(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111465720 B
(45)授权公告日 2023.08.22

(21)申请号 201880082555.1
(22)申请日 2018.12.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111465720 A
(43)申请公布日 2020.07.28
(30)优先权数据
17209956.6 2017.12.22 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/084410 2018.12.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/121178 EN 2019.06.27
(73)专利权人 安美特德国有限公司
地址 德国柏林
(72)发明人 B.厄兹卡亚 P.瓦赫特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 童春媛 邵长准
(51)Int.Cl.
C25D 3/06(2006.01)
C25D 9/08(2006.01)
C25D 5/14(2006.01)

(56)对比文件
CN 101720364 A,2010.06.02
CN 106103809 A,2016.11.09
CN 101792917 A,2010.08.04
CN 105696041 A,2016.06.22
JP 2009235456 A,2009.10.15
CN 101580951 A,2009.11.18
US 2009032145 A1,2009.02.05
JP 2009074168 A,2009.04.09
US 2986498 A,1961.05.30
US 2010243463 A1,2010.09.30
CN 105473767 A,2016.04.06
CN 102947486 A,2013.02.27

审查员 黄小兰

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

提高包含铬合金最外层的基材的耐腐蚀性的方法

(57)摘要

本发明涉及提高包含铬合金最外层的基材的耐腐蚀性的方法，方法包括步骤：(i)提供包含所述最外层的基材，该层具有亮度L*为79以上的由CIELAB定义的色空间，包含氧和碳，和包含基于所述最外层中原子的总数计总量为0原子%至1原子%的铁，(ii)提供水性酸性钝化溶液，该溶液包含三价铬离子、磷酸根离子、一种或多于一种有机酸残基阴离子，(iii)使基材与钝化溶液接触并在钝化溶液中在作为阴极的基材与阳极之间通过电流使得钝化层沉积到最外层上，其中在步骤(i)中，铬合金最外层由水性酸性沉积组合物电解沉积，该组合物包含三价铬离子、至少一种包含异硫脲基部分的有机酸和/或其盐和基于沉积组合物的总重量计总量为0重量%至0.1重量%的氯离子。

CN 111465720 B

1.一种提高包含铬合金最外层的基材的耐腐蚀性的方法,所述方法包括以下步骤:

(i)提供包含所述最外层的基材,所述层

-具有由CIELAB定义的色空间,其中亮度L*为79以上,

-包含氧和碳,和

-包含基于所述最外层中原子的总数计总量为0原子%至1原子%的铁,

(ii)提供水性酸性钝化溶液,所述溶液包含

-三价铬离子,

-磷酸根离子,

-一种或多于一种有机酸残基阴离子,

(iii)使所述基材与所述钝化溶液接触,并在所述钝化溶液中在作为阴极的所述基材与阳极之间通过电流,使得钝化层沉积到最外层上,

其中:

在步骤(i)中,所述铬合金最外层由水性酸性沉积组合物电解沉积,所述组合物包含

-三价铬离子,

-至少一种包含异硫脲基部分的有机酸和/或其盐,和

-基于所述沉积组合物的总重量计总量为0重量%至0.1重量%的氯离子。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(i)中,所述最外层具有由CIELAB定义的色空间,其中亮度L*为80以上。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,所述最外层具有由CIELAB定义的色空间,其中颜色通道a*在-2.0至+2.0的范围内。

4.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,所述最外层具有由CIELAB定义的色空间,其中颜色通道b*在-4.0至+4.0的范围内。

5.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,基于所述最外层中原子的总数计,所述最外层中碳以2原子%至10原子%的范围内的总量存在。

6.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,基于所述最外层中原子的总数计,所述最外层中氧以2原子%至15原子%的范围内的总量存在。

7.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,所述最外层包含硫。

8.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)的所述水性酸性沉积组合物中,所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐包含至少一种包含异硫脲基部分的一元羧酸和/或其盐。

9.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)的所述水性酸性沉积组合物中,所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐包含化合物$(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_m-COOH$和/或其盐,其中m为1至10的范围内的整数。

10.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)的所述水性酸性沉积组合物中,所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐包含化合物$(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3-COOH$和/或其盐。

11.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,所述水性酸性沉积组合物不包含选自硫脲、硫代硫酸盐和铵离子的化合物中的一种、多于一种或全部。

12.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,基于所述沉积组合物的总重量

计,所述水性酸性沉积组合物包含总量为0重量%至0.05重量%的氯离子。

13.根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤(ii)的所述水性酸性钝化溶液中的所述一种或多于一种有机酸残基阴离子包含至少一种具有两个羧基部分的有机酸残基阴离子。

14.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(i)中,所述最外层没有裂纹且没有孔隙。

15.根据权利要求1或2所述的方法,所述方法在步骤(iii)之前包括如下另外的步骤:

(ii-a)将步骤(i)之后获得的基材浸泡到水性浸泡处理溶液中,所述水性浸泡处理溶液包含

-三价铬离子,

-磷酸根离子,

-一种或多于一种有机酸残基阴离子,

其中在浸泡期间不施加电流。

提高包含铬合金最外层的基材的耐腐蚀性的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及提高包含铬合金最外层的基材抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性的方法，其中所述铬合金最外层由三价铬获得。

[0002] 发明背景

[0003] 出于装饰和功能目的，在金属基材或塑料基材上电解沉积镍和铬层是众所周知的。还已知这样的基材表现出良好并可接受的耐腐蚀性，特别是如果最外层由六价铬获得的话。

[0004] 然而，六价铬(例如在铬酸中)是高毒性、致癌性和危害环境的。特别地，废水处理非常昂贵并需要大量的努力。因此，期望最小化六价铬的利用。结果，由六价铬获得的最外铬层(其通常表现出非常好的耐腐蚀性并通过既定的程序制造)正越来越多地被由三价铬获得的最外铬层所代替。自那以后，人们一直在努力优化这样的铬层以达到至少与由六价铬获得的铬层相当的性质，例如在耐腐蚀性方面。

[0005] 为了优化由三价铬获得的最外铬层的耐腐蚀性，通常采用表面处理如浸泡处理和/或电解钝化。

[0006] US 2015/0252487 A1涉及一种赋予已从Cr^{+3}镀浴镀铬的镀铬基材改善的腐蚀防护的方法，其要求保护一种处理基材的方法，其中所述基材包含镀层，所述镀层包含由三价铬电解质沉积的铬，所述方法包括以下步骤：

[0007] (a) 在包含(i)三价铬盐和(ii)络合剂的电解质中提供阳极和所述基材作为阴极；

[0008] (b) 在阳极与阴极之间通过电流以在基材上沉积钝化膜。

[0009] JP 2009-235456 A涉及(i)一种用于由三价铬镀液形成的镀铬膜的电解处理溶液，和(ii)一种电解处理由三价铬镀液形成的镀铬膜的方法，其中所述溶液包含水溶性三价铬化合物，例如硫酸铬、碱式硫酸铬、硝酸铬、乙酸铬、氯化铬和磷酸铬。其还披露了一种制品作为阴极而电解处理。

[0010] JP 2010-209456 A涉及一种用于防止镀铬膜生锈的浸泡处理溶液，并涉及一种使用所述处理溶液进行处理以防止镀铬膜生锈的方法(防锈处理方法)，其中所述方法可适用于六价铬镀膜或三价铬镀膜。

