



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0003328

(51) **C23F 3/00**
2022.01

(13) **Y**

(21) 2-2023-00074

(22) 04/06/2020

(67) 1-2020-03165

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/08/2020 389ASC

(73) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam (VN)
Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà
Nội

(72) Ngô Huy Khoa (VN); Phạm Đức Thắng (VN); Nguyễn Trung Kiên (VN); Đỗ
Nguyễn Huy Tuấn (VN); Đỗ Thị Duyên (VN); Nguyễn Bá Phương (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH BÓNG ĐỒNG VÀ HỢP KIM ĐỒNG KẼM**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp đánh bóng đồng và hợp kim đồng kẽm bằng phương pháp ngâm nhúng bao gồm các bước sau: (i) ngâm tẩy bóng sơ bộ trong hỗn hợp axit cromic với một số axit khác như axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, axit phosphoric; (ii) rửa nhanh đồng sau ngâm tẩy bóng thu được ở bước (i) trong dung dịch nước rửa; (iii) ngâm tạo màng đồng oxit cho kim loại đồng thu được ở bước (ii) trong hỗn hợp oxy già và axit xitric; (iv) tẩy lớp màng đồng (II) oxit của kim loại đồng thu được ở bước (iii) trong dung dịch axit mạnh; (v) rửa sạch kim loại đồng thu được ở bước (iv) trong dung dịch nước rửa; và (vi) ngâm đồng thu được sau bước (v) trong dung dịch chống gỉ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến lĩnh vực đánh bóng đồng và hợp kim đồng kẽm bằng phương pháp ngâm nhúng hai bước đem lại hiệu quả cao về độ bóng, thời gian đánh bóng, nhiệt độ đánh bóng thấp hơn, tăng tuổi thọ số lần đánh bóng và hiệu quả chống gỉ đồng sau đánh bóng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Đánh bóng đồng và hợp kim đồng kẽm có thể sử dụng bằng nhiều phương pháp khác nhau như mài bóng, đánh bóng hoá học, đánh bóng điện hóa, hoặc đánh bóng bằng phương pháp hỗn hợp giữa đánh mài và hóa học.

Sử dụng oxy già để đánh bóng hóa học đồng và hợp kim đồng cũng được đề cập ở một số sáng chế trước đây như US3556883A, CN104342705A. Tuy nhiên, các phương pháp đánh bóng trước đây vẫn còn một số nhược điểm như:

- Phần lớn các quy trình đánh bóng trước đây không có bước tẩy bóng và tạo lớp màng bảo vệ trước khi đánh bóng nên quá trình đánh bóng ở khâu sau gây tổn hao chất, dễ bị lỗi.

- Trong giai đoạn ngâm tạo màng oxit đồng: Thường sử dụng với tỷ lệ oxy già lớn 30-50%. Do oxy già dễ dàng bị phân hủy và thiếu chất có tác dụng ức chế sự phân hủy của oxy già làm cho hydro thoát ra mạnh, nhiệt độ tăng cao gây nên hiện tượng vỡ màng tạo bóng. Kết quả là tuổi thọ của dung dịch đánh bóng ngắn, dễ hỏng sản phẩm và chi phí đánh bóng cao.

- Các quy trình đánh bóng trước thường cho chất chống gỉ vào cùng với dung dịch đánh bóng, cách làm như vậy làm cho hiệu quả bảo vệ bề mặt không cao. Thời gian ô xỉn trở lại có thể sau 1-2 ngày làm cho quá trình đánh bóng thường không hiệu quả về mặt ứng dụng thực tiễn.

Vì vậy giải pháp hữu ích này tập trung giải quyết triệt để vấn đề: Nâng cao độ nhẵn bóng của đồng sau đánh bóng bằng cách tẩy bóng sơ bộ trong hỗn hợp axit cromic, nâng cao tuổi thọ của dung dịch đánh bóng oxy già bằng chất ức chế

sự phân huỷ của oxy già; tăng thời gian chống gỉ của đồng bằng hỗn hợp các chất 1,2,3 - benzotriazol với hydrazin hydrat.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp đánh bóng đồng và hợp kim đồng hiệu quả hơn hiệu quả hơn về tính ứng dụng, độ bóng của sản phẩm, thời gian bảo vệ chống ô xít và tiết kiệm chi phí hơn hẳn so với các phương pháp trước đây.

Cụ thể, giải pháp hữu ích bao gồm các bước chính để làm sạch và đánh bóng đồng cũng như hợp kim của chúng, các bước thực hiện như sau:

(i) Ngâm tẩy bóng sơ bộ trong hỗn hợp axit cromic, axit phối hợp khác thường là các axit vô cơ thông thường như axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, axit phosphoric;

(ii) Rửa nhanh đồng sau ngâm tẩy bóng thu được ở bước (i) trong dung dịch nước rửa.

