



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038660

(51)^{2020.01} C25D 3/06; C25D 9/08; C25D 5/14

(13) B

(21) 1-2020-04150

(22) 11/12/2018

(86) PCT/EP2018/084410 11/12/2018

(87) WO2019/121178 27/06/2019

(30) 17209956.6 22/12/2017 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/09/2020 390

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) ÖZKAYA, Berkem (TR); WACHTER, Philipp (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP LÀM TĂNG ĐỘ BỀN CHỐNG ĂN MÒN CỦA NỀN CÓ LỚP HỢP KIM CROM NGOÀI CÙNG

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp làm tăng độ bền chống ăn mòn của nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: (i) tạo ra nền có lớp ngoài cùng này, trong đó lớp này: có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* bằng 79 hoặc cao hơn, chứa oxy và cacbon, và chứa sắt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% nguyên tử đến 1% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này, (ii) tạo ra dung dịch thụ động hóa axit dạng nước, trong đó dung dịch này chứa: ion crom hóa trị ba, ion phosphat, một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ, (iii) cho nền này tiếp xúc với dung dịch thụ động hóa và cho dòng điện chạy giữa nền dưới dạng catot và anot trong dung dịch thụ động hóa sao cho lớp thụ động hóa được lắng phủ lên lớp ngoài cùng này, trong đó: ở bước (i) lớp hợp kim crom ngoài cùng được lắng phủ bằng cách điện phân từ chế phẩm lắng phủ axit dạng nước, trong đó chế phẩm này chứa: ion crom hóa trị ba, ít nhất một axit hữu cơ chứa gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, và ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,1% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tăng độ bền chống lại sự ăn mòn do mưa axit gây ra của nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị ba.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rõ các lớp niken và crom lắng phủ bằng cách điện phân trên nền kim loại hoặc nền nhựa được dùng nhằm mục đích trang trí và chức năng. Cũng đã biết rằng các nền như vậy có khả năng chống ăn mòn tốt và chấp nhận được, đặc biệt là nếu lớp ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị sáu.

Tuy nhiên, crom hóa trị sáu, ví dụ, trong axit cromic là rất độc, gây ung thư và gây nguy hiểm cho môi trường. Đặc biệt, việc xử lý nước thải rất tốn kém và cần nhiều công sức. Do đó, mong muốn làm giảm đến mức tối thiểu việc sử dụng crom hóa trị sáu. Kết quả là, các lớp crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị sáu thường có khả năng chống ăn mòn rất tốt và được sản xuất theo quy trình đã biết từ lâu, ngày càng được thay thế dần bằng các lớp crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị ba. Kể từ đó, có các nỗ lực liên tục nhằm tối ưu hóa các lớp crom như vậy để có được các tính chất ít nhất tương đương với các lớp crom được tạo ra từ crom hóa trị sáu, ví dụ, về khả năng chống ăn mòn.

Để tối ưu hóa khả năng chống ăn mòn của các lớp crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị ba, các phương pháp xử lý bề mặt như phương pháp xử lý ngâm và/hoặc phương pháp thụ động hóa điện phân thường được áp dụng.

US 2015/0252487 A1 đề cập đến phương pháp bảo vệ chống ăn mòn cải tiến cho nền được mạ crom, mà đã được mạ crom từ bể mạ Cr^{+3} , yêu cầu bảo hộ phương pháp xử lý nền, trong đó nền này bao gồm lớp đã được mạ chứa crom lắng phủ từ dung dịch điện phân crom hóa trị ba, phương pháp này bao gồm các bước:

(a) bố trí anot và nền làm catot trong dung dịch điện phân chứa (i) muối crom hóa trị ba; và (ii) phức chất;

(b) cho dòng điện chạy giữa anot và catot này để lắng phủ màng thụ động lên nền.

JP 2009-235456 A đề cập đến (i) dung dịch xử lý điện phân dùng cho màng đã được mạ crom đã được tạo ra từ dung dịch mạ crom hóa trị ba và (ii) phương pháp xử lý điện phân màng đã được mạ crom đã được tạo ra từ dung dịch mạ crom hóa trị ba, trong đó dung dịch này chứa hợp chất crom hóa trị ba hòa tan trong nước, ví dụ, crom sulfat, crom sulfat bazơ, crom nitrat, crom axetat, crom clorua và crom phosphat. Tài liệu này còn đề cập đến vật phẩm đã được xử lý điện phân dưới dạng catot.

JP 2010-209456 đề cập đến dung dịch xử lý ngâm để ngăn ngừa sự rỉ sét của màng đã được mạ crom và phương pháp xử lý để ngăn ngừa sự rỉ sét của màng đã được mạ crom (phương pháp xử lý ngăn ngừa gỉ sét) trong đó dung dịch xử lý được sử dụng trong phương pháp này có thể được sử dụng cho màng đã được mạ crom hóa trị sáu hoặc màng đã được mạ crom hóa trị ba.

WO 2008/151829 A1 đề cập đến phương pháp tạo ra lớp phủ chống ăn mòn, trong đó bề mặt cần được xử lý được cho tiếp xúc với dung dịch xử lý dạng nước chứa các ion crom (III) và ít nhất một hợp chất phosphat, trong đó tỷ lệ giữa nồng độ của lượng chất có các ion crom (III) và nồng độ của ít nhất một hợp chất phosphat (tính theo orthophosphat) nằm trong khoảng từ 1: 1,5 đến 1: 3. Phương pháp cải thiện khả năng chống ăn mòn của bề mặt kim loại, cụ thể là bề mặt kim loại chứa kẽm, được đề xuất với lớp chuyển hóa. Các ion crom (III) được tạo ra bởi muối crom vô cơ (III) hoặc bằng cách khử các hợp chất crom hóa trị sáu thích hợp.

WO 2011/147447 A1 đề cập đến quy trình tạo ra lớp bảo vệ chống ăn mòn hầu như không chứa crom (VI) trên bề mặt của kẽm, nhôm hoặc magie và cả hợp kim của các kim loại này. Bề mặt cần được xử lý lần lượt được cho tiếp xúc trực tiếp với hai dung dịch xử lý dạng nước chứa ion crom (III), ion kim loại của bề mặt nền cần được xử lý và ít nhất một chất tạo phức. Dung dịch xử lý thứ nhất có độ pH nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,0, trong khi dung dịch xử lý thứ hai có độ

pH nằm trong khoảng từ 3,0 đến 12,0. Điểm yêu cầu bảo hộ 12 đề cập đến quy trình xử lý thụ động ở bước 1 được hỗ trợ bằng cách nối nền dưới dạng catot trong dung dịch thụ động hóa.

US 6,004,448 A đề cập đến chế phẩm hòa tan chứa chất và quy trình lắng phủ bằng cách điện phân lớp phủ crom oxit lên nền kim loại từ bể chứa hợp chất crom hóa trị ba.

Sự ăn mòn kim loại thường do các điều kiện ăn mòn và/hoặc hợp chất khác nhau gây ra. Thông thường, nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng phản ứng khác nhau với các điều kiện và hợp chất ăn mòn khác nhau này. Trong nhiều trường hợp, nền và lớp hợp kim crom ngoài cùng của nó không được bảo vệ đủ chống lại tất cả các dạng ăn mòn.

Ví dụ, một dạng ăn mòn môi trường đã biết và mạnh là dạng ăn mòn do mưa axit gây ra. Nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị ba và được tiếp xúc tự nhiên với môi trường, đặc biệt là các vật phẩm sử dụng trong ô tô, thường dễ bị dạng ăn mòn đặc biệt này. Trong một số trường hợp, các lớp ngoài cùng như vậy được dùng cho mục đích trang trí. Khuyết tật do sự ăn mòn gây ra nhanh chóng làm suy giảm cảm giác về mặt quang học, và do đó phải tránh ở mức độ tốt nhất có thể. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, dạng ăn mòn này không bị ức chế đủ. Hơn thế nữa, các yêu cầu về khả năng chống ăn mòn liên tục gia tăng để có được thời gian sử dụng lâu dài của sản phẩm tương ứng. Do đó, có nhu cầu liên tục để cải thiện khả năng chống ăn mòn; trong trường hợp của sáng chế là nhằm làm tăng khả năng chống ăn mòn của các lớp hợp kim crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị ba chống lại sự ăn mòn do mưa axit gây ra..

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế, trên cơ sở các giải pháp đã biết nêu trên, là làm tăng khả năng chống ăn mòn của nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng đã được tạo ra từ crom hóa trị ba, đặc biệt là khả năng chống lại sự ăn mòn do mưa axit gây ra của nền nêu trên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Mục đích nêu trên đạt được bằng phương pháp làm tăng khả năng chống ăn mòn của nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng, tốt nhất là làm tăng khả năng chống lại sự ăn mòn do mưa axit gây ra cho nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) tạo ra nền có lớp ngoài cùng này, lớp này:
 - có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* bằng 79 hoặc cao hơn,
 - chứa oxy và cacbon, và
 - chứa sắt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% nguyên tử đến 1% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này,
 - (ii) tạo ra dung dịch thụ động hóa axit dạng nước, dung dịch này chứa:
 - ion crom hóa trị ba,
 - ion phosphat,
 - một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ,
 - (iii) cho nền này tiếp xúc với dung dịch thụ động hóa và cho dòng điện chạy giữa nền dưới dạng catot và anot trong dung dịch thụ động hóa sao cho lớp thụ động hóa được lắng phủ lên lớp ngoài cùng,
- trong đó:
- ở bước (i) lớp hợp kim crom ngoài cùng được lắng phủ bằng cách điện phân từ chế phẩm lắng phủ axit dạng nước, chế phẩm này chứa:
- ion crom hóa trị ba,
 - ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, và

- ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,1% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ.

Trong sáng chế, cụm từ “ion crom hóa trị ba” dùng để chỉ ion Cr^{3+} - ở dạng tự do và dạng phức.

