에 위험을 초래하지 않는다.

[0010] 놀랍게도, 전해질 용액의 성분으로서 포름산염과 같은 유기 착화제를 사용하지 않고도 금속 스트립의 표면에 크롬-함유 층을 전해적으로 증착할 수 있고, 상기 층은 적어도 대부분의 경우 산화크롬 및/또는 수산화크롬으로만 이루어진 유기 착화제 없이 전해질 용액을 사용하여 증착될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 또한, 코팅의 표면을 형성하고 순수한 산화크롬/수산화크롬으로 구성된 층은 페인트 또는 중합체 층과 같은 유기 코팅의 내식성 및 접착강도와 관련하여 유리한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 의해 개시된 방법은 스트립 이동방향에서 볼 때 마지막 전기분해 탱크, 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹이 유기 착화제를 함유하지 않는 제2 전해질 용액을 함유하는 것을 제안한다. 이러한 방식으로, 코팅 표면에 적어도 대부분 순수한 산화크롬 및/또는 수산화크롬으로 구성된 층을 생성할 수 있다. 이와는 달리, 스트립 이동방향에서 볼 때 상류 전기분해 탱크가 (유기)착화제, 특히 포름산나트륨 또는 포름산칼륨과 같은 포름산염을 함유하는 제1 전해질 용액을 함유하기 때문에, 상류 전기분해 탱크(들)에 증착된 코팅 아래에 놓인 층은 또한 산화크롬/수산화크롬 부분 이외에 금속 크롬의 일부를 함유한다. 따라서, 금속 스트립의 표면에 전해적으로 증착된 코팅은 다른 하나의 층 위에 놓인 복수의 층으로 구성되며, 하부 층(들)은 크롬 금속과 산화크롬 및/또는 수산화크롬의 혼합물, 해당되는 경우, 탄화크롬과 같은 크롬 화합물을 추가로 함유하며, 코팅층의 표면을 형성하는 최상층은 적어도 대부분이 순수한 산화크롬 및/또는 수산화크롬으로 구성된다. 개별 층의 코팅 중량은 특히 개별 전기분해 탱크에서 전기분해 시간의 길이에 의해 제어될 수 있고 따라서 원하는 값으로 설정된다.

[0011] 본 명세서에서, 산화크롬이라 함은, 수산화크롬, 특히 크롬(III)수산화물 및 크롬(III)산화물 수화물을 포함한 크롬의 모든 산화물 형태(CrOx) 및 이들의 혼합물을 의미한다. 크롬이 3가 형태, 특히 삼산화이크롬(Cr₂O₃) 형태로 존재하는 크롬 및 산소의 화합물이 특히 바람직하다. 따라서, 금속 크롬 이외에, 코팅은 바람직하게는 3가 크롬 화합물만을 함유하고, 가장 바람직하게는 3가 산화크롬 및/또는 수산화크롬을 함유한다.

[0012] 마지막 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹에 증착된 코팅의 최상층은 바람직하게는 수산화크롬을 함유하는 산화크롬의 중량비율이 90% 초과, 가장 바람직하게는 95% 초과이다. 이는 PET 또는 PP와 같은 열가소성 물질의 중합체 층이나 페인트와 같은 유기 코팅에 대해 우수한 접착 강도를 가진 우수한 접착성 베이스를 보장한다.