(iii) Ngâm tạo màng đồng oxit cho kim loại đồng thu được ở bước (ii) trong hỗn hợp oxy già và axit xitric.

(iv) Tẩy lớp màng đồng oxit của kim loại đồng thu được ở bước (iii) trong dung dịch axit mạnh.

(v) Rửa sạch kim loại đồng thu được ở bước (iv) trong dung dịch nước rửa.

(vi) Ngâm đồng thu được sau bước (v) trong dung dịch chống gỉ là hỗn hợp của 1,2,3 - benzotriazol với hydrazin hydrat.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, hỗn hợp axit cromic nêu ở bước (i) pha với tỷ lệ CrO_3 10-15 g/l; H_2SO_4 10 -12 ml/l hoặc các axit khác như HCl 22-25 ml/l, H_3PO_4 15-30 ml/l, thời gian ngâm tẩy 10-60 giây.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, dung dịch nước rửa nêu ở bước (ii) độ pH $\geq 4,3$; nồng độ ion crom ≤ 120 mg/l, nồng độ ion clo nên $\leq 0,8$ mg/l, thời gian nhúng rửa 1-3 giây.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, nồng độ H_2O_2 nêu ở bước (iii) 100-200 ml/l; oxy già sử dụng có hàm lượng 50%; nồng độ axit xitric 3-5 g/l, nhiệt độ dung dịch ở nhiệt độ môi trường tự nhiên, không nên lớn hơn 60°C ; thời gian ngâm 5-15 phút. Với lượt ngâm lần 2, lần thứ 3 có thể bổ sung thêm oxy già với tỷ lệ 10-20 ml/l.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, dung dịch tẩy màng đồng (II) oxit nêu ở bước (iv) là hỗn hợp axit sulfuric 100 -120 g/l, HNO_3 50-100 ml/l; nồng độ ion Cu (II) ≤ 45 g/l; thời gian ngâm tẩy ≤ 2 giây.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, dung dịch nước rửa nêu ở bước (v) yêu cầu nồng độ ion Cu (II) ≤ 80 mg/l; độ pH $\geq 6,2$.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, dung dịch chống gỉ nêu ở bước (vi) là hỗn hợp của 1,2,3 - benzotriazol với hydrazin hydrat, trong đó nồng độ 1,2,3 - benzotriazol 3-8 g/l; nồng độ hydrazin hydrat được bổ sung để không chế độ pH $\geq 10,3$; thời gian ngâm ≥ 1 phút.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Minh họa sự tạo thành màng CuO , trong đó: hình 1a) trước khi tạo màng, hình 1b) sau khi tạo màng.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Phương pháp đánh bóng đồng và hợp kim đồng bằng phương pháp ngâm nhúng thường được sử dụng trong công đoạn cuối gia công các chi tiết bằng đồng và được sử dụng trong công đoạn cuối của quá trình gia công. Các bước đánh bóng được mô tả và giải thích chi tiết như sau:

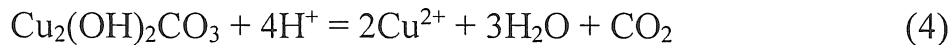
Bước (i): Ngâm tẩy bóng sơ bộ trong hỗn hợp axit cromic

Dung dịch tẩy bóng đồng thường sử dụng là các axit hoặc hỗn hợp của chúng. Trong giải pháp hữu ích này sử dụng hỗn hợp của axit cromic (tồn tại ở dạng H_2CrO_4 và $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) với một số axit khác như axit sulfuric, axit nitric, axit clohydric, axit phosphoric. Trong quá trình ngâm tẩy sẽ xảy ra một số phản ứng chính sau:

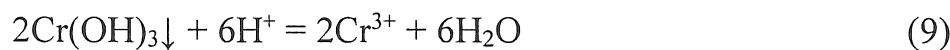
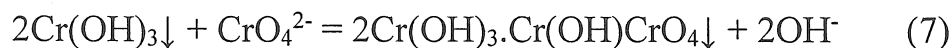
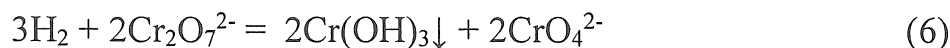
Phản ứng hoà tan các tạp chất bám trên bề mặt đồng:



Nếu bề mặt đồng bị ố xanh thì còn có phản ứng hòa tan hydroxit, cacbonat đồng;



Tiếp theo là phản ứng tạo bóng nhẹ bề mặt do tạo màng crom thụ động trên nền đồng:



