



(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)



1-0026776

(51)⁷ C23C 26/00; C22C 38/16; C22C 38/00; (13) B
C22C 38/12

(21) 1-2013-03254

(22) 28/03/2012

(86) PCT/JP2012/059123 28/03/2012

(87) WO/2012/133908 04/10/2012

(30) 2011-071474 29/03/2011 JP; 2011-280803 22/12/2011 JP; 2012-070932 27/03/2012 JP

(45) 25/12/2020 393

(43) 27/01/2014 310A

(73) JFE Steel Corporation (JP)

2-3, Uchisaiwai-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011, Japan

(72) BABA, Kazuhiko (JP); NAGOSHI, Masayasu (JP); KAGE, Isamu (JP); MIURA, Shinichi (JP).

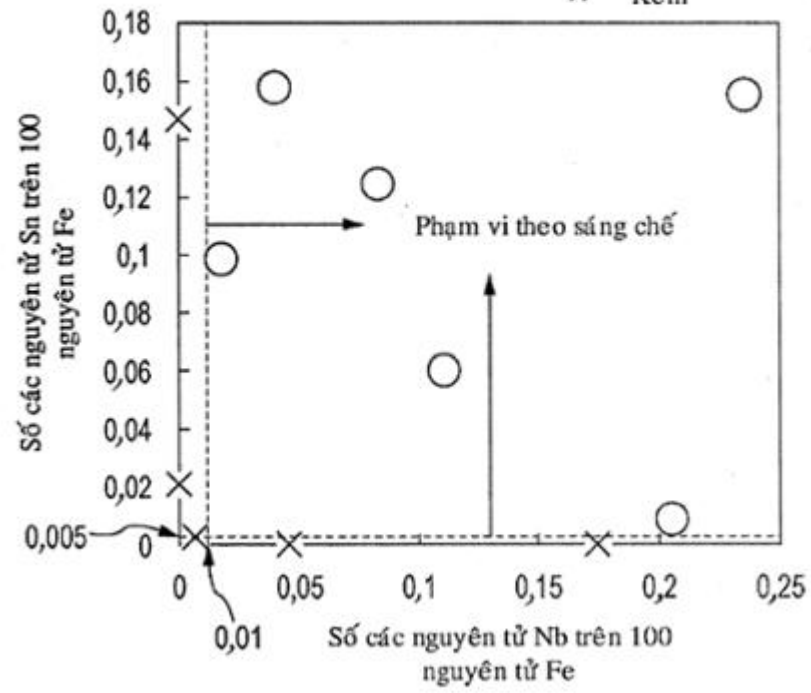
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) THÉP CÓ LỚP GỈ CÓ TÍNH CHỐNG CHỊU THỜI TIẾT CAO TRONG MÔI TRƯỜNG CÓ HÀM LƯỢNG MUỐI CAO

(57) Sáng chế đề cập đến thép có lớp gỉ là lớp thể hiện tính chống ăn mòn cao ở trạng thái không được sơn phủ ngay cả trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí, cụ thể là, trong các vùng ven biển. Chi tiết hơn, trong thép có lớp gỉ theo sáng chế, lớp gỉ được tạo ra trên bề mặt của thép nền. Lớp gỉ chứa Nb và Sn. Số lượng các nguyên tử Nb trong lớp gỉ là bằng 0,01 hoặc lớn hơn là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe và số lượng các nguyên tử Sn trong lớp gỉ là bằng 0,005 hoặc lớn hơn là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe.

Đánh giá tính chống ăn mòn

○ Mỹ mãn
× Kém



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thép chủ yếu được sử dụng để tạo ra các kết cấu thép ngoài trời như là các loại cầu. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến thép có lớp gỉ thể hiện tính chống ăn mòn cao ở trạng thái không được sơn phủ (sau đây còn được gọi là "tính chống ăn mòn khi không được phủ") ngay cả trong môi trường có hàm lượng muối cao và môi trường ăn mòn khắc nghiệt như trên bờ biển hoặc trong vùng bờ biển (sau đây được gọi một cách đơn giản là "vùng ven biển").

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thép chống chịu thời tiết được sử dụng cho đến hiện nay trong các kết cấu thép ngoài trời như các loại cầu. Thép chống chịu thời tiết là loại thép đạt được tốc độ ăn mòn khá thấp nhờ bề mặt thép được phủ bởi một lớp gỉ bảo vệ tốt được tạo ra trong môi trường bên ngoài và được làm giàu bởi các nguyên tố hợp kim như là Cu, P, Cr và Ni. Nhờ tính chống chịu thời tiết mỹ mãn này, các cầu được làm bằng thép chống chịu thời tiết được biết là kéo dài vài chục năm trong trạng thái không sơn. Tuy nhiên, trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí như là trong các vùng ven biển, khó đối với lớp gỉ bảo vệ tốt như là lớp gỉ được nêu trên được tạo ra trên bề mặt thép và như vậy là nảy sinh ra vấn đề tính chống chịu thời tiết thực tế khó đạt được. Như được sử dụng ở đây, lượng muối phát sinh trong không khí là chỉ lượng muối phát sinh trong không khí trung bình trong một năm. Tức là, lượng muối phát sinh trong không khí được xác định từng tháng trong một năm tương ứng với "Sự xác định các hàm lượng clo theo phương pháp lưới thép khô" được mô tả theo tiêu chuẩn Nhật Bản JIS Z2382 (1998) và các hàm lượng được lấy trung bình nhằm tính toán hàm lượng trung bình của muối phát sinh trong không khí trong một năm.

Theo tài liệu không phải là tài liệu patent 1, các loại thép chống chịu thời tiết thông thường (JIS G3114: Các loại thép chống ăn mòn trong môi trường cán nóng dùng cho kết cấu hàn) trong trạng thái không sơn được mô tả là sử dụng được chỉ

trong các vùng trong đó lượng muối phát sinh trong không khí là không nhỏ hơn 0,05 mg•NaCl/dm²/ngày (dưới đây, đơn vị "mg•NaCl/dm²/ngày" đôi khi được viết tắt là "mdd").

Do đó, các loại thép được sử dụng trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí như là trong các vùng ven biển thường là các loại thép thông thường (JIS G3106: Các loại thép cán nguội cho kết cấu hàn) là các loại thép được bảo vệ nhờ quá trình xử lý chống ăn mòn như là phủ lớp phủ hoặc sơn. Đơn vị được ký hiệu là dm chính là decimét.

Tuy nhiên, việc bảo vệ nhờ lớp phủ là có lợi vì được duy trì thường xuyên là cần thiết để sửa chữa sự hư hại màng lớp phủ do quá trình sử dụng lâu dài. Và tiếp theo, quá trình phủ lại là khó về mặt kỹ thuật và có chi phí cao. Vì các lý do này, có đòi hỏi lớn đối với việc đề xuất các loại thép có thể được sử dụng trong trạng thái không sơn ngay cả trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí.

Trong các điều kiện như vậy, các loại thép chứa hàm lượng lớn các loại nguyên tố hợp kim, đặc biệt là Ni, gần đây đã được đề xuất như là các loại thép có thể được sử dụng trong trạng thái không sơn ngay cả trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí như là trong các vùng bờ biển.

Chẳng hạn, tài liệu patent 1 bộc lộ loại thép chịu thời tiết tốt chứa Cu và không dưới 1% Ni là các nguyên tố cải thiện tính chống chịu thời tiết. Tiếp theo, tài liệu patent 2 bộc lộ loại thép có tính chống chịu thời tiết mỹ mãn chứa không dưới 1% Ni cũng như nguyên tố Mo. Tiếp theo, tài liệu patent 3 bộc lộ loại thép dùng cho các kết cấu hàn có tính chống chịu thời tiết mỹ mãn chứa hàm lượng lớn Ni, cũng như các nguyên tố khác như là Mo, Sn, Sb và P. Tiếp theo, tài liệu patent 4 bộc lộ loại thép có tính chống ăn mòn cao trong đó lớp gỉ có kích cỡ tinh thể β -FeOOH được tạo ra bằng cách bổ sung Ti.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu patent

[Tài liệu patent 1] Patent Nhật Bản số 3785271 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản đang chờ xét nghiệm số 11-172370)

[Tài liệu patent 2] Patent Nhật Bản số 3846218 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản đang chờ xét nghiệm số 2002-309340)

[Tài liệu patent 3] Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản đang chờ xét nghiệm số 10-251797

[Tài liệu patent 4] Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản đang chờ xét nghiệm số 2001-152374

[Tài liệu không phải là tài liệu patent 1] Taikousei Kouzai No Kyouryou Heno Tekiyon Ni Kansuru Kyourou Kenkyuu Houkokusho (Báo cáo nghiên cứu sự liên kết đối với việc ứng dụng thép chống chịu thời tiết đối với cầu - Report of Joint Research on Application of Weathering Steel to Bridges) (XX), tháng 3, 1993, Viện nghiên cứu PUBLICWORK Bộ xây dựng, Câu lạc bộ Kozai, và Hiệp hội Cầu Nhật Bản.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Tuy nhiên, tài liệu patent 1 và 2 có vấn đề khi hàm lượng của Ni đất tiền tăng lên, giá thành thép tăng lên bởi chi phí hợp kim. Tiếp theo, thép được mô tả trong tài liệu patent 3 là thép chứa một lượng lớn Ni đất tiền cũng như các nguyên tố khác như là Mo, Sn, Sb và P gây ra sự tăng chi phí hợp kim và như vậy là làm tăng chi phí. Mặc dù tài liệu patent 4 là phương án thành công trong việc cải thiện tính chống ăn mòn bằng cách tinh luyện kết cấu gỉ chứa (β -FeOOH bằng cách bổ sung titan, vẫn còn vấn đề là tính chống chịu ăn mòn đạt yêu cầu có xu hướng không được thể hiện trong môi trường muối có hàm lượng cao hơn.