- [0013] 층들을 금속 스트립 상에 전해 증착하기 위해, 예를 들면 초기 코팅되지 않은 강철 스트립(블랙플레이트 스트립) 또는 주석-도금된 강철 스트립(틴플레이트 스트립)일 수 있는 금속 스트립은 제1 전기분해 시간(t1) 동안 제1 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 전방 그룹 내의 제1 전해질 용액과 먼저 접촉하고, 이어서 제2 전기분해 시간(t2) 동안 제2 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹의 제2 전해질 용액과 접촉하게 된다. 전체 전해 시간(tG = t1 + t2)은 바람직하게는 0.5 내지 5.0초, 가장 바람직하게는 1.0 내지 1.5 초이다. 이를 위해, 금속 스트립은 스트립 이동방향에서 서로 연속적으로 연결된 전기분해 탱크를 통해 미리 정해진 스트립 이동속도로 연속적으로 통과하며, 상기 스트립 이동속도는 100 m/분 이상, 바람직하게는 200 m/분 내지 750 m/분의 범위이다. 스트립 이동속도가 빠르기 때문에 이 방법이 매우 효율적인 것으로 확신할 수 있다.
- [0014] 바람직한 스트립 이동속도에서, 금속 스트립이 제1 전해질 용액과 전해적으로 효과적인 접촉을 하는 제1 전기분해 시간은 2.0초보다 짧고, 그리고 금속 스트립이 제2 전해질 용액과 전해적으로 효과적인 접촉을 하는 제2 전기분해 시간은 바람직하게는 2.0초보다 짧다.
- [0015] 마지막 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹에서의 전기분해 시간은 바람직하게는 스트립 이동속도에 의해 설정되어, 제2 전해질 용액으로부터 증착된 산화크롬 층은 산화크롬의 총 코팅 중량이 적어도 3 mg/m², 바람직하게는 7 mg/m² 내지 10 mg/m²이다. 산화크롬의 코팅 중량은 충분히 높은 내식성을 보장하고 페인트 또는 열가소성 필름과 같은 유기 탑 코트를 위한 우수한 접착성 베이스를 제공한다. 포장 적용에 충분한 내식성을 보장하기 위해, 최상층에서 산화크롬의 바람직한 코팅 중량은 적어도 5 mg/m², 가장 바람직하게는 7 mg/m² 초과이다.
- [0016] 코팅의 전해 증착 후, 내식성을 개선하고, 황-함유 물질, 특히 포장 물질에 사용된 황화물- 또는 아황산염-함유 포장 충전제에 대한 장벽을 형성하기 위해서, 코팅의 상부 산화크롬 층에 잘 부착하는 유기물질, 특히 페인트 또는 열가소성 물질, 더욱 특히 PET, PE, PP 중합체 필름 또는 이들 혼합물의 코팅을 코팅의 표면(즉, 산화크롬/수산화크롬의 최상층)에 어려움 없이 코팅할 수 있다.
- [0017] 크롬(VI)-함유 물질이 전혀 없는 방법을 보장하기 위해서, 코팅의 전해 증착을 위해, 전해질 용액의 3가 크롬 화합물로부터 크롬(VI)으로 크롬(III)의 산화를 방지하는 전기분해 탱크에 적절한 양극을 사용하고 전기분해 탱크에 위치시키는 것이 권장된다. 이를 위해, 금속 산화물, 특히 이리듐 산화물 또는 혼합 금속 산화물, 특히 이리듐-탄탈 산화물의 외부 표면 또는 코팅을 갖는 양극이 적합한 것으로 밝혀졌다. 양극은 바람직하게는 스테인레스강 또는 백금을 함유하지 않는다. 이러한 양극을 사용함으로써, 3가 산화크롬 및/또는 수산화크롬, 특히 Cr₂O₃ 및/또는 Cr(OH)₃을 독점적으로 함유하는 블랙플레이트 또는 틴플레이트 상에 증착할 수 있다.
- [0018] 임의의 갈바니(galvanic) 공정에서와같이, 크롬(III) 전해질로부터의 갈바니 크롬 도금 동안, 음극 환원 이외에도 적어도 하나의 양극 산화가 일어난다. 크롬(III) 전해질로부터의 갈바니 크롬 도금 동안, 양극 산화는 한편으로는 Cr(III)을 Cr(VI)로 산화시키고, 다른 한편으로는 물을 산소로 산화시키는 것으로 이루어진다. 하기와 같이, 전기화학 계열에서 두 전위는 서로 가까이 위치하고 있다.
- [0020] (1) 크롬(Cr) $Cr^{6+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr^{3+} + 1.33 V$
- [0021] (2) 산소(O) $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O + 1.23 V$
- [0023] 관련 다니엘(Daniell) 전지에서 전위가 측정된다. 산화 환원 반응식의 전위는 사용된 양극 재료에 따라 달라진다는 것을 주목해야 한다. 따라서, 사용된 양극 물질은 반응(1)이 억제되고 반응(2)이 독점적으로 발생하는지에 대한 결정적인 요소이다. 본 발명에 따른 방법을 실시하는 동안 Cr⁶⁺의 형성을 방지하기 위해서, 예를 들어 금속 산화물, 특히 이리듐 산화물 또는 혼합 금속 산화물, 예를 들어 주로 탄탈 산화물 및 이리듐 산화물의 다층 코팅으로 이루어진 혼합 금속 산화물에 기초한 양극을 사용하여 반응(1)을 억제할 수 있다. 양극은 혼합된 금속 산화물의 외부 표면 또는 외부 코팅을 가질 수 있다. 티탄 코어 및 산화탄탈-산화이리듐으로 이루어진 외부 코팅을 갖는 양극이 이러한 목적에 특히 적합한 것으로 나타났다. 이러한 양극을 사용함으로써, Cr(VI)이 형성되지 않는다는 것이 편광측정(수은 전극 적하)에 의해 입증될 수 있었다.