Phản ứng (7, 8) chứng tỏ sự có mặt của Cu và Zn trong màng thụ động. Màng thụ động ngăn cản phản ứng (5,6) tiếp tục xảy ra và tạo bóng nhẹ cho đồng. Màng thụ động này có dạng gel và có khả năng hấp thụ ion Cr (VI), bản chất hấp thụ của màng này mạnh đến mức mà một phần Cr (VI) có thể hoà tan bị giữ lại cả sau khi rửa. Lượng Cr (VI) này phụ thuộc vào nồng độ của nó trong dung dịch, sẽ thoát ra dần đặc biệt trong không khí ẩm và một phần sẽ tái tạo màng cromat trên các khu vực khuyết tật của kim loại; lượng Cr (VI) hấp thụ trong màng tạo nên tính tự sửa chữa của màng thụ động.

Do dung dịch axit crom là hỗn hợp axit ăn mòn mạnh nên thời gian ngâm tẩy không nên quá lâu nên để trong khoảng 10-60 giây. Nếu để lâu hơn sẽ có hiện tượng ăn mòn không đồng đều bề mặt làm cho bề mặt sẽ không bóng nữa.

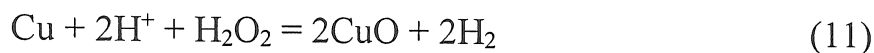
Bước (ii): Rửa nhanh đồng sau ngâm tẩy bóng sơ bộ ở bước (i)

Dung dịch nước rửa ở bước 2 càng ít tạp chất càng tốt theo khuyến cáo của chúng tôi yêu cầu nước rửa có các thông số độ pH $\geq 4,3$; nồng độ ion crom ≤ 120 mg/l. Trong quá trình rửa nên xả tràn để giảm nồng độ các tạp chất hoặc rửa bằng bể xả tràn nối tiếp nhiều bể khác nhau để làm sạch nhanh tạp chất và không để các phản ứng phụ làm bẩn bề mặt. Thời gian nhúng rửa ở mỗi bể rất ngắn khoảng 1-3 giây.

Bước (iii): Ngâm tạo màng oxit đồng

Kỹ thuật ngâm tạo màng oxit đồng quyết định lớn đến sự thành công của quy trình đánh bóng đồng và hợp kim đồng. Dung dịch ngâm tạo màng oxit đồng được pha theo thứ tự: hoà tan axit xitric 3-5 g vào 1 lít dung dịch nước, sau đó hoà 100-200 ml oxy già (loại hàm lượng 50%) vào dung dịch; việc cho oxy già vào sau có tác dụng là axit xitric kìm hãm sự phân huỷ của oxy già.

Trong quá trình ngâm, xảy ra các phản ứng tạo màng oxit như sau



Phản ứng tạo màng CuO diễn ra nhanh chóng trong vòng 1-2 phút đầu, sự tạo màng ở cấp độ tế vi này có hai tác dụng đó là: ngăn cản phản ứng hoà tan đồng và gọt bớt các đỉnh sắc nhọn ở cấp độ micro. Sự tạo màng CuO này có thể mô tả ngắn gọn trong hình 1.

Quá trình thoát H_2 trên bề mặt màng oxit có thể gây ra trở ngại là màng CuO bị bong ra gây hiện tượng châm kim, độ bóng không đồng đều. Axit xitric là axit hữu cơ phân cực vừa, chính vì vậy làm giảm sự phân ly của axit, giảm tốc độ của phản ứng, phản ứng (10) nhanh chóng đạt trạng thái cân bằng.

Thời gian ngâm nên khoảng 5-15 phút. Nếu tiếp tục ngâm lâu hơn nữa thì rất có khả năng nhiệt độ tăng cao, hydro thoát ra mạnh làm bong mất màng CuO. Nếu màng CuO bong không đồng đều sẽ làm cho quá trình đánh bóng mất tác dụng.

Bước (iv): Tẩy lớp màng oxit đồng

Lớp màng oxit đồng dễ dàng tẩy bỏ trong dung dịch axit. Nồng độ dung dịch tẩy được khuyến cáo axit sulfuric 100 -120 g/l, HNO_3 50-100 ml/l. Phản ứng tẩy màng oxit được thể hiện theo phản ứng (1).

Trong quá trình ngâm tẩy nên lắc, xáo trộn mạnh để đảm bảo CuO nhanh chóng bị hoà tan, nhắc sản phẩm ra khỏi bể nhanh để đảm bảo đồng không bị ăn mòn. Thời gian tẩy cũng được khuyến cáo nên rất ngắn ≤ 2 giây, nồng độ ion Cu (II) trong dung dịch nên ