



(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)



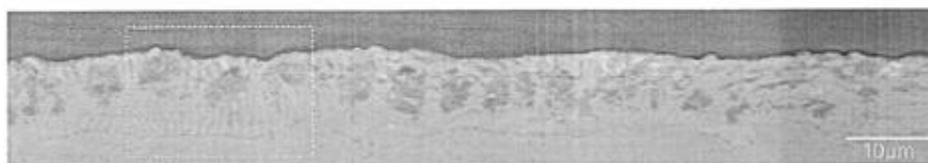
1-0026427

(51)^{2006.01} C23C 2/06; B32B 15/095; C22C 18/04; (13) B
C23C 8/16; C23C 22/83; C23C 28/00;
C23C 8/00; B32B 15/08; C23C 22/73

-
- (21) 1-2014-03538 (22) 29/06/2012
(86) PCT/JP2012/004254 29/06/2012 (87) WO 2013/160973 31/10/2013
(30) 2012-100437 25/04/2012 JP; 2012-134807 14/06/2012 JP
(45) 25/11/2020 392 (43) 26/01/2015 322A
(73) Nisshin Steel Co., Ltd. (JP)
3-4-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8366 Japan
(72) Tadashi NAKANO (JP); Masaya YAMAMOTO (JP); Hirofumi TAKETSU (JP).
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)
-

(54) TẤM THÉP MẠ ĐEN

(57) Sáng chế đề cập đến tấm thép mạ đen bao gồm lớp được mạ kẽm chứa Al và Mg bằng cách nhúng nóng, lớp này chứa từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al, từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, và chứa Zn oxit màu đen được phân bố theo dạng lớp trong lớp mạ. Zn oxit màu đen là Zn oxit thu được từ pha Zn_2Mg . Độ sáng bề mặt của lớp mạ kẽm chứa Al và Mg nhúng nóng có trị số L^* bằng 60 hoặc nhỏ hơn.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến tấm thép mạ đen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực như vật liệu lợp và vật liệu ốp ngoài của các tòa nhà, đồ gia dụng và xe ô tô, nhu cầu đối với tấm thép có màu đen đang tăng lên do khía cạnh thiết kế và v.v.. Bề mặt của tấm thép có thể được sơn đen bằng cách phủ một lớp vật liệu phủ màu đen lên bề mặt của tấm thép để tạo ra lớp màng phủ màu đen. Tuy nhiên, trong lĩnh vực nêu trên, tấm thép được mạ, chẳng hạn như mạ kẽm nhúng nóng, thì lớp mạ kẽm chứa nhôm bằng cách nhúng nóng, và lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng được sử dụng trong nhiều trường hợp xét từ khía cạnh về khả năng chống ăn mòn. Tấm thép mạ có bề mặt bóng kim loại với màu xám bạc. Do đó, để thu được thiết kế chất lượng có bề ngoài màu đen nhờ ứng dụng vật liệu phủ màu đen, cần có một lớp phủ dày để che giấu màu sắc của tấm thép mạ, dẫn đến chi phí sơn phủ cao. Hơn nữa, màng phủ dày ngăn cản việc hàn điện trở, chẳng hạn như hàn điểm, mà đó là một hạn chế khác.

Để làm phương pháp che giấu độ bóng kim loại với màu xám bạc của tấm thép mạ mà không cần tạo màng phủ màu đen, phương pháp tự hóa đen lớp phủ đã được đề xuất (ví dụ, tham khảo tài liệu sáng chế 1-PTL 1). PTL 1 bộc lộ phương pháp tạo ra lớp màu đen mỏng ở bề mặt lớp mạ bằng cách thổi hơi nước có nhiệt độ cao lên tấm thép mạ kẽm chứa nhôm nhúng nóng trong thời gian 24 giờ hoặc lâu hơn. Tấm thép mạ đen theo PTL 1 có lớp mạ chứa các nguyên tố để thúc đẩy quá trình hóa đen, chẳng hạn như Mg, Cu và Bi. Tuy nhiên, theo mô tả, với hàm lượng các nguyên tố để thúc đẩy quá trình hóa đen lớn hơn 1%, thì hiệu quả thúc đẩy quá trình hóa đen giảm đi do sự hạn chế mức độ oxy hóa của Zn.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

PTL 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số SHO 64-56881

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các nhược điểm trong phương pháp sản xuất tấm thép mạ đen được mô tả trong PTL 1 là khi lớp mạ được hóa đen trong toàn bộ độ dày, thì lớp mạ bị giòn và dễ vỡ do giảm độ bám dính và do đó không thể tạo ra lớp màu đen dày. Do đó, trong tấm thép mạ đen được sản xuất theo phương pháp được mô tả trong PTL 1, khi bề mặt của lớp mạ bị xước do gia công hoặc tương tự, thì màu trắng bạc là màu của chính lớp mạ bị lộ ra làm hỏng vẻ ngoài, và do đó tấm thép mạ đen không thể chịu gia công nặng. Ngoài ra, một nhược điểm khác nữa trong phương pháp sản xuất tấm thép mạ đen được mô tả trong PTL 1 là việc xử lý hóa đen mất nhiều thời gian.

Mục đích của sáng chế là đề xuất tấm thép mạ đen có khả năng duy trì vẻ bề ngoài màu đen sau khi gia công rất tốt và được tạo ra bằng cách hóa đen trong thời gian ngắn.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng có thể giải quyết vấn đề nêu trên bằng cách cho tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng ban đầu chứa từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al và từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, bao gồm các pha Zn_2Mg được phân bố trong lớp mạ, tiếp xúc với hơi nước trong buồng kín, và thực hiện nghiên cứu khác để hoàn tất sáng chế.

Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến tấm thép mạ đen sau đây:

[1] Tấm thép mạ đen bao gồm lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, lớp này chứa từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al và từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, với kẽm oxit màu đen được phân bố trong lớp mạ, lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có độ sáng bề mặt được đặc trưng bởi trị số L^* bằng 60 hoặc nhỏ hơn.

[2] Tấm thép mạ đen theo [1], trong đó kẽm oxit màu đen được phân bố theo dạng lớp trong lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng.

[3] Tấm thép mạ đen theo [1] hoặc [2], trong đó kẽm oxit màu đen là kẽm oxit thu được từ pha Zn_2Mg .

[4] Tấm thép mạ đen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [1] đến [3], trong đó tấm thép này còn có thêm màng phủ vô cơ trên lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm

bằng cách nhúng nóng.

[5] Tấm thép mạ đen theo [4], trong đó màng phủ vô cơ bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm chỉ gồm có oxit của kim loại van, oxoat của kim loại van, hydroxit của kim loại van, phosphat của kim loại van, và florua của kim loại van.

[6] Tấm thép mạ đen theo [5], trong đó kim loại van là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm có Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si và Al.

[7] Tấm thép mạ đen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [1] đến [3], trong đó tấm thép này còn có thêm màng phủ nhựa hữu cơ trên lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng.

[8] Tấm thép mạ đen theo [7], trong đó nhựa hữu cơ có mặt trong màng phủ nhựa hữu cơ là nhựa gốc uretan thu được bằng phản ứng của các polyol bao gồm polyol gốc ete và polyol gốc este với polyisoxyanat, tỷ lệ của polyol gốc ete trong các polyol là từ 5 đến 30% khối lượng.

[9] Tấm thép mạ đen theo [8], trong đó màng phủ nhựa hữu cơ còn chứa phenol đa hóa trị.

[10] Tấm thép mạ đen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [7] đến [9], trong đó màng phủ nhựa hữu cơ chứa chất bôi trơn.

[11] Tấm thép mạ đen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [7] đến [10], trong đó màng phủ nhựa hữu cơ chứa một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm chỉ gồm có oxit của kim loại van, oxoat của kim loại van, hydroxit của kim loại van, phosphat của kim loại van, và florua của kim loại van.

[12] Tấm thép mạ đen theo [11], trong đó kim loại van là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm có Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si và Al.

[13] Tấm thép mạ đen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [7] đến [12], trong đó màng phủ nhựa hữu cơ là lớp dạng lớp hoặc lớp phủ.

[14] Tấm thép mạ đen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [7] đến [13], trong đó màng phủ nhựa hữu cơ là lớp phủ trong.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, tấm thép mạ đen có bề ngoài màu đen với đặc tính thiết kế rất tốt và có khả năng duy trì vẻ bề ngoài màu đen sau khi xử lý gia công rất tốt có thể được sản xuất bằng cách xử lý hóa đen trong thời gian ngắn. Tấm thép mạ đen được sản xuất được theo sáng chế rất tốt về mặt thiết kế, có khả năng giữ màu, khả năng tạo hình nén, và khả năng chống ăn mòn, có thể ứng dụng làm tấm thép mạ để, ví dụ, làm vật liệu lợp và vật liệu ốp ngoài cho các tòa nhà, đồ gia dụng và xe ô tô.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1A là ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học minh họa mặt cắt ngang của lớp mạ của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng sau khi xử lý bằng hơi nước;

Fig.1B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét minh họa mặt cắt ngang trong trường quan sát tương tự như trên Fig.1A;

Fig.2A là ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học của vùng được chỉ ra bằng các đường nét đứt trên Fig.1A và Fig.1B;

Fig.2B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của vùng được chỉ ra bằng các đường nét đứt trên Fig.1A và Fig.1B;

Fig.2C là đồ thị minh họa vi cấu trúc của vùng được chỉ ra trên Fig.2A và Fig.2B;

Fig.3 minh họa các hình ảnh phân bố nguyên tố trong lớp mạ của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng trước và sau khi xử lý bằng hơi nước;

Fig.4A phổ cộng hưởng tự quay điện tử (electron spin resonance (ESR)) cho mẫu bột được lấy từ bề mặt của tấm Zn_2Mg trước khi xử lý bằng hơi nước;

Fig.4B là phổ cộng hưởng tự quay điện tử cho mẫu bột được lấy từ bề mặt của tấm Zn_2Mg sau khi xử lý bằng hơi nước để hóa đen;

Fig.5 là đồ thị minh họa các kết quả phân tích XPS của lớp mạ của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng trước và sau khi xử lý bằng hơi nước;

Fig.6A là ảnh chụp minh họa bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng sau khi xử lý bằng hơi nước trong hệ thống hồ; và

Fig.6B là ảnh chụp minh họa bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng sau khi xử lý bằng hơi nước trong hệ thống kín.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Tấm thép mạ đen

Tấm thép mạ đen theo sáng chế bao gồm tấm thép nền và lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng (sau đây được gọi là "lớp mạ"). Tấm thép mạ đen theo sáng chế còn có thêm màng phủ vô cơ hoặc màng phủ nhựa hữu cơ trên lớp mạ.

Tấm thép mạ đen theo sáng chế có đặc điểm bao gồm: 1) kẽm oxit màu đen được phân bố trong lớp mạ; và 2) bề mặt lớp mạ có trị số độ sáng L^* bằng 60 hoặc nhỏ hơn (tốt hơn bằng 40 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa bằng 35 hoặc nhỏ hơn). Độ sáng (trị số L^*) của bề mặt lớp mạ được đo bằng phương pháp đo phản xạ quang phổ với dụng cụ đo độ chênh lệch phổ màu, theo chuẩn JIS K 5600.

Tấm thép nền

Loại thép nền không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ về tấm thép nền để sử dụng bao gồm thép cacbon thấp, thép cacbon trung bình, thép cacbon trung cao, hoặc thép hợp kim. Trong trường hợp đòi hỏi khả năng tạo hình nén tốt, tấm thép để vuốt sâu bao gồm thép cacbon thấp có bổ sung Ti, thép cacbon thấp có bổ sung Nb, hoặc tương tự được ưu tiên sử dụng làm tấm thép nền. Ngoài ra, tấm thép có độ bền cao trong đó có bổ sung P, Si, Mn, hoặc tương tự cũng có thể được sử dụng.

Lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng

Là tấm nền ban đầu cho tấm thép mạ đen theo sáng chế, tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng được sử dụng, bao gồm lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng chứa từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al và từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, với pha Zn_2Mg được phân bố trong lớp mạ. Tốt hơn là, tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng được sử dụng, bao gồm lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng còn chứa pha Al đơn ở dạng vi cấu trúc của lớp mạ. Thuật ngữ "pha Al đơn" có nghĩa là pha Al không có kết cấu otecti chẳng hạn như pha Al'' với Zn ở trạng thái dung dịch rắn. Pha Al đơn

là, ví dụ, Al” cơ bản. Al và Mg, là các nguyên tố để cải thiện khả năng chống ăn mòn của tấm thép mạ nền kẽm, là các nguyên tố thiết yếu để diễn ra sự hóa đen theo sáng chế như sẽ được mô tả sau. Với hàm lượng Mg hoặc hàm lượng Al thấp hơn giá trị giới hạn dưới, không thể thu được khả năng chống ăn mòn thích hợp. Mặt khác, với hàm lượng Al hoặc hàm lượng Mg lớn hơn giá trị giới hạn trên, không thể thu được tấm thép mạ đẹp do tạo ra quá nhiều oxit (gỉ) trên bề mặt mạ trong khi sản xuất tấm thép mạ.

Lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có thành phần được mô tả ở trên bao gồm cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg. Khi quan sát mặt cắt ngang của lớp mạ, ví dụ, như trên các Fig.2A đến Fig.2C, tỷ lệ của cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg trong toàn bộ trong mặt cắt ngang, tuy nhiên, khác nhau phụ thuộc vào thành phần lớp mạ. Trong hệ ba thành phần Zn-Al-Mg, thành phần otecti bao gồm khoảng 4% khối lượng là Al và khoảng 3% khối lượng là Mg. Trong trường hợp thành phần lớp mạ gần với thành phần otecti, cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg theo đó là pha có diện tích lớn nhất trong mặt cắt ngang lớp mạ, có tỷ lệ là khoảng 80%. Tuy nhiên, tỷ lệ diện tích giảm khi thành phần khác xa thành phần otecti, sao cho pha khác ngoài cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg có thể có tỷ lệ diện tích lớn nhất trong một số trường hợp. Phụ thuộc vào thành phần lớp mạ, lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng còn chứa thêm Al” cơ bản. Hình ảnh sơ lược mặt cắt ngang của lớp mạ có thành phần lớp mạ với hàm lượng Al là 6,0% khối lượng, hàm lượng Mg là 3,0% khối lượng, và lượng còn lại là Zn được minh họa, ví dụ, trên Fig.2C. Trong lớp mạ, cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg (trên hình vẽ được biểu diễn là “pha Zn” và “pha Zn₂Mg” (bao gồm pha Al và pha Zn mịn)) và cấu trúc tinh thể cơ bản của Al (trên hình vẽ được biểu diễn là Al” cơ bản) được trộn lẫn với nhau. Al” cơ bản có thể được phân biệt rõ với pha Al của cấu trúc otecti ba thành phần khi quan sát bằng kính hiển vi. Phụ thuộc vào thành phần lớp mạ, tinh thể cơ bản của lớp mạ có thể được tạo ra trên pha Zn, pha Zn₂Mg, hoặc pha Mg₂Si, thay cho pha Al.

Trên Fig.2C, mỗi pha (pha Al, pha Zn và pha Zn₂Mg) trong cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg có kích thước và hình dáng không đều, có cấu trúc dạng lớp. Cấu trúc dạng lớp có nghĩa là trạng thái có các pha được bố trí xen kẽ để tạo ra cấu

trúc otecti, tương ứng.

Pha Al trong cấu trúc otecti ba thành phần được thu được từ pha Al'' (dung dịch rắn Al với Zn được hòa tan, chứa một lượng nhỏ Mg) ở nhiệt độ cao trong sơ đồ cân bằng ba thành phần Al-Zn-Mg. Pha Al'' ở nhiệt độ cao thường tạo thành các pha Al mịn và các pha Zn mịn, các pha này được tách ra khỏi nhau ở nhiệt độ thường. Các pha Al mịn và các pha Zn mịn được phân bố trong pha Zn_2Mg (trên Fig.2C, các pha Al mịn và các pha Zn mịn được phân bố trong pha Zn_2Mg không được thể hiện trên các hình vẽ). Pha Zn trong cấu trúc otecti ba thành phần là dung dịch rắn Zn hòa tan một lượng nhỏ Al và còn hòa tan Mg trong một số trường hợp. Pha Zn_2Mg trong cấu trúc otecti ba thành phần là pha hợp chất liên kim loại xuất hiện ở gần điểm nơi mà hàm lượng ZN đạt khoảng 84% khối lượng trong sơ đồ cân bằng hai thành phần của hệ Zn-Mg. Như được thể hiện trên Fig.2C, các pha Zn_2Mg được phân bố ở dạng phân lớp trên toàn bộ lớp mạ. Mặc dù pha Zn_2Mg được phân bố trong lớp mạ của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, tức là tấm thép mạ đen theo sáng chế, đã được mô tả cho trường hợp pha tạo ra cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/ Zn_2Mg , pha có thể nổi lên để tạo ra cấu trúc otecti hai thành phần Al/ Zn_2Mg hoặc cấu trúc otecti hai thành phần Zn/ Zn_2Mg trong lớp mạ theo sáng chế trong một số trường hợp. Thậm chí trong trường hợp pha Zn_2Mg được thu được từ đó, sáng chế có thể đạt được hiệu quả miễn là pha Zn_2Mg tạo ra cấu trúc otecti. Phụ thuộc vào các điều kiện làm lạnh và thành phần của lớp mạ, pha $Zn_{11}Mg_2$ có thể tồn tại trong lớp mạ trong một số trường hợp. Sự có mặt của pha $Zn_{11}Mg_2$ trong lớp mạ của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, tức là tấm nguyên liệu ban đầu của tấm thép mạ đen theo sáng chế, không gây ra vấn đề gì. Sáng chế có thể đạt được hiệu quả tốt, thậm chí trong trường hợp, ví dụ, một phần của cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/ Zn_2Mg là cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/ $Zn_{11}Mg_2$.

Theo phần mô tả này, oxit và hydroxit được gọi chung là oxit. Theo phần mô tả này, hàm lượng của mỗi thành phần trong lớp mạ được biểu diễn bằng phần trăm khối lượng của mỗi thành phần kim loại có trong lớp mạ chia cho khối lượng của tổng các kim loại có trong lớp mạ. Theo đó, khối lượng của oxy và nước có trong các oxit không nằm trong các thành phần có trong lớp mạ. Khi không rửa giải các thành phần kim loại xuất hiện trong quá trình xử lý bằng hơi nước, do đó hàm lượng mỗi thành

phần trong lớp mạ được giữ không đổi trước và sau khi xử lý bằng hơi nước.

Lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng để sử dụng có thể bao gồm, ví dụ, từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al, từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, và lượng còn lại là Zn và các tạp chất không mong muốn. Để cải thiện độ kết dính của tấm thép nền và lớp mạ, Si giúp ngăn cản sự phát triển của lớp hợp kim Al-Fe ở bề mặt tiếp xúc của tấm thép nền và lớp mạ vào lớp mạ, có thể được thêm vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 2,0% khối lượng. Nồng độ Si vượt quá 2,0% khối lượng có thể khiến cho oxit nền Si cản trở quá trình hóa đen trên bề mặt lớp mạ. Ti, B, hợp kim Ti-B, hợp chất chứa Ti, hoặc hợp chất chứa B có thể được thêm vào vào lớp mạ. Tốt nhất là thiết lập hàm lượng các hợp chất được thêm vào nằm trong khoảng từ 0,001% khối lượng đến 0,1% khối lượng đối với Ti, và nằm trong khoảng từ 0,0005% khối lượng đến 0,045% khối lượng đối với B. Khi thêm quá nhiều Ti hoặc B, có nguy cơ xảy ra hiện tượng kết tủa xuất hiện trong lớp mạ. Ngoài ra, việc bổ sung thêm Ti, B, hợp kim Ti-B, hợp chất chứa Ti, hoặc hợp chất chứa B gây ảnh hưởng một chút đến việc hóa đen bằng xử lý bằng hơi nước.

Độ dày của lớp mạ không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên, tốt hơn nếu độ dày của lớp mạ nằm trong khoảng từ 3 đến 100 μ m. Khi độ dày lớp mạ nhỏ hơn 3 μ m, có khả năng xảy ra việc vết xước sẽ chạm đến tấm thép nền khi xử lý gia công, và do đó có nguy cơ làm giảm khả năng chống ăn mòn và duy trì vẻ bề ngoài màu đen. Ngược lại, khi độ dày lớp mạ dày quá 100 μ m, có nguy cơ lớp mạ và tấm thép nền bị tách ra khỏi nhau ở phần được xử lý vì độ dẻo của lớp mạ khác với độ dẻo của tấm thép nền khi lớp mạ và tấm thép nền bị nén.

Các oxit màu đen

Tấm thép mạ đen theo sáng chế chứa các Zn oxit màu đen được phân bố trong lớp mạ (xem Fig.1A, Fig.2A, và Fig.3). Khái niệm "trong lớp mạ" bao gồm cả bề mặt lớp mạ và ở bên trong lớp mạ.

Fig.1A là ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học thể hiện mặt cắt ngang của lớp mạ trên tấm thép mạ đen theo sáng chế. Fig.1B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của mặt cắt ngang với cùng phạm vi quan sát như trong Fig.1A. Fig.2A là ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học của vùng được chỉ ra bởi các đường nét đứt trên

Fig.1A và Fig.1B. Fig.2B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của vùng được chỉ ra bởi các đường nét đứt trên Fig.1A và Fig.1B. Fig.2C là lược đồ minh họa vi cấu trúc của vùng được chỉ ra trên Fig.2A và Fig.2B. Trên Fig.2C, để tiện cho việc mô tả, vùng kim loại oxy hóa được phân loại thành cùng một nhóm như trước khi oxy hóa (pha Zn, pha Zn_2Mg , và Al'' cơ bản) trên hình vẽ.

Như được minh họa trên các hình vẽ, tấm thép mạ đen theo sáng chế bao gồm các Zn oxyt màu đen thu được từ các pha Zn_2Mg . Các Zn oxyt màu đen được phân bố theo dạng lớp (các oxyt màu đen của Al thu được từ Al'' cơ bản được mô tả sau). Cơ chế tạo ra các Zn oxyt màu đen có thể được giả thiết như sau.

Tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng được cho tiếp xúc với hơi nước trong buồng kín, sao cho lớp oxyt ở bề mặt lớp mạ phản ứng đầu tiên với H_2O để tạo ra hydroxit, trong khi H_2O đi qua lớp oxyt phản ứng với kim loại trong lớp mạ. Tại thời điểm này, Zn có trong pha Zn_2Mg để tạo thành cấu trúc otecti ba thành phần được ưu tiên oxy hóa. Ở thời điểm thuận lợi, việc oxy hóa Zn có trong pha Zn_2Mg xảy ra theo chiều sâu của lớp mạ. Dưới môi trường hơi nước với thế oxy thấp, Mg ở gần các kẽm oxyt, hoạt động mạnh với oxy, chiếm lấy oxy của các kẽm oxyt để trở thành Mg oxyt. Có thể coi là kẽm oxyt bị biến thành các oxyt loại thiếu hụt oxy với thành phần không hợp thức (ví dụ ZnO_{1-x}). Theo cách này, việc tạo ra oxyt loại thiếu hụt oxy cho phép ánh sáng bị giữ lại ở phần thiếu hụt đó, do đó oxyt có màu đen. Do đó, tấm thép mạ đen theo sáng chế cho phép thúc đẩy sự hóa đen do hàm lượng Mg trong lớp mạ tăng lên, đây là điều khác biệt so với tấm thép mạ đen theo PTL 1. Mặt khác, phản ứng oxy hóa của Zn chứa trong pha Zn diễn ra chậm, sao cho phần lớn Zn vẫn ở dạng kim loại. Kết quả là, lớp mạ của tấm thép mạ đen thu được theo sáng chế bao gồm vi cấu trúc của các kẽm oxyt màu đen thu được từ các pha Zn_2Mg . Các kẽm oxyt màu đen được phân bố theo dạng lớp. Phụ thuộc vào thành phần lớp mạ và các điều kiện làm lạnh lớp mạ, các pha $Zn_{11}Mg_2$ cũng có thể tồn tại trong lớp mạ trong một số trường hợp. Trong trường hợp này, Zn có trong pha $Zn_{11}Mg_2$ cũng được oxy hóa, và Mg tồn tại trong vùng lân cận chiếm lấy oxy, để tạo ra các kẽm oxyt thiếu hụt oxy có màu đen.

Trong trường hợp lớp mạ có các tinh thể Al cơ bản, các kẽm oxyt màu đen phát

triển bên trong lớp mạ trong thời gian ngắn hơn. Al hoạt động với H_2O mạnh hơn so với Zn và Mg. Kết quả là, Al kim loại đi đến tiếp xúc với hơi nước ở nhiệt độ cao nhanh chóng tạo ra các oxit. Sau khi Al có trong Al'' nhanh chóng bị oxy hóa, việc oxy hóa Zn có trong pha Zn_2Mg nằm dưới diễn ra ở sâu trong lớp mạ. Pha đơn Al chẳng hạn như Al'' cơ bản có chức năng như là “đường dẫn” để thúc đẩy quá trình oxy hóa Al ở bên trong lớp mạ. Kết quả là, sự có mặt của pha đơn Al chẳng hạn như Al'' cơ bản trong lớp mạ cho phép tạo ra các kẽm oxit màu đen trong lớp mạ trong thời gian ngắn hơn. Giả thiết rằng Al trong cấu trúc otecti ba thành phần cũng có chức năng như là “đường dẫn” để thúc đẩy quá trình oxy hóa Zn. Xem Fig.2A, thấy rằng độ sâu nơi các kẽm oxit màu đen tồn tại là khác nhau giữa vùng có Al'' cơ bản và vùng không có Al'' cơ bản. Tương tự như trên Fig.2A, Al'' cơ bản có bề ngoài màu đen, vì Zn hòa tan trong trạng thái dung dịch rắn trong Al'' cơ bản bị oxy hóa và Zn đã oxy hóa cho phép oxy bị chiếm lấy bởi Al trong vùng lân cận để tạo ra ZnO_{1-x} .

Trong tấm thép mạ đen được mô tả trong PTL 1, chỉ có bề mặt của lớp mạ được hóa đen do sự tạo thành tinh thể kim của ZnO_{1-x} . Ngược lại, trong tấm thép mạ đen theo sáng chế, lớp oxit màu đen được tạo ra trên bề mặt lớp mạ và các kẽm oxit màu đen được phân bố bên trong lớp mạ, dựa trên cơ chế phản ứng được đề cập ở trên. Do đó, tấm thép mạ đen theo sáng chế vẫn có thể giữ được vẻ bề ngoài màu đen ngay cả khi có vết xước trong lớp mạ khi xử lý gia công. Các oxit đã hóa đen ở trong lớp mạ có thể được xác nhận bằng cách quan sát bằng kính hiển vi quang học mặt cắt ngang của lớp mạ (xem Fig.1A và Fig.2A), hoặc bằng cách hỗn hồng hóa các kim loại Zn, Al và Mg trong lớp mạ với dung dịch $HgCl_2$ bão hòa để loại bỏ và chỉ thu lấy các oxit. Oxit màu đen được phân bố trong lớp mạ có thể được hóa đen vào bên trong hoặc chỉ ở bề mặt của nó.

Fig.4A là phổ cộng hưởng tự quay điện tử đối với mẫu bột được chuẩn bị từ bề mặt của tấm Zn_2Mg trước khi xử lý bằng hơi nước. Fig.4B là phổ cộng hưởng tự quay điện tử đối với mẫu bột được chuẩn bị từ bề mặt của tấm Zn_2Mg sau khi xử lý bằng hơi nước. Tấm Zn_2Mg sau khi xử lý bằng hơi nước có vẻ bề ngoài màu đen.

Xem Fig.4A, không quan sát được phổ ESR từ Zn_2Mg . Ngược lại, xem Fig.4B, có sáu đỉnh lớn quan sát được. Từ các vị trí của các đỉnh, có thể thấy rằng Zn_2Mg sau

khi xử lý bằng hơi nước có các electron không được ghép cặp với spin hạt nhân là 5/2. Sự xuất hiện của các electron không được ghép cặp với spin hạt nhân bằng 5/2 có nghĩa là sự có mặt của cấu trúc tinh thể có thiếu sót. Từ các kết quả được trình bày trên Fig.4B, có thể thấy rằng tấm Zn_2Mg có vẻ bề ngoài màu đen sau khi xử lý bằng hơi nước chứa các oxit loại thiếu hụt oxy. Cũng có đề xuất cho rằng việc xử lý bằng hơi nước đối với lớp mạ chứa Zn_2Mg tạo ra các kẽm oxit bị thiếu hụt oxy được hóa đen theo sáng chế.

Fig.5 là đồ thị minh họa kết quả phân tích phổ quang điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) của lớp mạ trên tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng trước và sau khi xử lý bằng hơi nước. Các mặt cắt ngang của lớp mạ trước và sau khi xử lý bằng hơi nước được lộ ra bằng cách cắt nghiêng để kiểm tra trạng thái liên kết của Zn, Al và Mg trong khu vực với đường kính xấp xỉ 10 μ m ở tâm của lớp mạ. Kết quả là, đã xác nhận được là các oxit (các oxit và các hydroxit) của các nguyên tố tương ứng được tạo ra nhờ xử lý bằng hơi nước như được thể hiện trên Fig.5.

Màng phủ vô cơ và màng phủ nhựa hữu cơ

Bề mặt của lớp mạ trên tấm thép mạ đen theo sáng chế có thể được phủ màng phủ vô cơ hoặc màng phủ nhựa hữu cơ. Màng phủ vô cơ và màng phủ nhựa hữu cơ giúp cải thiện khả năng chống ăn mòn và khả năng chống xước (giữ nguyên vẻ bề ngoài màu đen) cho tấm thép mạ đen.

Màng phủ vô cơ

Màng phủ vô cơ tốt hơn nếu bao gồm một hoặc nhiều hợp chất (sau đây được gọi là "hợp chất kim loại van ") được chọn từ nhóm chỉ gồm có oxit của kim loại van, oxoat của kim loại van, hydroxit của kim loại van, phosphat của kim loại van, và florua của kim loại van. Việc có lẫn hợp chất kim loại van làm giảm tải trọng môi trường và có chức năng hàng rào bảo vệ tốt. Kim loại van có nghĩa là kim loại mà oxit của nó có khả năng cách điện cao. Các ví dụ về kim loại van bao gồm một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm có Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si, và Al. Hợp chất đã biết có thể được sử dụng như là hợp chất kim loại van.

Việc có lẫn muối florua tan của kim loại van trong màng phủ vô cơ có thể tạo ra

khả năng tự sửa chữa. Muối florua của kim loại van tan trong hơi ẩm trong không khí để tạo ra các oxit hoặc hydroxit có độ tan yếu, kết tủa trên tấm thép lộ ra từ các vùng thiếu hụt trong màng phủ để che lấp các vùng thiếu hụt. Việc có lẫn muối florua hòa tan của kim loại van, florua hòa tan của kim loại van có thể được thêm vào vật liệu phủ vô cơ, hoặc muối florua có thể tan chẳng hạn như $(\text{NH}_4)\text{F}$ có thể được thêm vào hợp chất kim loại van.

Màng phủ vô cơ còn chứa thêm muối phosphat kim loại hoặc phức phosphat ít tan hoặc tan. Muối phosphat tan được rửa giải từ màng phủ vô cơ vào các vùng thiếu hụt trong màng phủ phản ứng với kim loại của tấm thép mạ để tạo ra phosphat không tan, bổ sung cho chức năng tự sửa chữa của kim loại van được tạo ra từ florua hòa tan. Phosphat ít tan được phân bố trong màng phủ vô cơ để cải thiện độ bền của màng phủ. Các ví dụ về kim loại có trong phosphat kim loại hoặc phức phosphat dễ tan bao gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và Mn. Các ví dụ về phosphat kim loại hoặc phức phosphat ít tan bao gồm Al, Ti, Zr, Hf và Zn.

Màng phủ nhựa hữu cơ

Nhựa hữu cơ cấu thành nên màng phủ nhựa hữu cơ có thể là nhựa gốc uretan, nhựa gốc epoxy, nhựa gốc olefin, nhựa gốc styren, nhựa gốc polyeste, nhựa gốc acrylic, nhựa gốc florin, hỗn hợp của các nhựa này, hoặc chất đồng trùng hợp hoặc sản phẩm biến đổi của các nhựa này. Việc sử dụng các nhựa hữu cơ có tính chất dẻo giúp ngăn cản sự xuất hiện các vết nứt khi tạo hình tấm thép mạ đen, cải thiện khả năng chống ăn mòn. Hơn nữa, các hợp chất kim loại van có trong màng nhựa hữu cơ có thể được phân bố trong màng nhựa hữu cơ (mạng lưới nhựa hữu cơ), như được mô tả sau đây.

Màng phủ nhựa hữu cơ tốt hơn nếu chứa chất bôi trơn. Việc chứa chất bôi trơn làm giảm ma sát giữa khuôn đúc và bề mặt của tấm thép mạ khi gia công chẳng hạn như dập sao cho có thể ngăn chặn được việc ăn mòn tấm thép mạ (cải thiện khả năng chống ăn mòn). Loại chất bôi trơn không bị giới hạn cụ thể và có thể được lựa chọn từ các chất bôi trơn đã biết. Các ví dụ về các chất bôi trơn bao gồm sáp hữu cơ chẳng hạn như sáp gốc florin, sáp gốc polyetylen, và sáp gốc styren, và chất bôi trơn vô cơ chẳng hạn như molybden disulfua và bột tan.

Tương tự màng phủ vô cơ, màng phủ nhựa hữu cơ tốt hơn nếu chứa các hợp chất kim loại van được mô tả ở trên. Việc chứa hợp chất kim loại van làm giảm tải trọng môi trường và tạo ra chức năng hàng rào bảo vệ rất tốt.

Tương tự màng phủ vô cơ, màng phủ nhựa hữu cơ có thể còn chứa muối phosphat kim loại hoặc phức phosphat ít tan hoặc tan. Muối phosphat tan được tách ra từ màng phủ hữu cơ đi vào vùng thiếu hụt phản ứng với kim loại của tấm thép mạ để tạo ra muối phosphat không tan, thực hiện chức năng tự sửa chữa của kim loại van được cho bởi muối florua tan. Muối phosphat ít tan được phân bố trong màng phủ hữu cơ để cải thiện độ bền của màng phủ.

Màng phủ nhựa hữu cơ bao gồm hợp chất kim loại van và muối phosphat thường cho phép tạo ra lớp phản ứng bề mặt tiếp xúc giữa tấm thép mạ và màng phủ nhựa hữu cơ. Lớp phản ứng bề mặt tiếp xúc là lớp đặc được tạo ra bằng kẽm florua, kẽm phosphat, và florua hoặc phosphat của kim loại van, là các sản phẩm phản ứng của muối florua hoặc phosphat có trong vật liệu phủ hữu cơ với các kim loại có trong tấm thép mạ hoặc kim loại van. Lớp phản ứng bề mặt tiếp xúc có khả năng phong tỏa môi trường, ngăn các thành phần ăn mòn trong không khí không đến gần tấm thép mạ. Đồng thời, màng phủ nhựa hữu cơ chứa các hạt oxit của kim loại van, hydroxit của kim loại van, florua và phosphat của kim loại van, là các chất được phân bố trong nền nhựa hữu cơ. Vì các hạt oxit của kim loại van được phân bố ba chiều trong nền nhựa hữu cơ, các thành phần ăn mòn chẳng hạn như hơi ẩm đi qua nền nhựa hữu cơ có thể bị bắt giữ lại. Kết quả là, màng phủ nhựa hữu cơ gần như cản trở không cho các thành phần ăn mòn đi đến gần lớp phản ứng bề mặt tiếp xúc. Nhờ có màng phủ nhựa hữu cơ và lớp phản ứng bề mặt tiếp xúc, có thể đạt được hiệu quả chống ăn mòn rất tốt.

Màng phủ nhựa hữu cơ có thể là, ví dụ, màng phủ nhựa gốc uretan có chứa nhựa gốc uretan có độ dẻo vượt trội. Nhựa gốc uretan cấu thành nên màng phủ nhựa gốc uretan có thể thu được bằng cách cho polyol phản ứng với polyisoxyanat. Trong trường hợp xử lý với hơi nước để hóa đen sau khi tạo ra màng phủ nhựa gốc uretan, polyol thích hợp để sử dụng bao gồm sự kết hợp của polyol gốc ete (polyol có liên kết ete) và polyol gốc este (polyol có liên kết este) theo tỷ lệ định trước.

Màng phủ nhựa gốc uretan được tạo ra chỉ bằng polyol gốc este dưới dạng

polyol cho phép các liên kết este trong nhựa gốc uretan được thủy phân bởi hơi nước, dẫn đến không thể cải thiện được khả năng chống ăn mòn. Mặt khác, màng phủ nhựa gốc uretan được tạo ra chỉ bằng polyol gốc ete dưới dạng polyol có độ kết dính với tấm thép mạ không đủ, nên không thể cải thiện được khả năng chống ăn mòn. Ngược lại, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc sử dụng kết hợp polyol gốc ete và polyol gốc este theo tỷ lệ định trước giúp cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn của tấm thép mạ, với việc sử dụng hiệu quả ưu điểm của cả polyol gốc ete và polyol gốc este, và bù trừ các nhược điểm cho nhau. Tác dụng của màng phủ nhựa gốc uretan trong việc cải thiện khả năng chống ăn mòn nhờ đó có thể được duy trì ngay cả khi được xử lý với hơi nước để có màu đen (được mô tả dưới đây) sau khi tạo ra màng phủ nhựa gốc uretan. Do đó, có thể tạo ra tấm thép mạ đen có màu đen và khả năng chống ăn mòn rất tốt.

Loại polyol gốc ete không bị giới hạn cụ thể, và có thể được chọn thích hợp từ các loại polyol đã biết. Các ví dụ về polyol gốc ete bao gồm polyetylen glycol, polypropylen glycol, và polyalkylen polyol mạch thẳng chẳng hạn như sản phẩm cộng etylen oxit hoặc propylen oxit của glyxerin.

Loại polyol gốc este cũng không bị giới hạn cụ thể, và có thể được chọn thích hợp từ các loại polyol đã biết. Polyol gốc este để sử dụng có thể là, ví dụ, polyeste mạch thẳng có nhóm hydroxyl trong mạch phân tử thu được nhờ phản ứng của axit hai bazơ với polyol có trọng lượng phân tử thấp. Các ví dụ về axit hai bazơ bao gồm axit adipic, axit azelaic, axit dodecandioic, axit nhị trùng, axit isophthalic, hexahydro phthalic anhydrit, axit terephthalic, dimetyl terephthalat, axit itaconic, axit fumaric, maleic anhydrit, và các este của mỗi axit.

Thành phần của polyol gốc ete trong polyol được tạo ra bằng cách kết hợp polyol gốc ete và polyol gốc este tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 30% khối lượng. Tỷ lệ polyol gốc ete dưới 5% khối lượng dẫn đến tăng quá mức thành phần polyol gốc este, khiến cho màng phủ nhựa gốc uretan dễ bị thủy phân. Do đó, có thể không cải thiện được khả năng chống ăn mòn. Mặt khác, tỷ lệ polyol gốc ete trên 30% khối lượng dẫn đến tăng quá mức thành phần polyol gốc ete, làm giảm độ kết dính với tấm thép mạ. Do đó, có thể không cải thiện được khả năng chống ăn mòn.

Loại polyisoxyanat không bị giới hạn cụ thể, và có thể được chọn thích hợp từ các loại đã biết. Polyisoxyanat để sử dụng có thể là, ví dụ, hợp chất polyisoxyanat có vòng thơm. Các ví dụ về các hợp chất polyisoxyanat có vòng thơm bao gồm hexametylen diisoxyanat, o-, m-, hoặc p-phenylen diisoxyanat, 2,4- hoặc 2,6-tolylen diisoxyanat, 2,4- hoặc 2,6-tolylen diisoxyanat có vòng thơm được hydro hóa, diphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, 3,3'-dimetyl-4,4'-biphenylen diisoxyanat, ω,ω' -diisoxyanat-1,4-dimetylbenzen, và ω,ω' -diisoxyanat-1,3-dimetylbenzen. Các chất này có thể được sử dụng riêng biệt hoặc có thể được sử dụng kết hợp từ hai chất hoặc nhiều hơn.

Tốt hơn nếu màng phủ nhựa gốc uretan còn chứa thêm phenol đa hóa trị. Màng phủ nhựa gốc uretan chứa phenol đa hóa trị cho phép tạo ra lớp phenol đa hóa trị tập trung ở bề mặt tiếp xúc giữa tấm thép mạ và màng phủ nhựa gốc uretan để tạo nên độ kết dính mạnh giữa chúng. Theo đó, việc phối trộn phenol đa hóa trị trong màng phủ nhựa gốc uretan còn cải thiện khả năng chống ăn mòn của màng phủ nhựa gốc uretan.

Loại phenol đa hóa trị không bị giới hạn cụ thể và có thể được chọn từ các chất đã biết. Các ví dụ về phenol đa hóa trị bao gồm axit tannic, axit gallic, hydroquinon, catechol, và phloroglucinol. Lượng phenol đa hóa trị được phối trộn trong màng phủ nhựa gốc uretan tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 30% khối lượng. Lượng phenol đa hóa trị được phối trộn dưới 0,2% khối lượng dẫn đến hiệu quả của phenol đa hóa trị là không đủ. Mặt khác, với lượng phenol đa hóa trị được phối trộn cao hơn 30% khối lượng, có thể làm giảm độ ổn định của vật liệu phủ.

Màng phủ nhựa hữu cơ có thể là lớp phủ hoặc lớp dạng lớp. Màng phủ nhựa hữu cơ tốt nhất là lớp phủ trong để tận dụng vẻ bề ngoài màu đen của tấm thép mạ đen.

Tấm thép mạ đen theo sáng chế bao gồm các oxit màu đen để cho màu đen không chỉ trên bề mặt của lớp mạ mà còn ở bên trong lớp mạ. Theo đó, tấm thép mạ đen theo sáng chế có thể duy trì vẻ bề ngoài màu đen ngay cả khi bề mặt bị xước, có khả năng giữ màu đen rất tốt.

Tấm thép mạ đen theo sáng chế bao gồm các oxit màu đen tạo ra màu đen được phân bố trong lớp mạ mà không tạo ra một màng phủ đơn lẻ. Kết quả là, tấm thép mạ đen theo sáng chế có khả năng tạo hình nén rất tốt mà không làm giảm độ kết dính của

lớp mạ. Dĩ nhiên, tấm thép mạ đen theo sáng chế cũng có khả năng chống ăn mòn rất tốt tương tự với khả năng chống ăn mòn của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng thông thường.

Với tấm thép mạ đen theo sáng chế không có màng phủ, việc hàn điểm có thể được áp dụng tương tự như với tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng thông thường.

Phương pháp sản xuất tấm thép mạ đen theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và tấm thép mạ đen theo sáng chế có thể được tạo ra, ví dụ, bằng phương pháp sau.

2. Phương pháp sản xuất tấm thép mạ đen

Phương pháp sản xuất tấm thép mạ đen theo sáng chế bao gồm: 1) bước thứ nhất là chuẩn bị tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng; và 2) bước thứ hai là cho tấm thép mạ kẽm chứa Al và Mg tiếp xúc với hơi nước trong buồng kín. Phương pháp có thể còn có thêm: 3) bước thứ ba là tạo ra màng phủ vô cơ hoặc màng phủ nhựa hữu cơ trên bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, trước hoặc sau bước thứ hai như là một bước tùy chọn.

Bước thứ nhất

Trong bước thứ nhất, tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng được chuẩn bị.

Tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có thể được tạo ra bằng cách mạ nhúng nóng sử dụng bể mạ hợp kim chứa, ví dụ, từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al, từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, và lượng còn lại là Zn. Lớp mạ được tạo ra gồm từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al, từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, và lượng còn lại là Zn và các tạp chất không mong muốn, với các pha Zn_2Mg được phân bố trong lớp mạ nhờ đó có thể được tạo ra. Có thể thêm Si, Ti, B, hợp kim Ti-B, hợp chất chứa Ti hoặc hợp chất chứa B vào bể mạ hợp kim. Tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có thể được tạo ra sử dụng, ví dụ, bể mạ ở nhiệt độ 430°C, với phương pháp làm lạnh bằng không khí sau khi mạ ở nhiệt độ làm lạnh trung bình là 11°C/giây từ nhiệt độ bể mạ xuống nhiệt độ hóa rắn của lớp mạ.

Bước thứ hai

Trong bước thứ hai, tấm thép mạ đã chuẩn bị trong bước thứ nhất được cho tiếp xúc với hơi nước trong buồng kín, sao cho lớp mạ được hóa đen. Quá trình này cho phép độ sáng bề mặt (trị số L^*) của lớp mạ giảm xuống 60 hoặc nhỏ hơn (tốt hơn là 40 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 35 hoặc nhỏ hơn). Độ sáng của bề mặt (trị số L^*) của lớp mạ được đo bằng dụng cụ đo sự chênh lệch phổ màu.

Trong bước thứ hai, sự có mặt của oxy trong không khí dùng để xử lý bằng hơi nước ngăn cản khiến cho lớp mạ không thể hóa đen đủ. Có thể suy luận ra điều này là vì khi xử lý bằng hơi nước trong không khí giàu oxy dẫn đến tạo ra cacbonat nhôm kẽm cơ bản có màu xám ở lớp bề mặt được ưu tiên hơn so với các kẽm oxit loại thiếu oxy có màu đen. Do đó, trong bước thứ hai, cần giảm nồng độ oxy trong không khí (áp suất riêng phần oxy) dùng để xử lý bằng hơi nước. Cụ thể hơn, nồng độ oxy trong xử lý bằng hơi nước tốt nhất là 13% hoặc nhỏ hơn. Phương pháp làm giảm nồng độ oxy trong không khí không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, nồng độ hơi nước (độ ẩm tương đối) có thể tăng lên, không khí trong bình có thể được thay thế bởi khí trơ, hoặc không khí trong bình có thể được hút ra bằng bơm chân không. Trong trường hợp bất kỳ, cần tiến hành xử lý bằng hơi nước trong buồng kín.

Trong phương pháp sản xuất tấm thép mạ đen được mô tả trong PTL 1, hơi nước ở nhiệt độ cao được phun lên bề mặt của tấm thép mạ. Theo đó, người ta tin rằng việc xử lý bằng hơi nước được thực hiện trong hệ thống hở với nồng độ oxy không thể điều chỉnh được. Tuy nhiên, không thể hóa đen đủ lớp mạ bằng cách xử lý bằng hơi nước tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng được chuẩn bị ở bước 1 trong hệ thống hở với nồng độ oxy không thể điều chỉnh được. Fig.6A và Fig.6B là các ảnh chụp minh họa các kết quả xử lý bằng hơi nước của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có thành phần lớp mạ với nồng độ Al là 6,0% khối lượng, nồng độ Mg là 3,0% khối lượng, và lượng còn lại là Zn. Fig.6A là ảnh chụp minh họa tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng sau khi phun hơi nước ở nhiệt độ 98°C trong thời gian 60 giờ trong hệ hở với nồng độ oxy lớn hơn 13% (trị số L^* : 62). Fig.6B là ảnh chụp minh họa tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng sau khi tiếp xúc với hơi nước ở nhiệt độ 140°C trong thời gian 4 giờ trong hệ kín với nồng độ oxy là 13% hoặc nhỏ hơn (trị số L^* : 32). Các ảnh chụp chỉ ra rằng việc xử lý bằng hơi nước được đòi hỏi thực hiện trong hệ kín với

nồng độ oxy có thể được điều chỉnh để hóa đen đủ cho lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng.

Nhiệt độ xử lý

Tốt hơn nếu nhiệt độ dùng để xử lý bằng hơi nước nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 50°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 350°C . Khi nhiệt độ dùng để xử lý bằng hơi nước dưới 50°C , năng suất bị giảm do tốc độ hóa đen chậm. Tốt hơn là nhiệt độ dùng để xử lý bằng hơi nước là 100°C hoặc cao hơn, do nồng độ oxy trong không khí dễ bị hạ xuống khi nước được nung nóng đến nhiệt độ 100°C hoặc cao hơn trong buồng kín để có áp suất trong buồng kín là 1 atm hoặc cao hơn. Ngược lại, trong trường hợp nhiệt độ dùng để xử lý bằng hơi nước vượt quá 350°C thì khó điều khiển do tốc độ hóa đen quá cao. Hơn nữa, không chỉ đòi hỏi thiết bị xử lý phải có kích thước lớn, mà còn đòi hỏi tổng thời gian xử lý kéo dài bao gồm thời gian để nâng và hạ nhiệt độ, mà điều này là không thực tế. Do đó, tốt nhất là từ các quan điểm loại bỏ oxy trong khí quyển và điều khiển tốc độ hóa đen thì nhiệt độ dùng để xử lý bằng hơi nước nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 100°C và nhỏ hơn hoặc bằng 200°C .

Khi nhiệt độ để xử lý bằng hơi nước dưới 100°C , khí trơ ở áp suất không khí hoặc cao hơn có thể được nạp vào bình để ngăn không khí không bị trộn lẫn. Loại khí trơ không bị giới hạn cụ thể miễn là không ảnh hưởng đến phản ứng hóa đen. Các ví dụ về khí trơ bao gồm Ar, N_2 , He, Ne, Kr và Xe. Trong số các khí trơ này, Ar, N_2 và He được ưu tiên, có sẵn với chi phí thấp. Ngoài ra, việc xử lý bằng hơi nước có thể được thực hiện sau khi loại bỏ không khí ra khỏi bình nhờ bơm chân không hoặc tương tự.

Độ ẩm tương đối

Trong xử lý bằng hơi nước, tốt hơn nếu độ ẩm tương đối của hơi nước nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 30% và nhỏ hơn hoặc bằng 100%, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 30% và nhỏ hơn 100%. Độ ẩm tương đối của hơi nước dưới 30% làm giảm năng suất do tốc độ hóa đen chậm. Độ ẩm tương đối của hơi nước là 100% thì có nguy cơ về bề ngoài xấu do nước ngưng tụ đọng trên bề mặt của tấm thép mạ.

Thời gian để xử lý bằng hơi nước có thể được thiết lập thích hợp phụ thuộc vào các điều kiện để xử lý bằng hơi nước (nhiệt độ, độ ẩm tương đối, áp suất và tương tự),

hàm lượng Al và Mg trong lớp mạ, và độ sáng yêu cầu.

Nung nóng sơ bộ

Trước khi xử lý bằng hơi nước, tấm thép mạ có thể được nung nóng để tạo ra $Zn_{11}Mg_2$ từ Zn_2Mg trong lớp mạ, sao cho có thể được rút ngắn thời gian dùng để xử lý bằng hơi nước để đạt được bề ngoài màu đen của lớp mạ. Nhiệt độ nung nóng tấm thép mạ thích hợp là nằm trong khoảng từ 150 đến 350°C. Nhiệt độ nung nóng dưới 150°C sẽ dẫn đến kéo dài thời gian xử lý để tạo ra $Zn_{11}Mg_2$ từ Zn_2Mg bằng nung nóng sơ bộ, do đó không thể rút ngắn thời gian xử lý bằng hơi nước. Ngược lại, mặc dù nhiệt độ nung nóng cao hơn 350°C cho phép thay đổi Zn_2Mg thành $Zn_{11}Mg_2$ trong thời gian ngắn, nhưng tiến trình tiếp theo của phản ứng tạo ra lớp mạ có khả năng chống ăn mòn giảm đi do sự phân tách của mỗi pha với tiến trình thay đổi trong trạng thái của lớp mạ, dẫn đến không dễ điều khiển được sự nung nóng sơ bộ. Thời gian xử lý để nung nóng sơ bộ có thể được thiết lập thích hợp phụ thuộc vào nhiệt độ xử lý và hàm lượng Al và Mg trong lớp mạ. Nung nóng sơ bộ thường được thực hiện ở nhiệt độ 250°C trong khoảng 2 giờ.

Việc xử lý bằng hơi nước có thể được áp dụng cho loại bất kỳ trong số tấm thép mạ được quấn thành cuộn, tấm thép mạ phẳng trước khi tạo hình, và tấm thép mạ sau khi tiến hành tạo hình, hàn.

Bước tùy chọn

Bước tùy chọn được tùy ý thực hiện trước hoặc sau bước thứ hai, màng phủ vô cơ hoặc màng phủ nhựa hữu cơ được tạo ra trên bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng.

Màng phủ vô cơ có thể được tạo ra bằng phương pháp đã biết. Ví dụ, vật liệu phủ vô cơ có chứa kim loại van có thể được phủ lên bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng trước hoặc sau khi tiếp xúc với hơi nước, và sau đó được sấy khô mà không rửa với nước. Các ví dụ về phương pháp phủ bao gồm phương pháp lăn phủ, phương pháp quay phủ và phương pháp phun phủ. Trong trường hợp bổ sung hợp chất kim loại van vào vật liệu phủ vô cơ, axit hữu cơ có chức năng tạo chelat có thể được thêm vào vật liệu phủ vô cơ sao cho hợp chất kim loại van có thể tồn tại ổn định trong vật liệu phủ vô cơ. Các ví dụ về axit hữu cơ bao gồm axit

tannic, axit tartaric, axit citric, axit oxalic, axit malonic, axit lactic, và axit axetic.

Màng phủ nhựa hữu cơ cũng có thể được tạo ra bằng phương pháp đã biết. Trong trường hợp màng phủ nhựa hữu cơ được tạo ra bởi, ví dụ, lớp phủ, vật liệu phủ hữu cơ có chứa nhựa hữu cơ và kim loại van có thể được phủ lên bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng trước hoặc sau khi tiếp xúc với hơi nước, và sau đó được sấy khô mà không cần rửa với nước. Các ví dụ về phương pháp phủ bao gồm phương pháp lăn phủ, phương pháp quay phủ, và phương pháp phun phủ. Trong trường hợp bổ sung thêm hợp chất kim loại van vào vật liệu phủ hữu cơ, axit hữu cơ có chức năng tạo chelat có thể được thêm vào vật liệu phủ hữu cơ sao cho hợp chất kim loại van có thể tồn tại ổn định trong vật liệu phủ hữu cơ. Trong trường hợp phủ vật liệu phủ hữu cơ có chứa nhựa hữu cơ, hợp chất kim loại van, florua, và phosphat lên bề mặt của tấm thép mạ, màng phủ (lớp phản ứng bề mặt tiếp xúc) bao gồm sản phẩm phản ứng của các ion âm vô cơ chẳng hạn như các ion flo và các ion phospho với các kim loại có chứa trong tấm thép mạ hoặc kim loại van được tạo ra ưu tiên và dày đặc trên bề mặt của tấm thép mạ, trên đó màng phủ nhựa hữu cơ bao gồm các hạt phân bố của oxit của kim loại van, hydroxit của kim loại van, florua và phosphat của kim loại van được tạo ra. Ngược lại, trong trường hợp màng phủ nhựa hữu cơ được tạo ra là lớp dạng lớp, màng nhựa hữu cơ có chứa kim loại van hoặc tương tự có thể được phân lớp trên bề mặt của tấm thép mạ.

Trong trường hợp tạo ra màng phủ nhựa hữu cơ trên bề mặt của tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng trước khi cho tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng tiếp xúc hơi nước, tốt hơn nếu màng phủ nhựa hữu cơ là màng phủ nhựa gốc uretan. Màng phủ nhựa gốc uretan được tạo ra từ polyol bao gồm việc kết hợp của polyol gốc ete và polyol gốc este theo tỷ lệ định trước để có thể duy trì hiệu quả cải thiện khả năng chống ăn mòn ngay cả khi được xử lý với hơi nước. Do đó, tấm thép mạ đen có màu đen và khả năng chống ăn mòn rất tốt có thể được tạo ra, ngay cả khi bước thứ hai được thực hiện sau bước bất kỳ.

Theo các bước được mô tả ở trên, lớp mạ có thể được hóa đen để tạo ra tấm thép mạ đen có thể giữ vẻ bề ngoài màu đen và khả năng tạo hình nén rất tốt.

Phương pháp sản xuất theo sáng chế sử dụng hơi nước để hóa đen, sao cho tấm

thép mạ đen có thể được tạo ra mà không cần đặt tải trọng lên môi trường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây sẽ minh họa rõ hơn sáng chế, nhưng phạm vi của sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có lớp mạ với độ dày từ 3 đến 100 μ m được chuẩn bị từ tấm thép nền là SPCC có độ dày tấm là 1,2mm. Thành phần dung dịch mạ (nồng độ của Zn, Al và Mg) được thay đổi để chuẩn bị 20 mẫu tấm thép mạ, mỗi loại có lớp mạ với thành phần khác nhau và độ dày khác nhau. Thành phần dung dịch mạ và độ dày lớp mạ đối với mỗi loại trong số 20 loại tấm thép mạ đã chuẩn bị được trình bày trong bảng 1. Thành phần dung dịch mạ và thành phần lớp mạ là như nhau.

Bảng 1

Mẫu tấm thép mạ số	Thành phần dung dịch mạ (% khối lượng)		Độ dày lớp mạ (μ m)
	Al	Mg	
1	1,0	3,0	15
2	6,0	3,0	15
3	11,0	3,0	15
4	22,0	3,0	15
5	6,0	1,3	15
6	6,0	10,0	15
7	1,8	1,9	15
8	3,7	3,1	15
9	2,3	2,2	15
10	4,0	3,3	15
11	6,0	3,0	18
12	6,0	3,0	3

13	6,0	3,0	6
14	6,0	3,0	10
15	6,0	3,0	30
16	6,0	3,0	100
17	0,5	3,0	15
18	30,0	3,0	15
19	6,0	1,1	15
20	6,0	15,0	15

Mặt cắt ngang của lớp mạ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét và được phân tích bằng nhiễu xạ tia X để xác định các pha của mỗi tấm thép mạ từ số 1 đến số 16. Kết quả là, cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg được tìm thấy trong bất kỳ kết cấu mạ nào. Tinh thể Al cơ bản cũng được tìm thấy trong kết cấu mạ của các mẫu tấm thép mạ từ số 2 đến số 5. Tinh thể cơ bản của các mẫu tấm thép mạ số 1 và từ số 7 đến số 9 là Zn, và tinh thể cơ bản của tấm thép mạ số 6 là Zn₂Mg. Cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg chỉ được tìm thấy trong tấm thép mạ số 10. Ngược lại, cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg, tinh thể cơ bản Zn, và cấu trúc otecti hai thành phần Zn/Zn₂Mg được tìm thấy trong tấm thép mạ số 17. Cấu trúc otecti ba thành phần Al/Zn/Zn₂Mg được tìm thấy trong mỗi tấm thép mạ từ số 18 đến 20. Tinh thể cơ bản là Al trong các mẫu tấm thép mạ số 18 và số 19, và pha Zn₂Mg trong tấm thép mạ số 20.

Tấm thép mạ đã chuẩn bị được đặt trong thiết bị xử lý nhiệt ẩm ở nhiệt độ cao và áp suất cao (do công ty Hisaka Works, Ltd. sản xuất), và lớp mạ được tiếp xúc với hơi nước dưới các điều kiện được trình bày trong bảng 2.

Fig.1A là ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học minh họa mặt cắt ngang của lớp mạ trên tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước trong Ví dụ 21. Fig.1B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét minh họa mặt cắt ngang theo phạm vi quan sát giống như trên Fig.1A. Fig.2A là ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học vùng được chỉ ra bởi các đường nét đứt trên Fig.1A và Fig.1B. Fig.2B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét vùng được chỉ ra bởi các đường nét đứt trên Fig.1A và Fig.1B. Fig.2C là lược đồ minh họa vi cấu trúc của vùng được chỉ ra trên Fig.2A và Fig.2B. Trên Fig.2C, để tiện

cho việc mô tả, vùng kim loại đã oxy hóa cũng được phân loại thành cùng một nhóm như trước khi oxy hóa (pha Zn, pha Zn_2Mg , và Al” cơ bản) trên hình vẽ. Như được minh họa trên các ảnh chụp, pha Zn_2Mg được phân bố theo dạng lớp được hóa đen. Quan sát thấy rằng trong mỗi lớp mạ của các mẫu tấm thép mạ trong các ví dụ khác (các ví dụ từ 1 đến 20, và từ 22 đến 23), các pha Zn_2Mg được phân bố theo dạng lớp cũng được hóa đen ở trong lớp mạ.

Trên Fig.1A, các phần đã hóa đen có độ sâu khoảng $8\mu m$, như thế xác nhận được rằng việc hóa đen đã đến lớp sâu hơn trong lớp mạ. Theo các ví dụ khác, việc hóa đen cũng đã đến lớp sâu hơn của tấm thép mạ. Để xác định độ kết dính của tấm thép mạ đen sau khi xử lý, thử nghiệm gấp 180 độ cũng được thực hiện đối với mỗi tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 1 đến 23). Trong thử nghiệm gấp 180 độ, mảnh thử nghiệm được cắt ra từ mỗi tấm thép mạ được gấp 180 độ (3 t), và thử nghiệm bóc giấy bóng kính xenlôphan được thực hiện ở phần gấp. Kết quả là, không có thấy lớp bóc trong ví dụ nào trong số các các ví dụ từ 1 đến 23. Do đó, chứng minh rằng tấm thép mạ đen theo sáng chế có độ kết dính rất tốt ngay cả khi bị xử lý. Cũng có thể xác nhận rằng các pha Zn_2Mg được phân bố trong lớp mạ trong các ví dụ so sánh từ 1 đến 4 được hóa đen.

Fig.3 minh họa các hình ảnh phân bố nguyên tố của tấm thép mạ trước và sau khi xử lý bằng hơi nước trong Ví dụ 20 (tấm thép mạ số 13) được phân tích bởi thiết bị phân tích điện tử vi đầu dò (electron probe micro analyzer (EPMA)). Hàng trên là các mặt cắt ngang của tấm thép mạ số 13 trước khi xử lý bằng hơi nước, và hàng dưới là các mặt cắt ngang của tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước trong Ví dụ 20. Phạm vi quan sát trong các ảnh chụp là nhau giữa trước và sau khi xử lý bằng hơi nước. "SEI" dùng để chỉ hình ảnh điện tử thứ cấp, "Zn" dùng để chỉ hình ảnh phân bố Zn, "Al" dùng để chỉ hình ảnh phân bố Al, "Mg" dùng để chỉ hình ảnh phân bố Mg, và "O" dùng để chỉ hình ảnh phân bố O. Từ các kết quả, có thể thấy rằng Zn có trong Al” cơ bản và Zn có trong pha Zn_2Mg phần lớn được oxy hóa. Trong các mẫu tấm thép mạ trong các ví dụ khác (các ví dụ từ 1 đến 19, và từ 21 đến 23), Zn có trong pha Zn_2Mg và Zn có trong Al” cơ bản cũng được oxy hóa. Mặt khác, cũng trong các ví dụ so sánh từ 1 đến 4, O (oxy) được phân bố sau khi xử lý bằng hơi nước, và có thể xác nhận rằng Zn có trong Al” cơ bản và Zn có trong pha Zn_2Mg được oxy hóa.

Độ sáng (trị số L^*) của bề mặt lớp mạ được đo đối với mỗi tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 1 đến 23, và các ví dụ so sánh từ 1 đến 4) bằng phổ phản xạ với dụng cụ đo độ chênh lệch phổ màu (TC-1800, sản xuất bởi Tokyo Denshoku Co., Ltd.), theo chuẩn JIS K 5600. Các điều kiện đo được thể hiện sau đây:

Điều kiện quang học: phương pháp $d/8^\circ$ (hệ quang học chùm kép)

Phạm vi quan sát: 2 độ

Phương pháp đo: phản xạ

Ánh sáng tiêu chuẩn: C

Hệ màu: CIELAB

Bước sóng đo: từ 380 đến 780 nm

Khoảng bước sóng đo: 5 nm

Kính quang phổ: cách tử nhiễu xạ 1.200/mm

Nguồn sáng: đèn halogen (điện áp: 12 V, công suất: 50 W, tuổi thọ: 2.000 giờ)

Vùng đo: đường kính = 7,25 mm

Phần tử phát hiện: bộ nhân quang (R928, sản xuất bởi Hamamatsu Photonics K.K.)

Năng suất phản xạ: từ 0 đến 150%

Nhiệt độ đo: 23°C

Kính tiêu chuẩn: màu trắng

Đối với mỗi mẫu tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 1 đến 23 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 4), có trị số L^* bằng 35 hoặc nhỏ hơn được đánh giá là "A", lớn hơn 35 và nhỏ hơn hoặc bằng 40 được đánh giá là "B", lớn hơn 40 và nhỏ hơn hoặc bằng 60 được đánh giá là "C", và lớn hơn 60 được đánh giá là "D".

Đánh giá khả năng chống ăn mòn đối với mỗi tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 1 đến 23 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 4). Sau khi hàn kín các mặt đầu của mẫu thử nghiệm (dài 150mm và rộng 70mm) được cắt ra từ các mẫu tấm thép mạ, mẫu thử nghiệm phải trải qua các chu trình lặp lại bao gồm bước phun nước

muối, bước sấy khô, và bước làm ẩm trong mỗi chu trình (8 giờ). Đánh giá được đưa ra dựa vào số chu trình khi phần vùng bị gỉ màu đỏ đạt đến 5%. Trong bước phun nước muối, dung dịch nước NaCl 5% ở nhiệt độ 35°C được phun lên mẫu thử nghiệm trong thời gian 2 giờ. Trong bước sấy khô, mẫu thử nghiệm được để yên trong thời gian 4 giờ trong môi trường có nhiệt độ không khí là 60°C và độ ẩm tương đối là 30%. Trong bước làm ẩm, mẫu thử nghiệm được để yên trong thời gian 2 giờ trong môi trường có nhiệt độ không khí là 50°C và độ ẩm tương đối là 95%. Mẫu thử nghiệm cần nhiều hơn 120 chu trình để có phần vùng vị gỉ màu đỏ đạt đến 5% được đánh giá là "A", cần nhiều hơn 70 chu trình và ít hơn hoặc bằng 120 được đánh giá là "B", và cần ít hơn hoặc bằng 70 chu trình được đánh giá là "D".

Độ sáng và các kết quả của thử nghiệm về khả năng chống ăn mòn đối với bề mặt lớp mạ của mỗi tấm thép đã mạ sau khi xử lý bằng hơi nước được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2

	Tấm thép mạ (theo bảng 1)	Điều kiện để tiếp xúc với hơi nước				Độ đen	Khả năng chống ăn mòn
		Nhiệt độ (°C)	Độ ẩm tương đối (%)	Nồng độ oxy (%)	Thời gian xử lý (giờ)	Độ sáng (trị số L*)	Số chu trình (số lần lặp lại)
Ví dụ 1	1	120	85	3	20	34(A)	110(B)
Ví dụ 2	2	120	85	3	20	33(A)	120<(A)
Ví dụ 3	3	120	85	3	20	31(A)	120<(A)
Ví dụ 4	4	120	85	3	20	30(A)	120<(A)
Ví dụ 5	5	120	85	3	20	32(A)	85(B)
Ví dụ 6	6	120	85	3	20	33(A)	120<(A)
Ví dụ 7	7	120	85	3	20	33(A)	90(B)
Ví dụ 8	8	120	85	3	20	32(A)	120<(A)
Ví dụ 9	9	120	85	3	20	33(A)	90(B)
Ví dụ 10	10	120	85	3	20	31(A)	120<(A)

Ví dụ 11	11	105	98	0,4	20	42(C)	120<(A)
Ví dụ 12	11	105	35	13	115	55(C)	120<(A)
Ví dụ 13	11	130	95	1	8	31(A)	120<(A)
Ví dụ 14	11	145	85	3	8	31(A)	120<(A)
Ví dụ 15	11	190	70	6	1	29(A)	120<(A)
Ví dụ 16	11	210	90	2	0,5	32(A)	120<(A)
Ví dụ 17	11	260	100	0,05	0,2	31(A)	120<(A)
Ví dụ 18	11	340	100	0,05	0,1	28(A)	120<(A)
Ví dụ 19	12	120	85	3	20	31(A)	73(B)
Ví dụ 20	13	120	85	3	20	32(A)	120<(A)
Ví dụ 21	14	120	85	3	20	32(A)	120<(A)
Ví dụ 22	15	120	85	3	20	33(A)	120<(A)
Ví dụ 23	16	120	85	3	20	34(A)	120<(A)
Ví dụ so sánh 1	17	120	85	3	20	38(B)	68(D)
Ví dụ so sánh 2	18	120	85	3	20	31(A)	120<(A)
Ví dụ so sánh 3	19	120	85	3	20	33(A)	48(D)
Ví dụ so sánh 4	20	120	85	3	20	31(A)	120<(A)

Như được trình bày trong bảng 2, các mẫu tấm thép mạ trong các ví dụ so sánh 1 và 3 có lớp mạ với khả năng chống ăn mòn giảm xuống do hàm lượng Al hoặc Mg trong lớp mạ vượt quá phạm vi thích hợp. Các mẫu tấm thép mạ trong các ví dụ so sánh 2 và 4 mạ không được đẹp vì tạo ra quá mức các oxit (gỉ) trên bề mặt mạ trong khi sản xuất tấm thép mạ gắn liền với bề mặt lớp mạ.

Các kết quả chứng minh rằng tấm thép mạ đen theo sáng chế có độ đen cao, có khả năng chống ăn mòn rất tốt và khả năng giữ màu đen sau khi xử lý rất tốt.

Ví dụ 2

Tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có lớp mạ với độ

dày là 10 μm được chuẩn bị từ tấm thép nền là SPCC có độ dày tấm là 1,2mm. Thành phần dung dịch mạ (nồng độ Zn, Al, Mg, Si, Ti và B) được thay đổi để chuẩn bị 35 mẫu tấm thép mạ, mỗi loại có lớp mạ với thành phần khác nhau. Thành phần dung dịch mạ và độ dày lớp mạ đối với mỗi loại trong số 35 loại tấm thép mạ đã chuẩn bị được trình bày trong bảng 3. Thành phần dung dịch mạ và thành phần lớp mạ là như nhau.

Bảng 3

Mẫu tấm thép mạ số	Thành phần dung dịch mạ (% khối lượng)					Độ dày lớp mạ (μm)
	Al	Mg	Si	Ti	B	
21	6,0	3,0	0,005	-	-	10
22	6,0	3,0	0,020	-	-	
23	6,0	3,0	0,200	-	-	
24	6,0	3,0	2,000	-	-	
25	6,0	3,0	-	0,01	-	
26	6,0	3,0	-	0,02	-	
27	6,0	3,0	-	0,100	-	
28	6,0	3,0	-	-	0,0005	
29	6,0	3,0	-	-	0,045	
30	6,0	3,0	-	0,001	0,0005	
31	6,0	3,0	-	0,001	0,045	
32	6,0	3,0	-	0,100	0,0005	
33	6,0	3,0	-	0,100	0,045	
34	6,0	3,0	-	0,002	0,0005	
35	6,0	3,0	0,020	0,020	-	
36	6,0	3,0	0,020	0,020	0,0005	
37	11,0	3,0	0,005	-	-	
38	11,0	3,0	0,020	-	-	
39	11,0	3,0	0,200	-	-	
40	11,0	3,0	2,000	-	-	
41	11,0	3,0	-	0,001	-	

42	11,0	3,0	-	0,002	-
43	11,0	3,0	-	0,100	-
44	11,0	3,0	-	-	0,0005
45	11,0	3,0	-	-	0,045
46	11,0	3,0	-	0,001	0,0005
47	11,0	3,0	-	0,001	0,045
48	11,0	3,0	-	0,100	0,0005
49	11,0	3,0	-	0,100	0,045
50	11,0	3,0	-	0,002	0,0005
51	11,0	3,0	0,200	0,002	-
52	11,0	3,0	0,200	0,002	0,0005
53	1,8	1,9	0,006	0,002	-
54	2,3	2,3	0,005	-	-
55	3,8	3,2	0,005	-	-

Tấm thép mạ đã chuẩn bị được đặt trong thiết bị xử lý nhiệt ẩm có nhiệt độ cao và độ ẩm cao, và lớp mạ được cho tiếp xúc với hơi nước dưới các điều kiện được trình bày trong bảng 4.

Mặt cắt ngang của lớp mạ được quan sát đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 24 đến 58) bằng kính hiển vi quang học. Quan sát thấy rằng các pha Zn_2Mg được phân bố trong lớp mạ được hóa đen đều ở bên trong lớp mạ.

Độ sáng (trị số L^*) của bề mặt lớp mạ được đo đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 24 đến 58) với dụng cụ đo độ chênh lệch phổ màu. Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn cũng được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 24 đến 58). Phép đo độ sáng và thử nghiệm khả năng chống ăn mòn được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Độ sáng và các kết quả của thử nghiệm về khả năng chống ăn mòn đối với bề mặt lớp mạ của mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4

	Tấm thép mạ (theo bảng 3)	Điều kiện để tiếp xúc với hơi nước				Độ đen	Khả năng chống ăn mòn
		Nhiệt độ (°C)	Độ ẩm tương đối (%)	Nồng độ oxy (%)	Thời gian xử lý (giờ)	Độ sáng (trị số L*)	Số chu trình (số lần lặp lại)
Ví dụ 24	21	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 25	22	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 26	23	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 27	24	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 28	25	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 29	26	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 30	27	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 31	28	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 32	29	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 33	30	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 34	31	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 35	32	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 36	33	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 37	34	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 38	35	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 39	36	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
Ví dụ 40	37	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 41	38	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 42	39	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 43	40	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 44	41	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 45	42	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 46	43	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 47	44	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 48	45	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 49	46	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 50	47	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 51	48	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 52	49	110	85	3	28	30(A)	120<(A)

Ví dụ 53	50	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 54	51	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 55	52	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
Ví dụ 56	53	110	80	4	28	36(B)	74(B)
Ví dụ 57	54	110	80	4	28	35(A)	78(B)
Ví dụ 58	55	110	80	4	28	34(A)	120<(A)

Như được trình bày trong bảng 4, các mẫu tấm thép mạ trong các ví dụ từ 24 đến 58 được hóa đen đủ và có các kết quả về khả năng chống ăn mòn của lớp mạ tương đối tốt. Thử nghiệm gấp 180 độ cũng được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 24 đến 58). Trong thử nghiệm gấp 180 độ, mẫu thử nghiệm được cắt ra từ mỗi loại tấm thép mạ được gấp 180 độ (3 t), và thử nghiệm bóc giấy bóng kính xylôphan được thực hiện ở phần gấp. Kết quả là, không có vết bóc trong ví dụ nào trong các ví dụ từ 24 đến 58.

Các kết quả đã chứng minh rằng tấm thép mạ đen theo sáng chế có độ đen cao, có khả năng chống ăn mòn và khả năng giữ vẻ bề ngoài màu đen sau khi xử lý rất tốt.

Ví dụ 3

Các tấm thép mạ số 36 hoặc 52 trong bảng 3 được phủ với chất lỏng xử lý hóa học vô cơ được trình bày trong bảng 5, và được đặt trong lò điện mà không cần rửa với nước để được nung nóng và sấy khô dưới các điều kiện để nhiệt độ tấm đạt đến 120°C. Kết quả là màng phủ vô cơ được tạo ra trên bề mặt của tấm thép mạ.

Bảng 5

Chất lỏng xử lý số	Hợp chất kim loại van		Phosphat		Axit hữu cơ	
	Loại	Nồng độ (g/L)	Loại	Nồng độ (g/L)	Loại	Nồng độ (g/L)
1	H_2TiF_6	Ti:2	H_3PO_4	P:10	-	-
2	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	Ti:6	H_3PO_4	P:10	-	-
3	H_2TiF_6	Ti:8	-	-	Axit tannic	10
4	$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$	V:5	-	-	-	-
5	V_2O_5 $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$	V:5 Zr:6	H_3PO_4	P:10	-	-
6	H_2ZrF_6	Zr:6	-	-	-	-
7	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	Zr:6	-	-	-	-
8	HfF_4	Hf:1	-	-	-	-
9	H_2SiF_6	Si:2	H_3PO_4	P:10	-	-
10	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Al:1	-	-	-	-
11	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$	W:3	-	-	-	-
12	Sol axit niobic	Nb:2	-	-	Axit tartaric	10
13	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ta:1	-	-	-	-
14	V_2O_5 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	V:5 Zr:6	H_3PO_4	P:10	-	-
15	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zr:10	-	-	-	-

Tấm thép mạ đã chuẩn bị có màng phủ vô cơ được đặt trong thiết bị xử lý nhiệt ẩm có nhiệt độ cao và độ ẩm cao, và lớp mạ được cho tiếp xúc với hơi nước dưới các điều kiện được trình bày trong các bảng 6 và 7.

Mặt cắt ngang của lớp mạ được quan sát đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 59 đến 90) với kính hiển vi quang học. Quan sát thấy rằng các pha Zn_2Mg được phân bố theo dạng lớp chủ yếu trong cấu trúc otekti ba thành phần được hóa đen. Đã xác nhận được rằng các pha Zn_2Mg bị kết tinh một phần và các pha Zn_2Mg của cấu trúc otekti hai thành phần Al/ Zn_2Mg cũng được hóa đen.

Độ sáng (trị số L^*) của bề mặt lớp mạ được đo đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 59 đến 90) với dụng cụ đo độ chênh lệch phổ màu theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn cũng được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ

59 đến 90). Trong thử nghiệm khả năng chống ăn mòn, dung dịch nước NaCl ở nhiệt độ 35°C được phun lên mẫu thử nghiệm trong thời gian 12 giờ theo chuẩn JIS Z 2371. Mẫu thử nghiệm với tỷ lệ vùng bị gỉ màu trắng sau khi phun là 0% được đánh giá là "A", lớn hơn 0% và nhỏ hơn 5% được đánh giá là "B", lớn hơn hoặc bằng 5% và nhỏ hơn 10% được đánh giá là "C", và lớn hơn hoặc bằng 10% được đánh giá là "D".

Độ sáng và các kết quả của thử nghiệm về khả năng chống ăn mòn đối với bề mặt lớp mạ của mỗi loại mẫu tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước được trình bày trong các bảng 6 và bảng 7.

Bảng 6

	Thép tấm mạ (Theo bảng 3)	Xử lý vô cơ		Các điều kiện để tiếp xúc với hơi nước				Độ đen	Khả năng chống ăn mòn
		Chất lỏng xử lý (Theo bảng 5)	Lượng kim loại van đi kèm (mg/m ²)	Nhiệt độ (°C)	Độ ẩm tương đối (%)	Nồng độ oxy (%)	Thời gian xử lý (Giờ)		
Ví dụ 59	36	1	Ti60	110	80	4	24	34(A)	Tỷ lệ vùng bị gỉ trắng (%)
Ví dụ 60		2	Ti70					34(A)	0(A)
Ví dụ 61		3	Ti80					34(A)	0(A)
Ví dụ 62		4	V50					35(A)	0(A)
Ví dụ 63		5	V50					34(A)	0(A)
Ví dụ 64		6	Zr100					35(A)	0(A)
Ví dụ 65		7	Zr60					36(B)	0(A)
Ví dụ 66		8	Hf100					34(A)	0(A)
Ví dụ 67		9	Si200					35(A)	0(A)
Ví dụ 68		10	Al150					36(B)	0(A)
Ví dụ 69		11	W90					34(A)	0(A)
Ví dụ 70		12	Nb80					35(A)	0(A)
Ví dụ 71		13	Ta70					34(A)	0(A)
Ví dụ 72		14	V60					35(A)	0(A)
Ví dụ 73		15	Zr100					36(B)	0(A)
Ví dụ 74		Không có						32(A)	70(D)

Bảng 7

	Thép tấm mạ (Theo bảng 3)	Xử lý vô cơ		Các điều kiện để tiếp xúc với hơi nước				Độ đen	Khả năng chống ăn mòn
		Chất lỏng xử lý (Theo bảng 5)	Lượng kim loại van đi kèm (mg/m ²)	Nhiệt độ (°C)	Độ ẩm tương đối (%)	Nồng độ oxy (%)	Thời gian xử lý (Giờ)		
Ví dụ 75	52	1	Ti-60	110	80	4	24	Độ sáng (Giá trị L*)	Tỷ lệ vùng bị gỉ trắng (%)
Ví dụ 76		2	Ti-70					33(A)	0(A)
Ví dụ 77		3	Ti-80					35(A)	0(A)
Ví dụ 78		4	V-50					35(A)	0(A)
Ví dụ 79		5	V-50					34(A)	0(A)
Ví dụ 80		6	Zr-100					33(A)	0(A)
Ví dụ 81		7	Zr-60					36(B)	0(A)
Ví dụ 82		8	Hf-100					35(A)	0(A)
Ví dụ 83		9	Si-200					36(B)	0(A)
Ví dụ 84		10	Al-150					37(B)	0(A)
Ví dụ 85		11	W-90					35(A)	0(A)
Ví dụ 86		12	Nb-80					35(A)	0(A)
Ví dụ 87		13	Ta-70					34(A)	0(A)
Ví dụ 88		14	V-60					35(A)	0(A)
Ví dụ 89		15	Zr-100					34(A)	0(A)
Ví dụ 90	Không có		31(A)	73(D)					

Từ các bảng 6 và 7, có thể chứng minh được rằng khả năng chống ăn mòn của tấm thép mạ đen có thể được cải thiện thêm bằng cách tạo ra màng phủ vô cơ. Thử nghiệm gấp 180 độ cũng được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 59 đến 90). Trong thử nghiệm gấp 180 độ, mẫu thử nghiệm được cắt ra từ mỗi loại tấm thép mạ được gấp 180 độ (3 t), và thử nghiệm bóc giấy bóng kính xenlôphan được thực hiện ở phần gấp. Kết quả là, không có vết bóc trong ví dụ nào trong số các ví dụ từ 59 đến 90.

Ví dụ 4

Tấm thép mạ đen ở Ví dụ 39 (trị số L*: 32) và tấm thép mạ đen ở ví dụ 55 (trị số L*: 30) trong bảng 4 được phủ với chất lỏng xử lý hóa hữu cơ được trình bày trong bảng 8, và được đặt trong lò điện mà không cần rửa bằng nước để được nung nóng và sấy khô dưới các điều kiện để nhiệt độ tấm đạt đến 160°C. Vì vậy màng phủ nhựa hữu cơ được tạo ra trên bề mặt của tấm thép mạ đen. Nhựa uretan để sử dụng là APX-601 (do DIC Corporation sản xuất). Nhựa epoxy được sử dụng là EM-0718 (do ADEKA Corporation sản xuất). Nhựa acrylic được sử dụng là SFC-55 (do DIC Corporation sản xuất).

Bảng 8

Chất lỏng xử lý	Nhựa hữu cơ		Chất bôi trơn	Hợp chất kim loại van		Phosphat		Axit vô cơ	
	Loại	Nồng độ (g/L)		Loại	Nồng độ (g/L)	Loại	Nồng độ (g/L)	Loại	Nồng độ (g/L)
1	Nhựa uretan	100	-	-	-	H ₃ PO ₄	P:1	-	-
2	Nhựa epoxy	100	-	(NH ₄) ₂ TiF ₆	Ti:1	H ₃ PO ₄	P:1	-	-
3	Nhựa uretan	100	-	H ₂ TiF ₆	Ti:1	-	-	-	-
4	Nhựa acrylic	100	-	(NH ₄)VO ₃	V:1	-	-	-	-
5	Nhựa uretan	100	-	V ₂ O ₅	V:1	H ₃ PO ₄	P:1	-	-
6	Nhựa uretan	100	5	V ₂ O ₅	V:1	H ₃ PO ₄	P:1	-	-
7	Nhựa polyolefin	100	-	Zr(SO ₄) ₂	Zr:1	-	-	-	-
8	Nhựa acrylic	100	-	HfF ₄	Hf:1	-	-	-	-
9	Nhựa uretan	100	-	H ₂ SiF ₆	Si:1	H ₃ PO ₄	P:1	-	-
10	Nhựa florin	100	-	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Al:1	-	-	-	-
11	Nhựa polyeste	100	-	-	-	-	-	Axit tannic	10
12	Nhựa uretan	100	-	Sol axit niobic	Nb:1	-	-	-	-
13	Nhựa uretan	100	-	Ta ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Ta:1	-	-	-	-
14	Nhựa acrylic	100	-	V ₂ O ₅	V:1	H ₃ PO ₄	P:1	-	-
15	Nhựa uretan	100	-	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Zn:1	-	-	-	-

Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn và thử nghiệm khả năng chống xước được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ có màng phủ nhựa hữu cơ (các ví dụ từ 91 đến 122). Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn được thực hiện theo chuẩn JIS Z 2371 theo cách tương tự như trong ví dụ 3. Trong thử nghiệm khả năng chống xước, mẫu thử nghiệm kích thước 30-mm x 250-mm trải qua thử nghiệm kéo tạo gờ nổi (độ cao gờ nổi: 4 mm, áp suất: 3,0 kN), và quan sát bề mặt trượt sau khi thử nghiệm. Mẫu thử nghiệm với tỷ lệ vùng bị xước trong bề mặt trượt là 0% (không có vết xước) được đánh giá là "A", lớn hơn 0% và nhỏ hơn 5% được đánh giá là "B", lớn hơn hoặc bằng 5% và nhỏ hơn 10% được đánh giá là "C", và lớn hơn hoặc bằng 10% được đánh giá là "D".

Các kết quả của thử nghiệm khả năng chống ăn mòn và thử nghiệm khả năng chống xước đối với mỗi tấm thép mạ được trình bày trong bảng 9.

Bảng 9

	Tấm thép mạ (theo bảng 4)	Xử lý hữu cơ		Khả năng chống ăn mòn	Khả năng chống xước
		Chất lỏng xử lý (theo bảng 8)	Độ dày màng (μm)	Tỷ lệ vùng bị gỉ màu trắng (%)	Tỷ lệ vùng bị xước (%)
Ví dụ 91	Ví dụ 39	1	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 92		2	2	0(A)	9(C)
Ví dụ 93		3	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 94		4	2	0(A)	6(C)
Ví dụ 95		5	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 96		6	2	0(A)	0(A)
Ví dụ 97		7	2	0(A)	5(C)
Ví dụ 98		8	2	0(A)	6(C)
Ví dụ 99		9	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 100		10	2	0(A)	2(B)
Ví dụ 101		11	2	0(A)	5(C)
Ví dụ 102		12	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 103		13	2	0(A)	3(B)

Ví dụ 104		14	2	0(A)	6(C)
Ví dụ 105		15	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 106		Không có		70(D)	90(D)
Ví dụ 107	Ví dụ 55	1	2	0(A)	2(B)
Ví dụ 108		2	2	0(A)	8(C)
Ví dụ 109		3	2	0(A)	4(B)
Ví dụ 110		4	2	0(A)	7(C)
Ví dụ 111		5	2	0(A)	4(B)
Ví dụ 112		6	2	0(A)	0(A)
Ví dụ 113		7	2	0(A)	6(C)
Ví dụ 114		8	2	0(A)	7(C)
Ví dụ 115		9	2	0(A)	4(B)
Ví dụ 116		10	2	0(A)	3(B)
Ví dụ 117		11	2	0(A)	6(C)
Ví dụ 118		12	2	0(A)	2(B)
Ví dụ 119		13	2	0(A)	4(B)
Ví dụ 120		14	2	0(A)	7(C)
Ví dụ 121		15	2	0(A)	2(B)
Ví dụ 122		Không có		75(D)	85(D)

Từ bảng 9, có thể chứng minh được rằng khả năng chống ăn mòn và khả năng chống xước của tấm thép mạ đen có thể được cải thiện thêm nhờ tạo ra màng phủ nhựa hữu cơ.

Ví dụ 5

Tấm thép mạ số 36 hoặc số 52 trong bảng 3 được phủ với chất lỏng xử lý hóa hữu cơ được trình bày trong bảng 10, và được đặt trong lò điện mà không cần rửa bằng nước để được nung nóng và sấy khô dưới các điều kiện để nhiệt độ tấm đạt đến 160°C. Vì vậy màng phủ nhựa hữu cơ (màng phủ nhựa gốc uretan) được tạo ra trên bề mặt của tấm thép mạ. Polyol gốc ete để sử dụng là polypropylen glycol. Polyol gốc este để sử dụng là axit adipic. Polyisoxyanat để sử dụng là tolylendiisoxyanat được hydrat hóa.

Bảng 10

Chất lỏng xử lý	Nhựa gốc uretan			Thành phần kim loại van		Phosphat		Phenol đa hóa trị	
	Tỷ lệ polyol (% khối lượng)		Nồng độ (g/L)		Nồng độ (g/L)	Loại	Nồng độ (g/L)	Loại	Nồng độ (g/L)
	Gốc este (Polypropylen glycol)	Gốc este (Axit adipic)							
16	5	95	100	-	-	-	-	-	-
17	5	95	100	H ₂ TiF ₆	Ti:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
18	5	95	100	(NH ₄)VO ₃	V:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
19	5	95	100	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Zr:l	-	-	-	-
20	5	95	100	HF ₄	Hi:l	-	-	-	-
21	5	95	100	H ₂ SiF ₆	Si:l	-	-	-	-
22	5	95	100	Sol axit niobic	Nb:l	-	-	-	-
23	5	95	100	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Al:l	-	-	-	-
24	5	95	100	Ta ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Ta:l	-	-	-	-
25	5	95	100	V ₂ O ₅	V:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
26	5	95	100	-	-	-	-	Axit tannic	10
27	30	70	100	-	-	-	-	-	-
28	30	70	100	(NH ₄)VO ₃	V:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
29	30	70	100	V ₂ O ₅	V:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
30	30	70	180	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Zr:l	-	-	-	-
31	30	70	100	-	-	-	-	-	10
32	0	100	100	-	-	-	-	-	-
33	0	100	100	(NH ₄)VO ₃	V:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
34	0	100	100	V ₂ O ₅	V:l	H ₃ PO ₄	P:l	-	-
35	0	100	100	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Zr:l	-	-	-	-
36	0	100	100	-	-	-	-	Axit tannic	10
37	2	98	100	-	-	-	-	-	-
38	35	65	100	-	-	-	-	-	-
39	2	98	100	-	-	-	-	Axit tannic	10
40	35	65	100	-	-	-	-	Axit tannic	10

Tấm thép mạ có màng phủ nhựa hữu cơ được đặt trong thiết bị xử lý nhiệt ẩm có nhiệt độ cao và độ ẩm cao, và lớp mạ được tiếp xúc với hơi nước dưới các điều kiện được thể hiện trong các bảng 11 và 12.

Mặt cắt ngang của lớp mạ được quan sát đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 123 đến 172) với kính hiển vi quang học. Quan sát thấy rằng các pha Zn_2Mg được phân bố theo dạng lớp chủ yếu trong kết cấu orecti ba thành phần, các pha Zn_2Mg bị kết tinh một phần, và các pha Zn_2Mg của Al/Zn_2Mg được hóa đen.

Tiến hành đo độ sáng của bề mặt lớp mạ và thử nghiệm khả năng chống ăn mòn đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 123 đến 172). Tiến hành đo độ sáng của bề mặt lớp mạ theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 3.

Độ sáng và các kết quả của thử nghiệm về khả năng chống ăn mòn đối với bề mặt lớp mạ của mỗi mẫu tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước được thể hiện trong các bảng 11 và 12.

Bảng 11

	Tấm thép mạ (theo bảng 3)	Xử lý hữu cơ		Điều kiện để tiếp xúc với hơi nước				Độ đen	Khả năng chống ăn mòn
		Chất lỏng xử lý (theo bảng 10)	Độ dày màng (μm)	Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	Độ ẩm tương đối (%)	Nồng độ oxy (%)	Thời gian xử lý (giờ)	Độ sáng (trị số L^*)	Tỷ lệ vùng bị gỉ màu trắng (%)
Ví dụ 123	36	16	2	110	90	4	21	31(A)	9(C)
Ví dụ 125		17	2					32(A)	4(B)
Ví dụ 125		18	2					32(A)	3(B)
Ví dụ 126		19	2					31(A)	4(B)
Ví dụ 126		20	2					32(A)	4(B)
Ví dụ 128		21	2					32(A)	4(B)

Ví dụ 129		22	2					31(A)	3(B)
Ví dụ 130		23	2					31(A)	4(B)
Ví dụ 131		24	2					33(A)	4(B)
Ví dụ 132		25	2					32(A)	3(B)
Ví dụ 133		26	2					33(A)	0(A)
Ví dụ 134		27	2					31(A)	9(C)
Ví dụ 135		28	2					31(A)	3(B)
Ví dụ 136		29	2					31(A)	3(B)
Ví dụ 137		30	2					30(A)	3(B)
Ví dụ 138		31	2					30(A)	0(A)
Ví dụ 139		32	2					33(A)	20(D)
Ví dụ 140		33	2					32(A)	15(D)
Ví dụ 141		34	2					33(A)	14(D)
Ví dụ 142		35	2					31(A)	15(D)
Ví dụ 143		36	2					31(A)	13(D)
Ví dụ 144		37	2					33(A)	15(D)
Ví dụ 145		38	2					32(A)	15(D)
Ví dụ 146		39	2					33(A)	10(D)
Ví dụ 147		40	2					31(A)	10(D)

Bảng 12

	Tấm thép mạ (theo bảng 3)	Xử lý hữu cơ		Điều kiện để tiếp xúc với hơi nước				Độ đen	Khả năng chống ăn mòn
		Chất lỏng xử lý (theo bảng 10)	Độ dày màng (μm)	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Độ ẩm tương đối (%)	Nồng độ oxy (%)	Thời gian xử lý (giờ)	Độ sáng (trị số L^*)	Tỷ lệ vùng bị gỉ màu trắng (%)
Ví dụ 148	52	16	2	110	90	4	21	32(A)	8(C)

Ví dụ 149		17	2					31(A)	4(B)
Ví dụ 150		18	2					33(A)	4(B)
Ví dụ 151		19	2					32(A)	3(B)
Ví dụ 152		20	2					33(A)	3(B)
Ví dụ 153		21	2					30(A)	3(B)
Ví dụ 154		22	2					32(A)	4(B)
Ví dụ 155		23	2					33(A)	3(B)
Ví dụ 156		24	2					32(A)	3(B)
Ví dụ 157		25	2					31(A)	4(B)
Ví dụ 158		26	2					30(A)	0(A)
Ví dụ 159		27	2					32(A)	8(C)
Ví dụ 160		28	2					33(A)	4(B)
Ví dụ 161		29	2					32(A)	4(B)
Ví dụ 162		30	2					31(A)	4(B)
Ví dụ 163		31	2					32(A)	0(A)
Ví dụ 164		32	2					31(A)	25(D)
Ví dụ 165		33	2					33(A)	17(D)
Ví dụ 166		34	2					32(A)	15(D)
Ví dụ 167		35	2					30(A)	14(D)
Ví dụ 168		36	2					32(A)	12(D)

Ví dụ 169		37	2					32(A)	17(D)
Ví dụ 170		38	2					33(A)	14(D)
Ví dụ 171		39	2					31(A)	11(D)
Ví dụ 172		40	2					33(A)	13(D)

Theo ví dụ này, sau khi màng phủ nhựa hữu cơ được tạo ra trên tấm thép mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, tấm thép mạ có màng phủ nhựa hữu cơ được tiếp xúc với hơi nước để được hóa đen. Trong trường hợp này, sự tạo ra của màng phủ nhựa hữu cơ không cải thiện đủ khả năng chống ăn mòn trong một số trường hợp (xem các ví dụ từ 139 đến 147, và từ 164 đến 172). Sự tạo ra màng phủ vô cơ hoặc màng phủ hữu cơ theo sáng chế trên lớp mạ không ảnh hưởng đến sự hóa đen. Ngược lại, tấm thép mạ đen trong các ví dụ từ 123 đến 138 và từ 148 đến 163 có màng phủ nhựa gốc uretan với sự kết hợp của polyol gốc ete và polyol gốc este với thành phần polyol gốc ete từ 5 đến 30% có đủ khả năng chống ăn mòn. Cũng phát hiện được rằng sự bổ sung axit hữu cơ vào màng phủ nhựa gốc uretan cải thiện thêm khả năng chống ăn mòn so với bổ sung hợp chất kim loại van hoặc phosphat (xem các ví dụ 133, 138, 158 và 163). Thử nghiệm gập 180 độ cũng được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 123 đến 172). Trong thử nghiệm gập 180 độ, mẫu thử nghiệm được cắt ra từ mỗi loại tấm thép mạ được gập 180 độ (3 t), và thử nghiệm bóc được thực hiện ở phần gập. Kết quả là, không thấy vết bóc trong ví dụ nào trong số các ví dụ từ 123 đến 172.

Ví dụ 6

Tấm thép mạ đen ở Ví dụ 39 (trị số L*: 32) và tấm thép mạ đen ở Ví dụ 55 (trị số L*: 30) trong bảng 4 được phủ với chất lỏng xử lý hóa vô cơ được trình bày trong bảng 5, và được đặt trong lò điện mà không cần rửa bằng nước để được nung nóng và sấy khô dưới các điều kiện để nhiệt độ tấm đạt đến 140°C. Vì vậy màng phủ vô cơ được tạo ra trên bề mặt của tấm thép mạ đen.

Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ có màng phủ vô cơ (các ví dụ từ 173 đến 204). Thử nghiệm khả năng chống ăn

mòn được thực hiện theo chuẩn JIS Z 2371 theo cách tương tự như trong Ví dụ 3. Các kết quả của thử nghiệm khả năng chống ăn mòn đối với mỗi loại tấm thép mạ được trình bày trong bảng 13.

Bảng 13

	Tấm thép mạ (theo bảng 4)	Xử lý vô cơ		Khả năng chống ăn mòn
		Chất lỏng xử lý (theo bảng 8)	Lượng kim loại van đi kèm (mg/m ²)	Tỷ lệ vùng bị gỉ màu trắng (%)
Ví dụ 173	Ví dụ 39	1	Ti:20	0(A)
Ví dụ 174		2	Ti:10	0(A)
Ví dụ 175		3	Ti:30	0(A)
Ví dụ 176		4	V:40	0(A)
Ví dụ 177		5	V:25	0(A)
Ví dụ 178		6	Zr:15	0(A)
Ví dụ 179		7	Zr:80	0(A)
Ví dụ 180		8	Hf:70	0(A)
Ví dụ 181		9	Si:100	0(A)
Ví dụ 182		10	Al:120	0(A)
Ví dụ 183		11	W:60	0(A)
Ví dụ 184		12	Nb:85	0(A)
Ví dụ 185		13	Ta:50	0(A)
Ví dụ 186		14	V:30	0(A)
Ví dụ 187		15	Zr:45	0(A)
Ví dụ 188		Không có		74(D)
Ví dụ 189	Ví dụ 55	1	Ti:20	0(A)
Ví dụ 190		2	Ti:10	0(A)
Ví dụ 191		3	Ti:30	0(A)
Ví dụ 192		4	V:40	0(A)
Ví dụ 193		5	V:25	0(A)
Ví dụ 194		6	Zr:15	0(A)

Ví dụ 195		7	Zr:80	0(A)
Ví dụ 196		8	Hf:70	0(A)
Ví dụ 197		9	Si:100	0(A)
Ví dụ 198		10	Al:120	0(A)
Ví dụ 199		11	W:60	0(A)
Ví dụ 200		12	Nb:85	0(A)
Ví dụ 201		13	Ta:50	0(A)
Ví dụ 202		14	V:30	0(A)
Ví dụ 203		15	Zr:45	0(A)
Ví dụ 204		Không có		76(D)

Từ bảng 13, có thể chứng minh được rằng sự tạo ra màng phủ vô cơ cải thiện thêm khả năng chống ăn mòn của tấm thép mạ đen.

Thử nghiệm gấp 180 độ cũng được thực hiện đối với mỗi loại tấm thép mạ sau khi xử lý bằng hơi nước (các ví dụ từ 173 đến 204). Trong thử nghiệm gấp 180 độ, mẫu thử nghiệm được cắt ra từ mỗi loại tấm thép mạ được gấp 180 độ (3 t), và thử nghiệm bóc được thực hiện ở vị trí bóc. Kết quả là, không thấy vết bóc trong ví dụ nào trong số các ví dụ từ 173 đến 204.

Sáng chế yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn sáng chế Nhật Bản số 2012-100437 nộp ngày 25/4/2012 và đơn sáng chế Nhật Bản số 2012-134807 nộp ngày 14/6/2012. Sự bộc lộ trong phần mô tả, hình vẽ của các đơn này được kết hợp toàn bộ ở đây để tham khảo.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Tấm thép mạ đen theo sáng chế rất tốt về mặt thiết kế, khả năng giữ bề ngoài màu đen, và khả năng tạo hình nén, có thể được áp dụng làm tấm thép mạ cho, ví dụ, vật liệu lợp và vật liệu bọc ngoài của các tòa nhà, đồ gia dụng và xe ô tô.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Tấm thép mạ đen bao gồm:

lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, lớp này chứa từ 1,0 đến 22,0% khối lượng là Al và từ 1,3 đến 10,0% khối lượng là Mg, lớp này chứa kẽm oxit màu đen thu được từ pha Zn_2Mg được phân bố theo dạng lớp trong lớp mạ,

trong đó kẽm oxit màu đen có mặt trong pha Zn_2Mg kéo dài theo chiều sâu của lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng, và

trong đó lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng có độ sáng bề mặt được đặc trưng bởi trị số L^* bằng 60 hoặc nhỏ hơn.

2. Tấm thép mạ đen theo điểm 1, trong đó tấm thép này còn bao gồm màng phủ vô cơ trên lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng.

3. Tấm thép mạ đen theo điểm 2, trong đó màng phủ vô cơ bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm chỉ gồm có oxit của kim loại van, oxoat của kim loại van, hydroxit của kim loại van, phosphat của kim loại van, và florua của kim loại van, và

kim loại van là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm có Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si và Al.

4. Tấm thép mạ đen theo điểm 1, trong đó tấm thép này còn bao gồm màng phủ nhựa hữu cơ trên lớp được mạ kẽm chứa magie và nhôm bằng cách nhúng nóng.

5. Tấm thép mạ đen theo điểm 4, trong đó nhựa hữu cơ có trong màng phủ nhựa hữu cơ là nhựa gốc uretan thu được nhờ phản ứng của các polyol gồm có polyol gốc ete và polyol gốc este với polyisoxyanat,

tỷ lệ của polyol gốc ete trong số các polyol là từ 5 đến 30% khối lượng.

6. Tấm thép mạ đen theo điểm 5, trong đó màng phủ nhựa hữu cơ còn chứa phenol đa hóa trị.

7. Tấm thép mạ đen theo điểm 4, trong đó màng phủ nhựa hữu cơ chứa chất bôi trơn.
8. Tấm thép mạ đen theo điểm 4, trong đó màng phủ nhựa hữu cơ chứa một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm chỉ gồm có oxit của kim loại van, oxoat của kim loại van, hydroxit của kim loại van, phosphat của kim loại van, và florua của kim loại van,

kim loại van là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm có Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si và Al.
9. Tấm thép mạ đen theo điểm 4, trong đó màng phủ nhựa hữu cơ là lớp dạng lớp hoặc lớp phủ.
10. Tấm thép mạ đen theo điểm 4, trong đó màng phủ nhựa hữu cơ là lớp phủ trong.
11. Tấm thép mạ đen theo điểm 1, trong đó oxit màu đen kéo dài theo chiều sâu từ bề mặt của lớp được mạ kẽm chứa nhôm và magie bằng cách nhúng nóng.

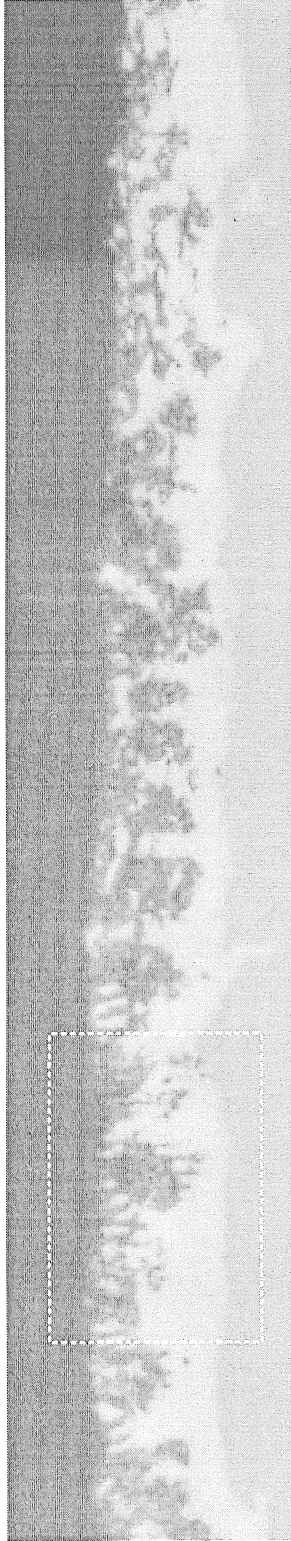


FIG. 1A

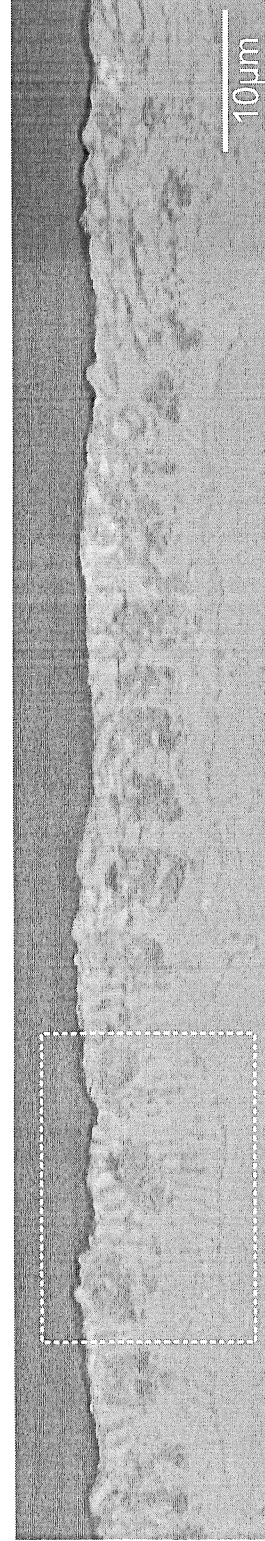


FIG. 1B

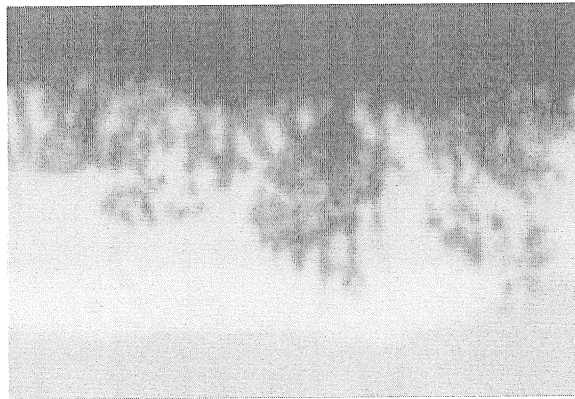


FIG. 2A

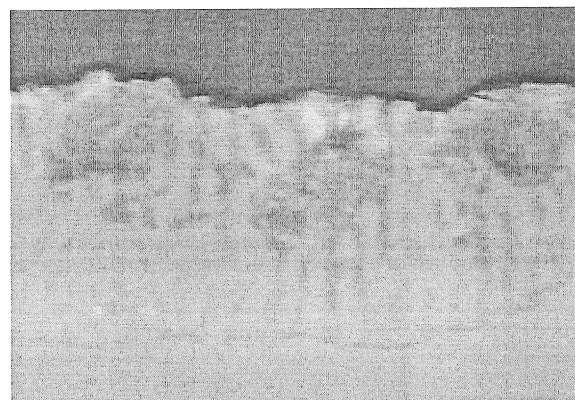


FIG. 2B

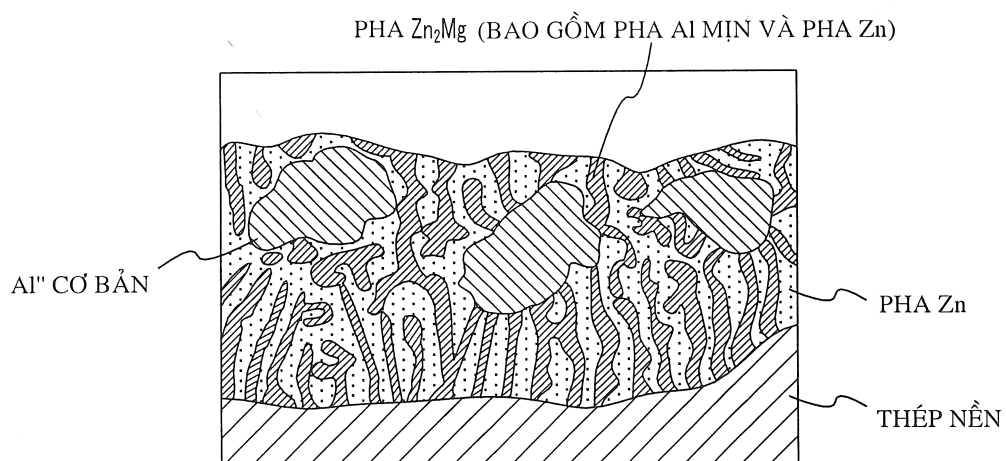


FIG. 2C

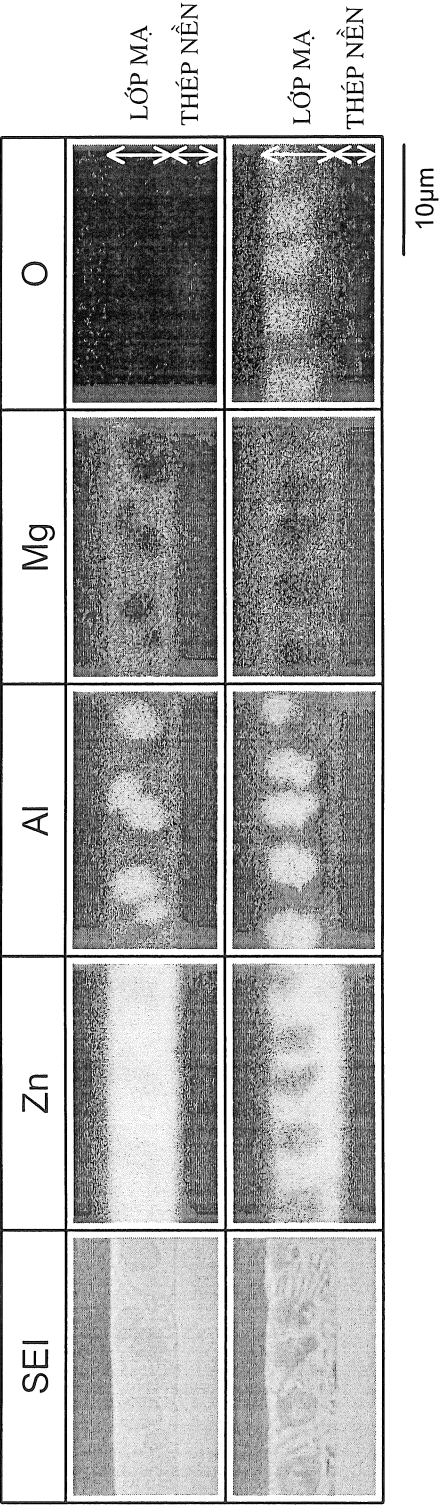


FIG. 3

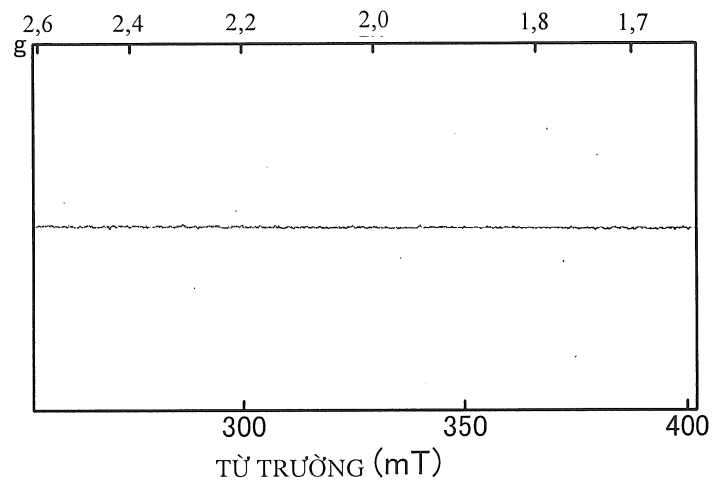


FIG. 4A

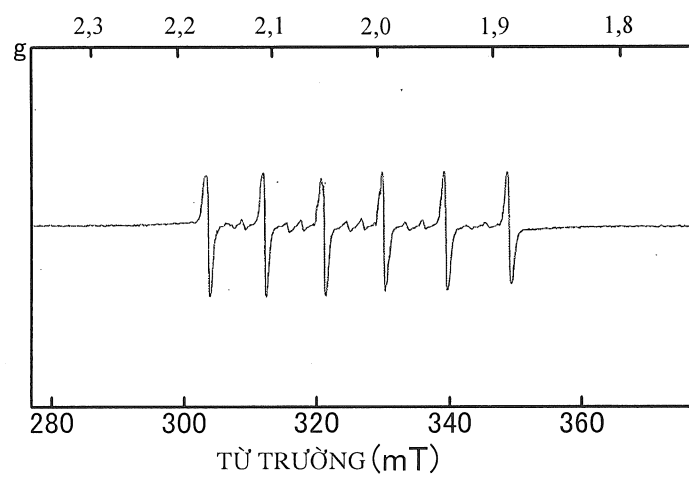


FIG. 4B

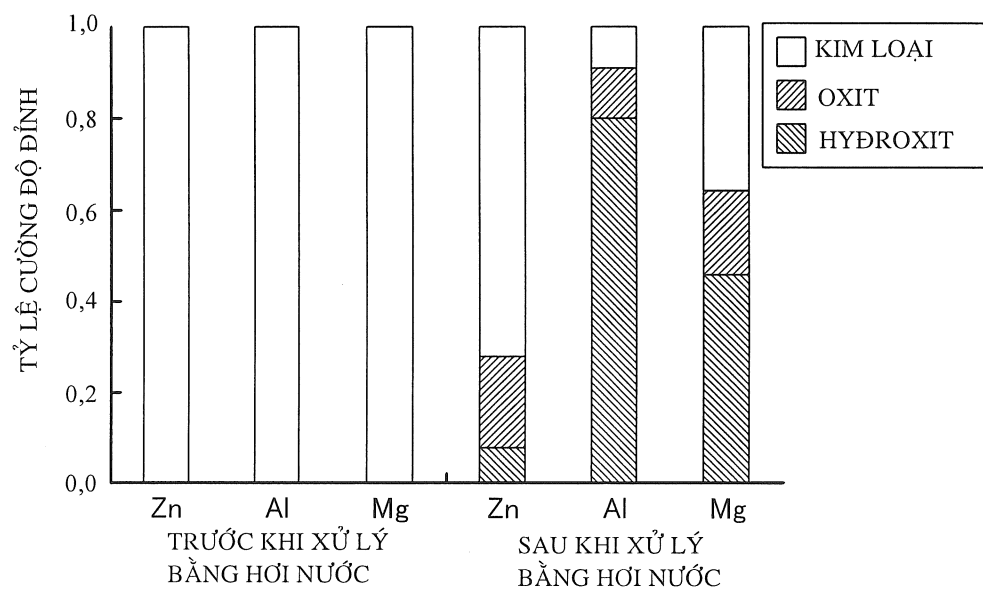


FIG. 5

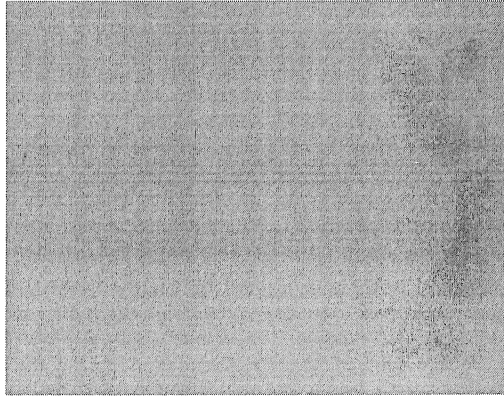


FIG. 6A

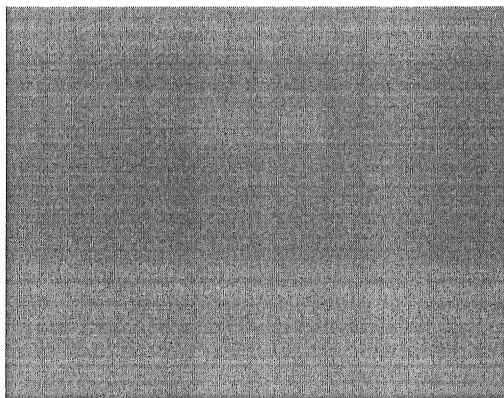


FIG. 6B