Mục đích của sáng chế là đề xuất loại thép có lớp gỉ thể hiện tính chống ăn mòn cao trong trạng thái không sơn ngay cả trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một hàm lượng lớn của muối phát sinh trong không khí, đặc biệt là trong các vùng ven biển.

Giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu phương thức làm thế nào để cải thiện tính chống ăn mòn trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí. Các tác giả sáng chế đã đề xuất một cách thành công loại thép có lớp gỉ là lớp thể hiện tính chống ăn mòn cao ở trạng thái không sơn, bằng cách tạo lớp gỉ chứa các lượng thích hợp cụ thể Nb và Sn trên bề mặt nền của tấm thép.

Bản chất của sáng chế là như sau.

[1] Thép có lớp gỉ có tính chống ăn mòn cao, lớp gỉ được tạo ra trên bề mặt của nền tấm thép, trong đó lớp gỉ chứa Nb và Sn, số lượng các nguyên tử Nb trong lớp gỉ là bằng 0,01 hoặc lớn hơn như là trị số được phát hiện tối đa trong 100 nguyên tử Fe và số lượng các nguyên tử Sn trong lớp gỉ là 0,005 hoặc lớn hơn là trị số được phát hiện trong 100 nguyên tử Fe.

[2] Thép có lớp gỉ có tính chống ăn mòn cao theo mục [1], trong đó nền thép chứa, dưới dạng % theo khối lượng, Nb: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và Sn: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%.

[3] Thép có lớp gỉ có tính chống ăn mòn cao theo mục [1] hoặc mục [2], trong đó một phần của lớp gỉ trên mặt nền thép chứa β -sắt (III) oxyhydroxit (β -FeOOH) chứa các nguyên tố Nb và Sn.

Hiệu quả có lợi theo sáng chế

Theo sáng chế, có thể đề xuất tấm thép có lớp gỉ là lớp thể hiện tính chống ăn mòn cao ở trạng thái không được sơn phủ và với chi phí thấp. Tấm thép có lớp gỉ theo sáng chế chứa một lượng thích hợp và hữu hiệu các nguyên tố là hữu hiệu trong việc cải thiện tính chống ăn mòn, nhờ đó thể hiện tính chống ăn mòn cao với chi phí thấp mà không đòi hỏi các lượng lớn các nguyên tố đắt tiền như là Ni, ngay cả trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí. Cụ thể là, thép theo sáng chế đạt được hiệu quả đáng kể trong môi trường có hàm lượng muối cao với lượng muối phát sinh trong không khí vượt quá 0,05 mdd.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện tương quan giữa hàm lượng Nb và hàm lượng Sn trong lớp gỉ của tấm thép theo sáng chế, dưới dạng số lượng các nguyên tử Nb và số lượng các nguyên tử Sn trong 100 nguyên tử Fe.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tiếp theo, các phương án của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây. Thép có lớp gỉ theo sáng chế được sản xuất bằng cách tạo lớp gỉ trên bề mặt nền tấm thép. Lớp gỉ có số lượng các nguyên tử Nb và số lượng các nguyên tử Sn là 0,01 hoặc lớn hơn và 0,005 hoặc lớn hơn tương ứng như là trị số được phát hiện tối đa trong 100 nguyên tử Fe.

Trước hết, tấm thép có lớp gỉ có tính chống ăn mòn cao theo sáng chế sẽ được mô tả. Đơn vị phần trăm "%" đối với hàm lượng các thành phần được mô tả dưới đây chỉ ra "% theo khối lượng" trừ khi được nêu khác đi.

Các loại thép nền không bị giới hạn cụ thể. Chẳng hạn, thép nền có thể là thép tấm thép cán nóng là thép có thành phần được thể hiện dưới dạng % theo khối lượng, Nb: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và Sn: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%.

Dưới đây sẽ giải thích các lý do vì sao các thành phần được ưu tiên đối với thép nền bị giới hạn. Các số phần trăm [%] chỉ ra các hàm lượng theo "% theo khối lượng" trừ khi được nói khác đi.

Nb: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Niobi là một trong số các thành phần quan trọng nhất trong sáng chế. Niobi cải thiện tính chống chịu thời tiết của thép trong môi trường hàm lượng muối cao, bằng cách tập trung trong β -FeOOH cùng với thiếc. Niobi và thiếc tạo thành các lớp được làm giàu ở các vị trí khác nhau và điều đó làm tăng số lượng các vị trí và sự ảnh hưởng của các vị trí thể hiện sự xâm nhập của ion Cl^- . Tiếp theo, trong các phần anot, nguyên tố này được tập trung gần với bề mặt phân cách ở giữa lớp gỉ và thép nền (thép nguyên liệu) và điều đó thể hiện phản ứng anot và phản ứng catốt. Nhằm để các hiệu ứng này được thể hiện một cách thích hợp, được ưu tiên là hàm lượng Nb là không nhỏ hơn 0,005%. Nếu hàm lượng Nb vượt quá 0,200%, độ dai có xu hướng bị giảm. Như vậy, hàm lượng Nb tốt hơn là không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,030%.

Sn: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Thiếc là một trong số các thành phần quan trọng nhất theo sáng chế. Nguyên tố này được tập trung cùng với niobi trong (β -FeOOH và như vậy là cải thiện một cách đáng kể tính chống chịu thời tiết của thép trong môi trường hàm lượng muối cao có kết quả. Tiếp theo, màng oxit chứa thiếc được tạo ra trên bề mặt của tấm thép và kết quả là phản ứng anốt và phản ứng catốt được ngăn chặn không để xảy ra trên bề mặt tấm thép và như vậy, tính chống chịu thời tiết của thép kết cấu được cải thiện. Để các kết quả nêu trên được ngăn chặn một cách hữu hiệu, được ưu tiên là hàm lượng Sn không dưới 0,005%. Nếu hàm lượng Sn vượt quá 0,200%, thép này có xu hướng là bị suy giảm về độ dẻo và độ dai. Như vậy, hàm lượng Sn tốt hơn là không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,100%.

Bổ sung vào các thành phần cơ bản được nêu trên chứa trong loại thép theo sáng chế, các thành phần tùy ý khác có thể chứa trong thép với các ví dụ bao gồm, dưới dạng % theo khối lượng, C: không nhỏ hơn 0,020% và nhỏ hơn 0,140%, Si: không nhỏ hơn 0,05% và không lớn hơn 2,00%, Mn: không nhỏ hơn 0,20% và không lớn hơn 2,00%, P: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,030%, S: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,0200%, Al: không dưới 0,001% và không lớn hơn 0,100%, Cu: không nhỏ hơn 0,10% và không lớn hơn 1,00%, và Ni: không nhỏ hơn 0,10% và nhỏ hơn 0,65%.

Tiếp theo, thép có thể chứa theo yêu cầu Mo: không nhỏ hơn 0,001% và không lớn hơn 1,000%, Cr: không nhỏ hơn 0,2% và không lớn hơn 1,0%, Co: không nhỏ hơn 0,01% và không lớn hơn 1,00%, REM: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,1000%, Sn: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%, Ti: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%, V: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%, Zr: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%, B: không dưới 0,0001% và không lớn hơn 0,0050% và Mg: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,0100%.

Dưới đây sẽ là phần lý giải các lý do vì sao các thành phần tùy ý được ưu tiên đối với thép nền bị giới hạn bởi các thành phần được nêu trên.

C: không nhỏ hơn 0,020% và là dưới 0,140%.

Cacbon là nguyên tố làm tăng độ bền của thép kết cấu. Hàm lượng C tốt hơn là không nhỏ hơn 0,020% nhằm đảm bảo độ bền theo quy định. Nếu hàm lượng C là bằng 0,140% hoặc lớn hơn, tính chịu hàn và độ dai có xu hướng bị suy giảm. Như vậy, hàm lượng C tốt hơn là không dưới 0,020% và nhỏ hơn 0,140%. Hàm lượng C tốt hơn là không nhỏ hơn 0,08% theo quan điểm đảm bảo độ bền và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,10% theo quan điểm của tính chịu hàn và độ dai.