[0011] WO 2008/151829 A1涉及一种产生抗腐蚀涂层的方法，其中使待处理的表面与包含铬(III)离子和至少一种磷酸盐化合物的水性处理溶液接触，其中铬(III)离子的物质量的浓度与所述至少一种磷酸盐化合物的浓度(相对于正磷酸根计算)之比在1:1.5至1:3之间。该方法改善提供有转化层的金属表面、特别是含锌金属表面的抗腐蚀防护。铬(III)离子由无机铬(III)盐或通过还原合适的六价铬化合物来提供。

[0012] WO 2011/147447 A1涉及一种在锌、铝或镁以及这些金属的合金的表面上产生基本上无铬(VI)的腐蚀防护层的方法。使待处理的表面直接依次与两种含有铬(III)离子、待处理基材表面的金属离子和至少一种络合剂的水性处理溶液接触。第一处理溶液的pH在1.0至4.0的范围内，而第二处理溶液的pH为3.0至12.0。权利要求12披露了通过在钝化溶液

中连接基材作为阴极来辅助步骤1中的钝化处理。

[0013] US 6,004,448 A涉及一种可溶性物质组合物和从含有三价铬化合物的浴在金属基材上电解沉积氧化铬涂层的方法。

[0014] 金属腐蚀通常由各种腐蚀性条件和/或化合物引起。通常，包含铬合金最外层的基材对这些各种腐蚀性条件和化合物的响应是不同的。在许多情况下，不能充分保护基材及其铬合金最外层免受各种腐蚀。

[0015] 例如，一种众所周知的侵蚀性类型的环境腐蚀是由酸雨导致的。包含由三价铬获得的铬合金最外层并自然暴露于环境的基材，特别是在汽车中采用的制品，通常容易受到这种特定类型的腐蚀的影响。在许多情况下，这样的最外层用于装饰目的。腐蚀引起的缺陷会迅速使光学印象劣化，因此必须尽可能避免。然而，在许多情况下，这种类型的腐蚀无法得到充分抑制。此外，为了使相应的商品获得长的寿命，对耐腐蚀性的要求在不断增加。因此，持续需要改善耐腐蚀性；在本情况下，持续需要提高由三价铬获得的铬合金最外层抵抗酸雨所致腐蚀的耐腐蚀性。

[0016] 发明目的

[0017] 因此，基于上述现有技术，本发明的目的在于提高包含由三价铬获得的铬合金最外层的基材的耐腐蚀性，尤其是所述基材抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性。

[0018] 发明描述

[0019] 上述目的通过一种提高包含铬合金最外层的基材的耐腐蚀性、优选地提高包含铬合金最外层的基材抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性的方法来解决，所述方法包括以下步骤：

[0020] (i) 提供包含所述最外层的基材，所述层

[0021] - 具有由CIELAB定义的色空间，其中亮度L*为79以上，

[0022] - 包含氧和碳，和

[0023] - 包含基于所述最外层中原子的总数计总量为0原子%至1原子%的铁，

[0024] (ii) 提供水性酸性钝化溶液，所述溶液包含

[0025] - 三价铬离子，

[0026] - 磷酸根离子，

[0027] - 一种或多于一种有机酸残基阴离子，

[0028] (iii) 使基材与钝化溶液接触，并在钝化溶液中在作为阴极的基材与阳极之间通过电流，使得钝化层沉积到最外层上，

[0029] 其中：

[0030] 在步骤(i)中，铬合金最外层由水性酸性沉积组合物电解沉积，所述组合物包含

[0031] - 三价铬离子，

[0032] - 至少一种包含异硫脲基部分的有机酸和/或其盐，和

[0033] - 基于所述沉积组合物的总重量计总量为0重量%至0.1重量%的氯离子。

[0034] 在本发明的上下文中，词语“三价铬离子”是指游离和络合形式的Cr^{3+}离子。

[0035] 此外，在本发明的上下文中，与特定的值组合的术语“至少”表示该值或多于该值(并可与之互换)。例如，“至少90重量%”表示“90重量%或多于90重量%” (并可与之互换)。类似地，“至少一种”表示“一种、两种、三种或多于三种” (并可与之互换)。

[0036] 由三价铬获得的最外铬层通常为铬合金层，其通常包含合金元素如碳和/或氧，特

别是碳。我们的实验已表明，本发明的方法令人惊奇的益处依赖于两方面的组合。第一，如果铬合金最外层几乎不含铁，即在本发明的上下文中，基于所述铬合金最外层中原子的总数计，铁仅以0原子%至1原子%的总量存在，则将显著抑制酸雨所致腐蚀。这通常通过采用包含三价铬离子但无或几乎无氯离子的水性酸性沉积组合物来实现。在这样的沉积组合物中，通常没有铁化合物/铁离子溶解。此外，这样的沉积组合物常常导致明亮、有光泽、闪耀的最外层，通常特征在于由CIELAB定义的色空间，其中亮度L*为79以上。如实验部分中所示，对于通常包含铁并由含氯离子的沉积组合物沉积的“暗色”最外铬层，基本上不会发生本发明的方法的令人惊奇的益处。在本发明的上下文中，“暗色”表示由CIELAB定义的亮度L*显著小于79，例如，L*为72和显著更低。第二，使所述铬合金最外层与包含三价铬离子、磷酸根离子和一种或多于一种有机酸残基阴离子的水性酸性钝化溶液接触。此外，所述接触以电解方式进行并获得铬合金最外层的钝化。这种特定的组合(明亮的铬合金最外层与所述钝化的组合)令人惊奇地提供极好地提高的耐腐蚀性，特别是极好地提高的抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性(更多细节参见下面的实验部分)。

[0037] 在本发明的方法的步骤(iii)之后，获得了具有钝化的、明亮的铬合金最外层的基材，与具有未钝化的明亮的铬合金最外层的基材相比和与具有“暗色”铬合金最外层(具有和不具有钝化层;细节参见本文中下面的实验部分)的基材相比，其提供显著提高的抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性。通常通过Kesternich试验来评价抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性(也参见实验部分)。

[0038] 在本发明方法的步骤(i)中，提供了包含铬合金最外层(在本文全文中经常缩写为“最外层”)的基材。

[0039] 优选一种本发明方法，其中在步骤(i)中，所述最外层如下：

[0040] (a) 直接在基础基材的表面上以形成如步骤(i)中所定义的基材，或

[0041] (b) 为层堆叠中的层，所述层堆叠在基础基材的表面上并优选包含一个或多于一个选自镍层、镍合金层、铜层、铜合金层和贵金属种子层的层。

[0042] 如果最外层是这样的层堆叠中的层，则该层堆叠处于所述基础基材的表面上，其中所述基础基材和所述层堆叠一起形成如本发明方法的步骤(i)中所定义的基材。

[0043] 在一些情况下，优选所述层堆叠中一个或多于一个层(优选地镍或镍合金层)另外包含非导电颗粒，优选地二氧化硅颗粒和/或氧化铝颗粒。

[0044] 所述基础基材优选为金属基础基材或有机基础基材。

[0045] 优选地，金属基础基材包含一种或多于一种选自铁、镁、镍、锌、铝和铜的金属，优选地铁、铜和锌。在许多情况下，更优选上述金属的金属合金基础基材。

[0046] 最优选的是这样的本发明方法，其中金属基础基材选自钢基材、锌基压铸基材、黄铜基材、铜基材和铝基材。锌基压铸基材通常包含锌、铝、镁和铜中的多于一种元素或全部元素。这样的产品的典型商标有例如ZAMAC和Superloy。

