



(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)



1-0031560

(51)⁷ C23C 22/34; C25D 9/04

(13) B

(21) 1-2015-04945

(22) 28/05/2013

(86) PCT/JP2013/064801 28/05/2013

(87) WO/2014/192082 04/12/2014

(45) 25/04/2022 409

(43) 25/03/2016 336A

(73) Nihon Parkerizing Co., Ltd. (JP)

1-15-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 1030027, Japan

(72) Satoshi KAWAI (JP); Yoshiyuki KAWADE (JP).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Hải Hân (HAI HAN IP CO., LTD.)

(54) CHẤT BỔ SUNG CHO DUNG DỊCH XỬ LÝ BỀ MẶT KIM LOẠI, VẬT LIỆU KIM LOẠI ĐƯỢC XỬ LÝ BỀ MẶT VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất bổ sung mà tránh sự tăng nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt cho vật liệu kim loại, có thể cung cấp ion zircon ở nồng độ cao bằng cách sử dụng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, và có sự ổn định lưu kho trong thời gian dài tốt, để chuyển hóa hóa học và/hoặc xử lý điện phân vật liệu kim loại một cách liên tục. Chất bổ sung này chứa lượng được mô tả gồm: hợp chất zircon (A) không chứa flo và bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm chứa carbonat bazơ zircon carbonat zircon, hydroxit zircon, và carbonat zircon amoni; thành phần chứa flo (B) bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit flohydric, muối của axit flohydric, axit flozirconic, và muối của axit flozirconic; và thành phần axit (C) bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit nitric, axit clohydric, axit sulfuric, và axit axetic. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến vật liệu kim loại được xử lý bề mặt và phương pháp sản xuất vật liệu này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất bổ sung cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại, vật liệu kim loại được xử lý bề mặt và phương pháp sản xuất vật liệu này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

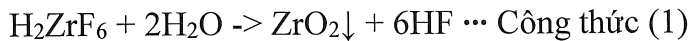
Để đảm bảo các chức năng, như sự bám dính của sơn, sự chống ăn mòn sau khi sơn và sự chống ăn mòn khi không được sơn, đối với các sản phẩm vật liệu kim loại, bề mặt của nó thường được đưa qua xử lý chuyển đổi hóa học bao gồm xử lý phosphat và xử lý cromat phụ thuộc vào ứng dụng của nó.

Tuy nhiên, gần đây mỗi quan tâm về việc giảm tác động đối với môi trường đang tăng lên, và nghiên cứu làm giảm chất thải công nghiệp như hồ phosphat đã được thực hiện và sự phù hợp với quy định về việc hạn chế sử dụng crôm hóa trị sáu đã được tiến hành, và lớp phủ chuyển đổi hóa học sử dụng hợp chất zircon và hợp chất tương tự được đề xuất như việc xử lý lớp phủ mới để thay thế việc xử lý phosphat hoặc việc xử lý cromat (Tài liệu sáng chế 1 và Tài liệu sáng chế 2). Cụ thể hơn là, bằng cách thực hiện xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân (ví dụ, điện phân catốt và chất điện phân tương tự) trên/lên vật liệu kim loại trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại chứa ion zircon (sau đây, cũng được đề cập đến là Zr) và ion flo (sau đây, cũng được đề cập đến là F), lớp phủ chuyển đổi hóa học trên cơ sở zircon (sau đây, cũng được đề cập đến một cách đơn giản như lớp phủ) có thể được tạo thành trên/lên bề mặt của vật liệu kim loại, nhờ đó mang lại đặc tính tốt cho bề mặt của vật liệu kim loại.

Khi lớp phủ được sản xuất liên tục thông qua việc xử lý bề mặt được mô tả trên đây cho vật liệu kim loại, ion zircon trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được tiêu thụ trong khi được chuyển thành các ôxit và được kết tụ dưới dạng lớp phủ, qua đó nồng độ ion zircon trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại giảm dần. Đồng thời, lượng ion flo đi vào lớp phủ nhỏ hơn so với lượng ion zircon để sự giảm nồng độ ion flo trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại trên diện tích đơn vị nhỏ hơn so với sự giảm của nồng độ ion zircon.

Cụ thể hơn là, H_2ZrF_6 thường được sử dụng trong dung dịch xử lý bề mặt vật

liệu kim loại chứa ion zircon, và công thức phản ứng của nó được thể hiện như dưới đây.



Tại bề mặt phân chia giữa vật liệu kim loại và dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, sự tiêu thụ axit do sự khắc bằng axit, sự giảm ion hydro gần điện cực âm và hiện tượng tương tự làm tăng độ pH gần vật liệu kim loại, sự thủy phân của H_2ZrF_6 xảy ra được thể hiện bởi Công thức (1), và lớp phủ trên cơ sở zircon bao gồm ôxit zircon hoặc ôxit tương tự được tạo thành trên/lên bề mặt của vật liệu kim loại.

Ngược lại, đối với ion flo, như được thể hiện trong Công thức (1), sự hình thành của một mol ZrO_2 về mặt lý thuyết gây ra 6 mol HF được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại. So với Zr mà là thành phần chính của lớp phủ, lượng HF đi vào lớp phủ rất nhỏ đến mức mà, khi việc xử lý bề mặt kim loại được thực hiện một cách liên tục, HF tích tụ trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, làm tăng nồng độ của nó. Bởi vì HF được thể hiện trong vế phải của Công thức (1), nếu nồng độ HF tăng, phản ứng hình thành lớp phủ bị hạn chế, làm cho khó tạo ra lớp phủ của hợp chất zircon một cách phù hợp. Ngoài ra, khi nồng độ ion zircon giảm, ion zircon cần được cung cấp. Để đạt được mục đích đó, H_2ZrF_6 được cung cấp một cách thông thường, nhưng bởi vì tỷ lệ này giữa ion zircon và ion flo, sự tích tụ của HF không thể được ngăn cản. Do đó, để ngăn cản sự tích tụ của HF, phương pháp trong đó phần của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được rút một cách tự động (rút tự động) trong quá trình vận hành liên tục để giữ nồng độ HF không đổi thường được áp dụng trong nhiều trường hợp. Tuy nhiên, theo quan điểm môi trường và kinh tế, không ưu tiên rút tự động dung dịch chứa lượng lớn ion zircon hoặc HF vào nước thải dù thực tế rằng lớp phủ với tác động môi trường giảm đã được đề xuất, và do đó sự cải thiện được mong muốn.

Do đó, Tài liệu sáng chế 3 đề xuất rằng vấn đề được mô tả trên đây có thể được giải quyết bằng cách bổ sung dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon ở lượng mà sự cân bằng với lượng ion flo được cung cấp được xem xét sử dụng chất bổ sung cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất zircon chứa flo và hợp chất zircon không chứa flo. Cụ thể là, Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ trong đoạn [0033] rằng việc điều chỉnh ion Zr được thực hiện bằng cách sử dụng dung dịch được trộn của axit hexafluorozirconic và zircon nitrat (tỷ lệ trọng lượng của axit hexafluorozirconic:zirconium nitrat = 55:45) có nồng độ ion Zr bằng 17g/L.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2008-202149 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2010-90407 A

Tài liệu sáng chế 3: JP 4996409 B

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Trong khi đó, chất bổ sung được sử dụng để bổ sung dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon thường được lưu trong thời gian dài trong nhà kho hoặc nơi trưng tự sau khi mua. Do đó, chất bổ sung phải ở trong điều kiện có thể sử dụng được sau khi lưu kho trong thời gian dài. Cụ thể là, yêu cầu rằng, khi chất bổ sung được lưu kho trong môi trường nhiệt độ cao trong khoảng thời gian dài, sự kết tụ hoặc tình trạng trưng tự không xuất hiện trong chất bổ sung.