Si: không nhỏ hơn 0,05% và không lớn hơn 2,00%

Silic tác động như là chất khử oxy trong quá trình sản xuất thép và đồng thời làm tăng độ bền của thép kết cấu nhằm đảm bảo độ bền theo quy định. Nhằm đạt được các kết quả này, hàm lượng Si tốt hơn là không dưới 0,05%. Nếu hàm lượng Si vượt quá 2,00%, độ dai và tính chịu hàn có xu hướng bị suy giảm một cách đáng kể. Như vậy, hàm lượng Si tốt hơn là không nhỏ hơn 0,05% và không lớn hơn 2,00% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,10% và không lớn hơn 0,80%.

Mn: không nhỏ hơn 0,20% và không lớn hơn 2,00%

Mangan là nguyên tố làm tăng độ bền của thép kết cấu. Nhằm đảm bảo độ bền theo quy định, hàm lượng Mn tốt hơn là không dưới 0,20%. Nếu hàm lượng Mn vượt quá 2,00%, độ dai và tính chịu hàn có xu hướng bị suy giảm. Như vậy, hàm lượng Mn tốt hơn là không dưới 0,20% và không lớn hơn 2,00% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,20% và không lớn hơn 1,50%.

P: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,030%

Phospho là nguyên tố làm tăng tính chống chịu thời tiết của thép kết cấu. Nhằm đạt được kết quả này, hàm lượng P tốt hơn là không nhỏ hơn 0,005%. Nếu hàm lượng P vượt quá 0,030%, tính chịu hàn có xu hướng bị suy giảm. Như vậy, hàm lượng P tốt hơn là không dưới 0,005% và không lớn hơn 0,030% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,025%.

S: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,0200%

Nếu hàm lượng S vượt quá 0,0200%, tính chịu hàn và độ dai có xu hướng bị suy giảm. Mặt khác, việc làm giảm hàm lượng S đến mức nhỏ hơn 0,0001% dẫn đến việc làm tăng các chi phí sản xuất. Như vậy, hàm lượng S tốt hơn là không nhỏ hơn

0,0001% và không lớn hơn 0,0200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,0003% và không lớn hơn 0,0050%.

Al: không nhỏ hơn 0,001% và không lớn hơn 0,100%

Nhôm là nguyên tố cần thiết để tiến hành quá trình khử oxy hóa trong quá trình sản xuất thép. Nhằm tạo cho nguyên tố này hoạt động một cách hữu hiệu, hàm lượng Al tốt hơn là không dưới 0,001%. Hàm lượng Al vượt quá 0,100% có xu hướng làm ảnh hưởng có hại đối với tính chịu hàn. Như vậy, hàm lượng Al tốt hơn là không nhỏ hơn 0,001% và không lớn hơn 0,100% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,050%. Hàm lượng Al theo sáng chế là hàm lượng nhôm hòa tan trong axit.

Cu: không nhỏ hơn 0,10% và không lớn hơn 1,00%

Đồng góp phần tạo lớp gỉ đậm đặc bằng cách làm giảm kích cỡ hạt của lớp gỉ, như vậy là cải thiện được tính chống chịu thời tiết của thép kết cấu. Kết quả này có thể đạt được khi hàm lượng Cu là không nhỏ hơn 0,10%. Sự tăng hàm lượng Cu vượt mức 1,00% chỉ dẫn đến làm tăng chi phí liên quan với sự tiêu thụ một lượng lớn đồng. Như vậy, hàm lượng Cu tốt hơn là không nhỏ hơn 0,10% và không lớn hơn 1,00% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,20% và không lớn hơn 0,50%.

Ni: không nhỏ hơn 0,10% và nhỏ hơn 0,65%

Niken góp phần tạo lớp gỉ đậm đặc bằng cách làm giảm kích cỡ của các hạt gỉ, như vậy là cải thiện được tính chống chịu thời tiết của thép kết cấu. Nhằm đạt được kết quả này một cách thích hợp, hàm lượng Ni tốt hơn là không nhỏ hơn 0,10%. Việc làm tăng hàm lượng Ni lên đến 0,65% hoặc cao hơn nữa chỉ dẫn đến làm tăng chi phí liên quan đến sự tiêu thụ một lượng lớn niken. Như vậy, hàm lượng Ni tốt hơn là không nhỏ hơn 0,10% và không lớn hơn 0,65% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,15% và không lớn hơn 0,50%.

Mo: không nhỏ hơn 0,001% và không lớn hơn 1,000%

Molipđen là nguyên tố có thể được bổ sung theo yêu cầu, có hiệu quả làm tăng tính chống chịu thời tiết của thép trong môi trường hàm lượng muối cao kết hợp với niobi. Tiếp theo, molipđen tạo các ion hợp chất molipđen trong lớp gỉ là lớp ngăn

chặn các ion clorua là các ion làm gia tăng sự ăn mòn từ sự tiếp cận thép nền qua lớp gỉ. Hơn nữa, MoO_4^{2-} được pha loãng với sự tiến triển của phản ứng anốt đối với tấm thép với kết quả là hợp chất chứa Mo được kết tủa trên bề mặt tấm thép, như vậy là kiềm chế phản ứng anốt tiếp tục xảy ra đối với thép. Nhằm đạt được các kết quả này một cách thích hợp, hàm lượng Mo cần không nhỏ hơn 0,001%. Việc làm tăng hàm lượng Mo vượt quá 1,000% dẫn đến việc làm tăng chi phí liên quan đến việc tiêu thụ một lượng lớn molipđen. Như vậy, hàm lượng Mo nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,001% và không lớn hơn 1,000%, tốt hơn là không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 1,000% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,10% và không lớn hơn 0,70%.

Nb: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Niobi là nguyên tố có thể được bổ sung theo yêu cầu, có sự tác động làm tăng tính chống chịu thời tiết của thép trong môi trường hàm lượng muối cao kết hợp với molipđen. Tiếp theo, niobi được tập trung gần với bề mặt của tấm thép trong lớp gỉ và hiện tượng này kiềm chế một cách hữu hiệu phản ứng anốt đối với thép. Nhằm đạt được các kết quả này một cách thích hợp, hàm lượng Nb tốt hơn là không dưới 0,005%. Nếu hàm lượng Nb vượt quá 0,200%, độ dai của thép bị suy giảm. Như vậy, hàm lượng Nb nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,030%.

Khi các đặc tính theo yêu cầu cần tiếp tục được cải thiện, một hoặc hai hoặc nhiều hơn nữa các nguyên tố được lựa chọn từ Cr, Co, REM và Sn có thể được bổ sung.

Cr: không nhỏ hơn 0,2% và không lớn hơn 1,0%

Crom là nguyên tố hữu hiệu trong việc cải thiện tính chống chịu thời tiết bằng cách làm giảm kích cỡ của các hạt gỉ, như vậy là cho phép chúng tạo thành một lớp gỉ đậm đặc. Kết quả này có thể đạt được khi hàm lượng Cr là không nhỏ hơn 0,2%. Nếu hàm lượng Cr vượt quá 1,0%, tính chịu hàn bị suy giảm. Như vậy, với thép chứa crom, hàm lượng Cr tốt hơn là nằm trong khoảng không dưới 0,2% và không lớn hơn 1,0% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,2% và không lớn hơn 0,7%.

Co: không nhỏ hơn 0,01% và không lớn hơn 1,00%

Coban được phân bố trong toàn bộ lớp gỉ và tạo ra hiệu ứng tinh luyện hạt đối với các hạt gỉ, như vậy là cho phép các hạt tạo thành lớp gỉ đậm đặc. Nguyên tố này làm tăng tính chống chịu thời tiết của thép kết cấu. Kết quả này có thể đạt được khi hàm lượng Co là không nhỏ hơn 0,01%. Việc làm tăng hàm lượng Co vượt quá 1,00% dẫn đến làm tăng chi phí liên quan đến việc tiêu thụ một lượng lớn coban. Như vậy, khi thép chứa coban, hàm lượng Co tốt hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,01% và không lớn hơn 1,00% và tốt hơn nữa là không dưới 0,10% và không lớn hơn 0,50%.

REM: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,1000%

REM là đất hiếm được phân bố trong toàn bộ lớp gỉ và tạo hiệu ứng tinh luyện hạt đối với các hạt gỉ, như vậy là cho phép các hạt tạo lớp gỉ đậm đặc. REM làm tăng tính chống chịu thời tiết của thép kết cấu. Kết quả này có thể đạt được khi hàm lượng REM là không nhỏ hơn 0,0001%. Hiệu quả này bị bảo hòa sau khi hàm lượng vượt quá 0,1000%. Như vậy, khi thép chứa REM, hàm lượng REM tốt hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,1000% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,0010% và không lớn hơn 0,0100%.

Sn: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Tin là nguyên tố được tập trung trong phần phía dưới của lớp gỉ và ngăn chặn một cách hữu hiệu phản ứng anốt đối với thép. Kết quả này có thể đạt được khi hàm lượng Sn là không nhỏ hơn 0,005%. Nếu hàm lượng Sn là vượt quá 0,200%, độ dai của thép bị suy giảm. Như vậy, khi thép chứa thiếc, hàm lượng Sn tốt hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,100%.

Tiếp theo, thép theo sáng chế có thể chứa một, hoặc hai hoặc nhiều hơn nữa các nguyên tố được lựa chọn từ Ti, V, Zr, B và Mg.

Ti: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Titan là nguyên tố hữu hiệu trong việc làm tăng độ bền của thép. Kết quả này thu được khi hàm lượng Ti không nhỏ hơn 0,005%. Nếu hàm lượng Ti là vượt quá 0,200%, độ dai của thép bị suy giảm. Như vậy, khi thép chứa titan, hàm lượng Ti tốt

hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,100%.

V: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Vanadi là nguyên tố hữu hiệu trong việc làm tăng độ bền của thép. Kết quả này đạt được khi hàm lượng V không nhỏ hơn 0,005%. Kết quả này bị bảo hòa sau khi hàm lượng V vượt quá 0,200%. Như vậy, khi thép chứa vanadi, hàm lượng V tốt hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,100%.

Zr: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%

Ziriconi là nguyên tố hữu hiệu trong việc làm tăng độ bền của thép. Kết quả này đạt được khi hàm lượng Zr không nhỏ hơn 0,005%. Kết quả này bị bảo hòa sau khi hàm lượng Zr vượt quá 0,200%. Như vậy, khi thép chứa ziriconi, hàm lượng Zr tốt hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 0,010% và không lớn hơn 0,100%.

B: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,0050%

Bo là nguyên tố cần thiết nhằm làm tăng độ bền của thép. Tuy nhiên, kết quả này có thể không đạt được một cách thích hợp khi hàm lượng B là nhỏ hơn 0,0001%. Mặt khác, độ dai bị suy giảm nếu hàm lượng B vượt quá 0,0050%. Như vậy, khi thép chứa bo, hàm lượng B tốt hơn là nằm trong khoảng không dưới 0,0001% và không lớn hơn 0,0050% và tốt hơn nữa là không dưới 0,0005% và không lớn hơn 0,0040%.

Mg: không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,0100%

Magie là nguyên tố hữu hiệu trong việc làm tăng độ dai trong vùng bị ảnh hưởng nhiệt mỗi hàn bằng cách cố định lưu huỳnh trong thép. Kết quả này đạt được khi hàm lượng Mg là không nhỏ hơn 0,0001%. Nếu hàm lượng Mg vượt quá 0,0100%, lượng các tạp chất được tạo ra trong thép được tăng lên đến mức mà độ dai bị suy giảm. Như vậy, khi thép chứa magie, hàm lượng Mg tốt hơn là nằm trong khoảng không nhỏ hơn 0,0001% và không lớn hơn 0,0100% và tốt hơn nữa là không dưới 0,0005% và không lớn hơn 0,0030%.

Phần cân bằng được thể hiện bởi sắt và các tạp chất không thể tránh được. Chẳng hạn, các tạp chất không thể tránh được chấp nhận được là N: không lớn hơn 0,010%, O: không lớn hơn 0,010% và Ca: không lớn hơn 0,0010%. Đặc biệt là, hàm lượng canxi là tạp chất không thể tránh được tốt hơn là không lớn hơn 0,0010% vì nguyên tố này, khi thể hiện một lượng lớn trong thép, làm xấu đi độ dai của vùng bị ảnh hưởng nhiệt mỗi hàn và tiếp tục làm ảnh hưởng có hại cho việc tạo lớp gỉ, sẽ được mô tả sau.

Thép nền theo sáng chế có thể được tạo ra nhờ cán nóng tấm thép thu được theo công nghệ đúc thông thường hoặc cán tấm thép có thành phần được nêu trên thành tấm thép dày, thép tạo hình, tấm thép mỏng, thanh thép hoặc dạng tương tự. Các điều kiện đốt nóng và cán có thể được xác định một cách thích hợp tương ứng với các đặc tính theo yêu cầu của thép. Quá trình cán có điều chỉnh, quá trình làm nguội được tăng tốc hoặc việc xử lý nhiệt có thể được tiến hành kết hợp với quá trình cán nóng.

Theo sáng chế, cần thiết để lớp gỉ tối ưu được tạo ra trên thép nền nhằm làm tăng tính chống ăn mòn trong môi trường hàm lượng muối cao.

Sau đây, lớp gỉ sẽ được mô tả là lớp gỉ được tạo ra trên bề mặt của thép nền có thành phần như được nêu trên.

Thông thường, các oxyhydroxit sắt (III) tinh thể như là α -FeOOH, β -FeOOH và γ -FeOOH, cũng như Fe_3O_4 và các vật liệu không tinh thể tia X là các thành phần tiêu biểu tạo thành lớp gỉ trên bề mặt của thép nền. Lớp gỉ được tạo ra trong môi trường hàm lượng muối cao chứa một lượng lớn nguyên liệu Fe_3O_4 cũng với một lượng β -FeOOH. Quá trình ăn mòn xảy ra bắt đầu từ β -FeOOH không ổn định chứa các ion clorua (Cl^-) (sau đây được gọi là các ion Cl^-) trong các khoảng không gian giữa tinh thể. Tiếp theo, quá trình kết tinh của gỉ này được tăng tốc do sự ảnh hưởng của các ion Cl^- , dẫn đến lớp gỉ có một số các khuyết tật và độ đậm đặc thấp. Do đó, một lượng lớn các ion Cl^- khuếch tán sâu vào lớp gỉ trong các điều kiện khắc nghiệt như là trong vùng ven biển và được tập trung trên mặt phân cách ở giữa lớp gỉ và thép nền. Nhằm làm tăng tính chống ăn mòn trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với hàm lượng muối lớn, quan trọng là biết cách làm thế nào ngăn chặn sự tiến triển

của quá trình ăn mòn xảy ra từ (β -FeOOH và biết cách ngăn chặn các ion Cl^- , là tác nhân tăng tốc quá trình ăn mòn từ sự khuếch tán vào mặt phân cách ở giữa lớp gỉ và thép nền.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu nhằm làm tăng tính chống ăn mòn trong môi trường hàm lượng muối cao. Các tác giả sáng chế nhận thấy rằng, tính chống ăn mòn không được cải thiện với các lớp gỉ chứa chỉ một nguyên tố hoặc niobi hoặc thiếc và nhận thấy, lớp gỉ chứa các lượng thích hợp của nguyên tố niobi và thiếc đạt được một cách đáng kể sự tăng lên tính chống ăn mòn. Ở đây, thuật ngữ "lớp gỉ" được tạo ra bởi một hoặc một số oxyhydroxit sắt (III) tinh thể bất kỳ của α -FeOOH, β -FeOOH và γ -FeOOH, Fe_3O_4 và các vật liệu vô tinh thể tia X.

Tiếp theo, các nghiên cứu đã được tiến hành đối với các hàm lượng thích hợp của niobi và thiếc. Tấm thép cán nóng với chiều dày là 6mm có thành phần được nêu trên được sử dụng làm thép nền. Mẫu thử nghiệm có kích cỡ là 35mm x 35mm x 5mm được lấy mẫu thử nghiệm từ tấm thép cán nóng và bề mặt của tấm thép cho trải qua quá trình mài để thu được độ nhám trung bình số học Ra là không lớn hơn 1,6 μm . Tiếp theo, chu kỳ của các bước xảy ra trong 24 giờ được lặp lại hàng ngày trong một năm (365 ngày) trong đó mẫu thử nghiệm cho phép đặt trong môi trường khô ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 40% RH trong 11 giờ, sau đó cách khoảng thời gian là 1 giờ và sau đó mẫu thử nghiệm cho phép đặt trong môi trường ướt ở nhiệt độ là 25°C và độ ẩm tương đối là 95% RH trong 11 giờ, sau đó cách khoảng thời gian là 1 giờ. Đồng thời, dung dịch nước biển nhân tạo được rót một tuần một lần lên bề mặt của mẫu thử nghiệm trong bước sấy khô sao cho lượng muối 0,2 mdd được rót lên bề mặt của mẫu thử nghiệm (theo lượng dung dịch nước biển nhân tạo là 1,4 mg/dm^2 được rót lên bề mặt mẫu thử nghiệm), nhờ đó để tạo gỉ. Ở đây, lượng lượng muối bám dính lên bề mặt tấm thép được yêu cầu nhằm gia tăng quá trình tạo lớp gỉ hữu hiệu chống lại sự ăn mòn là 0,1 mdd hoặc lớn hơn. Lớp gỉ theo sáng chế được tạo ra khi lượng muối bám dính trên bề mặt tấm thép vượt quá 0,05 mdd. Trường hợp trong đó môi trường là môi trường mà lượng muối bám dính trên bề mặt tấm thép là nhỏ, cụ thể là bằng 0,05 mdd hoặc nhỏ hơn, trường hợp này cần thời gian để lớp gỉ theo sáng chế được tạo ra.

Mặt khác, cần thiết để lớp gỉ được tạo ra có lượng muối bám dính trên bề mặt tấm thép là không lớn hơn 0,30 mdd. Nếu lượng muối bám dính trên bề mặt tấm thép vượt quá 0,30 mdd, một lượng lớn Cl khuếch tán vào lớp gỉ với kết quả là nó trở nên khó tạo thành lớp gỉ mật độ lớn với các nồng độ Nb và Sn cao trong lớp gỉ. Do đó, lớp gỉ theo sáng chế không được tạo ra và loại thép thu được phải có lớp gỉ có tính chống chịu thời tiết kém.

Mẫu thử nghiệm có lớp gỉ được tạo ra theo các quá trình được nêu trên được tiếp tục cho trải qua thử nghiệm ăn mòn trong 6 tháng trong môi trường hàm lượng muối cao ở mức 0,2 mdd. Sau khi kết thúc quá trình thử nghiệm sự ăn mòn, mẫu thử nghiệm cho trải qua quá trình khử gỉ bằng cách nhúng vào dung dịch lỏng được điều chế bằng cách bổ sung hexametylenetetramin vào axit hydrocloric. Trọng lượng của mẫu thử nghiệm sau quá trình khử gỉ được xác định. Độ chênh lệch giữa trọng lượng ban đầu của mẫu thử nghiệm trước khi bị gỉ và trọng lượng của mẫu thử nghiệm sau quá trình khử gỉ thu được, nhờ đó xác định được tốc độ ăn mòn trung bình ($\mu\text{m}/\text{năm}$) đối với bề mặt. Khi tốc độ ăn mòn trung bình là không lớn hơn 60 $\mu\text{m}/\text{năm}$, độ chống ăn mòn không lớp phủ được đánh giá là cao hơn so với độ chống ăn mòn không lớp phủ của các loại thép chống chịu thời tiết thông thường.

Tiếp theo, tương quan giữa tốc độ ăn mòn trung bình và các hàm lượng của Nb và Sn trong lớp gỉ được kiểm tra. Các hàm lượng tương ứng của Nb và Sn (số lượng các nguyên tử trên 100 nguyên tử Fe) trong lớp gỉ có thể được xác định theo các phương pháp khác nhau. Đối với ví dụ, phương pháp xác định sử dụng thiết bị phân tích mẫu tế vi bằng chùm điện tử (EPMA) (EPMA – Electron Probe Microanalyzer – Thiết bị phân tích mẫu tế vi bằng chùm điện tử), sẽ được mô tả sau.

Trước hết, mẫu thử nghiệm bằng thép được cắt ngang với lớp gỉ được chuẩn bị. Mẫu thử nghiệm bằng thép có lớp gỉ được cắt, được bọc vào trong nhựa (đường kính 25mm) và được đánh bóng bằng giấy ráp số 4000 sử dụng etanol (không chứa nước). Thiết bị phân tích mẫu tế vi bằng chùm điện tử (EPMA) được vận hành trong các điều kiện trong đó điện áp tăng tốc là 15 kV, dòng điện bức xạ bằng 2×10^{-7} A, đường kính chùm tia là 2 μm và diện tích quét là 1,5 mm x 0,5 mm.

Sau đây là phần mô tả phương pháp xác định hàm lượng, chẳng hạn là trường hợp của Nb.

Thép nền (vật liệu nền) được phân tích đối với 5 điểm được lựa chọn một cách ngẫu nhiên và trung bình của các cường độ tia X đặc trưng của Fe và của Nb được xác định như là I_{FeStd} và I_{NbStd} tương ứng. Trị số tiêu chuẩn thu được bằng cách chia I_{NbStd} cho I_{FeStd} . Tiếp theo, lớp gỉ được phân tích trên 100000 điểm được lựa chọn một cách ngẫu nhiên. Tại 30 điểm cho các cường độ tia X 30 cao nhất của Nb, trung bình của các cường độ tia X đặc trưng của Fe và của Nb được xác định như là I_{FeAve} và I_{NbAve} tương ứng. Chỉ số làm giàu thu được bằng cách chia I_{NbAve} cho I_{FeAve} . Chỉ số làm giàu được chia bởi trị số tiêu chuẩn và thương số được nhân với số nguyên tử niobi trên 100 nguyên tử Fe trong thép nền (vật liệu nền), nhờ đó xác định được nồng độ Nb (số nguyên tử niobi trong 100 nguyên tử Fe) trong lớp gỉ. Hàm lượng Sn có thể thu được theo cách tương tự nhờ các quá trình này. Số lượng các nguyên tử Nb và số lượng các nguyên tử Sn trên 100 nguyên tử Fe trong thép nền (vật liệu nền) có thể được xác định từ tỷ lệ của các thành phần này được bổ sung trong quá trình sản xuất thép nền (vật liệu nền) đối với Fe hoặc theo phương pháp phân tích ướt (được biết) đối với thép nền (vật liệu nền). Việc xác định các cường độ tia X đặc trưng của các nguyên tố được nêu trên có thể bao gồm các sự điều chỉnh thích hợp như là sự hiệu chỉnh nền sau.

Các kết quả thu được nhờ các quá trình được nêu trên được thể hiện trên Fig.1. Các ký hiệu "O" và "x" trên hình vẽ chỉ ra tính chống ăn mòn cao và tính chống ăn mòn kém tương ứng, theo phương pháp đánh giá sự ăn mòn được nêu trên.

Các kết quả trên Fig.1 thể hiện tính chống ăn mòn cao thu được khi số lượng các nguyên tử Nb và Sn trong lớp gỉ là Nb: không nhỏ hơn 0,01 và Sn: không nhỏ hơn 0,005 là trị số được phát hiện tối đa trong 100 nguyên tử Fe.

Trên cơ sở các kết quả này, sáng chế chỉ ra rằng, lớp gỉ chứa Nb và Sn và số lượng các nguyên tử Nb trong lớp gỉ là không nhỏ hơn 0,01 là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe và số lượng các nguyên tử Sn trong lớp gỉ là không nhỏ hơn 0,005 là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe.

Việc làm tăng các số nguyên tử của Nb và Sn trong lớp gỉ vượt quá 0,5 là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe dẫn đến việc làm tăng các chi phí bổ sung vào các vấn đề như là việc làm xấu đi độ dẻo và độ dai của thép nền (vật liệu nền). Cụ thể là, việc làm tăng số lượng các nguyên tử Nb là khá có hại cho tính chống ăn mòn vì lượng niobi hòa tan bị giảm do sự tăng về lượng cacbit niobi kết tủa (NbC). Như vậy, các giới hạn trên của số lượng các nguyên tử Nb và Sn là trị số được phát hiện tối đa tốt hơn là bằng 0,5 hoặc nhỏ hơn trên 100 nguyên tử Fe.

Tiếp theo, việc thu được số lượng các nguyên tử Nb và Sn trong lớp gỉ vượt quá 0,5 là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe cho thấy các hàm lượng Nb và Sn trong thép nền (vật liệu nền) là cao. Kết quả này dẫn đến việc làm tăng các chi phí bổ sung vào các vấn đề như là việc làm xấu đi độ dẻo và độ dai. Cụ thể là, việc làm tăng số lượng các nguyên tử Nb trong thép nền (vật liệu nền) là có hại đối với tính chống ăn mòn vì lượng niobi hòa tan bị giảm do làm tăng lượng cacbit niobi kết tủa (NbC). Như vậy, các giới hạn trên của số lượng các nguyên tử Nb và Sn trong lớp gỉ là trị số được phát hiện tối đa tốt hơn là bằng 0,5 hoặc nhỏ hơn trên 100 nguyên tử Fe.

Khi tách riêng, mẫu thử nghiệm gỉ được tạo ra bằng cách xử lý chùm ion được tập trung (FIB) (FIB - Focused Ion Beam – Chùm ion được tập trung) đối với một phần tùy ý của lớp gỉ là phần được phát hiện trong phạm vi dưới 100 μm từ thép nền. Mẫu thử nghiệm được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn (TEM) (TEM - Transmission Electron Microscope – Kính hiển vi điện tử truyền dẫn) và mẫu nhiễu xạ electron được phân tích nhằm tiến hành việc phát hiện lớp gỉ ở các vị trí Nb- và Sn-. Người ta nhận thấy rằng, cả niobi và thiếc đều được định vị tại β -ferric oxyhydroxit ($\beta\text{-FeOOH}$). Cụ thể là, người ta nhận thấy rằng, một phần của lớp gỉ về phía thép nền chứa β -sắt (III) oxyhydroxit ($\beta\text{-FeOOH}$) chứa niobi và thiếc. Mẫu thử nghiệm này là lý do có thể để lớp gỉ được ổn định ngay cả trong môi trường hàm lượng muối cao và tính chống ăn mòn được tăng lên.

Như vậy, được ưu tiên là phần của lớp gỉ về phía thép nền chứa β -sắt (III) oxyhydroxit ($\beta\text{-FeOOH}$) chứa niobi và thiếc.

Việc nhận biết gỉ ở các vị trí được làm giàu bởi Nb- và Sn- có thể được tiến hành, chẳng hạn, bằng cách phân tích mẫu nhiễu xạ electron thu được bởi TEM hoặc bởi phép nghiên cứu phổ Raman. Cụ thể là, việc phân tích mẫu nhiễu xạ được đề xuất nhằm nhận biết lớp gỉ có giải pháp vị trí cao.

Tiếp theo, việc phân tích theo đường độ sâu được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị phân tích mẫu tế vi bằng chùm điện tử (EPMA) nhằm kiểm tra số lớp được làm giàu (số lớp) ở đó các nguyên tố Nb và Sn được làm giàu theo vết rỗ và các vùng bị gỉ trong lớp gỉ là lớp được xem như là lớp phải chịu sự tiến triển xâm thực đáng kể. Ở đây, thuật ngữ "các lớp được làm giàu" là chỉ các lớp trong đó các hàm lượng Nb và Sn trong vết rỗ và các vùng bị gỉ là cao hơn so với số lượng các nguyên tử Nb và Sn trên 100 nguyên tử Fe, là bằng 0,03 và 0,02 tương ứng, được xác định trên cơ sở số lượng các nguyên tử Nb và Sn trên 100 nguyên tử Fe trong thép nền (vật liệu nền) và trong đó chiều dày của lớp được làm giàu (trị số nửa đỉnh chiều rộng trên biên dạng đường) là không lớn hơn 15 μm . Số các lớp được làm giàu được lấy trung bình, nhờ đó xác định số các lớp được làm giàu (số lớp). Các điều kiện để xác định số lượng các lớp được làm giàu là điện áp tăng tốc: 15 kV, dòng điện bức xạ: $2 \times 10^{-7}\text{A}$ và đường kính chùm tia: 2 μm . Việc phân tích đường được tiến hành đối với 5 vết rỗ và các vùng bị gỉ được lựa chọn một cách ngẫu nhiên và các số trung bình của các lớp được làm giàu bởi Nb và Sn trong các vết rỗ và các vùng bị gỉ được tính toán.

Đối với một ví dụ, việc phân tích đường được tiến hành đối với vết rỗ và các vùng bị gỉ trong lớp gỉ được tạo ra theo phương pháp tạo gỉ được nêu trên đối với thép (thép nền) chứa C: 0,091%, Si: 0,20%, Mn: 0,70%, P: 0,019%, S: 0,0034%, sol. Al: 0,031%, N: 0,0032%, O: 0,0026%, Cu: 0,30%, Ni: 0,21%, Nb: 0,052% và Sn: 0,052%. Kết quả là, hàm lượng Nb và hàm lượng Sn trong lớp gỉ là 0,111 và 0,060 tương ứng trên 100 nguyên tử Fe. Tốc độ ăn mòn trung bình được xác định theo thử nghiệm quá trình ăn mòn được nêu trên là 54,6 $\mu\text{m}/\text{năm}$, như vậy là xác nhận tính chống ăn mòn cao. Số lượng các lớp được làm giàu bởi Nb và các lớp được làm giàu bởi Sn có trong vết rỗ và vùng bị gỉ tương ứng là 8,1 và 4,2. Các kết quả này chứng tỏ tính chống ăn mòn cao hơn thu được bởi sự tác động kiểm chế sự khuếch tán

chống lại sự khuếch tán của các tác nhân làm gia tăng sự ăn mòn vào trong thép như là số lượng các lớp được làm giàu trở nên lớn hơn.

Từ các kết quả được nêu trên, bổ sung vào sự giới hạn số lượng các nguyên tử Nb và Sn trong lớp gỉ, 5 hoặc lớn hơn các lớp được làm giàu bởi Nb và 3 hoặc lớn hơn các lớp được làm giàu bởi Sn là được ưu tiên trong sáng chế nhằm đạt được tính chống ăn mòn cao hơn nhờ sự tác động kiểm chế sự khuếch tán chống lại sự khuếch tán của các tác nhân làm gia tăng sự ăn mòn vào trong thép. Các vị trí kiểm chế sự khuếch tán chống lại các chất ăn mòn được tăng lên và được tăng cường khi các lớp được làm giàu bởi Nb và Sn hiện có chồng lên nhau. Như vậy, cấu trúc làm giàu mong muốn hơn là các lớp này hiện có sao cho trị số nửa đỉnh các chiều rộng tương ứng chồng lên nhau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Các mẫu thép từ số 1 đến số 14 là các mẫu thép có các thành phần được nêu trong Bảng 1 được tạo ra nhờ nung chảy. Từng mẫu thép được đốt nóng đến nhiệt độ là 1150°C, được cán nóng và được làm nguội bằng không khí đến nhiệt độ trong phòng, nhờ đó tạo thành tấm thép cán nóng có chiều dày là 6mm để làm mẫu thử nghiệm. Mẫu thử nghiệm có kích cỡ là 35mm x 35mm x 5mm được lấy mẫu từ tấm thép. Bề mặt của mẫu thử nghiệm được cho trải qua quá trình mài để thu được độ nhám trung bình số học Ra là không lớn hơn 1,6 μm . Các cạnh và bề mặt phía sau được dán bằng băng dính. Bề mặt phía trước của mẫu thử nghiệm cũng được dán bằng băng dính sao cho một vùng của bề mặt được lộ ra với diện tích là 25mm x 25mm.

Đối với mẫu thử nghiệm thu được như được mô tả trên, chu kỳ của các bước cần tổng thời gian là 24 giờ được lặp đi lặp lại hàng ngày trong một năm (365 ngày) trong đó mẫu thử nghiệm được đặt trong môi trường khô ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 40% RH trong 11 giờ, tiếp đó là thời gian ngắt quãng 1 giờ và sau đó mẫu thử nghiệm được đặt trong môi trường ướt ở nhiệt độ là 25°C và độ ẩm tương đối là 95% RH trong 11 giờ, tiếp đó là thời gian ngắt quãng 1 giờ. Đồng thời, dung dịch nước biển nhân tạo được rót một tuần một lần lên bề mặt của mẫu thử

nghiệm trong quá trình bước sấy khô với mức là 0,2 mdd muối, là mức thích hợp để tạo lớp gỉ hữu hiệu chống lại sự ăn mòn, được rót lên bề mặt của mẫu thử nghiệm (với mức dung dịch nước biển nhân tạo để có $1,4 \text{ mg/dm}^2$ muối bám dính lên bề mặt), nhờ đó tạo thành lớp gỉ. Mẫu thử nghiệm được cho trải qua quá trình tạo gỉ nhờ các quá trình được nêu trên, tiếp đó cho trải qua sự thử nghiệm ăn mòn trong 6 tháng trong môi trường hàm lượng muối cao với lượng muối bám dính trên bề mặt tấm thép là 0,2 mdd. Sau khi kết thúc quá trình thử nghiệm sự ăn mòn, mẫu thử nghiệm được cho trải qua quá trình khử gỉ bằng cách nhúng mẫu thử nghiệm vào dung dịch lỏng được điều chế bằng cách bổ sung hexametylenetetramin vào axit hydrocloric. Trọng lượng của mẫu thử nghiệm được khử gỉ được xác định. Độ chênh lệch giữa trọng lượng ban đầu của mẫu thử nghiệm trước khi gỉ được tạo ra và trọng lượng của mẫu thử nghiệm sau quá trình khử gỉ thu được, nhờ đó mà xác định tốc độ ăn mòn trung bình ($\mu\text{m}/\text{năm}$) đối với bề mặt. Khi tốc độ ăn mòn trung bình là không lớn hơn $60 \mu\text{m}/\text{năm}$, thép được đánh giá là có tính chống ăn mòn cao.

Tiếp theo, từng mẫu thử nghiệm được cho trải qua quá trình phân tích đường theo chiều sâu như được nêu trên bằng cách sử dụng thiết bị phân tích mẫu tế vi bằng chùm điện tử (EPMA) đối với 5 vết rỗ và các vùng bị gỉ được lựa chọn một cách ngẫu nhiên nhằm kiểm tra số lượng các lớp được làm giàu bởi Nb và Sn (số lớp) trong vết rỗ và các vùng bị gỉ trong lớp gỉ là các lớp được xem là bị quá trình xâm thực tiến triển đáng kể. Ký hiệu "x" trên Bảng 2 chỉ ra là không có các lớp được làm giàu bởi Nb hoặc Sn.

Bảng 2 thể hiện sự có hoặc không có các nguyên tố Nb và Sn trong lớp gỉ, hàm lượng Nb và Sn (số lượng các nguyên tử Nb và Sn trên 100 nguyên tử Fe), các số trung bình của các lớp được làm giàu và các kết quả của tốc độ ăn mòn trung bình. Các số liệu này được xác định theo các phương pháp đã được nêu trên.

Từ các kết quả được thể hiện trên Bảng 2, các ví dụ theo sáng chế từ 1 đến 6 trong đó số lượng các nguyên tử Nb và Sn trong lớp gỉ là trong các phạm vi theo sáng chế, tức là, Nb: không dưới 0,01 và Sn: không nhỏ hơn 0,005, là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe thu được theo tốc độ ăn mòn trung bình là $57,2 \mu\text{m}/\text{năm}$ hoặc nhỏ hơn. Như vậy, các loại thép theo sáng chế chứng tỏ sự vượt

trội các loại thép chống chịu thời tiết thông thường về tính chống ăn mòn ngay cả trong môi trường có hàm lượng muối cao và môi trường ăn mòn khắc nghiệt. Theo từng các ví dụ theo sáng chế từ 1 đến 6, số lượng trung bình của các lớp được làm giàu là không nhỏ hơn 5 đối với Nb và không nhỏ hơn 3 đối với Sn.

Mặt khác, các ví dụ so sánh từ 1 đến 7 trong đó các hàm lượng Nb và Sn trong lớp gỉ là ngoài phạm vi theo sáng chế thu được theo tốc độ ăn mòn trung bình vượt quá 65 $\mu\text{m}/\text{năm}$ chỉ ra rằng, tính chống ăn mòn trong môi trường muối cao và môi trường ăn mòn khắc nghiệt là kém.

Thép theo ví dụ so sánh 1 chứa một lượng lớn, 1,53% niken đắt tiền. Thép này so với các loại thép theo các ví dụ theo sáng chế từ 1 đến 6 về tính chống ăn mòn. Tuy nhiên, chi phí sản xuất lớn hơn khoảng 30% so với chi phí sản xuất theo các ví dụ theo sáng chế từ 1 đến 6.

Ví dụ 2

Các mẫu thử nghiệm dạng tấm thép có các thành phần trong Bảng 1 được sản xuất theo cùng các quá trình như đã được mô tả trong ví dụ 1. Bề mặt của mẫu thử nghiệm được cho trải qua quá trình mài để thu được độ nhám trung bình số học R_a là không lớn hơn 1,6 μm . Các cạnh và bề mặt phía sau được dán băng dính. Bề mặt phía trước của mẫu thử nghiệm cũng được dán băng dính sao cho vùng của bề mặt lộ ra là cùng có diện tích là 25 mm x 25 mm.

Đối với mẫu thử nghiệm thu được như đã được mô tả trên, chu kỳ các bước cần tổng cộng là 24 giờ được lặp đi lặp lại hàng ngày trong vòng một năm (365 ngày) trong đó mẫu thử nghiệm được đặt trong các môi trường khô ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 40% RH trong 11 giờ, tiếp đó là khoảng thời gian ngắt quãng 1 giờ và sau đó mẫu thử nghiệm được đặt vào môi trường ướt ở nhiệt độ là 25°C và độ ẩm tương đối là 95% RH trong 11 giờ, tiếp đó là khoảng thời gian ngắt quãng 1 giờ. Đồng thời, dung dịch nước biển nhân tạo được rót mỗi tuần một lần lên bề mặt của mẫu thử nghiệm trong quá trình bước sấy khô sao cho với mức từ 0,10 đến 0,40 mdd muối bám dính lên bề mặt của mẫu thử nghiệm, nhờ đó tạo thành lớp gỉ. Dung dịch nước biển nhân tạo được rót theo kiểu để trong trường hợp là 0,3 mdd như theo ví dụ này, dung dịch nước biển nhân tạo được rót lên bề mặt của mẫu thử

thử nghiệm ở mức là $2,1 \text{ mg/dm}^2$ muối được bám dính lên bề mặt của mẫu thử nghiệm. Mẫu thử nghiệm được cho trải qua quá trình tạo gỉ theo các quá trình được nêu trên tiếp tục được cho trải qua quá trình thử nghiệm ăn mòn trong 6 tháng trong môi trường hàm lượng muối cao ở mức lượng muối bám dính trên bề mặt tấm thép là $0,2 \text{ mdd}$. Sau khi kết thúc quá trình thử nghiệm sự ăn mòn, tốc độ ăn mòn trung bình ($\mu\text{m}/\text{năm}$) được xác định theo cùng phương pháp như là phương pháp trong ví dụ 1. Khi tốc độ ăn mòn trung bình không lớn hơn $60 \mu\text{m}/\text{năm}$, thép này được đánh giá là có tính chống ăn mòn cao.

Tiếp theo, từng mẫu thử nghiệm được phân tích theo cùng phương pháp như phương pháp trong ví dụ 1 nhằm kiểm tra số lượng các lớp được làm giàu bởi Nb và Sn (số lớp). Ký hiệu "x" trên Bảng 3 chỉ ra là không có các lớp được làm giàu bởi Nb hoặc Sn.

Bảng 3 thể hiện có hoặc không có các nguyên tố Nb và Sn trong lớp gỉ, các hàm lượng Nb và Sn (số lượng các nguyên tử Nb và Sn trên 100 nguyên tử Fe), số lượng trung bình các lớp được làm giàu và các kết quả của tốc độ ăn mòn trung bình. Các số liệu này được xác định theo cùng các phương pháp như đã được mô tả ở trên.

Từ các kết quả được thể hiện trên Bảng 3, các ví dụ theo sáng chế từ 7 đến 15 trong đó số lượng các nguyên tử Nb và Sn trong lớp gỉ là nằm trong các phạm vi theo sáng chế, tức là, Nb: không nhỏ hơn 0,01 và Sn: không dưới 0,005 là trị số được phát hiện tối đa trên 100 nguyên tử Fe thu được theo tốc độ ăn mòn trung bình là $57,3 \mu\text{m}/\text{năm}$ hoặc nhỏ hơn. Như vậy, các loại thép theo sáng chế chứng tỏ sự vượt trội so với các loại thép chống chịu thời tiết thông thường về tính chống ăn mòn ngay cả trong môi trường có hàm lượng muối cao và môi trường ăn mòn khắc nghiệt. Tiếp theo, theo từng phương án trong số các ví dụ theo sáng chế từ 7 đến 15, số lượng trung bình các lớp được làm giàu là không nhỏ hơn 5 đối với Nb và không nhỏ hơn 3 đối với Sn.

Mặt khác, các ví dụ so sánh từ 8 đến 17 trong đó các hàm lượng Nb và Sn trong lớp gỉ là nằm ngoài phạm vi của sáng chế thu được theo tốc độ ăn mòn trung bình vượt quá $63,9 \mu\text{m}/\text{năm}$, chỉ ra là tính chống ăn mòn trong môi trường có hàm lượng muối cao và môi trường ăn mòn khắc nghiệt là kém.

Bảng 1

Thép số	Thành phần các nguyên tố (% theo khối lượng)												
	C	Si	Mn	P	S	Soi. Al	N	O	Cu	Ni	Nb	Sn	Mo
1	0,091	0,20	0,70	0,019	0,0034	0,031	0,0032	0,0026	0,30	0,21	0,052	0,052	-
2	0,084	0,17	0,70	0,014	0,0024	0,037	0,0029	0,0015	0,36	0,23	0,033	0,090	-
3	0,092	0,21	0,69	0,020	0,0031	0,038	0,0030	0,0024	0,31	0,20	0,120	0,007	-
4	0,080	0,19	0,72	0,015	0,0038	0,024	0,0026	0,0018	0,27	0,25	0,022	0,140	-
5	0,082	0,17	0,75	0,018	0,0037	0,024	0,0024	0,0018	0,33	0,45	0,110	0,135	-
6	0,089	0,19	0,72	0,015	0,0030	0,024	0,0026	0,0018	0,25	0,29	0,008	0,080	-
7	0,085	0,20	0,70	0,019	0,0030	0,025	0,0025	0,0012	-	-	-	-	-
8	0,094	0,22	0,72	0,020	0,0020	0,028	0,0021	0,0019	0,32	0,19	-	-	-
9	0,082	0,19	0,72	0,017	0,0037	0,024	0,0026	0,0018	0,27	0,2	0,020	-	-
10	0,094	0,22	0,68	0,014	0,0019	0,041	0,0029	0,0015	0,32	0,25	0,130	-	-
11	0,082	0,19	0,72	0,015	0,0030	0,023	0,0022	0,0020	0,28	0,2	-	0,015	-
12	0,085	0,20	0,70	0,014	0,0034	0,024	0,0028	0,0018	0,27	0,2	-	0,128	-
13	0,090	0,19	0,73	0,021	0,0040	0,029	0,0025	0,0017	0,31	0,18	0,003	0,002	-
14	0,087	0,16	0,75	0,021	0,0030	0,025	0,0029	0,0024	0,02	1,53	-	-	0,35
15	0,091	0,20	0,70	0,019	0,0034	0,031	0,0032	0,0026	0,30	0,30	0,010	0,030	-

Bảng 2

Mẫu thử nghiệm	Thép số	Hàm lượng thành phần trong lớp gỉ (Số các nguyên tử Nb và Sn trên 100 nguyên tử Fe)		Số trung bình các lớp được làm giàu theo sự phân tích đường thẳng đối với 5 vết rỗ và các vùng bị gỉ (số lớp)		Tốc độ ăn mòn trung bình ($\mu\text{m}/\text{năm}$)
		Nb	Sn	Nb	Sn	
Phương án theo sáng chế 1	1	0,111	0,060	8,1	4,2	54,6
Phương án theo sáng chế 2	2	0,083	0,125	6,8	3,1	53,8
Phương án theo sáng chế 3	3	0,206	0,008	7,8	3,6	53,5
Phương án theo sáng chế 4	4	0,040	0,158	5,3	5,2	53,9
Phương án theo sáng chế 5	5	0,236	0,156	7,2	6,4	52,1
Phương án theo sáng chế 6	6	0,018	0,098	6,0	4,4	57,2
Phương án đối chứng 1	7	–	–	x	x	79,7
Phương án đối chứng 2	8	–	–	x	x	98,5
Phương án đối chứng 3	9	0,046	–	3,2	x	71,1
Phương án đối chứng 4	10	0,175	–	6,5	x	65,5
Phương án đối chứng 5	11	–	0,021	x	3,5	75,0
Phương án đối chứng 6	12	–	0,147	x	5,0	65,1
Phương án đối chứng 7	13	0,004	0,003	4,2	3,9	72,2
Phương án quy chiếu 1	14	–	–	x	x	54,3

Bảng 3

Mẫu thử nghiệm	Thép số	Lượng muối bám dính trong quá trình tạo lớp gỉ (mdd)	Hàm lượng thành phần trong lớp gỉ (Số các nguyên tử Nb và Sn trên 100 nguyên tử Fe)		Số trung bình các lớp được làm giàu theo sự phân tích đường thẳng đối với 5 vết rỗ và các vùng bị gỉ (số lớp)		Tốc độ ăn mòn trung bình ($\mu\text{m}/\text{năm}$)
			Nb	Sn	Nb	Sn	
Phương án theo sáng chế 7	5	0,10	0,232	0,121	6,1	5,7	50,8
Phương án theo sáng chế 8	5	0,15	0,241	0,149	9,3	8,0	53,7
Phương án theo sáng chế 9	5	0,25	0,118	0,092	9,6	7,6	52,8
Phương án theo sáng chế 10	5	0,30	0,031	0,033	5,9	4,7	54,7
Phương án đối chứng 8	5	0,35	0,009	0,011	3,4	2,8	63,9
Phương án đối chứng 9	5	0,40	0,008	0,012	2,1	2,7	65,2
Phương án theo sáng chế 11	15	0,10	0,019	0,045	5,7	3,3	54,7
Phương án theo sáng chế 12	15	0,15	0,026	0,042	6,8	3,6	53,6
Phương án theo sáng chế 13	15	0,20	0,025	0,039	5,4	4,2	55,9
Phương án theo sáng chế 14	15	0,25	0,019	0,021	5,6	4,9	56,8
Phương án theo sáng chế 15	15	0,30	0,012	0,009	5,0	3,1	57,3
Phương án đối chứng 10	15	0,35	0,011	0,004	4,8	2,0	66,9
Phương án đối chứng 11	15	0,40	0,010	0,003	4,7	2,6	68,3
Phương án đối chứng 12	13	0,10	0,009	0,004	4,5	2,2	69,9
Phương án đối chứng 13	13	0,15	0,007	0,003	4,1	1,6	73,6
Phương án đối chứng 14	13	0,25	0,005	0,006	3,5	3,4	72,5
Phương án đối chứng 15	13	0,30	0,009	0,003	3,3	1,5	70,2
Phương án đối chứng 16	13	0,35	0,004	0,004	2,0	1,7	75,8
Phương án đối chứng 17	13	0,40	0,008	0,002	3,9	2,2	76,3

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Theo sáng chế, thép có lớp gỉ thể hiện tính chống ăn mòn cao trong trạng thái không sơn với chi phí thấp có thể được đề xuất. Thép theo sáng chế chứa một lượng thích hợp và hữu hiệu các nguyên tố là hữu hiệu trong việc cải thiện tính chống ăn mòn, nhờ đó được tạo ra với chi phí thấp mà không đòi hỏi các lượng lớn các nguyên tố đắt tiền như là Ni và thể hiện tính chống ăn mòn cao ngay cả trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt với một lượng lớn muối phát sinh trong không khí. Cụ thể là, thép theo sáng chế đạt được hiệu quả đáng kể trong môi trường có hàm lượng muối cao với một lượng muối phát sinh trong không khí vượt quá 0,05 mdd.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thép có lớp gỉ được tạo ra trên bề mặt của thép nền, trong đó:

lớp gỉ chứa các nguyên tố Nb và Sn, số lượng các nguyên tử Nb trong lớp gỉ bằng 0,01 hoặc lớn hơn là trị số được phát hiện tối đa của nguyên tử Nb trên 100 nguyên tử Fe, và số lượng các nguyên tử Sn trong lớp gỉ bằng 0,005 hoặc lớn hơn là trị số được phát hiện tối đa của nguyên tử Sn trên 100 nguyên tử Fe, trị số được phát hiện tối đa của số lượng nguyên tử Nb và trị số được phát hiện tối đa của số lượng nguyên tử Sn trong lớp gỉ được xác định theo phương pháp xác định sau đây:

số lượng các nguyên tử Nb hoặc Sn trên 100 nguyên tử Fe trong lớp gỉ được phát hiện bằng cách:

cắt mẫu thử nghiệm tấm thép có lớp gỉ,

chuẩn bị mẫu cắt ngang của thép có lớp gỉ bằng cách bọc mẫu thử nghiệm trong nhựa (đường kính 25mm),

đánh bóng mẫu cắt ngang bằng giấy ráp số 4000 sử dụng etanol không chứa nước;

phân tích ngẫu nhiên 5 điểm được chọn của thép nền bằng thiết bị phân tích mẫu tế vi bằng chùm điện tử (EPMA) dưới các điều kiện trong đó điện áp tăng tốc là 15 kV, dòng điện bức xạ bằng 2×10^{-7} A, đường kính chùm tia là 2 μ m và diện tích quét là 1,5 mm x 0,5 mm để xác định cường độ tia X đặc trưng trung bình I_{FeStd} của Fe và cường độ tia X đặc trưng trung bình I_{NbStd} của Nb, hoặc cường độ tia X đặc trưng trung bình I_{SnStd} của Sn;

thu được trị số tiêu chuẩn bằng cách chia I_{NbStd} hoặc I_{SnStd} cho I_{FeStd} ;

phân tích ngẫu nhiên trên 100.000 điểm được lựa chọn của lớp gỉ bằng EPMA dưới các điều kiện nêu trên, để xác định trị số trung bình I_{FeAve} của 30 cường độ tia X đặc trưng cao nhất của Fe và trị số trung bình I_{NbAve} hoặc I_{SnAve} của 30 cường độ tia X đặc trưng của Nb hoặc Sn;

thu chỉ số làm giàu bằng cách chia I_{NbAve} hoặc I_{SnAve} cho I_{FeAve} ; và

xác định số lượng nguyên tử Nb hoặc Sn trên 100 nguyên tử Fe trong lớp gỉ bằng cách chia chỉ số làm giàu cho trị số tiêu chuẩn, và nhân thương số thu được với số lượng nguyên tử Nb hoặc Sn trên 100 nguyên tử Fe trong thép nền.

2. Thép có lớp gỉ theo điểm 1, trong đó thép nền chứa, dưới dạng % theo khối lượng, Nb: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200% và Sn: không nhỏ hơn 0,005% và không lớn hơn 0,200%.

3. Thép có lớp gỉ theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó một phần của lớp gỉ về phía thép nền chứa β -sắt (III) oxyhydroxit (β -FeOOH) chứa các nguyên tố Nb và Sn.

FIG. 1