Hơn thế nữa, trong sáng chế, thuật ngữ “ít nhất” kết hợp với giá trị cụ thể để chỉ (và có thể trao đổi với) giá trị này hoặc cao hơn so với giá trị này. Ví dụ., “ít nhất 90% khối lượng” để chỉ (và có thể trao đổi với) “90% khối lượng hoặc cao hơn so với 90% khối lượng”. Tương tự, “ít nhất một” để chỉ (và có thể trao đổi với) “một, hai, ba hoặc cao hơn ba”.

Lớp crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị ba thường là lớp hợp kim crom, thường bao gồm các nguyên tố hợp kim như cacbon và/hoặc oxy, cụ thể là cacbon. Các thí nghiệm riêng đã cho thấy rằng lợi ích bất ngờ của phương pháp theo sáng chế dựa vào sự kết hợp của hai khía cạnh. Thứ nhất, hiện tượng ăn mòn do mưa axit gây ra được giảm đáng kể nếu lớp hợp kim crom ngoài cùng gần như không chứa sắt, tức là trong sáng chế, sắt chỉ có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% nguyên tử đến 1% tổng số nguyên tử trong lớp hợp kim crom ngoài cùng này. Điều này thường đạt được bằng cách sử dụng chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa ion crom hóa trị ba nhưng không có hoặc gần như không có ion clorua. Trong các chế phẩm lắng phủ như vậy thường không có hợp chất sắt/ion sắt được hòa tan. Hơn thế nữa, các chế phẩm lắng phủ như vậy thường dẫn đến lớp ngoài cùng tươi màu, bóng, sáng, thường được đặc trưng bởi khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* bằng 79 hoặc cao hơn. Như được thể hiện trong phần thí nghiệm, lợi ích bất ngờ của phương pháp theo sáng chế hầu như không thu được đối với lớp crom ngoài cùng “tối màu”, thường bao gồm sắt và được lắng phủ từ chế phẩm lắng phủ chứa ion clorua. Trong sáng chế, “tối màu” để chỉ độ sáng L^* thấp hơn đáng kể 79, được xác định bằng CIELAB, ví dụ, L^* bằng và thấp hơn đáng kể 72. Thứ hai, lớp hợp kim crom ngoài cùng này được tiếp xúc với dung dịch thụ động hóa axit dạng nước chứa ion crom hóa trị ba, ion phosphat, và một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ. Hơn thế nữa, việc tiếp xúc được thực hiện bằng điện phân và thu được sự thụ động hóa lớp hợp

kim crom ngoài cùng. Bất ngờ là, sự kết hợp đặc biệt này (lớp hợp kim crom ngoài cùng sáng màu kết hợp với sự thụ động hóa này) tạo ra độ bền chống ăn mòn gia tăng rất tốt, cụ thể là khả năng chống lại mưa axit gây ra sự ăn mòn tăng rất tốt (để biết thêm chi tiết, xem phần thí nghiệm dưới đây).

Sau bước (iii) của phương pháp theo sáng chế thu được nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng sáng màu, đã được thụ động hóa, tạo ra khả năng chống chịu sự ăn mòn do mưa axit gây ra tăng đáng kể so với nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng sáng sáng, không được thụ động hóa và so với nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng “tối màu” (có và không có lớp thụ động hóa; để biết chi tiết, xem phần thử nghiệm dưới đây). Khả năng chống lại mưa axit gây ra ăn mòn thường được đánh giá bằng phương pháp thử nghiệm Kesternich (xem thêm phần thí nghiệm).

Ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế, nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng (xuyên suốt bản mô tả này thường được viết tắt là “lớp ngoài cùng”) được tạo ra.

Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó ở bước (i) lớp ngoài cùng:

- (a) được đưa trực tiếp lên bề mặt của nền cơ sở để tạo ra nền như được xác định ở bước (i), hoặc
- (b) lớp của chồng lớp, chồng lớp này nằm trên bề mặt của nền cơ sở và tốt hơn là bao gồm một hoặc nhiều lớp được chọn từ nhóm bao gồm lớp niken, lớp hợp kim niken, lớp đồng, lớp hợp kim đồng, và lớp màng kim loại quý.

Nếu lớp ngoài cùng là lớp của chồng lớp như vậy, chồng lớp này nằm trên bề mặt của nền cơ sở này, trong đó nền cơ sở này và chồng lớp này cùng nhau tạo ra nền như được xác định ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế.

Trong một số trường hợp, tốt hơn là một hoặc nhiều lớp trong chồng lớp này (tốt hơn là niken hoặc lớp hợp kim niken) chứa thêm các hạt không dẫn điện, tốt hơn là các hạt silic đioxit và/hoặc các hạt nhôm oxit.

Tốt hơn, nếu nền cơ sở là nền cơ sở kim loại hoặc nền cơ sở hữu cơ.

Tốt hơn là, nền kim loại là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm sắt, magie, niken, kẽm, nhôm và đồng, tốt nhất là sắt, đồng và kẽm. Trong nhiều trường hợp, tốt hơn là nền kim loại là nền cơ sở hợp kim kim loại của các kim loại nêu trên.

Tốt nhất là, phương pháp theo sáng chế có nền kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nền thép, nền đúc khuôn trên cơ sở kẽm, nền đồng thau, nền đồng và nền nhôm. Nền đúc khuôn trên cơ sở kẽm thường bao gồm nhiều hơn một hoặc tất cả các nguyên tố kẽm, nhôm, magie và đồng. Nhãn hiệu thương mại điển hình cho các sản phẩm như vậy là, ví dụ, ZAMAC và Superloy.

Nền đồng thau với lớp hợp kim crom ngoài cùng được sử dụng cụ thể trong sản xuất thiết bị vệ sinh. Nền thép và nền đúc khuôn trên cơ sở kẽm thường được sử dụng trong rất nhiều vật phẩm và thường có lớp hợp kim crom ngoài cùng dùng cho mục đích trang trí.

Trong một số trường hợp, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó lớp ngoài cùng nằm trực tiếp trên bề mặt của nền, trong đó nền là nền kim loại, tốt hơn là nền kim loại bao gồm sắt, tốt nhất là nền cơ sở kim loại là nền thép. Lớp hợp kim crom ngoài cùng nằm trực tiếp trên bề mặt của bề mặt thép thường có các đặc tính ma sát học rất tốt. Trong nhiều trường hợp, mong muốn tăng thêm khả năng chống lại sự ăn mòn do mưa axit gây ra cho nền như vậy.

Phương pháp theo sáng chế đặc biệt có lợi nếu nền cơ sở là nền cơ sở kim loại, tốt hơn là nền cơ sở hợp kim kim loại, tốt hơn nữa là mỗi nền như được xác định trên đây. Tuy nhiên, lớp thụ động hóa thu được bằng phương pháp theo sáng chế cũng bảo vệ lớp hợp kim crom ngoài cùng đã lắng phủ lên nền cơ sở hữu cơ tránh khỏi sự ăn mòn do mưa axit gây ra và mức suy giảm quang học.

Tốt hơn là, nền cơ sở hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhựa, tốt hơn là được chọn từ nhóm nhựa cấu thành bởi acrylnitril butadien styrol (ABS), acrylnitril butadien styrol - polycarbonat (ABS-PC), polypropylen polyamit (PA).

Nền cơ sở hữu cơ cũng được sử dụng để sản xuất thiết bị vệ sinh và rất nhiều vật phẩm được sử dụng trong ngành công nghiệp ô tô, nhờ đó mô phỏng các nền cơ sở kim loại hoặc hợp kim.

Thông thường, các nền cơ sở hữu cơ được tạo ra trước tiên dẫn điện nhờ lớp mầm để kim loại hóa tiếp theo. Lớp mầm như vậy thường là lớp kim loại lắng phủ bằng phương pháp lắng phủ bằng cách điện phân. Trong sáng chế, lớp mầm như vậy thuộc chồng lớp nêu trên. Tốt hơn, nếu lớp mầm là lớp đồng hoặc lớp mầm kim loại quý. Lớp mầm kim loại quý được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm lớp paladi và lớp bạc.

Trong nhiều trường hợp, lớp ngoài cùng là lớp của chồng lớp, chồng lớp này nằm trên bề mặt của nền cơ sở, tốt nhất nếu nền cơ sở là nền cơ sở hữu cơ.

Tuy nhiên, nếu nền cơ sở bao gồm niken hoặc chồng lớp bao gồm lớp hợp kim niken và/hoặc niken, tốt hơn là lớp ngoài cùng ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế nằm trên lớp hợp kim đồng hoặc đồng. Điều này có thể có lợi để ngăn ngừa được sự rò rỉ của các ion niken.

Trong nhiều trường hợp, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chồng lớp bao gồm lớp hợp kim đồng hoặc đồng, và trên đó có một hoặc nhiều lớp hợp kim niken hoặc niken, và trên đó lớp ngoài cùng này là như được xác định ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế. Tốt hơn, nếu nền cơ sở là nền cơ sở hợp kim kim loại, tốt hơn nữa là chứa kẽm hoặc nền cơ sở hữu cơ, tốt hơn là như được mô tả trên đây.

Theo một phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, lớp ngoài cùng có độ dày lớp tối đa maxi-mum là 600nm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 500nm hoặc thấp hơn. Độ dày lớp như vậy là điển hình cho các lớp hợp kim crom trang trí. Theo phương pháp theo sáng chế, tốt hơn nếu lớp ngoài cùng là lớp trang trí.

Lớp hợp kim crom ngoài cùng:

Ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế, lớp hợp kim crom ngoài cùng có mặt, bao gồm crom, và oxy và cacbon là các nguyên tố hợp kim. Trong bối cảnh sáng chế, nguyên tố hợp kim là nguyên tố được lắng phủ đồng thời với crom. Tốt hơn là, một hoặc nhiều nguyên tố hợp kim khác ngoài cacbon và oxy chứa trong lớp ngoài cùng. Tốt hơn là, một hoặc nhiều nguyên tố hợp kim khác nữa được chọn từ nhóm bao gồm lưu huỳnh và nitơ. Trong một số trường hợp, theo

phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, tổng số lượng nguyên tố hợp kim khác nữa trong lớp hợp kim crom ngoài cùng là 5% nguyên tử hoặc thấp hơn, tính theo tổng số nguyên tử trong lớp hợp kim crom ngoài cùng, tốt hơn là 4% nguyên tử hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 3% nguyên tử hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 2% nguyên tử hoặc thấp hơn. Trong một vài trường hợp, tốt hơn là lớp ngoài cùng không còn chứa các nguyên tố hợp kim.

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, ở bước (i) trong lớp ngoài cùng cacbon có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 2% nguyên tử đến 10% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4% nguyên tử đến 9% nguyên tử, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5% nguyên tử đến 8% nguyên tử, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6% nguyên tử đến 7% nguyên tử. Ngược lại, lớp crom ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị sáu thường không chứa cacbon.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) trong lớp ngoài cùng oxy có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 2% nguyên tử đến 15% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% nguyên tử đến 12% nguyên tử, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7% nguyên tử đến 11% nguyên tử, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8% nguyên tử đến 10,5% nguyên tử.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) lớp ngoài cùng chứa lưu huỳnh, tốt hơn là với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0,3% nguyên tử đến 3,0% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4% nguyên tử đến 2,5% nguyên tử, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6% nguyên tử đến 1,5% nguyên tử. Nếu lớp ngoài cùng chứa lưu huỳnh, tốt hơn là với lượng như được xác định trên đây, độ sáng của lớp ngoài cùng chịu ảnh hưởng một cách tích cực. Tuy nhiên, nếu tổng lượng của lưu huỳnh vượt đáng kể 3,0% nguyên tử, độ sáng của lớp ngoài cùng bị giảm và, ngoài ra, biến thành sắc độ vàng không mong muốn.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, tổng lượng của các nguyên tố hợp kim (bao gồm tất cả các nguyên tử ngoại trừ crom) trong lớp hợp kim crom

ngoài cùng là 28% nguyên tử hoặc thấp hơn, tính theo tổng số nguyên tử trong lớp hợp kim crom ngoài cùng, tốt hơn là 23,5% nguyên tử hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 20,5% nguyên tử hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 18% nguyên tử hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, cacbon, oxy, và lưu huỳnh là các nguyên tố hợp kim duy nhất; ngoại trừ các tạp chất từ sắt.

Theo phương pháp theo sáng chế, ở bước (i) lớp ngoài cùng gần như không chứa sắt, tức là chỉ có khả năng chứa lượng rất nhỏ, ví dụ, tạp chất (0% nguyên tử đến 1% nguyên tử). Lượng này dùng để chỉ tất cả các dạng sắt bao gồm tất cả các trạng thái oxy hóa có thể. Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) lớp ngoài cùng chứa sắt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% nguyên tử đến 0,7% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này, tốt hơn là 0% nguyên tử đến 0,5% nguyên tử, tốt hơn nữa là 0% nguyên tử đến 0,3% nguyên tử, thậm chí tốt hơn nữa là 0% nguyên tử đến 0,2% nguyên tử, tốt nhất là 0% nguyên tử đến 0,1% nguyên tử, thậm chí tốt nhất là 0% nguyên tử đến 0,05% nguyên tử. Tốt nhất là, sắt không thể dò được. Tốt hơn là, điều này có nghĩa là lần lượt hợp chất chứa sắt và ion sắt không chứa trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước. Tuy nhiên, lần lượt sắt và hợp chất chứa sắt/ion, dưới dạng tạp chất, có thể chứa trong lần lượt lớp ngoài cùng và chế phẩm lắng phủ axit dạng nước. Các lượng này được bổ sung không chủ định và/hoặc không thể tránh được.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) lớp hợp kim crom ngoài cùng bao gồm crom với tổng lượng ít nhất là 72% tổng số nguyên tử trong lớp hợp kim crom ngoài cùng, tốt hơn là ít nhất 76,5% nguyên tử, tốt hơn nữa là ít nhất 79,5% nguyên tử, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 82% nguyên tử.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) lớp hợp kim crom ngoài cùng bao gồm crom, oxy, cacbon, và lưu huỳnh với tổng lượng 95% nguyên tử hoặc cao hơn, tính theo tổng số nguyên tử trong lớp hợp kim crom ngoài cùng, tốt hơn là 97% nguyên tử hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 98% nguyên tử hoặc cao hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 99% nguyên tử hoặc cao hơn, tốt nhất là

99,8% nguyên tử hoặc cao hơn. Tốt hơn là, lớp ngoài cùng hầu như cấu thành bởi crom, oxy, cacbon và lưu huỳnh.

Trong một số trường hợp, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) lớp hợp kim crom ngoài cùng hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, phospho.

Theo phương pháp theo sáng chế, lớp ngoài cùng là lớp sáng màu. Như đã đề cập trên đây, theo phương pháp theo sáng chế, thông thường lớp sáng màu có khả năng chống chịu sự ăn mòn do mưa axit gây ra tăng một cách đáng kể. Do đó, độ sáng L^* trên cơ sở CIELAB khoảng màu bằng 79 hoặc cao hơn. Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) lớp ngoài cùng này có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* bằng 80 hoặc cao hơn, tốt hơn là bằng 81 hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là bằng 82 hoặc cao hơn. Vì lý do so sánh, lớp ngoài cùng được tạo ra từ crom hóa trị sáu thường có giá trị L^* nằm trong khoảng từ 84 đến 85, và thường được xem là rất sáng màu và bóng. Nói chung, giá trị L^* bằng 0 (zero) tương ứng với màu đen, trong đó giá trị L^* bằng 100 tương ứng với màu trắng.

Trong sáng chế, khoảng màu CIELAB (được quy định bởi Ủy ban Chiếu sáng Quốc tế) được xác định bởi các tham số L^* , a^* và b^* , trong đó L^* nằm trong khoảng từ 0 đến +100.

Theo một phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) chỉ ra lớp ngoài cùng có khoảng màu được xác định bởi CIELAB với kênh màu a^* và b^* độc lập nằm trong khoảng từ -5,0 đến +5,0. Trong khoảng này, sự xuất hiện của lớp ngoài cùng chủ yếu là màu xám/xám và có màu crom.

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, ở bước (i) lớp ngoài cùng này có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với kênh màu a^* nằm trong khoảng từ -2,0 đến +2,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -1,0 đến +1,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,9 đến +0,1, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,9 đến -0,1. Kênh màu a^* mô tả lần lượt phần màu đỏ (giá trị dương) và màu xanh lá cây (giá trị âm).

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, ở bước (i) lớp ngoài cùng này có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với kênh màu b^* nằm trong khoảng từ -4,0 đến +4,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -2,0 đến +3,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,5 đến +2,0, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,25 đến +1,0. Kênh màu b^* mô tả lần lượt phần của màu vàng (giá trị dương) và màu xanh da trời (giá trị âm). Tốt nhất là, kênh màu b^* âm tính vì màu sắc hơi xanh được ưu tiên hơn so với màu sắc hơi vàng, thu được từ kênh màu hơi dương b^* .

“Lớp hợp kim crom ngoài cùng” có nghĩa là ở bước (i) không có lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại nào khác nữa được lắng phủ hoặc có mặt trên lớp ngoài cùng này. Tốt hơn là, không có lớp thụ động hóa (hữu cơ và/hoặc vô cơ) có mặt trên lớp ngoài cùng đã đề cập ở bước (i). Tuy nhiên, trong phạm vi của sáng chế, điều này không loại trừ bước làm sạch trước bước (iii). Hơn thế nữa, trong một số trường hợp, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, việc xử lý sơ bộ lớp hợp kim crom ngoài cùng trước bước (iii) được thực hiện (ví dụ, bước nhúng). Theo một phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, trước bước (iii) là bước khác nữa:

(ii-a) nhúng nền thu được sau bước (i) vào dung dịch xử lý nhúng dạng nước chứa

- ion crom hóa trị ba,
- ion phosphat,
- một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ,

trong đó dòng điện không được đưa vào trong quá trình nhúng này.

Tốt hơn là, dung dịch xử lý nhúng dạng nước (còn được viết tắt đơn giản trong sáng chế là dung dịch nhúng) có độ pH nằm trong khoảng từ 1 đến 3, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 1,5, và chứa crom phosphat hóa trị ba hòa tan trong nước và axit phosphoric. Tổng nồng độ của ion crom hóa trị ba nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 50 g/L, tính theo tổng thể tích của dung dịch xử lý nhúng dạng nước, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 g/L đến 12 g/L. Tùy ý, dung dịch xử lý nhúng dạng nước chứa tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 100 g/L,

tính theo tổng thể tích của dung dịch xử lý nhúng dạng nước, của một hoặc nhiều hợp chất tạo đệm độ pH, tốt hơn là một hoặc nhiều axit hữu cơ béo hòa tan trong nước, tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm bao gồm axit formic, axit axetic, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit gluconic, axit malic, axit citric, và muối hòa tan trong nước của chúng, tốt hơn là natri và/hoặc kali muối của nó. Trong một số trường hợp của phương pháp theo sáng chế, tốt hơn là nền như được xác định ở bước (i) được nhúng vào dung dịch xử lý nhúng dạng nước như vậy trong khoảng thời gian từ 3 giây đến 120 giây trước bước (iii), tốt hơn là trong khoảng thời gian từ 5 giây đến 30 giây. Trong quá trình nhúng, tốt hơn là nhiệt độ của dung dịch xử lý nhúng dạng nước nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 21°C đến 35°C. Sau khi xử lý sơ bộ, tốt hơn là nền được rửa kỹ bằng nước đã được khử ion.

Tốt hơn là, dung dịch nhúng khác với dung dịch thụ động hóa, cụ thể là trong dung dịch nhúng nồng độ của ion crom hóa trị ba cao hơn so với trong dung dịch thụ động hóa, tương tự đối với nồng độ của ion phosphat. Hơn thế nữa, tốt hơn là độ pH của dung dịch nhúng thấp hơn so với của dung dịch thụ động hóa.