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu sự ổn định lưu kho của chất bổ sung được mô tả một cách cụ thể trong Tài liệu sáng chế 3 và thấy rằng sự ổn định lưu kho của nó không ở mức thỏa mãn trong thời gian gần đây, và việc cải tiến thêm là cần thiết.

Hơn nữa, trong những năm gần đây, có mong muốn giảm chi phí cho việc xử lý lớp phủ, và do đó sự cải tiến thêm về hiệu quả sản xuất của việc xử lý lớp phủ là điều mong muốn. Ví dụ của phương pháp cải thiện hiệu quả sản xuất bao gồm phương pháp trong đó việc xả tự động bị hạn chế nhiều nhất có thể, và phương pháp trong đó việc xử lý lớp phủ được thực hiện trong khi lượng xử lý được tích tụ được tăng lớn hơn so với phương pháp thông thường. Lượng xử lý được tích tụ đề cập đến giá trị $(S/V(m^2/L))$ thu được bằng cách chia diện tích xử lý được tích tụ (Sm^2) của vật liệu kim loại theo thể tích (VL) của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại như kết quả của sự vận hành liên tục của việc xử lý lớp phủ. Đối với kỹ thuật xử lý lớp phủ cho vật liệu kim loại, cần thiết rằng những thay đổi trong sự cân bằng thành phần của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại là nhỏ đối với lượng xử lý được tích tụ lớn hơn, và hiệu quả xử lý không giảm sút. Nếu những thay đổi trong sự cân bằng thành phần của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại là lớn đối với lượng xử lý được tích tụ, hoặc hiệu quả xử lý dễ dàng giảm sút, dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại phải được phục hồi một phần hay toàn bộ để

giữ hiệu quả xử lý ổn định. Trường hợp này là không được ưu tiên theo quan điểm của hiệu quả sản xuất, chi phí và môi trường.

Các tác giả sáng chế đã thực hiện vận hành liên tục việc xử lý lớp phủ sử dụng chất bổ sung được mô tả một cách cụ thể trong Tài liệu sáng chế 3, đã nghiên cứu hiệu quả xử lý lớp phủ khi lượng xử lý được tích tụ là lớn hơn, và đã phát hiện rằng trọng lượng lớp phủ trên/lên vật liệu kim loại đã giảm.

Trong các trường hợp được mô tả trên đây, đối tượng theo sáng chế là để đề xuất chất bổ sung mà có thể làm đầy dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon ở nồng độ cao hơn trong khi kìm hãm sự tăng của nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại mà việc xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân có thể được thực hiện một cách liên tục trên/lên vật liệu kim loại, và thể hiện sự ổn định lưu kho trong thời gian dài tốt.

Ngoài ra, đối tượng theo sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt sử dụng chất bổ sung này.

Giải quyết vấn đề

Như kết quả của việc nghiên cứu chuyên sâu, các tác giả sáng chế đã phát hiện rằng vấn đề được mô tả trên đây có thể được giải quyết bằng cách sử dụng chất bổ sung với nồng độ ion zircon cao mà thu được bằng cách sử dụng hợp chất được sử dụng trước.

Tức là, nội dung của sáng chế để giải quyết vấn đề nêu trên được mô tả dưới đây.

(1) Chất bổ sung được sử dụng để bổ sung dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon, dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại chứa ion zircon và ion flo và được sử dụng để tạo thành lớp phủ chuyển đổi hóa học chứa zircon trên/lên vật liệu kim loại thông qua xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân, chất bổ sung này bao gồm:

hợp chất zircon không có flo (A) chứa ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm carbonat bazơ zircon, carbonat zircon, hydroxit zircon và carbonat zircon amoni; hợp chất chứa flo (B) chứa ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm axit flohydric, muối của axit flohydric, axit hexaflorizirconic và muối của axit hexaflorizirconic; và thành phần axit (C) chứa ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm axit nitric, axit clohydric, axit sulfuric và axit axetic,

trong đó các mối quan hệ (I) đến (III) sau đây được thỏa mãn:

(I) tỷ lệ (M_{AC}/M_F) của lượng mol tổng (M_{AC}) của anion thu được từ thành phần axit (C) so với lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) là 0,35 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 2,00;

(II) nồng độ tổng (g/L) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 25 hoặc lớn hơn; và

(III) tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) so với lượng mol tổng (M_{Zr}) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 2,00 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 6,00.

(2) Chất bổ sung theo (1), trong đó tỷ lệ (M_{AC}/M_F) vượt quá 0,50 và nhỏ hơn 2,00.

(3) Chất bổ sung theo (1) hoặc (2), trong đó tỷ lệ (M_{AC}/M_F) vượt quá 0,50 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,60.

(4) Phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt bao gồm:

thực hiện một cách liên tục xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân trên/lên vật liệu kim loại trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu chứa ion zircon và ion flo để tạo thành lớp phủ chuyển đổi hóa học chứa zircon trên/lên vật liệu kim loại; và

bổ sung dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon bằng cách thêm vào chất bổ sung theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3) vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại.

(5) Vật liệu kim loại được xử lý bề mặt thu được bằng phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt theo mục (4).

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, chất bổ sung và phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt theo sáng chế được mô tả.

Chất bổ sung theo sáng chế chứa hợp chất zircon không có flo được xác định trước (A), hợp chất chứa flo được xác định trước (B) và thành phần axit được xác định trước (C), và chứa ion zircon (ion Zr) ở nồng độ cao. Đối với chất bổ sung theo sáng chế, tỷ lệ (M_{AC}/M_F) giữa lượng mol tổng (M_{AC}) của anion thu được từ thành phần axit (C) và lượng mol tổng (M_F) của ion flo (ion F), và tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) giữa lượng mol tổng (M_{Zr}) của ion zircon và lượng mol tổng (M_F) của ion flo nằm trong khoảng được xác định trước.

Bằng cách thỏa mãn các thành phần và tỷ lệ lượng thành phần trên đây, chất bổ sung có thể đạt được sự ổn định lưu kho trong thời gian dài. Hơn nữa, chất bổ sung chứa ion zircon ở nồng độ cao hơn so với ion flo. Do đó, khi dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được làm đầy một cách liên tục bằng chất bổ sung trong sản xuất liên tục lớp phủ chuyển đổi hóa học, sự tăng HF có thể được ngăn ngừa trong khi lượng lớn ion zircon có thể được cung cấp một cách liên tục. Kết quả là, việc xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân có thể được thực hiện một cách liên tục trên vật liệu kim loại trong khi lượng dung dịch rút tự động bị hạn chế. Cụ thể là, tỷ lệ (M_{AC}/M_F) được điều chỉnh nằm trong khoảng được xác định trước, chất bổ sung mà có sự ổn định lưu kho trong thời gian dài tốt hơn và cho phép xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân được thực hiện một cách liên tục trên vật liệu kim loại có thể được đề xuất.

Trước hết, bất kỳ khía cạnh nào của chất bổ sung theo sáng chế được mô tả dưới đây, và sau đó phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt sử dụng chất bổ sung được mô tả.

Chất bổ sung

Chất bổ sung theo sáng chế được sử dụng để cung cấp chủ yếu ion zircon cho dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại mà chứa ion zircon và ion flo và được sử dụng để tạo thành trên bề mặt vật liệu kim loại lớp phủ chuyển đổi hóa học chứa zircon đóng vai trò là thành phần chính thông qua xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân. Trong khi đó, nên được lưu ý rằng việc thực hiện xả tự động trong sản xuất liên tục của lớp phủ chuyển đổi hóa học là không bị từ chối.

Thứ nhất, vật liệu tương ứng được chứa trong chất bổ sung được mô tả chi tiết, và sau đó phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả chi tiết.

Hợp chất zircon không có flo A

Hợp chất zircon không có flo (A) được chứa trong chất bổ sung theo sáng chế là hợp chất mà không chứa nguyên tử flo nhưng chứa nguyên tử Zr.

Hợp chất zircon không có flo (A) bao gồm ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm carbonat bazơ zircon, carbonat zircon, hydroxit zircon và carbonat zircon amoni. Trong số những hợp chất này, carbonat bazơ zircon hoặc carbonat zircon có thể được ưu tiên hơn trên phương diện cải thiện sự ổn định lưu kho của chất bổ sung và thực

hiện một cách liên tục việc xử lý bề mặt liên tục hơn (sau đây, được đề cập một cách đơn giản như "trên phương diện cải thiện hiệu quả tốt theo sáng chế").

Hai hoặc nhiều hơn hợp chất được mô tả trên đây có thể được sử dụng làm hợp chất zircon không có flo (A).

Hợp chất chứa flo (B)

Hợp chất chứa flo (B) được chứa trong chất bổ sung theo sáng chế là hợp chất mà chứa nguyên tử flo và cung cấp ion F cho chất bổ sung. Khi axit hexafluorozirconic hoặc muối của nó được sử dụng làm hợp chất chứa flo (B), ion Zr cũng được cung cấp vào chất bổ sung.

Hợp chất chứa flo (B) bao gồm ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm axit flohydric, muối của axit flohydric, axit hexafluorozirconic và muối của axit hexafluorozirconic. Trong số những hợp chất này, axit flohydric hoặc axit hexafluorozirconic có thể được ưu tiên hơn từ quan điểm cải thiện hiệu quả tốt theo sáng chế.

Ví dụ của muối của axit flohydric bao gồm muối của axit flohydric với bazơ (như hợp chất amin) và tốt hơn, là muối của axit flohydric với bazơ mà không chứa kim loại, như muối amoni. Hơn nữa, ví dụ của muối của axit hexafluorozirconic bao gồm muối axit kim loại (ví dụ, muối natri, muối kali, muối liti, muối amoni và muối tương tự) như K_2ZrF_6 .

Hai hoặc nhiều hơn hợp chất được mô tả trên đây có thể được sử dụng làm hợp chất chứa flo (B).

Thành phần axit (C)

Thành phần axit (C) được chứa trong chất bổ sung theo sáng chế đóng vai trò điều chỉnh độ pH của chất bổ sung và thúc đẩy sự hòa tan của các thành phần khác (hợp chất zircon không có flo (A) và/hoặc hợp chất chứa flo (B)).

Thành phần axit (C) bao gồm ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm axit nitric, axit clohydric, axit sulfuric và axit axetic. Trong số những hợp chất này, axit nitric hoặc axit sulfuric có thể được ưu tiên hơn từ quan điểm cải thiện hiệu quả tốt theo sáng chế.

Hai hoặc nhiều hơn thành phần axit được mô tả trên đây có thể được sử dụng làm thành phần axit (C).

Hàm lượng thành phần tương ứng

Thành phần tương ứng trong chất bổ sung theo sáng chế thỏa mãn các mối quan hệ (I) đến (III) sau đây.

(I) tỷ lệ (M_{AC}/M_F) của lượng mol tổng (M_{AC}) của anion thu được từ thành phần axit (C) đối với lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) là 0,35 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 2,00.

(II) nồng độ tổng (g/L) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 25 hoặc lớn hơn.

(III) tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) đối với lượng mol tổng (M_{Zr}) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 2,00 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 6,00.

Các mối quan hệ này được mô tả một cách độc lập dưới đây.

Mối quan hệ (I)

Trong chất bổ sung theo sáng chế, tỷ lệ (M_{AC}/M_F) của lượng mol tổng (M_{AC}) của anion thu được từ thành phần axit (C) đối với lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) là 0,35 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 2,00. Khi tỷ lệ nằm trong khoảng này, chất bổ sung có sự ổn định lưu kho tốt và cho phép việc sản xuất ổn định và liên tục của lớp phủ chuyển đổi hóa học mà không có sự tích tụ của HF trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại. Tỷ lệ (M_{AC}/M_F) tốt hơn, nếu lớn hơn 0,40 và nhỏ hơn 2,00, tốt hơn nữa, nếu lớn hơn 0,50 và nhỏ hơn 2,00, còn tốt hơn nữa, nếu lớn hơn 0,50 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,60, và thực sự còn tốt hơn nữa, nếu là 1,00 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn hoặc bằng 1,60, là khoảng cho hiệu quả tốt hơn theo sáng chế.

Khi tỷ lệ (M_{AC}/M_F) nhỏ hơn 0,35, sự ổn định lưu kho trong thời gian dài của chất bổ sung là thấp hơn. Nếu tỷ lệ (M_{AC}/M_F) là 2,00 hoặc lớn hơn, khi chất bổ sung được sử dụng một cách liên tục, trọng lượng lớp phủ sẽ giảm, và lớp phủ mong muốn không thể được tạo thành.

Anion thu được từ thành phần axit (C) (axit nitric, axit clohydric, axit sulfuric và axit axetic) là NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , và CH_3COO^- .

Mối quan hệ (II)

Trong chất bổ sung theo sáng chế, nồng độ tổng (g/L) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và từ hợp chất chứa flo (B) là 25 hoặc lớn hơn. Khi nồng độ nằm trong khoảng này, lớp phủ chuyển đổi hóa học có thể được sản xuất một cách kinh tế hơn. Cụ thể là, nồng độ tổng (g/L) của ion zircon tốt hơn, nếu là 30 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa, nếu là 35 hoặc lớn hơn, bởi vì lượng chất bổ sung được sử dụng có thể được giảm bớt, và tính kinh tế cho việc vận hành có thể tốt hơn. Mặc dù không bị giới hạn một cách cụ thể vào đó, giới hạn trên của nồng độ thường là 70 hoặc thấp hơn, theo quan điểm độ hòa tan của hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B).

Khi nồng độ tổng (g/L) của ion zircon thấp hơn so với 25, do chất bổ sung loãng, lượng lớn chất bổ sung cần được cung cấp vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại và do đó gây ra sự bổ sung vượt mức, qua đó lượng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại tăng. Kết quả là, để thực hiện xử lý chuyển đổi hóa học một cách liên tục, yêu cầu tăng việc xả tự động lượng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, mà không được ưu tiên từ quan điểm môi trường và kinh tế.

Ngoài ra, khi axit hexaflozirconic hoặc muối của nó được sử dụng làm hợp chất chứa flo (B), ion zircon thu được từ hợp chất chứa flo (B) được cung cấp.

Mối quan hệ (III)

Trong chất bổ sung theo sáng chế, tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) đối với lượng mol tổng (M_{Zr}) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 2,00 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 6,00. Khi tỷ lệ nằm trong khoảng này, việc sản xuất ổn định lớp phủ chuyển đổi hóa học có thể được thực hiện một cách liên tục mà không có sự tích tụ của HF trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại. Tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2,50 đến 5,50, và tốt hơn nữa, nếu nằm trong khoảng từ 3,00 đến 5,00 là khoảng cho hiệu quả tốt hơn theo sáng chế.

Khi tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) nhỏ hơn 2,00, khó có hợp chất zircon được hòa tan chất bổ sung. Ngoài ra, nếu tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) là 6,00 hoặc lớn hơn, khi chất bổ sung được sử dụng một cách liên tục, sự tích tụ của HF trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại không thể được ngăn cản. Do đó, đối với việc sản xuất ổn định lớp phủ chuyển đổi hóa học, lượng dung dịch rút tự động cần được tăng cường, mà không được ưu tiên từ quan điểm môi trường và kinh tế.

Ion tương ứng được mô tả trên đây có thể được đo sử dụng dụng cụ đo được biết đến, máy đo hấp thụ nguyên tử, ICP, sắc ký ion, hoặc ion flo.

Trong chất bổ sung theo sáng chế, hàm lượng hợp chất zircon không có flo (A) không bị giới hạn một cách cụ thể miễn là các mối quan hệ được mô tả trên đây (I) đến (III) được thỏa mãn, nhưng tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 500 phần theo khối lượng, và tốt hơn nữa, nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 300 phần theo khối lượng, so với 100 phần theo khối lượng của hợp chất chứa flo (B), bởi vì hiệu quả kết tụ của lớp phủ chuyển đổi hóa học là tốt.

Độ pH của chất bổ sung theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng tốt hơn, nếu nhỏ hơn 4,0, và tốt hơn, nếu lớn hơn 0 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,5, bởi vì chất bổ sung có sự ổn định tốt. Khi độ pH được điều chỉnh, thành phần kiềm cũng có thể được sử dụng. Thành phần kiềm bao gồm các ôxit kim loại kiềm như natri hydroxit, kali hydroxit, và thành phần tương tự; hydroxit của kim loại kiềm thổ như canxi hydroxit, magiê hydroxit, và hydroxit tương tự; và amin hữu cơ như amoniac, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin và amin tương tự. Trong số những hợp chất này, amoniac tốt hơn, nếu được sử dụng bởi vì nó không có tạp chất kim loại và không chứa dung môi hữu cơ.

Chất bổ sung theo sáng chế có thể chứa dung môi khi cần thiết. Loại dung môi được sử dụng không bị giới hạn một cách cụ thể, và nước và/hoặc dung môi hữu cơ thường được sử dụng.

Ví dụ của dung môi hữu cơ bao gồm dung môi trên cơ sở rượu và dung môi tương tự. Trong khi hàm lượng dung môi hữu cơ có thể nằm trong khoảng trong đó sự ổn định của chất bổ sung và của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được làm đầy bằng chất bổ sung không bị giảm, tốt hơn, nếu không chứa dung môi hữu cơ nào từ quan điểm của môi trường làm việc.

Khối lượng tổng của hợp chất zircon không có flo (A) được mô tả trên đây, hợp chất chứa flo (B) và thành phần axit (C) khi chất bổ sung chứa dung môi tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2% khối lượng đến 90% khối lượng, và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 4% khối lượng đến 80% khối lượng, đối với lượng toàn bộ của chất bổ sung, bởi vì hiệu quả kết tụ của lớp phủ chuyển đổi hóa học là tốt hơn.

Phương pháp sản xuất chất bổ sung theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ

thể, và bất kỳ phương pháp được biết nào được chấp nhận. Ví dụ của nó bao gồm phương pháp trong đó hợp chất zircon không có flo (A), hợp chất chứa flo (B) và thành phần axit (C) được bổ sung trong dung môi và được trộn.

Phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt

Được mô tả dưới đây là phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt sử dụng chất bổ sung theo sáng chế.

Phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt theo sáng chế là phương pháp trong đó việc xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc việc xử lý điện phân được thực hiện một cách liên tục trên/lên vật liệu kim loại trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại chứa ion zircon và ion flo để tạo thành lớp phủ chuyển đổi hóa học chứa zircon trên/lên vật liệu kim loại này.

Khi phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt được mô tả trên đây được thực hiện một cách liên tục, nồng độ ion zircon trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại giảm do đó, làm cho khó để tạo thành lớp phủ chứa hợp chất zircon. Để bù sự giảm nồng độ ion zircon, dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được bổ sung bằng chất bổ sung được mô tả trên đây.

Thông thường, để thu được lớp phủ chuyển đổi hóa học được xác định trước trên/lên vật liệu kim loại một cách liên tục và ổn định, chất bổ sung tốt hơn, nếu được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại theo cách mà nồng độ ion zircon không giảm 20% hoặc lớn hơn. Lượng tổng ion flo được cấp cùng với zircon tốt hơn, nếu là lượng thu được bằng cách trừ đi lượng ion flo trong HF được tạo ra trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại dưới dạng sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất lớp phủ chứa hợp chất zircon từ tổng của tất cả ion flo mà đi vào lớp phủ chuyển đổi hóa học và tất cả ion flo trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại mà gắn vào vật liệu kim loại có lớp phủ chuyển đổi hóa học được tạo thành trên/lên bề mặt khi vật liệu kim loại được lấy ra khỏi bồn này.

Phương pháp bổ sung chất bổ sung theo sáng chế vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại không bị giới hạn một cách cụ thể, và ví dụ của nó bao gồm phương pháp trong đó chất bổ sung được phân chia thành các phần nhỏ và được bổ sung theo một vài lần (phương pháp A) và phương pháp trong đó chất bổ sung ở lượng được xác định trước được bổ sung ngay lập tức (phương pháp B). Cụ thể là, phương pháp A phù hợp hơn, bởi

vì sự thay đổi thành phần trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại là nhỏ và vật liệu kim loại được xử lý bề mặt có thể được tạo thành một cách liên tục và ổn định.

Ngoài ra, khi chất bổ sung theo sáng chế được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, hoặc phương pháp trong đó việc sản xuất bị tạm ngừng và chất bổ sung được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại và phương pháp trong đó việc sản xuất không bị tạm ngừng và chất bổ sung được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại trong thời gian phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt có thể được dùng. Trong số những phương pháp này, phương pháp trong đó chất bổ sung được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại trong thời gian phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt là phù hợp hơn, bởi vì hiệu quả sản xuất tốt, cụ thể ở vận hành tốc độ cao, và vật liệu kim loại được xử lý bề mặt có thể được tạo thành một cách liên tục và ổn định.

Dưới đây, dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được sử dụng trong phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt theo sáng chế được mô tả.

Dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại

Dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được sử dụng trong phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt theo sáng chế được mô tả trên đây chứa ion Zr và ion flo.

Ví dụ của nguồn cấp ion zircon trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại bao gồm hợp chất zircon không có flo (A) được mô tả trên đây, axit hexafluorozirconic hoặc muối của nó.

Ion Zr trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại đề cập đến cả (1) ion phức florua zircon trong đó từ 1 đến 6 mol flo được thay thế bằng 1 mol zircon như được thể hiện bởi $ZrF_n^{(4-n)}$ và (2) ion zircon hoặc ion zirconyl được tạo thành từ zircon axit vô cơ như zircon nitrat và zircon sulfat hoặc zirconyl axit vô cơ, hoặc theo một cách khác, zircon axit hữu cơ hoặc zirconyl axit hữu cơ như zircon axetat và zirconyl axetat.

Lượng ion zircon được chứa trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại không bị giới hạn một cách cụ thể nhưng tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,05g/L đến 10,00 g/L, và tốt hơn nữa, nếu nằm trong khoảng từ 0,10g/L đến 2,00 g/L, bởi vì dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại có sự ổn định tốt hơn, và hiệu quả kết tụ của lớp phủ

chuyển đổi hóa học cũng tốt hơn.

Bất kỳ hợp chất chứa flo (hợp chất chứa flo) đã biết có thể được sử dụng làm nguồn cấp ion flo trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại.

Hợp chất flo có ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, Zr, Hf, Si, Al và B tốt hơn, nếu được sử dụng như hợp chất chứa flo. Ví dụ cụ thể của nó bao gồm các phức trong đó 1 đến 3 nguyên tử hydro được thay thế bằng anion như $(\text{TiF}_6)^{2-}$, $(\text{ZrF}_6)^{2-}$, $(\text{HfF}_6)^{2-}$, $(\text{SiF}_6)^{2-}$, $(\text{AlF}_6)^{3-}$ và $(\text{BF}_4\text{OH})^-$, và muối amoni và muối kim loại của những anion này.

Các ví dụ khác của hợp chất chứa flo bao gồm axit flohydric và muối amoni và muối kim loại kiềm của nó; florua kim loại (như florua nhôm, florua kẽm, florua vanadi, florua thiếc, florua mangan, florua sắt II và florua sắt III hoặc florua tương tự); và florua axit (như ôxit flo, florua axetyl và florua benzoyl hoặc florua tương tự).

Ion flo trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại đề cập đến cả ion flo (F^-) thu được từ HF có mặt trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại và ion flo trong ion phức chứa flo như ion phức florua zircon được mô tả trên đây, và nồng độ ion flo tổng được mô tả trên đây và mô tả sau đây đề cập đến nồng độ tổng của cả hai ion flo. Nồng độ flo tự do đề cập đến nồng độ ion flo (F^-) thu được từ HF.

Lượng tổng ion flo được chứa trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại không bị giới hạn một cách cụ thể nhưng tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,050g/L đến 10,000 g/L, và tốt hơn nữa, nếu nằm trong khoảng từ 0,100g/L đến 3,000g/L đóng vai trò là nồng độ ion flo tổng, bởi vì dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại có sự ổn định tốt hơn, và hiệu quả kết tụ của lớp phủ chuyển đổi hóa học cũng tốt. Nồng độ flo tự do tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 5mg/L đến 400mg/L, và tốt hơn nữa, nếu nằm trong khoảng từ 10mg/L đến 250mg/L.

Lượng (nồng độ) ion Zr, ion flo tổng, và ion flo tự do trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại có thể được đo bằng cách sử dụng máy đo hấp thụ nguyên tử, ICP, sắc ký ion hoặc ion flo.

Độ pH của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được điều chỉnh một cách phù hợp theo vật liệu kim loại được xử lý hoặc điều kiện của việc xử lý chuyển đổi hóa học hoặc xử lý điện phân, nhưng tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2,5 đến 5,0, và tốt hơn

nữa, nếu nằm trong khoảng từ 3,0 đến 5,0, bởi vì dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại có sự ổn định tốt hơn và hiệu quả kết tụ của lớp phủ chuyển đổi hóa học cũng tốt hơn. Độ pH của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại có thể được đo bằng cách sử dụng máy đo độ pH.

Được mô tả dưới đây là vật liệu kim loại được sử dụng trong phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt theo sáng chế cũng như xử lý chuyển đổi hóa học và xử lý điện phân.

Vật liệu kim loại

Loại vật liệu kim loại được sử dụng không bị giới hạn một cách cụ thể, và bất kỳ vật liệu kim loại được biết đến có thể được sử dụng. Ví dụ của nó bao gồm vật liệu sắt, vật liệu mạ, vật liệu kẽm, vật liệu nhôm, vật liệu magiê và vật liệu tương tự.

Hình dạng của vật liệu kim loại không bị giới hạn một cách cụ thể và có thể là dạng tấm hoặc bất kỳ các hình dạng khác. Ví dụ của các hình dạng khác bao gồm thân phương tiện giao thông của thiết bị vận chuyển như ô tô và thành phần cấu thành của nó, dụng cụ làm nông nghiệp và thành phần cấu thành của nó, đồ gia dụng bằng thép, vật liệu xây dựng và hình dạng tương tự.

Xử lý chuyển đổi hóa học hoặc xử lý điện phân

Xử lý chuyển đổi hóa học sử dụng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được mô tả trên đây có thể được thực hiện sử dụng dụng cụ xử lý đã biết dưới điều kiện đã biết đến. Xử lý chuyển đổi hóa học là xử lý trong đó vật liệu kim loại được đưa vào tiếp xúc (nhúng, phủ hoặc phun) với dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được xác định trước mà ở nhiệt độ thường hoặc được làm nóng, qua đó lớp phủ được tạo thành trên/lên bề mặt của vật liệu kim loại.

Khoảng thời gian tiếp xúc giữa vật liệu kim loại và dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được điều chỉnh một cách phù hợp phụ thuộc vào chất lượng hoặc hình dạng của vật liệu kim loại được xử lý, phương pháp xử lý, ứng dụng của nó và trọng lượng lớp phủ cần thiết, và thường nằm trong khoảng từ 0,1 giây đến 600 giây trong nhiều trường hợp, bởi vì lớp phủ chuyển đổi hóa học có đặc tính tốt hơn.

Việc xử lý điện phân (xử lý điện phân anốt, xử lý điện phân catốt) sử dụng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại có thể được thực hiện sử dụng dụng cụ xử lý điện

phân đã biết dưới điều kiện đã biết.

Ví dụ, mật độ hiện tại tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ $0,1\text{A/dm}^2$ đến $20,0\text{A/dm}^2$, và tốt hơn nữa, nếu nằm trong khoảng từ $0,5\text{A/dm}^2$ đến $10,0\text{A/dm}^2$ bởi vì hiệu quả kết tụ của lớp phủ chuyển đổi hóa học là tốt.

Trọng lượng lớp phủ của zircon trong lớp phủ chuyển đổi hóa học được tạo thành được điều chỉnh một cách phù hợp phụ thuộc vào lượng hoặc ứng dụng của vật liệu kim loại được xử lý và thường nằm trong khoảng từ 1mg/m^2 đến 70mg/m^2 trong nhiều trường hợp trong cả xử lý chuyển đổi hóa học và xử lý điện phân bởi vì lớp phủ chuyển đổi hóa học có đặc tính tốt hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa dưới đây bằng các ví dụ cụ thể. Các ví dụ được đưa ra chỉ bằng cách minh họa sáng chế và không được hiểu là giới hạn phạm vi sáng chế.

Tấm thử nghiệm

Tấm thử nghiệm từ (1) đến (3) sau đây được sử dụng trong Ví dụ và Ví dụ so sánh.

- (1) Tấm hợp kim nhôm (hợp kim nhôm loại 6000, chiều dày: 0,8mm)
- (2) Tấm thép cán nguội (SPC, chiều dày: 0,8mm)
- (3) Tấm thép mạ kẽm nhúng nóng (GA, chiều dày: 0,8mm)

Chất bổ sung

Hợp chất zircon không có flo (A), hợp chất chứa flo (B) và thành phần axit (C) được trộn trong nước để thu được chế phẩm được thể hiện trong Bảng 1, qua đó các chất bổ sung khác nhau được điều chế.

Phương pháp xử lý bề mặt cho vật liệu kim loại

Phương pháp xử lý bề mặt cho vật liệu kim loại trong Ví dụ và Ví dụ so sánh được mô tả dưới đây được thực hiện phù hợp với thủ tục sau đây.

- (1) Tẩy nhòn
- (2) Rửa bằng nước (nước tại vòi)
- (3) Xử lý chuyển đổi hóa học

- (4) Rửa bằng nước (nước tại vòi)
- (5) Rửa bằng nước (nước trao đổi ion)
- (6) Rút nước và làm khô

Quá trình tẩy nhờn được thực hiện sử dụng chất tẩy nhờn kiềm, tên thương mại là Finecleaner L4460 (2,0%; 45°C, 120 giây, loại phun) được sản xuất bởi Công ty TNHH Nihon Parkerizing.

Phương pháp xử lý chuyển đổi hóa học sẽ được mô tả chi tiết trong phần tiếp theo về phương pháp kiểm tra xử lý liên tục. Ngoài ra, trong quá trình rút nước và làm khô, sau khi rút nước bằng các thanh lăn, việc làm khô được thực hiện trong lò ở 100°C.

Phương pháp thử nghiệm xử lý liên tục (Thử nghiệm hoạt động)

Bất kỳ một trong số các phương pháp xử lý liên tục từ 1 đến 3 sau đây được thực hiện đóng vai trò là việc xử lý chuyển đổi hóa học được mô tả trên đây.

Phương pháp xử lý liên tục 1

Sau khi bồn được bố trí 10L dung dịch xử lý có các thành phần có nồng độ được mô tả dưới đây, dung dịch xử lý được điều chỉnh để có độ pH bằng 4,0 và được làm nóng đến 40°C để chuẩn bị dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại. Dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được khuấy và tấm thử nghiệm (1) được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại trong vòng 180 giây, qua đó việc xử lý bề mặt được thực hiện để thu được trọng lượng lớp phủ Zr mục tiêu bằng 13mg/m². Quá trình này được xem như một chu trình và được lặp lại sử dụng tấm thử nghiệm mới (1) để thực hiện việc xử lý bề mặt (thử nghiệm xử lý liên tục). Trong quá trình này, bởi vì lượng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại mà đã dính vào và được lấy ra bởi tấm thử nghiệm (1) (dung dịch được lấy ra) là 75mL/m², nước và chất bổ sung được thể hiện trong Bảng 1 được bổ sung để phục hồi mức dung dịch và để bổ sung nồng độ Zr bị giảm trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại ở mọi mức độ xử lý bằng 0,5m²/L, nhờ đó điều chỉnh mức dung dịch và nồng độ Zr mỗi lần. Độ pH của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại cũng được điều chỉnh tại mỗi 0,5m²/L bằng nước amoniac khi cần thiết. Thử nghiệm xử lý liên tục được mô tả trên đây được thực hiện cho đến khi 100% toàn bộ dung dịch xử lý của 10L được thay thế khi dung dịch được lấy ra. Tức là thử nghiệm được thực hiện cho đến khi mức độ xử lý đạt 13,3m²/L, và trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm xử lý liên tục

và trọng lượng lớp phủ Zr tại thời điểm khi mức độ xử lý trở thành $13,3\text{m}^2/\text{L}$ được đo. Trọng lượng lớp phủ Zr trên bề mặt của vật liệu được xử lý được xác định một cách định lượng sử dụng phân tích huỳnh quang tia X (XRF).

Thành phần của dung dịch xử lý

Nồng độ của thành phần tương ứng là như sau: nồng độ ion Zr là 100mg/L , nồng độ ion F tổng là 150mg/L , nồng độ ion F tự do là 25mg/L , và nồng độ ion NO_3 là 190mg/L .

Phương pháp xử lý liên tục 2

Sau khi bồn được bố trí 10L dung dịch xử lý có các thành phần có nồng độ được mô tả dưới đây, dung dịch xử lý được điều chỉnh để có độ pH bằng $4,0$ và được làm nóng đến 40°C để chuẩn bị dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại. Dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được khuấy và tấm thử nghiệm (2) được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại trong vòng 120 giây, qua đó việc xử lý bề mặt được thực hiện để thu được trọng lượng lớp phủ Zr mục tiêu bằng $20\text{mg}/\text{m}^2$. Quá trình này được xem như một chu trình và được lặp lại sử dụng tấm thử nghiệm mới (2) để thực hiện việc xử lý bề mặt (thử nghiệm xử lý liên tục). Trong quá trình này, bởi vì lượng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại mà đã dính vào và được lấy ra bởi tấm thử nghiệm (2) (dung dịch được lấy ra) là $60\text{mL}/\text{m}^2$, nước và chất bổ sung được thể hiện trong Bảng 1 được bổ sung để phục hồi mức dung dịch và để bổ sung nồng độ Zr bị giảm trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại ở mọi mức độ xử lý bằng $0,5\text{m}^2/\text{L}$, nhờ đó điều chỉnh mức dung dịch và nồng độ Zr mỗi lần. Độ pH của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại cũng được điều chỉnh tại mỗi $0,5\text{m}^2/\text{L}$ bằng nước amoniac khi cần thiết. Thử nghiệm xử lý liên tục được mô tả trên đây được thực hiện cho đến khi 100% toàn bộ dung dịch xử lý của 10L được thay thế khi dung dịch được lấy ra. Tức là thử nghiệm được thực hiện cho đến khi mức độ xử lý đạt $16,7\text{m}^2/\text{L}$, và trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm xử lý liên tục và trọng lượng lớp phủ Zr tại thời điểm khi mức độ xử lý trở thành $16,7\text{m}^2/\text{L}$ được đo. Trọng lượng lớp phủ Zr trên bề mặt của vật liệu được xử lý được xác định một cách định lượng sử dụng phân tích huỳnh quang tia X (XRF).

Thành phần của dung dịch xử lý

Nồng độ của thành phần tương ứng là như sau: nồng độ ion Zr là 500mg/L , nồng độ ion F tổng là 680mg/L , nồng độ ion F tự do là 36mg/L , và nồng độ ion NO_3 là

750mg/L.

Phương pháp xử lý liên tục 3

Sau khi bồn được bố trí 10L dung dịch xử lý có các thành phần có nồng độ được mô tả dưới đây, dung dịch xử lý được điều chỉnh để có độ pH bằng 3,7 và được làm nóng đến 40°C để chuẩn bị dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại. Dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại được khuấy và tấm thử nghiệm (3) được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại trong vòng 30 giây, nhờ đó việc xử lý bề mặt được thực hiện để thu được trọng lượng lớp phủ Zr mục tiêu bằng 10mg/m². Quá trình này được xem như một chu trình và được lặp lại sử dụng tấm thử nghiệm mới (3) để thực hiện việc xử lý bề mặt (thử nghiệm xử lý liên tục). Trong quá trình này, bởi vì lượng dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại mà đã dính vào và được lấy ra bởi tấm thử nghiệm (3) (dung dịch được lấy ra) là 22mL/m², nước và chất bổ sung được thể hiện trong Bảng 1 được bổ sung để phục hồi mức dung dịch và để bổ sung nồng độ Zr bị giảm trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại ở mọi mức độ xử lý bằng 0,5m²/L, nhờ đó điều chỉnh mức dung dịch và nồng độ Zr mỗi lần. Độ pH của dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại cũng được điều chỉnh tại mỗi 0,5m²/L bằng nước amoniac khi cần thiết. Thử nghiệm xử lý liên tục được mô tả trên đây được thực hiện cho đến khi 100% toàn bộ dung dịch xử lý của 10L được thay thế khi dung dịch được lấy ra. Tức là thử nghiệm được thực hiện cho đến khi mức độ xử lý đạt 45,5m²/L, và trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm liên tục và trọng lượng lớp phủ Zr tại thời điểm khi mức độ xử lý trở thành 45,5m²/L được đo. Trọng lượng lớp phủ Zr trên bề mặt của vật liệu được xử lý được xác định một cách định lượng sử dụng phân tích huỳnh quang tia X (XRF).

Thành phần của dung dịch xử lý

Nồng độ của thành phần tương ứng là như sau: nồng độ ion Zr là 1.500mg/L, nồng độ ion F tổng là 2.010mg/L, nồng độ ion F tự do là 95mg/L, và nồng độ ion NO₃ là 2.190mg/L.

(5) Thử nghiệm đánh giá

Đánh giá (A) và (B) được thể hiện dưới đây được tiến hành sử dụng chất bổ sung được thể hiện trong Bảng 1.

(A) Thử nghiệm ổn định lưu kho của chất bổ sung (Khả năng lưu kho trong thời gian

dài)

Chất bổ sung được thể hiện trong Bảng 1 được đưa vào trong đồ chứa bằng nhôm mà được bịt kín. Chất bổ sung được lưu kho trong khoảng thời gian 6 tháng ở 35°C ngay sau khi được bịt kín, và sau đó ngoại quan của dung dịch được đánh giá. Tiêu chuẩn đánh giá được mô tả dưới đây. Về mặt thực hành, "Tốt" hoặc "Rất tốt" là phù hợp hơn.

Rất tốt: Ngoại quan không thay đổi vào hoặc sau 6 tháng từ lúc bắt đầu lưu kho.

Tốt: Ngoại quan thay đổi trong khoảng thời gian vào hoặc sau 3 tháng và kết thúc sớm hơn 6 tháng từ lúc bắt đầu lưu kho.

Trung bình: Ngoại quan thay đổi trong khoảng thời gian vào hoặc sau 2 tuần và kết thúc sớm hơn 3 tháng từ lúc bắt đầu lưu kho.

Kém: Sự kết tụ, hoặc sự mờ đục hoặc sự tạo gel của dung dịch được quan sát sớm hơn 2 tuần từ lúc bắt đầu lưu kho.

Ở đây, "ngoại quan không thay đổi" nghĩa là không có sự kết tụ, sự mờ đục và sự tạo gel được quan sát thấy, và dung dịch là không màu và trong suốt.

(B) Thử nghiệm hoạt động (Thử nghiệm xử lý liên tục)

Thử nghiệm xử lý liên tục được thực hiện theo phương pháp xử lý được thể hiện trong Bảng 1, trọng lượng lớp phủ Zr trên mẫu thử nghiệm (tám thử nghiệm) được xác định tại thời điểm ban đầu của thử nghiệm (chu trình thứ nhất) và tại thời điểm khi dung dịch xử lý là 100% được thay thế, và giá trị được xác định được so sánh. Tiêu chuẩn đánh giá được mô tả dưới đây. Về mặt thực hành, "Tốt" hoặc "Rất tốt" là phù hợp hơn.

Rất tốt: Trọng lượng lớp phủ Zr sau thay thế 100% là 95% hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 105% đối với trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm xử lý liên tục.

Tốt: Trọng lượng lớp phủ Zr sau thay thế 100% là 85% hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 95% đối với trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm xử lý liên tục.

Trung bình: Trọng lượng lớp phủ Zr sau thay thế 100% là 50% hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 85% đối với trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm xử lý liên tục.

Kém: Trọng lượng lớp phủ Zr sau thay thế 100% nhỏ hơn 50% đối với trọng lượng lớp phủ Zr lúc đầu của thử nghiệm xử lý liên tục.

Bảng 1

Bảng 1

	Phương pháp xử lý liên tục	Chế phẩm chất bổ sung						Đánh giá thực hiện	
		Thành phần zircon không có flo	Thành phần chứa flo (B)	Thành phần axit (C)	Nồng độ Zr g/L	M_F/M_Zr	M_{AC}/M_F	Sự lưu kho trong thời gian dài	Đặc tính hoạt động
Ví dụ 1	1	Zr Carb	HF	Axit nitric	35	3,00	1,00	Rất tốt	Rất tốt
Ví dụ 2	2	Zr Carb	HF	Axit nitric	35	4,00	0,50	Tốt	Tốt
Ví dụ 3	3	Zr Basic Carb	H_2ZrF_6+HF *1)	Axit nitric	45	5,00	0,50	Tốt	Tốt
Ví dụ 4	1	Zr Carb	HF	Axit nitric	25	3,00	1,20	Rất tốt	Rất tốt
Ví dụ 5	2	Zr Carb	HF	Axit nitric	35	4,00	1,20	Rất tốt	Rất tốt
Ví dụ 6	3	Zr Basic Carb	HF	Axit nitric	35	5,00	1,20	Rất tốt	Rất tốt
Ví dụ 7	1	Zr Carb	HF	Axit nitric	25	3,00	1,80	Rất tốt	Tốt
Ví dụ 8	2	Zr Carb	HF	Axit nitric	35	4,00	1,80	Rất tốt	Tốt
Ví dụ 9	3	Zr Basic Carb	H_2ZrF_6+HF *1)	Axit nitric	28	5,00	1,80	Rất tốt	Tốt
Ví dụ so sánh 1	1	Zr Carb	HF	Axit nitric	25	3,00	0,33	Kém	↘ 2 ↗
Ví dụ so sánh 2	2	Zr Basic Carb	HF	Axit nitric	35	4,00	0,33	Kém	↘ 2 ↗
Ví dụ so sánh 3	3	Zr Basic Carb	H_2ZrF_6+HF *1)	Axit nitric	45	5,00	0,33	Kém	↘ 2 ↗
Ví dụ so sánh 4	1	Zr Carb	HF	Axit nitric	25	3,00	2,50	Tốt	Kém
Ví dụ so sánh 5	2	Zr Basic Carb	HF	Axit nitric	35	4,00	2,50	Tốt	Trung bình
Ví dụ so sánh 6	3	Zr Basic Carb	H_2ZrF_6+HF *1)	Axit nitric	30	5,00	2,50	Tốt	Trung bình

Trong Bảng 1, "Zr Carb" đề cập đến carbonat zircon, "Zr Basic Carb" đề cập đến carbonat bazơ zircon, và "Nồng độ Zr" đề cập đến nồng độ ion zircon (g/L).

*1) $H_2ZrF_6:HF = 4,6:1$ (tỷ lệ trọng lượng)

*2) Trong Ví dụ so sánh 1 đến 3, bởi vì chất bổ sung có khả năng lưu kho trong thời gian dài kém đến mức sự kết tụ được quan sát thấy trong vòng 1 tuần ở 35°C, chất bổ sung được xem như không thể sử dụng trong thực tế, và do đó thử nghiệm hoạt động không được thực hiện.

Như được thể hiện trong Bảng 1, trong Ví dụ nơi mà chất bổ sung theo sáng chế được sử dụng, được xác nhận rằng chất bổ sung có khả năng lưu kho trong thời gian dài tốt cũng như đặc tính xử lý liên tục tốt (các đặc tính hoạt động liên tục).

Cụ thể là, như được thấy từ việc so sánh Ví dụ từ 2 đến 3 với Ví dụ 1 và từ 4 đến 9, xác nhận rằng khi M_{AC}/M_F vượt quá 0,50 và nhỏ hơn 2,00, chất bổ sung có khả năng lưu kho trong thời gian dài tốt hơn.

Ngoài ra, như được thấy từ việc so sánh Ví dụ từ 2 đến 3 và từ 7 đến 9 với Ví dụ 1 và từ 4 đến 6, xác nhận rằng khi M_{AC}/M_F vượt quá 0,50 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,60, đặc tính chảy (đặc tính hoạt động liên tục) là tốt hơn.

Ngược lại, trong Ví dụ so sánh từ 1 đến 3 nơi mà tỷ lệ (M_{AC}/M_F) dưới khoảng được xác định trước, chất bổ sung có sự ổn định lưu kho kém đi.

Chất bổ sung được chế tạo từ dung dịch hỗn hợp của axit hexaflorozirconic và zircon nitrat được mô tả trong đoạn [0033] của Tài liệu sáng chế 3 (JP 4996409 B) có tỷ lệ M_{AC}/M_F bằng 0,33 và không thể đạt được hiệu quả mong muốn, như được thấy rõ từ Ví dụ so sánh từ 1 đến 3 trong Bảng 1.

Trong Ví dụ so sánh từ 4 đến 6, giả định rằng khi anion mà ổn định zircon trong chất bổ sung, anion thu được từ thành phần axit (C) có mặt ở tỷ lệ cao hơn so với flo thu được từ hợp chất chứa flo (B), sau khi chất bổ sung theo bất kỳ Ví dụ so sánh từ 4 đến 6 được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, sự phối hợp giữa zircon và các anion khác trở nên mạnh hơn so với sự phối hợp Zr-F trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại, qua đó sự ổn định của phản ứng phủ trở nên khó khăn. Giả định rằng điều này bị ảnh hưởng bởi sự phối hợp giữa ion zircon và ion F do sự thủy phân của H_2ZrF_6 được dùng như phản ứng lớp phủ.

Hiệu quả đạt được theo sáng chế

Sáng chế có thể đề xuất chất bổ sung có sự ổn định lưu kho trong thời gian dài tốt hơn và có thể làm đầy dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại bằng ion zircon ở nồng độ cao trong khi nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại bị ngăn cản không tăng mà việc xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân có thể được thực hiện một cách liên tục trên/lên vật liệu kim loại.

Ngoài ra, theo sáng chế này, phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt sử dụng chất bổ sung có thể được đề xuất.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chất bổ sung được sử dụng để bổ sung dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon, dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại chứa ion zircon và ion flo và được sử dụng để tạo thành lớp phủ chuyển đổi hóa học chứa zircon trên/lên vật liệu kim loại thông qua xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân, chất bổ sung này bao gồm:

hợp chất zircon không có flo (A) chứa ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm carbonat bazơ zircon, carbonat zircon, hydroxit zircon và carbonat zircon amoni; hợp chất chứa flo (B) chứa ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm axit flohydric, muối của axit flohydric, axit hexaflorozirconic và muối của axit hexaflorozirconic; và thành phần axit (C) chứa ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm axit nitric, axit clohydric, axit sulfuric và axit axetic,

trong đó các mối quan hệ (I) đến (III) sau đây được thỏa mãn:

(I) tỷ lệ (M_{AC}/M_F) của lượng mol tổng (M_{AC}) của anion thu được từ thành phần axit (C) so với lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) là 0,35 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 2,00;

(II) nồng độ tổng (g/L) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 25 hoặc lớn hơn; và

(III) tỷ lệ (M_F/F_{Zr}) của lượng mol tổng (M_F) của ion flo thu được từ hợp chất chứa flo (B) so với lượng mol tổng (M_{Zr}) của ion zircon thu được từ hợp chất zircon không có flo (A) và hợp chất chứa flo (B) là 2,00 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 6,00.

2. Chất bổ sung theo điểm 1, trong đó tỷ lệ (M_{AC}/M_F) vượt quá 0,50 và nhỏ hơn 2,00.

3. Chất bổ sung theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ lệ (M_{AC}/M_F) vượt quá 0,50 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,60.

4. Phương pháp sản xuất vật liệu kim loại được xử lý bề mặt bao gồm:

thực hiện một cách liên tục xử lý chuyển đổi hóa học và/hoặc xử lý điện phân trên/lên vật liệu kim loại trong dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại chứa ion zircon và ion flo để tạo thành lớp phủ chuyển đổi hóa học chứa zircon trên/lên vật liệu kim loại; và

bổ sung dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại với ion zircon bằng cách đưa vào chất bổ sung theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 vào dung dịch xử lý bề mặt vật liệu kim loại.