- [0024] 스테인레스 강으로 만들어진 양극이 사용될 때, Cr(III)에서 Cr(VI)로의 산화(반응 1)는 (충분히)억제되지 않는다. 스테인레스강 양극을 사용한 비교 측정은 단 몇 초의 전기분해 시간 후에 뚜렷하게 감지 가능한 Cr(VI) 농도를 나타낸다. 이것은 양극 재료로서 스테인레스 강을 사용하는 것이 Cr(III)에서 Cr(VI)로의 산화를 적어도 완전히 억제하지는 않는다는 것을 나타낸다. 이로 인해 Cr(III) 전해질에 Cr(VI)이 축적되어 다른 증착 메커니즘으로 이어진다. 따라서, 본 발명에 따른 방법에서, 바람직하게는 스테인레스 강이 없는 양극이 사용된다. 이는 전기분해 동안 Cr(VI)이 형성되지 않고 증착된 코팅이 Cr(III) 화합물 및 금속 크롬만을 함유하도록 보장할 수 있게 한다. 또한, 이것은 예를 들어 티오설페이트와 같은 후처리가 필요하지 않으며, 그렇지 않으면 증착된 Cr(VI)이 Cr(III)로 환원되도록 스테인레스 강 양극이 사용된 경우 필요할 것이다.
- [0025] 제1 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 전방 그룹 및 해당되는 경우, 중간 전기분해 탱크 중 하나 또는 전기분해 탱크들의 중간 그룹에서 수산화크롬을 포함한 산화크롬은 증착된 코팅의 총 코팅 중량의 특정 중량비율, 전형적으로 9 내지 25%를 차지하기 때문에, 산화크롬 결정은 금속 스트립의 표면에 제1 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 전방 그룹 및 중간 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 중간 그룹에서 이미 형성된다. 마지막 전기분해 탱크 및/또는 전기분해 탱크들의 그룹에서, 이들 산화크롬 결정은 추가 산화물 결정의 성장을 위한 핵 세포로서 작용하는데, 이는 왜 산화크롬의 증착 효율 또는 보다 구체적으로, 코팅의 총 코팅 중량에 대한 산화크롬의 비율이 마지막 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹에서 개선되는지를 설명한다. 따라서, 코팅 표면에 바람직하게는 5 mg/m^2 초과 수산화크롬을 포함하는 충분히 높은 코팅 중량의 산화크롬을 효율적으로 생성할 수 있다.
- [0026] 금속 스트립의 스트립 이동속도는 바람직하게는 각각의 전기분해 탱크에서, 금속 스트립이 전해질 용액과 전기적으로 효과적인 접촉을 하는 전기분해 시간(t_E)이 2.0초 미만, 특히 0.5 내지 1.9초의 범위, 바람직하게는 1.0초 미만, 가장 바람직하게는 0.6초 내지 0.9초의 범위에 있도록 설정된다. 이는 한편으로는 보다 높은 공정 효율을 보장하고, 다른 한편으로는 코팅에서 바람직하게는 40 mg/m^2 이상, 특히 70 mg/m^2 내지 180 mg/m^2 의 충분히 많은 총 코팅 중량을 갖는 코팅의 증착을 보장한다. 코팅의 총 코팅 중량에 대해서 코팅에 함유된 산화크롬의 중량비율은 바람직하게는 10% 초과, 보다 바람직하게는 20% 초과, 가장 바람직하게는 25 내지 50%의 범위이다.
- [0027] 모든 전기분해 탱크에 대해 합산할 때, 금속 스트립이 전해질 용액(E)과 전해적으로 효과적인 접촉을 하는 총 전기분해 시간(t_E)은 바람직하게는 16초 미만, 특히 3 내지 16초의 범위이다. 총 전기분해 시간은 가장 바람직하게는 8초 미만이며, 특히 4초 내지 7초의 범위이다.
- [0028] 금속 스트립이 스트립 이동방향으로 통과하는 전기분해 탱크의 구성의 결과로, 코팅은 층별로 증착되는데, 이는 각 전기분해 탱크에 설정된 전류밀도 및 전해질 용액의 상이한 조성에 따라, 상이한 조성, 특히 각 층에서 상이한 산화크롬 비를 갖는 층이 각 전기분해 탱크에서 생성되게 한다. 따라서, 예를 들어 제1 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크의 전방 그룹에서, 15% 미만, 특히 6 내지 10%의 수산화크롬을 포함하는 산화크롬의 중량비를 갖는, 크롬 금속 및 산화크롬/수산화크롬을 함유하는 층은 금속 스트립의 표면에 증착될 수 있으며, 마지막 전기분해 탱크 또는 전기분해 탱크들의 후방 그룹에서, 적어도 대부분의 경우 순수한 산화크롬 및/또는 수산화크롬으로 구성된 층이 증착될 수 있다.
- [0029] 제1 및 제2 전해질 용액은 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 특히 바람직하게는 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 범위를 갖는 것이 바람직하다. 층들의 전해 증착은 이러한 온도에서 매우 효율적이다. 이와 관련하여, 전해질 용액의 온도 또는 전기분해 탱크의 온도에 대한 임의의 언급은 전기분해 탱크의 전체 부피에 대해 평균적으로 형성되는 평균 온도를 의미한다. 일반적으로 전기분해 탱크의 온도가 위에서 아래로 증가함에 따라 온도 구배가 있다.
- [0030] 3가 크롬 화합물 이외에, 제1 전해질 용액 및 제2 전해질 용액 모두는 도전성을 증가시키기 위한 하나 이상의 염 및 적절한 pH 값을 설정하기 위한 하나 이상의 산 또는 염기를 함유한다. 제1 전해질 용액 및 제2 전해질 용액 모두는 바람직하게는 염화물 이온 및 완충제, 특히 붕산 완충제가 없다.
- [0031] 제1 전해질 용액 및/또는 제2 전해질 용액의 3가 크롬 화합물은 바람직하게는 염기성 Cr(III)황산염 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), Cr(III)질산염 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), Cr(III)옥살산염 (Cr_2O_4), Cr(III)아세트산염 ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClCr}_3\text{O}_{22}$), Cr(III)포름산염 ($\text{Cr}(\text{OOCH})_3$) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 제1 전해질 용액 및/또는 제2 전해질 용액 중 3가 크롬 화합물의 농도는 바람직하게는 10 g/L 이상, 더욱 바람직하게는 15 g/L 초과, 가장 바람직하게는 20 g/L 이상이다.

- [0032] 도전성을 증가시키기 위해, 제1 전해질 용액 및/또는 제2 전해질 용액 모두는 바람직하게는 알칼리 금속 황산염, 특히 칼륨 또는 나트륨 황산염인 염을 각각 하나 이상 함유한다.
- [0033] 제1 전해질 용액 및/또는 제2 전해질 용액의 pH 값(온도 20 °C에서 측정)이 2.3 내지 5.0, 바람직하게는 2.5 내지 2.9의 범위에 있으면 크롬- 및/또는 산화크롬-함유 층의 매우 효율적인 증착이 달성된다. 원하는 pH 값은 제 1 및/또는 제2 전해질 용액에 산 또는 염기를 첨가함으로써 설정될 수 있다. 염기성 Cr(III) 황산염이 3가 크롬 화합물로서 사용될 때, 특히 황산 또는 황산을 함유하는 산 혼합물이 원하는 pH 값을 설정하기 위해 적절히 사용될 수 있다.
- [0034] 제1 전해질 용액의 조성은 제1 전해질 용액이 유기 착화제, 특히 포르산염 형태, 바람직하게는 포르산칼륨 또는 포르산나트륨 형태의 유기 착화제를 함유한다는 점에서 제2 전해질 용액과 상이하지만, 제2 전해질 용액은 착화제가 없는 것이 바람직하고, 특히 포르산염과 같은 유기 착화제를 함유하지 않고, 특히 포르산염과 같은 유기 착화제를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0035] 제1 및 제2 전해질 용액의 특히 바람직한 조성물은 3가 크롬 화합물로서 각각 염기성 Cr(III) 황산염($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)을 포함한다. 제1 전해질 용액 및 제2 전해질 용액 중 3가 크롬 화합물의 농도는 바람직하게는 10 g/L 이상, 더욱 바람직하게는 15 g/L 초과, 가장 바람직하게는 20 g/L 이상이다.
- [0036] 제1 전해질 용액의 다른 성분은 도전성을 증가시키기 위한 염, 및 유기 착화제, 특히 포르산의 염, 예를 들어 칼륨 포르산염 또는 나트륨 포르산염을 포함한다. 3가 크롬 화합물의 증량 대 착화제, 특히 포르산염의 증량의 비는 바람직하게는 1:1.1 내지 1:1.4, 보다 바람직하게는 1:1.2 내지 1:1.3이며, 가장 바람직하게는 1:1.25이다.
- [0037] 3가 크롬-함유 물질, 즉 도전성을 증가시키기 위한 하나 이상의 염 및 pH 값을 설정하기 위한 하나 이상의 산 또는 염기 이외에, 제2 전해질은 바람직하게는 다른 성분을 함유하지 않는다. 이는 전해질 용액의 간단하고 비용 효율적인 생성을 보장한다.
- [0038] 제2 전해질 용액을 제조하기 위해서, 원하는 pH 값을 조정하기 위해 하나 이상의 산 또는 염기, 적어도 하나의 염뿐만 아니라 유기 잔류물이 초기에 대부분 없는 3가 크롬 화합물을 물에 용해시킨다. 전해질 용액은 착화제를 함유하지 않기 때문에, 그와 같이 수득된 용액은 5일 이상, 바람직하게는 7일 이상(대기 산소에서) 착화에 견디어야 한다. 산 또는 염기를 첨가하여 원하는 pH 값의 미세 조정을 수행할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 방법을 이용하여, 크롬 및 산화크롬/수산화크롬을 함유하는 전해 증착된 코팅을 갖는 금속 스트립, 특히 강철 스트립을 제조할 수 있으며, 상기 코팅은 금속 스트립의 표면에 대면하는 제1 층 및 그 위에 놓인 제2 층으로 구성되며, 상기 제1 층은 금속 크롬을 함유하고, 제2 층은 적어도 대부분의 경우 산화크롬 및/또는 수산화크롬, 바람직하게는 3가의 산화크롬 및/또는 수산화크롬만으로 구성되고, 바람직하게는 90% 초과, 가장 바람직하게는 95% 초과와 산화크롬 및/또는 수산화크롬의 증량비를 갖는다.
- [0040] 본 발명에 따른 이러한 형태의 금속 스트립은 페인트 또는 중합체 필름과 같은 유기 코팅에 대한 높은 내식성 및 우수한 접착력으로 특징 지워진다. 적어도 대부분의 경우(즉, 피할 수 없는 오염 물질을 제외하고) 코팅은 크롬이 3가 형태, 특히 Cr_2O_3 및/또는 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 형태로 존재하는 크롬 및 산소의 화합물만을 함유한다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 실시예에 의해 추가로 설명되며, 진술한 실시예는 단지 예시적인 경우로 본 발명을 설명하고, 청구항에 정의된 보호 범위를 참조하여 제한하지 않는다. 도면은 다음과 같다:
 - 도 1은 스트립 이동방향(v)에서 서로 연속적으로 연결된 3개의 전기분해 탱크를 포함하는 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 스트립 코팅 라인의 제1 실시예에 대한 개략도이다.
 - 도 2는 스트립 이동방향(v)에서 서로 연속적으로 연결된 8개의 전기분해 탱크를 포함하는 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 스트립 코팅 라인의 제2 실시예에 대한 개략도이다.
 - 도 3은 제1 실시예에 기재된 본 발명에 따른 방법에 의해 코팅된 금속 스트립의 단면도이다.
 - 도 4는 3가 크롬 물질(염기성 Cr(III) 황산염)과 유기 착화제(포르산나트륨)를 함유하는 전해질 용액을 사용하여 강철 스트립에 전해 증착된 층의 GDOES 스펙트럼을 나타내는 그래프로서, 상기 층은 크롬 금속, 층의 표면에

주로 위치하는 산화크롬 및 탄화크롬을 함유한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 스트립 코팅 라인이 도 1에 개략적으로 도시되어 있다. 스트립 코팅 라인 은 서로 옆 또는 뒤에 하나씩 배열된 3개의 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)를 포함하고, 이들 각각은 전해질 용액(E) 으로 충전된다. 초기 코팅되지 않은 금속 스트립(M), 예를 들면 블랙플레이트 스트립 또는 틴플레이트 스트립은 전기분해 탱크(1a-1c)를 연속적으로 통과한다. 이러한 목적을 위해 금속 스트립(M)은 전기분해 탱크(1a-1c)를 통해 미리 정해진 스트립 이동속도로 스트립 이동방향(v)으로 컨베이어 장치(도시되지 않음)에 의해 당겨진다. 전기분해 탱크(1a-1c) 위에는 금속 스트립(M)이 음극으로서 연결되는 도체 롤러(S)가 배치되어 있다. 또한, 각 전기분해 탱크에는 금속 스트립(M)이 안내되어 전기분해 탱크 내외로 이동하는 가이드 롤러(U)가 배치된다.
- [0043] 적어도 하나의 양극 쌍(AP)은 전해질 용액(E)의 액체 레벨 아래의 각 전기분해 탱크(1a-1c) 내에 배열된다. 도시된 실시예에서, 스트립 이동방향으로 서로 연속적으로 연결되는 2개의 양극 쌍(AP)이 각 전기분해 탱크(1a-1c)에 위치된다. 이 금속 스트립(M)은 양극 쌍(AP)의 대향 양극들 사이를 통과한다. 따라서, 도 1의 실시예에서, 금속 스트립(M)이 이들 양극 쌍(AP)을 연속적으로 통과하도록 2개의 양극 쌍(AP)이 각 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)에 배열된다. 스트립 이동방향(v)에서 볼 때, 마지막 전기분해 탱크(1c)의 하류 마지막 양극 쌍 (APc)은 다른 양극 쌍(AP)의 길이와 비교할 때 더 짧은 길이를 갖는다. 결과적으로, 이 마지막 양극 쌍(APc)으로, 동일한 양의 전류를 흐르게 하면서 더 높은 전류밀도를 형성할 수 있다.
- [0044] 관련된 금속 스트립(M)은 초기 코팅되지 않은 강철 스트립(블랙플레이트 스트립) 또는 주석-도금된 강철 스트립 (틴플레이트 스트립)일 수 있다. 전기분해 공정을 준비하기 위해, 금속 스트립(M)은 먼저 탈지, 린스, 산세 및 재린스되며, 이 전처리된 형태로 전기분해 탱크(1a-1c)를 연속적으로 통과하며, 여기서 금속 스트립(M)은 도체 롤러(S)를 통해 전류를 공급함으로써 음극으로서 연결된다. 금속 스트립(M)이 전기분해 탱크(1a-1c)를 통과하는 스트립 이동속도는 100 m/분 이상이고 최대 900 m/분 까지 측정될 수 있다.
- [0045] 스트립 이동방향(v)에서 볼 때, 전방 전기분해 탱크(1a, 1b)는 동일한 전해질 용액(E1)으로 각각 충전된다. 이러한 제1 전해질 용액(E1)은 3가 크롬 화합물, 바람직하게는 염기성 Cr(III)황산염, Cr₂(SO₄)₃을 함유한다. 3가 크롬 화합물 이외에, 제1 전해질 용액(E1)은 하나 이상의 유기 착화제, 예를 들어 포름산의 염, 특히 칼륨 또는 나트륨 포름산염을 함유한다. 3가 크롬 화합물의 중량 대 착화제, 특히 포름산염의 중량비는 바람직하게는 1:1.1 내지 1:1.4, 가장 바람직하게는 1:1.25이다. 도전성을 증가시키기 위해, 제1 전해질 용액(E1)은 염, 특히 알칼리 금속 황산염, 예를 들어 황산칼륨 또는 황산나트륨을 함유한다. 제1 전해질 용액(E1)에서 3가 크롬 화합물의 농도는 10 g/L 이상, 가장 바람직하게는 20 g/L 이상이다. 제1 전해질 용액(E1)의 pH 값은 산, 예를 들면 황산을 첨가함으로써 2.0 내지 3.0 사이의 바람직한 값, 특히 pH = 2.7로 설정된다.
- [0046] 제1 전해질 용액(E1)의 온도는 2개의 전방 전기분해 탱크(1a, 1b)에서 적절히 동일하게 높으며, 바람직하게는 25 °C 내지 70 °C이다. 그러나 2개의 전방 전기분해 탱크(1a-1b)에서의 전해질 용액은 또한 상이한 온도로 설정될 수 있다. 그러므로 예를 들어 중간 전기분해 탱크(1b)에서 전해질 용액의 온도는 상류에 배치된 전방 전기분해 탱크(1a)에서보다 더 낮을 수 있다. 중간 전기분해 탱크(1b) 내의 전해질 용액의 온도는 바람직하게는 25 °C 내지 37 °C의 범위, 특히 35 °C이며, 전방 전기분해 탱크(1a)에서 제1 전해질 용액(E1)의 온도는 바람직하게는 40 °C 내지 75 °C, 특히 55 °C이다. 전해질 용액(E1)의 온도가 더 낮기 때문에, 중간 전기분해 탱크(1b)에서 산화 크롬이 많은 크롬/산화크롬 층의 증착이 촉진된다.
- [0047] 스트립 이동방향(v)에서 볼 때 후방 또는 보다 구체적으로 마지막 전기분해 탱크(1c)는 제2 전해질 용액(E2)으로 충전되며, 그 조성은 적어도 제2 전해질 용액(E2)이 유기 성분, 특히 착화제를 함유하지 않는다는 점에서 제 1 전해질 용액(E1)의 조성보다 상이하다. 다른 모든 측면에서, 제2 전해질 용액(E2)의 성분은 제1 전해질 용액 (E1)의 성분과 동일할 수 있다. 보다 구체적으로, 제2 전해질 용액(E2)은 또한, 3가 크롬 화합물, 바람직하게는 염기성 Cr(III) 황산염, Cr₂(SO₄)₃, 및 적어도 하나의 염 그리고 적절한 pH 값을 설정하기 위한 하나의 산 또는 염기를 함유한다. 제1 전해질 용액(E1)에서와 같이, 알칼리 금속 황산염, 예를 들어 황산칼륨 또는 황산나트륨 일 수 있는 염은 도전성을 증가시키는 역할을 한다. 제2 전해질 용액(E2)에서 3가 크롬 화합물의 농도는 10 g/L 이상, 가장 바람직하게는 20 g/L 이상이다. 제2 전해질 용액(E2)의 pH 값은 산 또는 염기, 예를 들어 황산을 첨 가함으로써 2.0 내지 5.0의 바람직한 값, 특히 pH = 4.0으로 설정된다.
- [0048] 후방 전기분해 탱크(1c)에서 제2 전해질 용액(E2)의 온도는 적절하게는 25 °C 내지 70 °C의 범위, 보다 바람직

하계는 25 °C 내지 40 °C의 범위, 가장 바람직하게는 35 °C이다.

- [0049] DC 전류를 전기분해 탱크(1a-1c)에 배열된 양극 쌍(AP)에 흐르게 하여 크롬-함유(특히 Cr(III)-함유) 층의 전해적 증착을 생성하기 위해 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)에 충분히 높은 전류밀도가 존재하도록 한다. 이러한 목적을 위해 요구되는 최소 전류밀도는 스트립 이동속도에 의존하고 100 m/분의 (최소)스트립 이동속도에서 약 15 내지 20 A/dm²에 이른다. 더 높은 스트립 이동속도에서, 크롬-함유 층의 전해증착에 필요한 최소 전류밀도가 증가한다.
- [0050] 스트립 이동속도에 따라, 음극으로서 연결되고 전기분해 탱크(1a-1c)를 통과하는 금속 스트립(M)은 전기분해 시간(t₁) 동안 2개의 전방 전기분해 탱크(1a, 1b)에서 제1 전해질 용액(E1)과 전해적으로 효과적인 접촉을 하고, 그 후, 전기분해 시간(t₂) 동안 후방 전기분해 탱크(1c)에서 제2 전해질 용액(E2)과 전해적으로 효과적인 접촉을 하게 된다. 100 내지 700m/분의 스트립 이동속도에서, 각 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)에서의 전기분해 시간은 0.5 내지 2.0초의 범위이다. 스트립 이동속도는 각 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)에서의 전기분해 시간이 2초 미만, 특히 0.6초 내지 1.8초가 되도록 높게 설정되는 것이 바람직하다. 시트(B)가 모든 전기분해 탱크(1a-1c)를 통해 전해질 용액(E)과 전해적으로 유효하게 접촉하는 전체 전기분해 시간(t_G = t₁ + t₂ + t₃)은 따라서 1.8 내지 5.4초이다. 개별 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c)에서의 전기분해 시간은 한편으로는 스트립 이동속도에 의해, 다른 한편으로는 전기분해 탱크(1a-1c)의 치수변경에 의해 조정될 수 있다.
- [0051] 각 전기분해 탱크(1a-1c)에서의 전류밀도가 최소 전류밀도보다 높게 설정되면, 크롬 및 산화크롬/수산화크롬 및 탄화크롬을 함유하는 층, 및 황산염-함유 제1 전해질 용액(E1)이 사용된다면, 아마도 황산 크롬이 전방 전기분해 탱크(1a) 및 중간 전기분해 탱크(1b)에서 금속 스트립(M)의 적어도 하나의 표면에 증착된다. 2개의 전기분해 탱크(1a, 1b) 각각에서, 이는 층(B1) 및 층(B2)의 형성으로 이어지고, 전방 전기분해 탱크(1a)에서 사용된 전기분해 파라미터, 특히 전류밀도 및 온도가 중간 전기분해 탱크(1b)에서의 것과 상이한 경우, 특히 산화크롬/수산화크롬의 중량비와 관련하여 층(B1, B2)의 조성은 상이할 수 있다.
- [0052] 후방 전기분해 탱크(1c)에서, 상부 층(B3)은 금속 스트립(M)의 적어도 하나의 표면에 증착되며, 이 층은 적어도 대부분의 경우 순수한 산화크롬 및/또는 수산화크롬으로 구성된다. 상부 층(B3)의 총 코팅 중량에 대한 산화크롬/수산화크롬의 중량비율은 적절하게는 90%, 바람직하게는 95% 초과에 달한다.
- [0053] 도 3은 본 발명에 따른 방법을 이용하여 전해 코팅된 금속 스트립(M)의 개략적인 단면도를 도시한다. 금속 스트립(M)의 한 표면은 개별 층(B1, B2, B3)으로 구성된 코팅(B)으로 코팅된다. 각 개별 층(B1, B2, B3)은 전기분해 탱크(1a, 1b, 1c) 중 하나의 표면에 적용된다.
- [0054] 금속 스트립(M)의 표면과 대면하는 2개의 하부 층(B1, B2)은 금속성 크롬(크롬 금속) 및 산화크롬(CrOx)/수산화크롬 및 탄화크롬, 및 해당되는 경우 주요 성분으로서 황산크롬을 함유하고, 개별 층(B1, B2)의 조성은, 특히 각각에 함유된 크롬 금속 및 산화크롬/수산화크롬의 중량비와 관련하여, 2개의 전방 전기분해 탱크(1a, 1b)에서 동일하거나 상이한 전기분해 파라미터가 사용되었는지의 여부에 따라 동일하거나 상이하다. 대부분의 경우에 금속 스트립(M)의 표면으로부터 멀어지는 상부 층(B2)은 산화크롬(CrOx) 및/또는 수산화크롬만을 함유하며, 특히 탄화크롬을 전혀 함유하지 않고 금속 크롬 및 크롬 황산염은 거의 포함하지 않는다.
- [0055] 금속 기관상에 증착된 층(B1, B2, B3)의 층 구조는 GDOES 스펙트럼(*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*)에 의해 입증될 수 있다. 2개의 전방 전기분해 탱크(1a, 1b)에서, 먼저 10-15 nm의 두께를 갖는 금속 크롬 층이 금속 스트립(M) 상에 증착된다. 이 층의 표면은 산화되어 주로 Cr₂O₃ 형태의 산화크롬 또는 Cr₂O₂(OH)₂ 형태의 혼합된 산화물/수산화물로 구성된다. 이 산화물 층의 두께는 단지 수 나노미터이다. 또한, 크롬 탄소 및 황산크롬 화합물은 각각 유기 착화제 및 전해질 용액의 황산염의 환원의 결과로서 형성되며, 이들 화합물은 전체 층에 걸쳐 균일하게 분포된다. 층의 제1 나노미터에서, 개별 전기분해 탱크에 증착된 층(B1, B2)의 전형적인 GDOES 스펙트럼은 산소 신호의 급격한 증가를 나타내며, 이로부터 산화물 층이 특정 층의 표면에 집중되어 있다고 결론을 내릴 수 있다(도 4).
- [0056] 층들의 조성은 EURO 표준 DIN EN 10202 [Cr 산화물, 광도계 : (유럽 표준), 단계 1:40 mL의 NaOH (330 g/L), 90 °C에서 10 분 동안 반응, 10 mL의 6% H₂O₂로 산화, 370 nm에서 광도 측정]에 따라 결정될 수 있다.
- [0057] 코팅의 전해 증착 후, 코팅(B)로 코팅된 금속 스트립(M)을 린스하고, 건조하고 오일 처리(예를 들어, DOS 오일로 처리)한다. 이어서, 코팅(B)으로 전해 코팅된 금속 스트립(M)에 유기 커버 코트를 도포할 수 있다. 유기 커버 코트는 통상적인 수단, 예를 들어 코팅(B)의 표면, 즉 산화크롬/수산화크롬의 상부 층(B3) 상에 페인팅하

나 플라스틱 필름을 적층함으로써 도포된다. 산화크롬/수산화크롬의 상부 층(B3)은 커버 코트의 유기물질에 대해 우수한 접착성 베이스를 제공한다. 커버 코트는 예를 들어 유기 페인트 또는 열가소성 중합체, 예를 들어 PET, PE, PP 또는 이들의 혼합물의 중합체 필름일 수 있다. 유기 탑코트는, 예를 들어 "코일 코팅" 공정 또는 플레이트 공정에서 도포될 수 있으며, 플레이트 코팅 공정에서 코팅된 금속 스트립은 초기에 플레이트로 나뉘어 유기 페인트로 페인트 되거나 중합체 필름으로 코팅된다.

[0058] 도 2는 스트립 이동방향(v)에서 차례로 순차적으로 배치된 8개의 전기분해 탱크(1a-1h)를 갖는 스트립 코팅라인의 제2 실시예를 도시한다. 전기분해 탱크(1a-1h)는 3개의 그룹, 즉 2개의 제1 전기분해 탱크(1a,1b)를 포함하는 전방 그룹, 스트립 이동방향 하류에 이어서 전기분해 탱크(1c-1f)를 포함하는 중간 그룹, 및 2개의 마지막 전기분해 탱크(1g,1h)를 포함하는 후방 그룹으로 배열된다.

[0059] 전방 그룹의 전기분해 탱크(1a,1b) 및 중간 그룹의 전기분해 탱크(1c,1d,1e,1f)는 각각 유기 착화제, 특히 포름산염을 함유하는 제1 전해질 용액(E1)으로 충전된다. 후방 그룹의 전기분해 탱크(1g,1h)는 유기물질이 없고 특히 착화제가 없는 제2 전해질 용액(E2)으로 충전된다.

[0060] 도 2에 도시된 바와 같이 구성된 스트립 코팅 라인을 이용하면, 도 1에 도시된 스트립 코팅 라인과 동일한 층(B1,B2,B3)을 갖는 층 구조를 형성할 수 있다. 그러나 전기분해 탱크(1a 내지 1h)를 그룹으로 배열함으로써, 전체 전해 시간은 증가할 수 있다. 이는 동일한 스트립 이동속도를 유지하면서 더 높은 스트립 이동속도로 작동하거나 층(B1,B2,B3)의 코팅 중량을 증가시킬 수 있게 한다.

[0061] 포장 적용을 위해 충분히 높은 내식성을 보장하기 위해, 코팅(B)은 바람직하게는 크롬의 총 코팅 중량이 40 mg/m² 이상, 가장 바람직하게는 70 mg/m² 내지 180 mg/m² 인 것이 바람직하다. 증착된 코팅(B)의 전체 중량에 대해 합산될 때, 크롬의 총 코팅 중량에 대한 산화크롬/수산화크롬의 중량 비율은 적어도 15%를 차지하며, 바람직하게는 20% 내지 40%의 범위이다. 코팅(B)은 바람직하게는 산화크롬 및/또는 수산화크롬 형태로 1 m² 당 적어도 3 mg의 크롬, 특히 3 내지 15 mg/m²의 범위로 결합된 크롬의 코팅 중량을 갖는 총 산화크롬 비율을 갖는다. 증착된 코팅(B)의 전체 중량에 대해 합산될 때, 산화크롬 및/또는 수산화크롬 형태로 결합된 크롬의 코팅 중량은 1 m² 당 5 mg 이상, 바람직하게는 7 mg 이상의 크롬을 차지한다. 코팅(B)의 표면상의 유기 페인트 또는 열가소성 중합체 물질에 대해 우수한 접착강도는 최대 약 15 mg/m²의 산화크롬/수산화크롬의 코팅 중량으로 달성될 수 있다. 결과적으로, 코팅(B)에서 산화크롬/수산화크롬의 바람직한 코팅 중량은 5 내지 15 mg/m²의 범위이다.

[0062] 개별 층(B1,B2,B3)의 두께 및 각각의 코팅 중량은 전기분해 탱크에서의 전기분해 시간(t1, t2, t3) 및 전류밀도에 의해 본 발명에 따른 방법의 기술된 실시예에서 조정될 수 있다. 전기분해 탱크에 충분히 높은 전류밀도가 설정되자마자, 증착된 층(B1,B2,B3)의 두께 및 각각의 코팅 중량은 더 이상 전류밀도에 의존하지 않고, (전해질 용액이 동일한 온도로 유지되는 경우) 전기분해 시간(t1, t2)에만 의존하며, 그동안 금속 스트립(M)은 제1 및 제2 전해질 용액(E1,E2)과 전해적으로 유효하게 접촉된다.

[0063] 따라서, 코팅(B)의 총 코팅 중량에 대한 산화크롬/수산화크롬의 중량 비율은 후방 전기분해 탱크(1c) 또는 전기분해 탱크들(1g,1h)의 후방 그룹에서 금속 스트립(M)이 제2 전해질 용액(E2)과 전해적으로 유효하게 접촉하는 전기분해 시간(t2)을 설정함으로써 결정될 수 있다. 이러한 전기분해 시간(t2)은 차례로 후방 전기분해 탱크(1c 및 1g,1h)의 치수 및 스트립 이동속도에 의존한다.

부호의 설명

[0064] 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g : 전기분해 탱크

AP : 양극 쌍

APc : 마지막 양극 쌍

B : 코팅

B1, B2, B3 : 증착 층

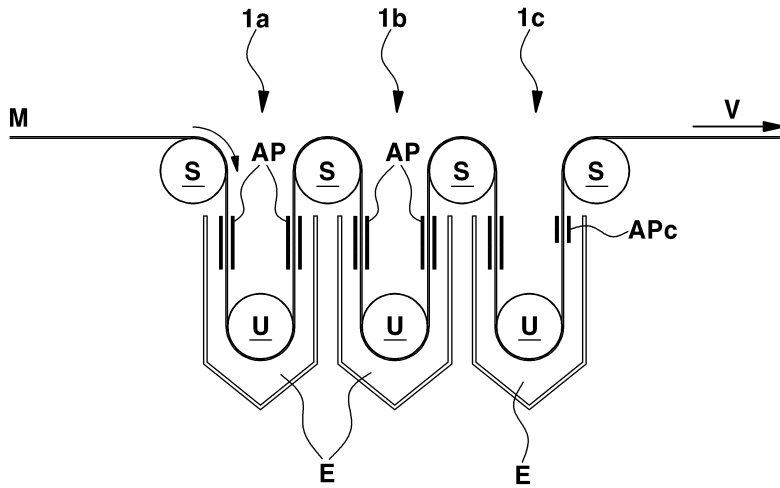
E1, E2 : 전해질 용액

M : 금속 스트립

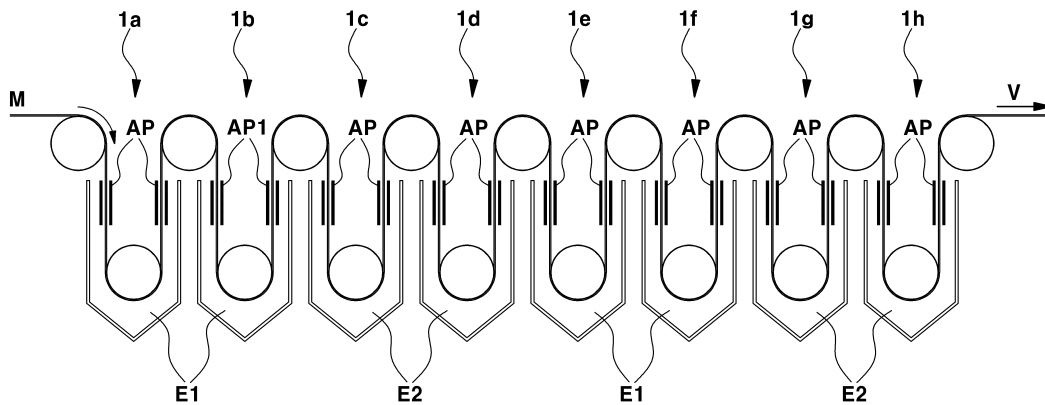
S : 도체 롤러
 U : 가이드 롤러
 v : 시트 이동방향

도면

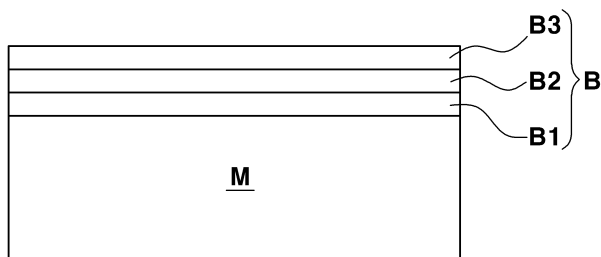
도면1



도면2



도면3



도면4