Ngoài thành phần hóa học cụ thể, lớp ngoài cùng cũng có đặc điểm vật lý cụ thể hơn nữa. Tốt hơn là, lớp ngoài cùng ở bước (i) không có vết nứt và không có lỗ rỗng. “Không có lỗ rỗng” để chỉ số lỗ rỗng dưới 2000 lỗ rỗng/cm², tốt hơn là dưới 1000 lỗ rỗng/cm², tốt hơn nữa là dưới 500 lỗ rỗng/cm², tốt nhất là dưới 200 lỗ rỗng/cm². Số lỗ rỗng có thể được xác định bằng các thử nghiệm đã biết, ví dụ, thử nghiệm Dupernell hoặc thử nghiệm Cass. “Không có vết nứt” để chỉ số vết nứt dưới 500/cm, tốt hơn là dưới 300/cm, tốt hơn nữa là dưới 200/cm.

Chế phẩm lắng phủ axit dạng nước:

Ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế, lớp ngoài cùng được lắng phủ bằng cách điện phân từ chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa (xuyên suốt bản mô tả này thường được viết tắt là chế phẩm lắng phủ)

- ion crom hóa trị ba,
- ít nhất một axit hữu cơ (tốt hơn là carboxylic) bao gồm gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, và

- ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,1% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ.

Chế phẩm lắng phủ là dạng nước, nghĩa là nước là dung môi chính, tốt hơn là dung môi duy nhất. Do đó, tốt hơn là ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó để chỉ hợp chất chỉ hòa tan trong nước. Độ pH là độ pH của axit, tức là tốt hơn là bằng 6,5 hoặc thấp hơn. Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, ở bước (i) chế phẩm lắng phủ có độ pH nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,8 đến 3,8, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 3,2 đến 3,6. Độ pH được tham chiếu là 55°C.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, lớp ngoài cùng được lắng phủ bằng điện phân với mật độ dòng catot nằm trong khoảng từ 2 A/dm² đến 15 A/dm², tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 A/dm² đến 7 A/dm². Tuy nhiên, trong mỗi trường hợp, tốt hơn là mật độ dòng catot được sử dụng để thu được lớp ngoài cùng cao hơn so với mật độ dòng catot được sử dụng ở bước (iii) để thu được lớp thụ động hóa. Nếu cường độ dòng điện vượt đáng kể 15 A/dm² crom hóa trị sáu không mong muốn được tạo ra và trong một số trường hợp anot bị phá hủy. Nếu cường độ dòng điện thấp hơn đáng kể 2 A/dm² lớp ngoài cùng được lắng phủ không hoàn toàn.

Để lắng phủ bằng cách điện phân lớp ngoài cùng, cần ít nhất một anot, tốt hơn là ít nhất một anot trơ, tốt hơn nữa là ít nhất một anot được chọn từ nhóm bao gồm anot than chì, anot titan đã được platin hóa, anot platin, anot titan phủ platin, và anot titan phủ iridioxit, tốt nhất là ít nhất một anot được chọn từ nhóm bao gồm anot titan đã được platin hóa, anot titan phủ platin và anot titan phủ iridioxit.

Lớp hợp kim crom ngoài cùng được lắng phủ bằng cách điện phân từ chế phẩm nước lắng phủ có tính axit (như được mô tả xuyên suốt bản mô tả), tốt hơn là có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 65°C. Tốt hơn là, sự lắng phủ bằng cách điện phân được thực hiện trong thời gian từ 1 phút đến 15 phút, tốt hơn là từ 2 phút đến 12 phút.

Tốt hơn là, các ion crom hóa trị ba trong chế phẩm lắng phủ từ ít nhất một muối crom hóa trị ba. Đối với muối crom hóa trị ba, không có giới hạn đặc biệt

trừ khi tránh được muối crom hóa trị ba chứa clorua. Các muối crom hóa trị ba được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm crom sulfat (bazơ và/hoặc axit), crom format và crom axetat.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ion crom hóa trị ba trong chế phẩm lắng phủ có mặt với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 4 g/L đến 25 g/L, tính theo tổng thể tích của chế phẩm lắng phủ này, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 15 g/L và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 6 g/L đến 12 g/L. Tổng nồng độ này tính theo khối lượng phân tử là 52 g/mol đối với crom.

Trong phương pháp theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ chứa ít nhất một axit hữu cơ bao gồm một chất isothiureido và/hoặc muối của nó (nghĩa là isothiureido, có nghĩa là có thể hoán đổi cho nhau với nghĩa là isothiureido, có ý nghĩa giống nhau trong phạm vi của sáng chế). Trong phạm vi của sáng chế, gốc isothiureido có công thức sau: $(NR^1R^2)C(=NR^3)S$, bao gồm các muối của nó, trong đó:

R^1 để chỉ hydro hoặc alkyl, tốt hơn là hydro hoặc C1 đến C4 alkyl, tốt hơn nữa là hydro, metyl, etyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, hoặc tert-butyl,

R^2 để chỉ hydro hoặc alkyl, tốt hơn là hydro hoặc C1 đến C4 alkyl, tốt hơn nữa là hydro, metyl, etyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, hoặc tert-butyl, và

R^3 để chỉ hydro hoặc alkyl, tốt hơn là hydro hoặc C1 đến C4 alkyl, tốt hơn nữa là hydro, metyl, etyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, hoặc tert-butyl.

Tốt hơn là, ít nhất một trong số các R^1 , R^2 , và R^3 là hydro, hoặc ít nhất một trong số các R^1 và R^2 là hydro. Tốt hơn nữa, nếu tất cả các R^1 , R^2 , và R^3 là hydro. Trường hợp sau được đại diện bởi gốc isothiureido sau: $(NH_2)C(=NH)S-$, được ưu tiên nhất. Trong gốc này, “-” nối ở một đầu với nguyên tử lưu huỳnh S để chỉ liên kết cộng hóa trị với phần còn lại của axit hữu cơ.

Tốt hơn, nếu gốc isothiureido là gốc kết thúc.

Trong chế phẩm lắng phủ, tốt hơn là ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó được đại diện bởi ít nhất một hợp chất của $A-(CH_2)_n-B$, và/hoặc muối của nó, trong đó:

A để chỉ gốc isothiureido, tốt hơn là gốc isothiureido được mô tả trên đây được ưu tiên,

B độc lập được chọn từ COOH và $\text{S(=O)}_2\text{-OH}$, tốt hơn nếu là COOH , và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 8, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 6, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2 đến 4. “Muối của nó” bao gồm, ví dụ, nhóm carboxylic đã được khử proton hóa, trong đó proton được thay thế bằng cation kiềm.

Tốt hơn là, ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó tốt hơn là bao gồm ít nhất một axit carboxylic bao gồm gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, tốt hơn nữa là chỉ bao gồm axit carboxylic bao gồm gốc isothiureido và/hoặc muối của nó. Do đó, phương pháp tương ứng được ưu tiên. Theo phương pháp được ưu tiên hơn theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước của bước (i) ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó bao gồm ít nhất một axit mono-carboxylic bao gồm gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, tốt hơn là bao gồm ít nhất một axit mono-carboxylic bao gồm gốc isothiureido kết thúc và/hoặc muối của nó. Tốt hơn là, ít nhất một trong số ít nhất một axit carboxylic này, tốt hơn là như được xác định trên đây, chứa tổng số từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, thậm chí tốt hơn nữa là từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt nhất là từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon. Thậm chí tốt hơn nữa là, mỗi axit trong số ít nhất một axit carboxylic này, tốt hơn là như được xác định trên đây, chứa tổng số từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, thậm chí tốt hơn nữa là từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt nhất là từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon.

Chế phẩm lắng phủ chứa ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido (tốt hơn là như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả trong phương án được ưu tiên) và/hoặc muối của nó. Muối của nó bao gồm tất cả các dạng ion, ví dụ, bao gồm nhóm carboxylic được khử proton hóa, nhóm axit sulfonic được khử proton hóa, và/hoặc gốc isothiureido được proton hóa.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước của bước (i) ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó bao gồm hợp chất $(\text{NH}_2)\text{C(=NH)}\text{S-(CH}_2)_m\text{-COOH}$ và/hoặc muối của

nó, trong đó m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 4.

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước của bước (i) ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó bao gồm hợp chất $(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{NH})\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ và/hoặc muối của nó, tốt hơn là hợp chất $(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{NH})\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ và/hoặc muối của nó. Hợp chất cụ thể đã biết nêu trên là axit beta-isothiureidopropionic (CAS 5398-29-8). Hợp chất này và muối của nó được ưu tiên nhất vì thu được tốc độ lắng phủ rất đồng đều và ổn định so với hợp chất thay thế như thioure và/hoặc thiosulfat (thường dẫn đến việc tốc độ lắng phủ dao động và không điều hòa). Hơn thế nữa, thu được thu được độ sáng rất tốt và vẻ bề ngoài ổn định, đồng đều với hợp chất bao gồm gốc isothiureido. Nói chung, hợp chất bao gồm gốc isothiureido (i) tạo ra tuổi thọ cho chế phẩm lắng phủ cao hơn so với lần lượt thioure và thiosulfat, và (ii) ít nhạy hơn với các biến đổi ở nồng độ làm việc của chúng và ít nhạy hơn với tạp chất. Việc để nồng độ làm việc tối ưu của thioure và thiosulfat trong khoảng rất hẹp nhanh chóng dẫn đến sự biến màu không mong muốn của lớp ngoài cùng tương ứng.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 500 ppm, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 ppm đến 250 ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 ppm đến 120 ppm, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 ppm đến 60 ppm. Tổng lượng nêu trên bao gồm tất cả các axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó. Tuy nhiên, để xác định tổng lượng này, muối được xem xét ở dạng không tích điện/trung tính (tức là nhóm axit là proton hóa và gốc isothiureido không proton hóa; cũng có nghĩa là, ví dụ, cation của kim loại kiềm không được xem xét). Nếu tổng nồng độ thấp hơn 1 ppm không thu được độ sáng theo yêu cầu và không đủ ức chế được sự ăn mòn do mưa axit gây ra. Nếu tổng nồng độ vượt đáng kể 500 ppm quan sát được vẻ bề ngoài không mong muốn và màu sắc tối hơn. Tốt hơn là, tất cả các axit hữu cơ

bao gồm gốc isothiureido và muối của nó là axit carboxylic bao gồm gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, tốt hơn là với tổng lượng và như được tính trên đây.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, thioure và thiosulfat. Trong sáng chế, thuật ngữ “hầu như không chứa” đối tượng (ví dụ, hợp chất, nguyên liệu, v.v) để chỉ đối tượng không có mặt hoàn toàn hoặc chỉ có mặt với lượng rất nhỏ và lượng (mức độ) không gây nhiều không ảnh hưởng đến mục đích dự định của sáng chế. Ví dụ, đối tượng như vậy có thể được bổ sung hoặc sử dụng không có chủ định, ví dụ, đối với tạp chất không thể tránh khỏi. Tốt hơn là, “hầu như không chứa” để chỉ lượng nằm trong khoảng từ 0 (zero) ppm đến 50 ppm, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ (nếu xác định cho chế phẩm như vậy), hoặc tính theo tổng khối lượng của dung dịch thụ động hóa (nếu xác định cho dung dịch như vậy), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 25 ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 10 ppm, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 5 ppm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 1 ppm. 0 ppm để chỉ việc không chứa đối tượng tương ứng được ưu tiên nhất. Cụ thể là, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa thioure với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 1 ppm, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 0,5 ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 ppm đến 0,1 ppm, tốt nhất là 0 ppm.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ không chứa hoặc chỉ chứa lượng ion amoni rất nhỏ. Ion amoni thường chứa trong chế phẩm lắng phủ là ion clorua. Đã cho rằng ion amoni có tác dụng làm ổn định các chế phẩm như vậy và tránh được việc cường độ dòng điện cao gây cháy trong quy trình lắng phủ. Tuy nhiên, ion amoni không được mong muốn trong chế phẩm lắng phủ được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế. Đã cho rằng chúng làm giảm tốc độ lắng phủ theo cách không mong muốn. Hơn thế nữa, ion amoni thường gây ra vấn đề nghiêm trọng trong việc xử lý nước thải. Do đó, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng

nước chứa ion amoni với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,1% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,05% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,03% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,01% khối lượng, tốt nhất là 0% khối lượng đến 0,005% khối lượng.

Theo phương pháp được ưu tiên nhất theo sáng chế, ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng nước không chứa một, nhiều hơn một tất cả các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm thioure, thiosulfat, và ion amoni.

Trong phương pháp theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,1% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ. Điều đó có nghĩa là không mong muốn sự có mặt của ion clorua. Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,05% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,03% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,01% khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,005% khối lượng. Như nêu trên, ion clorua thường chứa trong chế phẩm lắng phủ đối với lớp crom ngoài cùng “tối màu”. Nếu tổng lượng của ion clorua vượt đáng kể 0,1% khối lượng, không đủ thu được khả năng chống chịu sự ăn mòn do mưa axit gây ra.

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion florua. Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất bao gồm flo.

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion bromua.

Theo phương pháp được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion iodua. Trong

nhiều trường hợp, các halogen nêu trên ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng chống chịu với sự ăn mòn do mưa axit gây ra.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa saccharin, tốt hơn là với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 10 g/L, tính theo tổng thể tích của chế phẩm lắng phủ. Các thí nghiệm riêng đã cho thấy rằng saccharin ảnh hưởng tích cực (tức là tăng) đến độ sáng và độ đồng đều của lớp ngoài cùng.

Như nêu trên, trong lớp ngoài cùng, sự có mặt của sắt hầu như là điều không mong muốn. Do đó, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion sắt. Điều này bao gồm ion sắt trong tất cả các số oxy hóa. Thông thường, ion sắt góp phần làm tối đi đáng kể lớp ngoài cùng, là điều không mong muốn theo sáng chế.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất hoặc sắt bao gồm crom hóa trị sáu. Do đó, làm giảm đáng kể các vấn đề liên quan đến môi trường và sức khỏe.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion coban và ion niken. Các thí nghiệm riêng đã cho thấy rằng các ion như vậy ảnh hưởng tiêu cực (tức là giảm) đến độ sáng của lớp ngoài cùng. Do đó, tốt hơn là lớp ngoài cùng hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, niken và/hoặc coban.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa bổ sung một, hai, ba hoặc tất cả:

- ít nhất một (tốt hơn là một) chất tạo phức đối với ion crom hóa trị ba, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit carboxylic và muối của nó, và axit amin và muối của nó; mỗi nhóm này không bao gồm gốc isothiureido,
- ít nhất một (tốt hơn là một) hợp chất tạo đệm pH,
- ít nhất một (tốt hơn là một) muối dẫn điện không chứa ion clorua, tốt hơn là muối natri và/hoặc kali, và

- ít nhất một (tốt hơn là một) chất hoạt động bề mặt, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt cation và chất hoạt động bề mặt anion.

Theo phương pháp rất được ưu tiên theo sáng chế, chế phẩm lắng phủ chứa ít nhất một (tốt hơn là một) chất tạo phức đối với ion crom hóa trị ba, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit carboxylic và muối của nó, và axit amin và muối của nó; mỗi nhóm không bao gồm gốc isothiureido. Thông thường, chất tạo phức, cụ thể là axit carboxylic, đóng góp đáng kể vào lượng cacbon và oxy trong lớp hợp kim crom ngoài cùng.

Axit carboxylic và muối của nó được ưu tiên dùng làm chất tạo phức đối với ion crom hóa trị ba được chọn từ nhóm bao gồm axit formic, axit axetic, axit xitric, axit malic, và muối của nó.

Tất cả các chất tạo phức đối với ion crom hóa trị ba (tức là ngoại trừ tất cả các axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó) được ưu tiên có mặt với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 35 g/L, tính theo tổng thể tích của chế phẩm lắng phủ này, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 g/L đến 25 g/L, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 7 g/L đến 20 g/L. Tốt hơn là, tổng nồng độ của các chất tạo phức này cao hơn đáng kể so với tổng lượng của các axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó. Theo sáng chế, tổng lượng của axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó thường không đủ để tạo phức đáng kể tổng lượng của ion crom hóa trị ba.

Hợp chất tạo đệm pH được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axit boric và muối của nó, axit carboxylic và muối của nó, axit amin và muối của nó, và nhôm sulfat. Tốt hơn là, trong nhiều trường hợp, hợp chất giống nhau dùng làm chất tạo phức cho ion crom hóa trị ba và chất tạo đệm pH. Nếu axit boric và muối của nó được sử dụng làm hợp chất tạo đệm pH, tốt hơn là tổng nồng độ của chúng nằm trong khoảng từ 40 g/L đến 80 g/L, tính theo tổng thể tích của chế phẩm lắng phủ.

Muối dẫn điện được ưu tiên bao gồm các ion sulfat.

Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm sulpho-succinat, alkyl benzen sulfonat, alkyl sulfat, alkyl ete sulfat, và rượu béo. Tốt hơn

là, tổng nồng độ của tất cả các chất hoạt động bề mặt nằm trong khoảng từ 0,001 g/L đến 0,1 g/L, tính theo tổng thể tích của chế phẩm lắng phủ.

Dung dịch thụ động hóa axit dạng nước:

Ở bước (ii) của phương pháp theo sáng chế, dung dịch thụ động hóa axit dạng nước được cung cấp (xuyên suốt bản mô tả này thường được viết tắt là dung dịch thụ động hóa). Thuật ngữ “cung cấp” dùng để chỉ dung dịch thụ động hóa axit dạng nước sẵn sàng để sử dụng ở bước (iii) của phương pháp theo sáng chế.

Trong dung dịch thụ động hóa nước là dung môi chính, tốt hơn là chỉ có một dung môi duy nhất.

Trong phương pháp theo sáng chế, ion crom hóa trị ba trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước thu được bằng cách khử bằng hóa học crom hóa trị sáu hoặc bằng cách hòa tan ít nhất một muối crom hóa trị ba. Trong một số trường hợp, tốt hơn là ion crom hóa trị ba thu được bằng cách hòa tan ít nhất một muối crom hóa trị ba, tốt hơn là ít nhất một muối crom hóa trị ba hòa tan trong nước, vì dung dịch thụ động hóa như vậy tạo ra khả năng chống chịu sự ăn mòn do mưa axit gây ra tăng rất tốt. Không có giới hạn đặc biệt về muối có thể được sử dụng. Tuy nhiên, muối crom hóa trị ba hòa tan trong nước được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm crom sulfat (bazơ và/hoặc axit), crom clorua, crom format, và crom axetat. Tuy nhiên, trong các trường hợp khác, tốt hơn là ion crom hóa trị ba thu được bằng cách khử bằng hóa học crom hóa trị sáu vì độ bền chống ăn mòn ăn tượng trong thử nghiệm phun muối trung tính (NSST) được quan sát thêm với việc tăng khả năng chống chịu sự ăn mòn do mưa axit gây ra.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, độ pH của dung dịch thụ động hóa axit dạng nước nằm trong khoảng từ 3,0 đến 5,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3,1 đến 4,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,3 đến 3,9. Độ pH được tham chiếu ở 20°C. Nếu độ pH cao hơn đáng kể 5,0, thu được mức kết tủa không mong muốn trong dung dịch thụ động hóa. Nếu độ pH thấp hơn đáng kể 3,0, thu được mức chống chịu không đủ với sự ăn mòn do mưa axit gây ra. Tốt hơn là, khoảng pH nêu trên thu được và/hoặc duy trì được bằng cách bổ sung hydroxit, tốt hơn là bằng lần lượt natri hydroxit và axit phosphoric.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, tổng nồng độ của ion crom hóa trị ba trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước nằm trong khoảng từ 0,1 g/L đến 50 g/L, tính theo tổng thể tích của dung dịch thụ động hóa axit dạng nước, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 25 g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 10 g/L, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 7 g/L, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2 g/L đến 7 g/L. Tổng nồng độ này tính theo khối lượng phân tử là 52 g/mol đối với crom. Nếu tổng nồng độ của ion crom hóa trị ba thấp hơn đáng kể 0,1 g/L, không quan sát được hiệu ứng thụ động hóa. Nếu tổng nồng độ vượt đáng kể 50 g/L, thường xuyên quan sát được các thay đổi không mong muốn về sắc thái quang của lớp ngoài cùng như đốm gỉ và mờ nhòe. Hơn thế nữa, tổng nồng độ cao hơn 50 g/L, quy trình thụ động hóa thường không còn hiệu quả về mặt chi phí.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, tổng nồng độ của ion phosphat trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 90 g/L, tính theo tổng thể tích của dung dịch thụ động hóa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 g/L đến 50 g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 40 g/L, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 8 g/L đến 30 g/L. Tổng nồng độ này tính theo khối lượng phân tử là 95 g/mol đối với ion phosphat (PO_4^{3-}). Trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế, tốt hơn là ion phosphat tạo ra các phức với ion crom hóa trị ba hoặc ít nhất là được proton hóa theo độ pH axit của dung dịch thụ động hóa axit dạng nước (ví dụ, H_2PO_4^- ở độ pH 3,5).

Ở bước (ii), dung dịch thụ động hóa axit dạng nước chứa một hoặc nhiều, tốt hơn là chỉ có một, anion của gốc axit hữu cơ, tốt nhất là nhằm mục đích tạo phức. Trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước, một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ được proton hóa (tức là được có mặt dưới dạng axit hữu cơ tương ứng) hoặc được khử proton hóa (tức là được có mặt dưới dạng anion tương ứng của gốc axit hữu cơ), phụ thuộc vào độ pH của dung dịch, hằng số phân ly axit của axit hữu cơ tương ứng, và các phức hợp bao gồm anion của gốc axit hữu cơ

cơ. Nếu anion của gốc axit hữu cơ là anion của gốc axit hữu cơ với nhiều hơn một nhóm carboxylic, anion có thể lần lượt được proton hóa/khử proton hóa.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước:

- được chọn từ nhóm bao gồm anion của gốc axit hữu cơ có một gốc carboxylic, anion của gốc axit hữu cơ có hai gốc carboxylic, và anion của gốc axit hữu cơ có ba gốc carboxylic,
- tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm anion của gốc axit hữu cơ có hai gốc carboxylic,
- tốt hơn nữa là anion từ axit hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit malic, và axit tartaric,
- tốt nhất là oxalat.

Theo phương pháp được ưu tiên nhất theo sáng chế, một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước của bước (ii) bao gồm ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có hai gốc carboxylic, tốt hơn là bao gồm ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có tổng 2 đến 8 nguyên tử cacbon và hai gốc carboxylic, tốt hơn nữa là ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có tổng 2 đến 6 nguyên tử cacbon và hai gốc carboxylic, tốt nhất là bao gồm ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có tổng 2 đến 4 nguyên tử cacbon và hai gốc carboxylic.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, tổng nồng độ của một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 30 g/L, tính theo tổng thể tích của dung dịch thụ động hóa axit dạng nước, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 g/L đến 14 g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 g/L đến 12 g/L. Tổng nồng độ được xác định tính theo dạng monome được proton hóa hoàn toàn, không được tạo phức của axit hữu cơ tương ứng. Nếu tổng lượng này thấp hơn đáng kể 1 g/L, không quan sát được hiệu ứng thụ động hóa. Nếu tổng lượng này vượt đáng kể 30 g/L, đôi khi quan sát được các thay đổi không mong muốn về sắc thái quang của lớp ngoài cùng, như đốm gỉ và mờ nhòe cũng như hiệu ứng thụ động hóa không đủ.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (ii) dung dịch thụ động hóa axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất crom hóa trị sáu, tốt hơn là hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất crom hóa trị sáu và hợp chất nhôm, tốt hơn nữa là hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất crom hóa trị sáu, hợp chất nhôm, hợp chất mo-lip-đen, hợp chất vanadi, và hợp chất thủy ngân. Theo các thí nghiệm riêng đã cho rằng hợp chất nhôm, hợp chất mo-lip-đen, hợp chất vanadi, và hợp chất thủy ngân có thể can thiệp tiêu cực vào phương pháp xác định và phân tích crom hóa trị sáu trong dung dịch thụ động hóa. Trong một số trường hợp, tốt hơn là dung dịch thụ động hóa hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, mo-lip-đen, vonfram, và các ion của nguyên tố thuộc nhóm 7 (ví dụ, magie) đến nhóm 12 (ví dụ, kẽm) của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Tốt hơn nữa là dung dịch thụ động hóa hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion đồng, ion kẽm, ion niken, và ion sắt. Tốt hơn là, crom hóa trị sáu được xác định và phân tích (bao gồm định lượng) bằng phương pháp diphenylcarbazit đã biết thông thường.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, dung dịch thụ động hóa axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, axit boric, tốt hơn là hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất chứa bo.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, dung dịch thụ động hóa axit dạng nước hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, thioxyanat, tốt hơn là hầu như không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất chứa lưu huỳnh bao gồm nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hóa dưới +6. Tuy nhiên, điều đó có nghĩa là dung dịch thụ động hóa, ví dụ, có thể chứa các ion sulfat (trạng thái oxy hóa bằng +6), ví dụ, như anion của muối dẫn điện (xem phần mô tả dưới đây).

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, dung dịch thụ động hóa axit dạng nước chứa một hoặc nhiều muối dẫn điện. Tốt hơn là, tính dẫn điện của dung dịch thụ động hóa nằm trong khoảng từ 1 mS/cm đến 30 mS/cm, được xác định ở 25°C. Tốt hơn là, một hoặc nhiều muối dẫn điện được chọn từ nhóm bao gồm muối chứa sulfat, muối chứa nitrat, và muối chứa perchlorat. Tốt nhất là, cation của một hoặc nhiều muối dẫn điện là natri. Do đó, tốt nhất là một hoặc nhiều muối

dẫn điện được chọn từ nhóm bao gồm natri sulfat, natri nitrat, và natri perclorat. Trong một số trường hợp, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó cation không được chọn từ nhóm bao gồm kali, amoni, và magie, tốt hơn nữa là không được chọn từ nhóm bao gồm kali, amoni, magie, canxi, stronti, và bari, tốt nhất là không được chọn từ nhóm bao gồm kali, amoni, và kim loại kiềm thổ. Tốt hơn là, điều đó có nghĩa là dung dịch thụ động hóa trong phương pháp theo sáng chế không bao gồm cation được chọn từ nhóm bao gồm kali, amoni, và magie, tốt hơn nữa là không bao gồm cation được chọn từ nhóm bao gồm kali, amoni, magie, canxi, stronti, và bari, tốt nhất là không bao gồm cation được chọn từ nhóm bao gồm kali, amoni, và kim loại kiềm thổ. Tính dẫn điện nêu trên được ưu tiên vì ở bước (iii) của sơ vận hành điện áp của dung dịch thụ động hóa có thể được duy trì tương đối thấp và, do đó, thiết bị chỉnh lưu với cửa sổ vận hành điện áp tương đối nhỏ có thể được sử dụng, có hiệu quả về chi phí. Tốt hơn là, tổng nồng độ của muối dẫn điện trong dung dịch thụ động hóa nằm trong khoảng từ 0 g/L đến 30 g/L, tính theo tổng thể tích của dung dịch thụ động hóa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 g/L đến 28 g/L.

Theo các thí nghiệm riêng, kali cation và các ion kim loại thổ trong một số trường hợp gây ra sự kết tủa không mong muốn trong dung dịch thụ động hóa tương ứng. Trong các thí nghiệm với amoni cation trong dung dịch thụ động hóa tương ứng đôi khi quan sát được rằng sau bước (iii) trong một số trường hợp sắc thái quang của lớp ngoài cùng bị ảnh hưởng tiêu cực và xuất hiện đốm gỉ hoặc mờ nhòe.

Ở bước (iii) của phương pháp theo sáng chế, nền (hoạt động như catot) được tiếp xúc với dung dịch thụ động hóa (tốt hơn là bằng cách nhúng nền vào dung dịch thụ động hóa) và dòng điện đặt được giữa nền và anot (anot cũng thường được nhúng vào dung dịch thụ động hóa) sao cho lớp thụ động hóa được lắng phủ lên lớp ngoài cùng.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (iii) anot được chọn từ nhóm bao gồm anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp, anot graphit, và anot thép, tốt nhất là anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp. Được đặc biệt ưu tiên là các anot

không hòa tan như anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp. Theo các thí nghiệm riêng trong phương pháp theo sáng chế, không mong muốn anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp có tốc độ oxy hóa anot crom hóa trị ba thành crom hóa trị sáu tương đối thấp. Tốt hơn là, phương pháp theo sáng chế được thực hiện theo cách sao cho tổng lượng của crom hóa trị sáu trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước (nếu ở tất cả các anot được tạo ra ở bước (iii)) duy trì dưới mức phát hiện trong khi phương pháp theo sáng chế được thực hiện (để phát hiện crom hóa trị sáu, xem phần mô tả trên đây). Điều này có thể đạt được bằng cách sử dụng anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp này. Anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp được ưu tiên bao gồm một hoặc nhiều oxit được chọn từ nhóm bao gồm titan oxit, iridi oxit, ruteni oxit, và platin oxit.

Tốt hơn, nếu dòng điện ở bước (iii) là dòng điện một chiều, tốt hơn nữa là không bao gồm xung. Tuy nhiên, dòng điện này cũng như tổng nồng độ của ion crom hóa trị ba trong dung dịch thụ động hóa không đủ để lắng phủ crom kim loại ở bước (iii) lên lớp ngoài cùng. Điều đó có nghĩa là lớp thụ động hóa không phải là lớp crom kim loại bổ sung mà là lớp của hợp chất chứa crom hóa trị ba.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (iii) dòng điện đạt được với mật độ dòng catot nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 A/dm², tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4 A/dm², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 3 A/dm², tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2 A/dm². Nếu cường độ dòng điện thấp hơn đáng kể 0,1 A/dm², không thu được hiệu ứng thụ động hóa đủ. Nếu cường độ dòng điện vượt đáng kể 8 A/dm², đôi khi quan sát được các thay đổi không mong muốn về sắc thái quang của lớp ngoài cùng như đốm gỉ và mờ nhòe, và kèm theo là hiệu ứng thụ động hóa không đủ.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (iii) dòng điện đạt được trong khoảng thời gian từ 10 đến 300 giây, tốt hơn là từ 12 đến 240 giây, tốt hơn nữa là từ 15 đến 120 giây, tốt nhất là từ 20 đến 60 giây. Nếu khoảng thời gian thấp hơn đáng kể 10 giây, không thu được hiệu ứng thụ động hóa đủ. Nếu khoảng thời gian vượt đáng kể 300 giây, quan sát được các thay đổi không mong muốn về

sắc thái quang của lớp ngoài cùng như đốm gi và mờ nhòe trong một số trường hợp.

Theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, ở bước (iii) nhiệt độ của dung dịch thụ động hóa nằm trong khoảng từ 20°C đến 40°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 22°C đến 30°C. Nếu nhiệt độ vượt đáng kể 40°C, đôi khi quan sát được các thay đổi không mong muốn về sắc thái quang của lớp ngoài cùng như đốm gi và mờ nhòe và kèm theo là hiệu ứng thụ động hóa không đủ. Hơn thế nữa, có thể xảy ra sự kết tủa không mong muốn.

Tốt hơn là, lớp thụ động hóa thu được sau bước (iii) có độ dày lớp tối đa là 4 nm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 3 nm hoặc thấp hơn, tốt nhất là 2 nm hoặc thấp hơn.

Hơn thế nữa, lớp thụ động hóa là trong và không ảnh hưởng đến màu sắc hoặc độ sáng của lớp ngoài cùng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được giải thích tiếp bằng các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế dưới đây.

Tất cả các ví dụ thí nghiệm được tổng kết trong Bảng sau. Các giải thích thêm được nêu dưới đây.

STT	Nền	Chế phẩm lắng phủ (DC)	Lớp ngoài cùng (OuL)	Dung dịch nhúng (IS)	Dung dịch thụ động hóa (PS)	Kết quả thử nghiệm Kesternich
Ví dụ so sánh						
1	BRASS	DC1	OuL1	--	--	không đạt
2	BRASS	DC1	OuL1	--	PS2	không đạt
3	BRASS	DC1	OuL1	IS	PS1	không đạt
4	BRASS	DC1	OuL1	IS	PS2	không đạt
5	ABS	DC1	OuL1	--	--	không đạt
6	ABS	DC1	OuL1	--	PS2	không đạt

7	ABS	DC1	OuL1	IS	PS2	không đạt
8	BRASS	DC2	OuL2	--	--	không đạt
9	ABS	DC2	OuL2	--	--	không đạt
Ví dụ theo sáng chế						
10	BRASS	DC2	OuL2	--	PS2	đạt
11	BRASS	DC2	OuL2	*	PS1	đạt
12	BRASS	DC2	OuL2	IS	PS2	đạt
13	BRASS	DC2	OuL2	IS	PS1	đạt
14	ABS	DC2	OuL2	--	PS2	đạt
15	ABS	DC2	OuL2	IS	PS2	đạt

No. dùng để chỉ số thí nghiệm tương ứng.

* để chỉ sự tiếp xúc chỉ với axit phosphoric ở 28°C

Bước (i), cung cấp nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng:

BRASS để chỉ mẫu thử nghiệm (ví dụ, tấm hoặc ống) được làm bằng đồng, là nền cơ sở mà được ưu tiên theo sáng chế là hợp kim kim loại. Trước tiên, mỗi nền cơ sở được làm sạch ở nhiệt độ trong phòng trong một loạt các dung dịch làm sạch để thu được nền cơ sở đã được làm sạch. Sau khi làm sạch, nền cơ sở đã được làm sạch được hoạt hóa trong dung dịch axit (UniClean 675, Atotech) ở nhiệt độ trong phòng trong 30 giây. Sau khi hoạt hóa, lớp niken sáng màu được lắng phủ lên nền cơ sở đã được hoạt hóa (Supreme Plus, Atotech) trong khoảng 20 phút ở 4 A/dm². Sau đó, nền cơ sở với lớp niken sáng màu được hoạt hóa trong dung dịch axit (UniClean 675, Atotech) để lắng phủ tiếp lớp hợp kim crom ngoài cùng. Do đó, lớp hợp kim crom ngoài cùng là lớp gồm chồng hai lớp trên bề mặt của nền cơ sở.

ABS để chỉ mẫu thử nghiệm (ví dụ, tấm) được làm bằng acrylnitril butadien styrol (ABS), là nền cơ sở hữu cơ được ưu tiên theo sáng chế. Trước tiên, từng nền cơ sở được làm sạch ở 50°C để thu được nền cơ sở đã được làm sạch. Sau khi làm sạch, nền cơ sở đã được làm sạch này được ăn mòn bằng axit cromsulfuric, tiếp theo là được đưa vào khử và hoạt hóa bằng paladi. Các lớp ni-

ken không điện, đồng không điện và đồng điện phân lần lượt được lắng phủ. Trước khi lắng phủ lớp hợp kim crom ngoài cùng, lớp niken sáng màu được lắng phủ trong khoảng 20 phút ở 4 A/dm^2 . Sau đó, nền cơ sở với lớp niken sáng màu được hoạt hóa trong dung dịch axit (UniClean 675, Atotech) để lắng phủ tiếp lớp hợp kim crom ngoài cùng. Do đó, lớp hợp kim crom ngoài cùng là lớp gồm chồng nhiều lớp trên bề mặt của nền cơ sở.

Chế phẩm lắng phủ DC1 để chỉ chế phẩm dùng cho các ví dụ so sánh chứa 22 g/L ion crom hóa trị ba, 12% khối lượng ion clorua, và 80 ppm ion sắt. Hơn thế nữa, DC1 bao gồm axit boric, ion amoni, và axit mono-carboxylic. Độ pH nằm trong khoảng từ 2,7 đến 3,0.

Chế phẩm lắng phủ DC2 để chỉ chế phẩm theo sáng chế, ví dụ, chứa 9 g/L ion crom hóa trị ba, 0% khối lượng ion clorua, 0% khối lượng ion amoni, và $(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{NH})\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 4 ppm đến 60 ppm. Hơn thế nữa, DC2 bao gồm axit boric, saccharin, và axit dicarboxylic. Độ pH nằm trong khoảng từ 3,4 đến 3,6.

Lớp ngoài cùng OuL1 (Ví dụ so sánh) để chỉ lớp hợp kim crom ngoài cùng có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* thấp hơn đáng kể 79, trong các ví dụ cụ thể này nằm trong khoảng từ 72,3 to 73,5. Kênh màu a^* là khoảng không, tức là nằm trong khoảng từ -0,02 đến +0,03, và b^* nằm trong khoảng từ +1,5 đến +1,9. Theo sáng chế, lớp ngoài cùng như vậy không đủ sáng so với lớp hợp kim crom ngoài cùng sáng màu với L^* bằng 79 hoặc cao hơn. OuL1 bao gồm, tính theo tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng, 80% nguyên tử đến 85% nguyên tử crom, 4% nguyên tử đến 9% nguyên tử cacbon, 5% nguyên tử đến 11,5% nguyên tử oxy, khoảng 5% nguyên tử sắt, và 0% nguyên tử lưu huỳnh. OuL1 thu được từ chế phẩm lắng phủ DC1 (35°C , 10 A/dm^2 , 1,5 phút).

Lớp ngoài cùng OuL2 (Ví dụ theo sáng chế) để chỉ lớp hợp kim crom ngoài cùng có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* cao hơn đáng kể 79, trong các ví dụ cụ thể này độ sáng nằm trong khoảng từ 81,0 đến 83,4. Theo sáng chế, đây là độ sáng mong muốn. Kênh màu a^* nằm trong khoảng từ -0,6 đến -0,3, và b^* nằm trong khoảng từ +0,7 đến +1,4. OuL2 bao gồm, tính theo

tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng, 80% nguyên tử đến 85% nguyên tử crom, 6% nguyên tử đến 7% nguyên tử cacbon, 8% nguyên tử đến 10,5% nguyên tử oxy, 0,6% nguyên tử đến 1,5% nguyên tử lưu huỳnh, và 0% nguyên tử sắt. OuL2 thu được từ chế phẩm lắng phủ DC2 (55°C, 5 A/dm², 5 phút).

Các giá trị L^* , a^* , và b^* được xác định bằng quang kế, quang phổ kế Konica Minolta Cm-700d, với các thông số Hệ màu: $L^* a^* b^*$, Chế độ: SCI + SCE, góc quan sát: 10°, nguồn sáng: D65, vùng chiếu sáng 11 mm, vùng đo 8 mm. Các thiết lập này được chọn theo cách sao cho lớp ngoài cùng tham chiếu được tạo ra từ crom hóa trị sáu chứa 90% nguyên tử crom và 10% nguyên tử oxy, tính theo tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng tham chiếu, (không có lượng đáng kể của các nguyên tố khác) dẫn đến thu được giá trị L^* nằm trong khoảng từ 84 đến 85.

Tùy ý Bước (ii-a), nhúng nền vào dung dịch nhúng (IS):

IS để chỉ dung dịch nhúng là axit mạnh với độ pH bằng khoảng 1,3, bao gồm, tính theo tổng thể tích của dung dịch nhúng, khoảng 10 g/L ion crom hóa trị ba, khoảng 83 g/L ion phosphat, và khoảng 1,5 g/L axit malic. Nếu được áp dụng, bước nhúng này được thực hiện trong 10 giây ở nhiệt độ 25°C.

Bước (ii), cung cấp dung dịch thụ động hóa axit dạng nước (PS):

PS1 để chỉ dung dịch thụ động hóa axit dạng nước với độ pH bằng 3,5, chứa khoảng 5 g/L ion crom hóa trị ba, khoảng 14 g/L ion phosphat, và khoảng 10 g/L anion oxalat. PS1 bao gồm crom (III) phosphat hòa tan, crom (III) oxalat, và axit phosphoric (10% tổng khối lượng của dung dịch thụ động hóa).

PS2 để chỉ dung dịch thụ động hóa axit dạng nước gần giống với PS1, chỉ khác là ion crom hóa trị ba thu được bằng cách khử axit cromic hóa trị sáu bằng hydro peroxit với sự có mặt của axit phosphoric và tiếp theo là bổ sung axit oxalic.

Bước (iii), cho nền này tiếp xúc với dung dịch thụ động hóa:

Việc tiếp xúc ở bước (iii) được thực hiện trong khoảng thời gian từ 30 đến 60 giây ở 25°C với dòng điện có cường độ là 1 A/dm² và anot được phủ oxit kim loại hỗn hợp không hòa tan.

Kết quả thử nghiệm Kesternich:

Thử nghiệm Kesternich được thiết kế để đánh giá khả năng chống chịu sự ăn mòn do mưa axit gây ra (đôi khi còn được gọi là sự ăn mòn gây ra bởi không khí công nghiệp). Nó là thử nghiệm nhanh về mức ăn mòn bằng cách cho mẫu thử nghiệm tiếp xúc với thời tiết có nước ngưng tụ chứa lưu huỳnh đioxit.

Đối với mỗi thí nghiệm (xem số thử nghiệm “No.” trong Bảng), 2 đến 3 mẫu giống nhau được chuẩn bị và thử nghiệm trong ba chu trình, mỗi chu trình kéo dài trong khoảng 24 giờ (8 giờ ở 40°C, tiếp theo là khoảng 16 giờ trong điều kiện xung quanh).

Thử nghiệm Kesternich được thực hiện trong thiết bị từ Liebis KB300 (với tổng thể tích của buồng thử nghiệm là 300 lít) và theo kiểu “tiếp xúc liên tục” dựa theo tiêu chuẩn ISO 6270-2 AHT. Do đó, bộ điều khiển được vận hành ở chế độ AHT. Nồng độ lưu huỳnh đioxit danh định bằng 0,067% thể tích thu được bằng cách bổ sung 2,0 lít lưu huỳnh đioxit. Mỗi mẫu thử nghiệm được đặt vào trong buồng và được phân cách với nhau bởi một khoảng cách là ít nhất 20 mm. Trước khi bắt đầu thử nghiệm, tổng thể tích 2 lít nước với độ dẫn không quá 500 $\mu\text{S/m}$ được đưa vào thiết bị. Thử nghiệm được bắt đầu và nhiệt độ thử nghiệm là 40°C thu được trong vòng 1,5 giờ sau khi bắt đầu thử nghiệm, và giữ không đổi thêm trong 6,5 giờ nữa, sao cho nước ngưng tụ (axit sulfuric) được tạo ra trên bề mặt của mẫu thử nghiệm. Sau 8 giờ (1,5 giờ + 6,5 giờ) này, buồng thử nghiệm được thông hơi và để nguội đến nhiệt độ xung quanh trong vòng 1,5 giờ và để duy trì ở trạng thái này thêm trong 14,5 giờ (do đó thu được 16 giờ khác nữa) để làm khô trong buồng này. Chu trình này được lặp lại hai lần để thu được tổng ba chu trình.

Việc đánh giá mức suy giảm quang học được thực hiện sau mỗi chu trình, trong đó việc đánh giá cuối được thực hiện sau chu trình thứ ba. Kết quả của đánh giá cuối được thể hiện trong Bảng.

Để đánh giá cuối mức suy giảm quang học được phân loại thành một trong hai tiêu chí sau:

“Đạt” để chỉ khả năng chống chịu sự ăn mòn và mức suy giảm quang học đáng kể sau thử nghiệm Kesternich. Yêu cầu tối thiểu đó là ít nhất 80% tổng diện

tích của lớp hợp kim crom ngoài cùng của mẫu thử nghiệm tương ứng không bị suy giảm quang học.

“Không đạt” đề chỉ mức suy giảm quang học nghiêm trọng và không thể chấp nhận được trên toàn bộ lớp ngoài cùng quan sát được sau thử nghiệm Kesternich. Điều này thường có nghĩa là thấp hơn đáng kể 80% tổng diện tích của lớp hợp kim crom ngoài cùng của mẫu thử nghiệm tương ứng không bị suy giảm quang học. Điều này có nghĩa là lần lượt 20% hoặc cao hơn tổng diện tích của lớp hợp kim crom ngoài cùng có mức suy giảm quang học không mong muốn, có thể nhận biết được.

Mức suy giảm quang học được đánh giá bởi panen gồm ít nhất hai chuyên gia có trình độ bằng các phương pháp đánh giá trực quan với sự trợ giúp của giấy nền. Mức suy giảm quang học bao gồm mức ăn mòn lớp ngoài cùng, mức ăn mòn nền cơ sở hoặc các lớp dưới lớp ngoài cùng chừng nào có thể nhận biết được bằng quang học, cũng như dạng biến màu bất kỳ, bao gồm đốm gỉ và mờ nhòe.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp làm tăng độ bền chống ăn mòn của nền có lớp hợp kim crom ngoài cùng, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(i) tạo ra nền có lớp ngoài cùng này, lớp này:

- có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* bằng 79 hoặc cao hơn,
- chứa oxy và cacbon, và
- chứa sắt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% nguyên tử đến 1% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này,

(ii) tạo ra dung dịch thụ động hóa axit dạng nước, trong đó dung dịch này chứa:

- ion crom hóa trị ba,
- ion phosphat,
- một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ,

(iii) cho nền này tiếp xúc với dung dịch thụ động hóa và cho dòng điện chạy giữa nền dưới dạng catot và anot trong dung dịch thụ động hóa sao cho lớp thụ động hóa được lắng phủ lên trên lớp ngoài cùng này,

trong đó:

ở bước (i) lớp hợp kim crom ngoài cùng được lắng phủ bằng cách điện phân từ chế phẩm lắng phủ axit dạng nước, trong đó chế phẩm này chứa:

- ion crom hóa trị ba,
- ít nhất một axit hữu cơ chứa gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, và
- ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,1% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ này.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước (i) lớp ngoài cùng có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với độ sáng L^* bằng 80 hoặc cao hơn, tốt hơn là bằng 81 hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là bằng 82 hoặc cao hơn.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước (i) lớp ngoài cùng có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với kênh màu a^* nằm trong khoảng từ -2,0 đến +2,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -1,0 đến +1,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,9 đến +0,1, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,9 đến -0,1.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) lớp ngoài cùng có khoảng màu xác định được bằng CIELAB với kênh màu b^* nằm trong khoảng từ -4,0 đến +4,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -2,0 đến +3,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,5 đến +2,0, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -0,25 đến +1,0.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) trong lớp ngoài cùng cacbon có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 2% nguyên tử đến 10% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4% nguyên tử đến 9% nguyên tử, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5% nguyên tử đến 8% nguyên tử, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6% nguyên tử đến 7% nguyên tử.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) trong lớp ngoài cùng oxy có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 2% nguyên tử đến 15% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% nguyên tử đến 12% nguyên tử, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7% nguyên tử đến 11% nguyên tử, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8% nguyên tử đến 10,5% nguyên tử.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) lớp ngoài cùng chứa lưu huỳnh, tốt hơn là với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0,3% nguyên tử đến 3,0% tổng số nguyên tử trong lớp ngoài cùng này, tốt hơn là

nằm trong khoảng từ 0,4% nguyên tử đến 2,5% nguyên tử, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6% nguyên tử đến 1,5% nguyên tử.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước của bước (i) ít nhất một axit hữu cơ chứa gốc isothiureido và muối của nó bao gồm ít nhất một axit mono-carboxylic chứa gốc isothiureido và/hoặc muối của nó, tốt hơn là bao gồm ít nhất một axit mono-carboxylic chứa gốc isothiureido kết thúc và/hoặc muối của nó.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước của bước (i) ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó bao gồm hợp chất $(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{NH})\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ và/hoặc muối của nó, trong đó m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 4.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong chế phẩm lắng phủ axit dạng nước của bước (i) ít nhất một axit hữu cơ bao gồm gốc isothiureido và muối của nó bao gồm hợp chất $(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{NH})\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ và/hoặc muối của nó, tốt hơn là hợp chất $(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{NH})\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ và/hoặc muối của nó.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng nước không chứa một, nhiều hơn một hoặc tất cả các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm thioure, thiosulfat, và ion amoni.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) chế phẩm lắng phủ axit dạng nước chứa ion clorua với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,05% tổng khối lượng của chế phẩm lắng phủ này, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,03% khối lượng, tốt hơn nữa

là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,01% khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 0,005% khối lượng.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ trong dung dịch thụ động hóa axit dạng nước của bước (ii) chứa ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có hai gốc carboxylic, tốt hơn là chứa ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có tổng 2 đến 8 nguyên tử cacbon và hai gốc carboxylic, tốt hơn nữa là ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có tổng 2 đến 6 nguyên tử cacbon và hai gốc carboxylic, tốt nhất là chứa ít nhất một anion của gốc axit hữu cơ có tổng 2 đến 4 nguyên tử cacbon và hai gốc carboxylic.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (i) lớp ngoài cùng không có vết nứt và không có lỗ rỗng.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trước bước (iii) còn bao gồm bước (ii-a) nhúng nền thu được sau bước (i) vào dung dịch xử lý nhúng dạng nước chứa:

- ion crom hóa trị ba,
 - ion phosphat,
 - một hoặc nhiều hơn một anion của gốc axit hữu cơ,
- trong đó trong bước nhúng này dòng điện không được cho chạy qua.