[0047] 具有铬合金最外层的黄铜基材特别用于制造卫生设备中。钢基材和锌基压铸基材通常被用于各种各样的制品中，并常常展示出所述铬合金最外层用于装饰目的。

[0048] 在一些情况下，优选这样的本发明方法，其中所述最外层直接在基础基材的表面上，其中所述基础基材为金属基础基材，更优选所述金属基础基材包含铁，最优选所述金属基础基材为钢基材。直接在钢基材的表面上的铬合金最外层通常表现出非常好的摩擦学特

性。在许多情况下，希望额外提高这样的基材抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性。

[0049] 如果基础基材为金属基础基材，优选金属合金基础基材，更优选各自如上所定义，则本发明的方法将特别有利。然而，通过本发明的方法获得的钝化层也将保护沉积到有机基础基材上的铬合金最外层免受酸雨所致腐蚀损坏和光学劣化。

[0050] 优选地，有机基础基材选自塑料，更优选选自由丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯-聚碳酸酯(ABS-PC)、聚丙烯(PP)和聚酰胺(PA)组成的塑料组。

[0051] 有机基础基材也被用于制造卫生设备和汽车行业中采用的各种各样的制品，从而模拟金属或金属合金基础基材。

[0052] 通常，首先通过种子层致使有机基础基材导电以便随后金属化。这样的种子层通常是通过化学沉积而沉积的金属层。在本发明的上下文中，这样的种子层属于上文提到的层堆叠。优选地，种子层为铜层或贵金属种子层。优选的贵金属种子层选自钯层和银层。

[0053] 在许多情况下，最外层为层堆叠中的层，所述层堆叠处于基础基材的表面上，最优选在基础基材为有机基础基材的情况下。

[0054] 然而，如果基础基材包含镍或层堆叠包含镍和/或镍合金层，则优选在本发明方法的步骤(i)中所述最外层在铜或铜合金层上。这对于防止镍离子的浸出可能是有利的。

[0055] 在许多情况下，优选这样的本发明方法，其中层堆叠包含铜或铜合金层、其上一个或多于一个镍或镍合金层、和其上如本发明方法的步骤(i)中所定义的所述最外层。基础基材优选金属合金基础基材，更优选含锌，或有机基础基材，优选如上所述。

[0056] 优选这样的本发明方法，其中所述最外层的最大层厚度为600nm以下，优选500nm以下。这样的层厚度对于装饰性铬合金层是典型的。在本发明的方法中，优选最外层为装饰层。

[0057] 铬合金最外层：

[0058] 在本发明的方法的步骤(i)中，存在铬合金最外层，其包含铬以及包含氧和碳作为合金元素。在本发明的上下文中，合金元素为与铬共沉积的元素。优选地，除碳和氧外，最外层中还包含一种或多于一种其他合金元素。优选地，所述一种或多于一种其他合金元素选自硫和氮。在一些情况下，优选这样的本发明方法，其中基于铬合金最外层中原子的总数计，铬合金最外层中其他合金元素的总量为5原子%以下，优选4原子%以下，更优选3原子%以下，甚至更优选2原子%以下。在一些情况下，优选最外层不含其他合金元素。

[0059] 非常优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于最外层中原子的总数计，最外层中碳以2原子%至10原子%的范围内的总量存在，优选4原子%至9原子%的范围内，更优选5原子%至8原子%的范围内，甚至更优选6原子%至7原子%的范围内。与此不同，由六价铬获得的最外铬层通常不含碳。

[0060] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于最外层中原子的总数计，最外层中氧以2原子%至15原子%的范围内的总量存在，优选5原子%至12原子%的范围内，更优选7原子%至11原子%的范围内，甚至更优选8原子%至10.5原子%的范围内。

[0061] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，最外层包含硫，优选基于最外层中原子的总数计，其总量在0.3原子%至3.0原子%的范围内，优选在0.4原子%至2.5原子%的范围内，更优选在0.6原子%至1.5原子%的范围内。如果最外层包含硫，优选以如上所定义的量，则最外层的亮度将受到积极影响。然而，如果硫的总量显著超过3.0原子%，则最外层的

亮度将降低，另外，会变成不希望有的淡黄色调。

[0062] 优选的是这样的本发明方法，其中基于铬合金最外层中原子的总数计，铬合金最外层中合金元素(包括除铬外的所有原子)的总量为28原子%以下，优选23.5原子%以下，更优选20.5原子%以下，甚至更优选18原子%以下。

[0063] 优选地，碳、氧和硫是仅有的合金元素;除来自铁的杂质外。

[0064] 在本发明的方法中，在步骤(i)中，最外层几乎不含铁，即仅容许极少量(例如杂质)(0原子%至1原子%)。该量是指所有形式的铁，包括所有可能的氧化态。优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于所述最外层中原子的总数计，，最外层以如下的总量包含铁:0原子%至0.7原子%，优选0原子%至0.5原子%，更优选0原子%至0.3原子%，甚至更优选0原子%至0.2原子%，最优选0原子%至0.1原子%，甚至最优选0原子%至0.05原子%。非常最优选地，铁是检测不到的。优选地，这意味着含铁化合物和铁离子各自都不包含在水性酸性沉积组合物中。然而，最外层和水性酸性沉积组合物中分别可包含铁和含铁化合物/离子各自作为杂质。这些量是无意中添加的和/或不可避免的。

[0065] 优选这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于铬合金最外层中原子的总数计，铬合金最外层包含总量为至少72原子%的铬，优选至少76.5原子%，更优选至少79.5原子%，甚至更优选至少82原子%。

[0066] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，铬合金最外层包含铬、氧、碳和硫，基于铬合金最外层中原子的总数计，其总量为95原子%以上，优选97原子%以上，更优选98原子%以上，甚至更优选99原子%以上，最优选99.8原子%以上。优选地，最外层基本上由铬、氧、碳和硫组成。

[0067] 在一些情况下，优选这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，铬合金最外层基本上不含、优选不包含磷。

[0068] 在本发明的方法中，最外层是明亮的层。如上所述，在本发明的方法中，通常，明亮的层显示出显著提高的抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性。因此，基于CIELAB色空间的亮度L*为79以上。优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，所述最外层具有由CIELAB定义的色空间，其中亮度L*为80以上、优选81以上、更优选82以上。出于比较的原因，由六价铬获得的最外层通常具有在84至85的范围内的L*值，并常被认为是非常闪耀和有光泽的。通常，为0 (零)的L*值对应于黑色，其中为100的L*值对应于白色。

[0069] 在本发明的上下文中，CIELAB色空间(由国际照明委员会规定)由参数L*、a*和b*决定，其中L*在0至+100的范围内。

[0070] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，所述最外层具有由CIELAB定义的色空间，其中颜色通道a*和b*独立地在-5.0至+5.0的范围内。在此范围内，最外层的外观主要是灰色/浅灰色的并具有铬色调。

[0071] 更优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，所述最外层具有由CIELAB定义的色空间，其中颜色通道a*在-2.0至+2.0的范围内，优选-1.0至+1.0，更优选-0.9至+0.1，甚至更优选-0.9至-0.1。颜色通道a*分别描述红色(正值)和绿色(负值)的部分。

[0072] 更优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，所述最外层具有由CIELAB定义的色空间，其中颜色通道b*在-4.0至+4.0的范围内，优选-2.0至+3.0，更优选-0.5至+2.0，甚至更优选-0.25至+1.0。颜色通道b*分别描述黄色(正值)和蓝色(负值)的部分。优选颜色

通道b*是负的，因为与从略正的颜色通道b*获得的略带黄色的色调相比，略带蓝色的色调是优选的。

[0073] “铬合金最外层”指的是在步骤(i)中没有另外的金属或金属合金层沉积到或存在于所述最外层上。优选地，在步骤(i)中，在所述最外层上不存在钝化层(有机和/或无机)。然而，在本发明的上下文中，这并不排除步骤(iii)之前的清洁步骤。此外，在一些情况下，优选这样的本发明方法，其中在步骤(iii)之前进行铬合金最外层的预处理(例如，浸泡步骤)。优选的是这样的本发明方法，其在步骤(iii)之前包括如下另外的步骤：

[0074] (ii-a) 将步骤(i)之后获得的基材浸泡到水性浸泡处理溶液中，所述处理溶液包含

[0075] - 三价铬离子，

[0076] - 磷酸根离子，

[0077] - 一种或多于一种有机酸残基阴离子，

[0078] 其中在所述浸泡期间不施加电流。

[0079] 水性浸泡处理溶液(在本发明的上下文中也简称为浸泡溶液)优选具有在1至3的范围内、优选1至1.5的pH，并包含水溶性三价铬磷酸盐和磷酸。基于水性浸泡处理溶液的总体积计，三价铬离子的总浓度在1g/L至50g/L的范围内，优选8g/L至12g/L。任选地，基于水性浸泡处理溶液的总体积计，水性浸泡处理溶液包含总浓度为1g/L至100g/L的一种或多于一种pH缓冲化合物，优选一种或多于一种水溶性脂族有机酸，更优选选自甲酸、乙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、葡糖酸、苹果酸、柠檬酸及其水溶性盐，优选其钠盐和/或钾盐。在本发明的方法的一些情况下，优选在步骤(iii)之前将如步骤(i)中所定义的基材在这样的水性浸泡处理溶液中浸泡3秒至120秒，优选5秒至30秒。在浸泡过程中，水性浸泡处理溶液的温度优选在20℃至50℃的范围内，更优选在21℃至35℃的范围内。在预处理后优选用去离子(DI)水彻底冲洗基材。

[0080] 优选地，浸泡溶液不同于钝化溶液，特别地，在浸泡溶液中三价铬离子的浓度高于在钝化溶液中，磷酸根离子的浓度也是同样。此外，浸泡溶液的pH优选低于钝化溶液的。

[0081] 除了特定的化学组成外，最外层还具有其他特定的物理特性。优选地，步骤(i)中的最外层没有裂纹且没有孔隙。“没有孔隙”表示孔隙数低于2000个孔隙/cm^2，优选低于1000个孔隙/cm^2，更优选低于500个孔隙/cm^2，最优选低于200个孔隙/cm^2。孔隙数可通过已知的试验确定，例如，Dupernell试验或Cass试验。“没有裂纹”表示裂纹数低于500/cm，优选低于300/cm，更优选低于200/cm。

[0082] 水性酸性沉积组合物：

[0083] 在本发明的方法的步骤(i)中，最外层由水性酸性沉积组合物电解沉积，所述水性酸性沉积组合物(在本文全文中经常缩写为“沉积组合物”)包含：

[0084] - 三价铬离子，

[0085] - 至少一种包含异硫脲基部分的有机酸(优选地羧酸)和/或其盐，和

[0086] - 基于沉积组合物的总重量计总量为0重量%至0.1重量%的氯离子。

[0087] 沉积组合物是水性的，这意味着水是主要溶剂，优选唯一的溶剂。因此，所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐优选仅表示水溶性化合物。pH是酸性的，即优选为6.5以下。更优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，沉积组合物具有在2.0至4.0的

范围内的pH,优选在2.8至3.8的范围内,最优选在3.2至3.6的范围内。该pH是关于55℃的。

[0088] 优选的是这样的本发明方法,其中最外层以在2A/dm^2至15A/dm^2的范围内、优选在3A/dm^2至7A/dm^2的范围内的阴极电流密度进行电解沉积。然而,在每种情况下,用来获得最外层的阴极电流密度优选高于在步骤(iii)中用来获得钝化层的阴极电流密度。如果电流密度显著超过15A/dm^2,则会形成不希望有的六价铬,并且在一些情况下会损坏阳极。如果电流密度显著低于2A/dm^2,则最外层会沉积不完全。

[0089] 为了电解沉积最外层,需要至少一个阳极,优选至少一个惰性阳极,更优选至少一个选自以下的阳极:石墨阳极、镀铂钛阳极、铂阳极、铂涂覆的钛阳极、氧化铱涂覆的钛阳极,最优选至少一个选自以下的阳极:镀铂钛阳极、铂涂覆的钛阳极和氧化铱涂覆的钛阳极。

[0090] 铬合金最外层由水性酸性沉积组合物(如本文全文所述)电解沉积,其温度优选在40℃至65℃的范围内。电解沉积优选进行1分钟至15分钟,更优选2分钟至12分钟。

[0091] 沉积组合物中的三价铬离子优选来自至少一种三价铬盐。关于三价铬盐,除了避免含氯的三价铬盐外,没有特别的限制。优选的三价铬盐选自硫酸铬(碱式和/或酸式)、甲酸铬和乙酸铬。

[0092] 优选的是这样的本发明方法,其中基于沉积组合物的总体积计,沉积组合物中三价铬离子以4g/L至25g/L的范围内的总浓度存在,更优选5g/L至15g/L的范围内,最优选6g/L至12g/L的范围内。所述总浓度基于52g/mol的铬分子量。

[0093] 在本发明的方法中,沉积组合物包含至少一种包含异硫脲基部分的有机酸和/或其盐(“异硫脲基(isothiureido)”与“异硫脲基(isothioureido)”可同义互换,其在本发明的上下文中具有相同的含义)。在本发明的上下文中,异硫脲基部分表示如下:$(NR^1R^2)C(=NR^3)S-$,包括其盐,其中

[0094] R^1表示氢或烷基,优选氢或C1至C4烷基,更优选氢、甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或叔丁基,

[0095] R^2表示氢或烷基,优选氢或C1至C4烷基,更优选氢、甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或叔丁基,和

[0096] R^3表示氢或烷基,优选氢或C1至C4烷基,更优选氢、甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或叔丁基。

[0097] 优选地,R^1、R^2和R^3中的至少之一为氢,或者R^1和R^2中的至少之一为氢。更优选地,R^1、R^2和R^3全部为氢。后一状态由以下异硫脲基部分表示:$(NH_2)C(=NH)S-$,其是最优选的。在此部分中,在一端上与硫原子S连接的“-”表示与有机酸的其余部分的共价键。

[0098] 优选地,异硫脲基部分为末端部分。

[0099] 在沉积组合物中,所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐优选由A-$(CH_2)_n$-B的至少一种化合物和/或其盐表示,其中

[0100] A表示异硫脲基部分,优选地上文描述为优选的异硫脲基部分,

[0101] B独立地选自COOH和$S(=O)_2$-OH,优选为COOH,和

[0102] n为1至10的范围内的整数,优选1至8,更优选1至6,最优选2至4。“其盐”包括例如去质子化的羧基,其中质子被碱性阳离子置换。

[0103] 优选地,所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐优选包含至少一种包含

异硫脲基部分的羧酸和/或其盐，更优选仅包含包含异硫脲基部分的羧酸和/或其盐。因此，优选相应的方法。更优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)的水性酸性沉积组合物中，所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐包含至少一种包含异硫脲基部分的一元羧酸和/或其盐，优选包含至少一种包含末端异硫脲基部分的一元羧酸和/或其盐。优选地，所述至少一种羧酸中的至少一种，优选如上所定义，包含总共3至12个碳原子，更优选3至10个碳原子，甚至更优选3至8个碳原子，最优选3至6个碳原子。甚至更优选地，所述至少一种羧酸中的每一种，优选如上所定义，包含总共3至12个碳原子，更优选3至10个碳原子，甚至更优选3至8个碳原子，最优选3至6个碳原子。

[0104] 所述沉积组合物包含至少一种包含异硫脲基部分(优选如上所述，优选描述为优选的)的有机酸和/或其盐。其盐包括每种离子形式，例如包括去质子化的羧基、去质子化的磺酸基团和/或质子化的异硫脲基部分。

[0105] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)的水性酸性沉积组合物中所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐包含化合物$(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_m-COOH$和/或其盐，其中m为1至10的范围内的整数，优选1至5，更优选2至4。

[0106] 更优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)的水性酸性沉积组合物中所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐包含化合物$(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3-COOH$和/或其盐，优选为化合物$(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3-COOH$和/或其盐。前述特定化合物称为β-异硫脲基丙酸(CAS 5398-29-8)。该化合物及其盐是最优选的，因为与替代化合物如硫脲和/或硫代硫酸盐(其通常导致波动和不和谐的沉积速率)相比，其获得非常均匀且恒定的沉积速率。此外，使用包含异硫脲基部分的化合物将获得优异的亮度和稳定、均匀的外观。通常，包含异硫脲基部分的化合物(i)分别比硫脲和硫代硫酸盐在沉积组合物中提供更长的寿命，和(ii)对其工作浓度的变化较不敏感并且对杂质较不敏感。离开硫脲和硫代硫酸盐的非常窄的最佳工作浓度会很快导致相应最外层的不期望的变色。

[0107] 优选的是这样的本发明方法，其中基于沉积组合物的总重量计，水性酸性沉积组合物中所述至少一种包含异硫脲基部分的有机酸及其盐以在1ppm至500ppm的范围内的总量存在，优选在2ppm至250ppm的范围内，更优选在3ppm至120ppm的范围内，甚至更优选在4ppm至60ppm的范围内。前述总量包括包含异硫脲基部分的所有有机酸及其盐。然而，对于总量的确定，考虑呈不带电荷/中性的形式的盐(即，酸性基团被质子化而异硫脲基部分未被质子化；这也意味着不考虑例如碱金属阳离子)。如果总浓度低于1ppm，则不会获得所需的亮度并且不会充分抑制酸雨所致腐蚀。如果总浓度显著超过500ppm，则会观察到不希望有的外观和较暗的颜色。优选地，所有包含异硫脲基部分的有机酸及其盐均为包含异硫脲基部分的羧酸和/或其盐，优选以如上所述的总量并如上所述计算。

[0108] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含硫脲和硫代硫酸盐。在本发明的上下文中，术语“基本上不含”主题物质(例如，化合物、材料等) 表示所述主题物质根本不存在或仅以非常小并且非扰动的量(程度)存在而不影响本发明的预期目的。例如，这样的主题物质可能是无意地添加或采用的，例如作为不可避免的杂质。“基本上不含”优选表示基于沉积组合物的总重量计(如果针对所述组合物定义)或基于钝化溶液的总重量计(如果针对所述溶液定义)为 0 (零) ppm至50ppm，优选0ppm至25ppm，更优选0ppm至10ppm，甚至更优选0ppm至5ppm，最优选0ppm至

1ppm。零ppm表示不包含相应的主题物质，这是最优选的。特别优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于沉积组合物的总重量计，水性酸性沉积组合物包含总量为0ppm至1ppm的硫脲，优选0ppm至0.5ppm，更优选0ppm至0.1ppm，最优选0ppm。

[0109] 优选的是这样的本发明方法，其中沉积组合物不包含铵离子或仅包含非常少量的铵离子。在包含氯离子的沉积组合物中通常包含铵离子。据推测，铵离子在这样的组合物中具有稳定作用并将避免沉积过程中的高电流密度灼烧。然而，在本发明的方法中采用的沉积组合物中不希望有铵离子。据推测，它们会以不希望的方式降低沉积速率。此外，铵离子通常会在废水处理中引起严重的问题。因此，优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于沉积组合物的总重量计，水性酸性沉积组合物包含总量在0重量%至0.1重量%的范围内的铵离子，优选0重量%至0.05重量%，更优选0重量%至0.03重量%，甚至更优选0重量%至0.01重量%，最优选0重量%至0.005重量%。

[0110] 最优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，水性酸性沉积组合物不包含选自硫脲、硫代硫酸盐和铵离子的化合物中的一种、多于一种或全部。

[0111] 在本发明的方法中，基于沉积组合物的总重量计，水性酸性沉积组合物包含总量为0重量%至0.1重量%的氯离子。这意味着不希望存在氯离子。优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(i)中，基于沉积组合物的总重量计，水性酸性沉积组合物包含总量为0重量%至0.05重量%的氯离子，优选0重量%至0.03重量%，更优选0重量%至0.01重量%，最优选0重量%至0.005重量%。如上文所提到，在用于“暗色”最外铬层的沉积组合物中通常包含氯离子。如果氯离子的总量显著超过0.1重量%，则获得的抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性将不足。

[0112] 更优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含氟离子。甚至更优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含包含氟的化合物。

[0113] 更优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含溴离子。

[0114] 更优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含碘离子。在许多情况下，上述卤化物会不利地影响抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性。

[0115] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物包含糖精，基于沉积组合物的总体积计，总浓度优选在1g/L至10g/L的范围内。我们的实验已表明，糖精会积极地影响(即，增加)最外层的亮度和均匀度。

[0116] 如上文所提到，在最外层中基本上不希望存在铁。因此，优选这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含铁离子。这包括所有氧化数的铁离子。通常，铁离子会导致最外层显著变暗，这在本发明的上下文中是不希望的。

[0117] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含包含六价铬的化合物或离子。由此，环境和健康问题将大大减少。

[0118] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物基本上不含、优选不包含钴离子和镍离子。我们的实验已表明，这样的离子会不利地影响(即，降低)最外层的亮度。因此，最外层优选基本上不含、优选不包含镍和/或钴。

[0119] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性沉积组合物另外包含以下中的一种、两种、三种或全部：

[0120] - 至少一种(优选一种)三价铬离子络合剂,优选选自羧酸及其盐,以及氨基酸及其盐;每个都不包含异硫脲基部分,

[0121] - 至少一种(优选一种) pH缓冲化合物,

[0122] - 至少一种(优选一种)不含氯离子的导电盐,优选钠和/或钾盐,和

[0123] - 至少一种(优选一种)表面活性剂,优选选自阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。

[0124] 非常优选的是这样的本发明方法,其中沉积组合物包含所述至少一种(优选一种)三价铬离子络合剂,优选选自羧酸及其盐,以及氨基酸及其盐;每个都不包含异硫脲基部分。通常,络合剂,特别是羧酸,会显著贡献于铬合金最外层中的碳和氧含量。

[0125] 作为三价铬离子络合剂的优选羧酸及其盐选自甲酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸及其盐。

[0126] 基于沉积组合物的总体积计,所有三价铬离子络合剂(即,除了所有包含异硫脲基部分的有机酸及其盐之外)优选以5g/L至35g/L的范围内的总浓度存在,更优选6g/L至25g/L,最优选7g/L至20g/L。优选地,这些络合剂的总浓度显著高于包含异硫脲基部分的有机酸及其盐的总量。在本发明的上下文中,包含异硫脲基部分的有机酸及其盐的总量通常不足以显著络合三价铬离子的总量。

[0127] 优选的pH缓冲化合物选自硼酸及其盐、羧酸及其盐、氨基酸及其盐和硫酸铝。在许多情况下,优选的是相同的化合物充当三价铬离子络合剂和pH缓冲剂。如果使用硼酸及其盐作为pH缓冲化合物,则基于沉积组合物的总体积计,它们的总浓度优选在40g/L至80g/L的范围内。

[0128] 优选的导电盐包含硫酸根离子。

[0129] 优选的表面活性剂选自磺基琥珀酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐和脂肪醇。优选地,基于沉积组合物的总体积计,所有表面活性剂的总浓度在0.001g/L至0.1g/L的范围内。

[0130] 水性酸性钝化溶液:

[0131] 在本发明的方法的步骤(ii)中,提供了水性酸性钝化溶液(在本文全文中经常缩写为钝化溶液)。术语“提供”是指准备好在本发明的方法的步骤(iii)中使用的水性酸性钝化溶液。

[0132] 在钝化溶液中,水是主要溶剂,优选是唯一的溶剂。

[0133] 在本发明的方法中,水性酸性钝化溶液中的三价铬离子通过化学还原六价铬或通过溶解至少一种三价铬盐来获得。在一些情况下,优选通过溶解至少一种三价铬盐、优选至少一种水溶性三价铬盐来获得三价铬离子,因为这样的钝化溶液将提供非常好的提高的抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性。关于可采用哪些盐没有特别限制。然而,优选的水溶性三价铬盐选自硫酸铬(碱式和/或酸式)、氯化铬、甲酸铬和乙酸铬。然而,在其他情况下,优选通过化学还原六价铬来获得三价铬离子,因为除了提高抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性外,在中性盐雾试验(NSST)中还观察到了令人印象深刻的耐腐蚀性。

[0134] 优选的是这样的本发明方法,其中水性酸性钝化溶液的pH在3.0至5.0的范围内,优选3.1至4.0,更优选3.3至3.9。该pH是关于20℃的。如果pH显著高于5.0,则在钝化溶液中会观察到不希望有的沉淀。如果pH显著低于3.0,则获得的抵抗酸雨所致腐蚀的抵抗性将不

足。优选地，通过分别添加氢氧化物(优选氢氧化钠)和磷酸来获得和/或保持上述pH范围。

[0135] 优选的是这样的本发明方法，其中基于水性酸性钝化溶液的总体积计，水性酸性钝化溶液中三价铬离子的总浓度在0.1g/L至50g/L的范围内，优选1g/L至25g/L，更优选1g/L至10g/L，甚至更优选1g/L至7g/L，最优选2g/L至7g/L。所述总浓度基于52g/mol的铬分子量。如果三价铬离子的总浓度显著低于0.1g/L，则观察不到钝化效果。如果总浓度显著超过50g/L，则经常会观察到最外层光学外观不希望有的改变，如染污和模糊。此外，高于50g/L时，钝化过程常常不再具有成本效益。

[0136] 优选的是这样的本发明方法，其中基于钝化溶液的总体积计，水性酸性钝化溶液中磷酸根离子的总浓度在1g/L至90g/L的范围内，优选2g/L至50g/L，更优选5g/L至40g/L，最优选8g/L至30g/L。所述总浓度基于95g/mol的磷酸根离子($PO4^{3-}$)分子量。在本发明的方法中采用的水性酸性钝化溶液中，磷酸根离子优选与三价铬离子形成络合物或至少根据水性酸性钝化溶液的酸性pH而被质子化(例如，$H_2PO_4^-$，在pH 3.5下)。

[0137] 在步骤(ii)中，水性酸性钝化溶液包含一种或多于一种、优选仅一种有机酸残基阴离子，最优选出于络合目的。在水性酸性钝化溶液中，取决于溶液的pH、相应有机酸的酸解离常数和包含所述有机酸残基阴离子的络合物，所述一种或多于一种有机酸残基阴离子将被质子化(即，以相应的有机酸形式存在)或去质子化(即，以相应的有机酸残基阴离子形式存在)。如果有机酸残基阴离子是具有多于一个羧基的有机酸残基阴离子，则该阴离子可能分别被部分质子化/去质子化。

[0138] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性钝化溶液中的所述一种或多于一种有机酸残基阴离子如下：

[0139] - 选自具有一个羧基部分的有机酸残基阴离子、具有两个羧基部分的有机酸残基阴离子和具有三个羧基部分的有机酸残基阴离子，

[0140] - 优选选自具有两个羧基部分的有机酸残基阴离子，

[0141] - 更优选来自选自草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、苹果酸和酒石酸的有机酸的阴离子，

[0142] - 最优选草酸根。

[0143] 最优选的是这样的本发明方法，其中步骤(ii)的水性酸性钝化溶液中的所述一种或多于一种有机酸残基阴离子包含至少一种具有两个羧基部分的有机酸残基阴离子，优选包含至少一种具有总共2至8个碳原子和两个羧基部分的有机酸残基阴离子，更优选至少一种具有总共2至6个碳原子和两个羧基部分的有机酸残基阴离子，最优选包含至少一种具有总共2至4个碳原子和两个羧基部分的有机酸残基阴离子。

[0144] 优选的是这样的本发明方法，其中基于水性酸性钝化溶液的总体积计，水性酸性钝化溶液中的所述一种或多于一种有机酸残基阴离子的总浓度在1g/L至30g/L的范围内，优选2g/L至14g/L，更优选6g/L至12g/L。所述总浓度基于相应有机酸的完全质子化的非络合单体形式确定。如果总量显著低于1g/L，则将观察不到足够的钝化效果。如果总量显著超过30g/L，则有时会观察到最外层光学外观不希望有的改变，如染污和模糊，并且钝化效果将不够。

[0145] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(ii)中，水性酸性钝化溶液基本上不含、优选不包含六价铬化合物，优选基本上不含、优选不包含六价铬化合物和铝化合物，更优选

基本上不含、优选不包含六价铬化合物、铝化合物、钼化合物、钒化合物和汞化合物。根据我们的实验，据推测，铝化合物、钼化合物、钒化合物和汞化合物可能不利地干扰测定和分析钝化溶液中的六价铬的方法。在一些情况下，钝化溶液优选基本上不含、优选不包含钼、钨和元素周期表第7族(例如，锰)至第12族(例如，锌)的元素的离子。更优选钝化溶液基本上不含、优选不包含铜离子、锌离子、镍离子和铁离子。六价铬优选通过公知的二苯卡巴肼方法测定和分析(包括其定量)。

[0146] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性钝化溶液基本上不含、优选不包含硼酸，优选基本上不含、优选不包含含硼化合物。

[0147] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性钝化溶液基本上不含、优选不包含硫氰酸盐，优选基本上不含、优选不包含包含氧化态低于+6的硫原子的含硫化合物。然而，这意味着钝化溶液可例如含有硫酸根离子(氧化态为+6)，例如作为导电盐的阴离子(参见下文)。

[0148] 优选的是这样的本发明方法，其中水性酸性钝化溶液包含一种或多于一种导电盐。优选地，在25℃下测定，钝化溶液的电导率在1mS/cm至30mS/cm的范围内。所述一种或多于一种导电盐优选选自含硫酸根的盐、含硝酸根的盐和含高氯酸根的盐。最优选地，所述一种或多于一种导电盐的阳离子为钠。因此，最优选地，所述一种或多于一种导电盐选自硫酸钠、硝酸钠和高氯酸钠。在一些情况下，优选这样的本发明方法，其中阳离子不选自钾、铵和镁，更优选不选自钾、铵、镁、钙、锶和钡，最优选不选自钾、铵和碱土金属。这意味着本发明的方法中的钝化溶液优选不包含选自钾、铵和镁的阳离子，更优选不包含选自钾、铵、镁、钙、锶和钡的阳离子，最优选不包含选自钾、铵和碱土金属的阳离子。优选上述电导率是因为，在步骤(iii)中钝化溶液的电压操作窗口可保持相对较低并因此可采用电压操作窗口相对较小的整流器，这具有成本效益。优选地，基于钝化溶液的总体积计，钝化溶液中导电盐的总浓度在0g/L至30g/L的范围内，更优选在1g/L至28g/L的范围内。

[0149] 根据我们的实验，在许多情况下，钾阳离子和碱土金属离子会在相应的钝化溶液中引起不希望有的沉淀。在相应的钝化溶液中具有铵阳离子的实验中，在一些情况下有时观察到步骤(iii)之后最外层的光学外观受到负面影响并出现染污或模糊。

[0150] 在本发明的方法的步骤(iii)中，使基材(作为阴极工作)与钝化溶液接触(优选通过将基材浸泡到钝化溶液中)，并在基材与阳极(通常也将阳极浸泡到钝化溶液中)之间通过电流，使得钝化层沉积到最外层上。

[0151] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(iii)中，阳极选自混合金属氧化物涂覆的阳极、石墨阳极和钢阳极，最优选混合金属氧化物涂覆的阳极。特别优选的是不溶性阳极如混合金属氧化物涂覆的阳极。根据我们的实验，在本发明的方法中，混合金属氧化物涂覆的阳极表现出相对较低的将三价铬氧化为不希望有的六价铬的阳极氧化速率。优选地，以使得在进行本发明的方法时水性酸性钝化溶液中六价铬(如果完全是在步骤(iii)中阳极形成的话)的总量保持低于检测水平(对于六价铬的检测，参见上文)的方式进行本发明的方法。这可通过使用所述混合金属氧化物涂覆的阳极来实现。优选的混合金属氧化物涂覆的阳极包含一种或多于一种选自氧化钛、氧化铱、氧化钌和氧化铂的氧化物。

[0152] 步骤(iii)中的电流优选为直流，更优选不包含脉冲。然而，该电流以及钝化溶液中三价铬离子的总浓度不足以在步骤(iii)中将金属铬沉积到最外层上。这意味着钝化层

不是附加的金属铬层而是含有三价铬的化合物的层。

[0153] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(iii)中通过阴极电流密度在0.1至5A/dm^2的范围内的电流，优选0.1至4A/dm^2，更优选0.2至3A/dm^2，最优选0.3至2A/dm^2。如果电流密度显著低于0.1A/dm^2，则不能获得足够的钝化效果。如果电流密度显著超过8A/dm^2，则有时会观察到最外层光学外观不希望有的改变，如染污和模糊，并伴随钝化效果的不足。

[0154] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(iii)中，使电流通过10至300秒，优选12至240秒，更优选15至120秒，最优选20至60秒。如果时间长度显著低于10秒，则不能获得足够的钝化效果。如果时间长度显著超过300秒，则会在一些情况下观察到最外层光学外观不希望有的改变，如染污和模糊。

[0155] 优选的是这样的本发明方法，其中在步骤(iii)中，钝化溶液的温度在20℃至40℃的范围内，优选22℃至30℃。如果温度显著超过40℃，则有时会观察到最外层光学外观不希望有的改变，如染污或模糊，并伴随钝化效果的不足。此外，可能发生不希望有的沉淀。

[0156] 优选地，在步骤(iii)之后获得的钝化层具有4nm以下、更优选3nm以下、最优选2nm以下的最大层厚度。

[0157] 此外，钝化层是透明的并且不影响最外层的颜色或亮度。

[0158] 还通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例

[0159] 下表汇总了所有实验实施例。下文给出了另外的说明。

[0160]

No.	基材	沉积组合物(DC)	最外层(OuL)	浸泡溶液(IS)	钝化溶液(PS)	Kesternich 试验结果
比较例						
1	黄铜	DC1	OuL1	--	--	失败
2	黄铜	DC1	OuL1	--	PS2	失败
3	黄铜	DC1	OuL1	IS	PS1	失败
4	黄铜	DC1	OuL1	IS	PS2	失败
5	ABS	DC1	OuL1	--	--	失败
6	ABS	DC1	OuL1	--	PS2	失败
7	ABS	DC1	OuL1	IS	PS2	失败
8	黄铜	DC2	OuL2	--	--	失败
9	ABS	DC2	OuL2	--	--	失败
根据本发明的实施例						
10	黄铜	DC2	OuL2	--	PS2	通过
11	黄铜	DC2	OuL2	*	PS1	通过
12	黄铜	DC2	OuL2	IS	PS2	通过
13	黄铜	DC2	OuL2	IS	PS1	通过
14	ABS	DC2	OuL2	--	PS2	通过
15	ABS	DC2	OuL2	IS	PS2	通过

[0161] No.指的是相应的实验编号；

[0162] *表示在28℃下仅接触磷酸。

[0163] 步骤(i),提供包含铬合金最外层的基材:

[0164] “黄铜”表示由黄铜制成的试样(例如,板或管),其是本发明的上下文中优选的金属合金基础基材。首先在室温下于一系列清洁溶液中清洁每个基础基材以获得经清洁的基础基材。清洁后,在室温下于酸性溶液(UniClean 675, Atotech)中将经清洁的基础基材活化30秒。活化后,在经活化的基础基材上在4A/dm^2下沉积明亮的镍层(Supreme Plus, Atotech)大约20分钟。之后,在酸性溶液(UniClean 675, Atotech)中活化具有明亮镍层的基础基材,以进一步沉积铬合金最外层。因此,铬合金最外层是在基础基材表面上的双层堆叠中的层。

[0165] “ABS”表示由丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)制成的试样(例如,板),其是本发明的上下文中优选的有机基础基材。先在50℃下清洁每个基础基材以获得经清洁的基础基材。清洁后,用铬硫酸蚀刻经清洁的基础基材,随后用钯进行还原和活化。在一系列步骤中沉积化学镀镍、化学镀铜和电解铜的层。在沉积铬合金最外层之前,在4A/dm^2下沉积明亮的镍层大约20分钟。之后,在酸性溶液(UniClean 675, Atotech)中活化具有明亮镍层的基础基材,以进一步沉积铬合金最外层。因此,铬合金最外层是在基础基材表面上的多层堆叠中的层。

[0166] 沉积组合物DC1表示用于比较例的组合物,其包含22g/L的三价铬离子、12重量%的氯离子和80ppm的铁离子。此外,DC1包含硼酸、铵离子和一元羧酸。pH在2.7至3.0的范围内。

[0167] 沉积组合物DC2表示用于根据本发明的实施例的组合物,其包含9g/L的三价铬离子、0重量%的氯离子、0重量%的铵离子和总浓度在4ppm至60ppm的范围内的$(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3-COOH$。此外,DC2包含硼酸、糖精和二羧酸。pH在3.4至3.6的范围内。

[0168] 最外层OuL1 (比较例)表示铬合金最外层,其具有由CIELAB定义的色空间,其中亮度L*显著低于79,在此特定实施例中在72.3至73.5的范围内。颜色通道a*为约零,即在-0.02至+0.03的范围内,而b*在+1.5至+1.9的范围内。在本发明的上下文中,与L*为79以上的明亮的铬合金最外层相比,这样的最外层不够明亮。基于最外层中原子的总数计,OuL1包含80原子%至85原子%的铬、4原子%至9原子%的碳、5原子%至11.5原子%的氧、大约5原子%的铁和0原子%的硫。OuL1由沉积组合物DC1获得(35℃, 10A/dm^2, 1.5分钟)。

[0169] 最外层OuL2 (根据本发明的实施例)表示铬合金最外层,其具有由CIELAB定义的色空间,其中亮度L*显著高于79,在此特定实施例中在81.0至83.4的范围内。在本发明的上下文中,这是期望的亮度。颜色通道a*在-0.6至-0.3的范围内,而b*在+0.7至+1.4的范围内。基于最外层中原子的总数计,OuL2包含80原子%至85原子%的铬、6原子%至7原子%的碳、8原子%至10.5原子%的氧、0.6原子%至1.5原子%的硫和0原子%的铁。OuL2由沉积组合物DC2获得 (55℃, 5A/dm^2, 5分钟)。

[0170] L*、a*和b*值通过光度计Konica Minolta Spectrophotometer Cm-700d用以下参数测定:颜色系统:L*a*b*,模式:SCI+SCE,观察者:10°,光源:D65、照射区域11mm、测量区域8mm。以使得由六价铬获得的、基于参考最外层中原子的总数计包含90原子%的铬和10原子%的氧的参考最外层(无显著量的其他元素)产生在84至85的范围内的L*值的方式,选择设置。

[0171] 任选步骤(ii-a),将基材浸泡到浸泡溶液(IS)中:

[0172] IS表示pH为大约1.3的强酸性浸泡溶液,基于浸泡溶液的总体积计,其包含大约10g/L的三价铬离子、大约83g/L的磷酸根离子和大约1.5g/L的苹果酸。如果施加,则浸泡在

25℃的温度下进行10秒。

[0173] 步骤(ii),提供水性酸性钝化溶液(PS):

[0174] PS1表示pH为3.5的水性酸性钝化溶液,其包含大约5g/L的三价铬离子、大约14g/L的磷酸根离子和大约10g/L的草酸根阴离子。PS1包括溶解的磷酸铬(III)、草酸铬(III)和磷酸(基于钝化溶液的总重量计为10重量%)。

[0175] PS2表示与PS1几乎相同的水性酸性钝化溶液,不同的是三价铬离子是通过在磷酸的存在下用过氧化氢还原六价铬酸并随后添加草酸而获得的。

[0176] 步骤(iii),使基材与钝化溶液接触:

[0177] 步骤(iii)中的接触在25℃下用电流密度为1A/dm^2的电流和不溶性混合金属氧化物涂覆的阳极进行30至60秒。

[0178] Kesternich试验结果:

[0179] Kesternich试验设计为评价抵抗酸雨所致腐蚀(有时也称为工业大气所致腐蚀)的抵抗性。这是一种快速腐蚀试验,其将试样暴露于含有二氧化硫的冷凝水气候中。

[0180] 对于每个实验(参见表中的实验编号“No.”),制备2至3个相同的试样并在三个循环中进行试验,每个循环持续大约24小时(在40℃下8小时,然后在环境条件下大约16小时)。

[0181] Kesternich试验在来自Liebisch KB300的装置(试验腔室的总体积为300升)中并基于ISO 6270-2 AHT以“连续暴露”模式进行。因此,控制器以AHT模式工作。标称二氧化硫浓度为0.067体积%,通过添加2.0升二氧化硫获得。将每个试样放置在腔室中并彼此隔开至少20mm的距离。在开始试验之前,向装置中投入总体积为2升、电导率不超过500μS/m的水。开始试验,在试验开始后的1.5小时内取得40℃的试验温度,并保持不变另外6.5小时,使得在试样的表面上形成冷凝水(亚硫酸)。在所述8小时(1.5小时+6.5小时)之后,对试验腔室排气并让其在1.5小时内冷却至环境温度,并让其在此状态下保持另外14.5小时(因此获得另外16小时)以在腔室内干燥。将此循环重复两次以获得总共三个循环。

[0182] 在每个循环之后进行光学劣化的评价,其中在第三个循环之后进行最终评价。最终评价的结果在表中给出。

[0183] 对于最终评价,将光学劣化归类到以下两类之一中:

[0184] “通过”,其表示具有在Kesternich试验后抵抗腐蚀和光学劣化的显著抵抗性。最低要求是相应试样的铬合金最外层的总面积中至少80%未光学劣化。

[0185] “失败”,其表示在Kesternich试验后在整个最外层上都观察到严重且不可接受的光学劣化。这通常意味着相应试样的铬合金最外层的总面积中显著少于80%未光学劣化。这继而意味着铬合金最外层的总面积中20%以上呈现出可识别的、不希望有的光学劣化。

[0186] 由至少两名熟练专家的小组通过借助于模版进行目视检查来评价光学劣化。光学劣化包括最外层的腐蚀、最外层下面的基础基材或层的腐蚀(只要其是可光学识别的)以及任何种类的变色,包括遮蔽物和模糊。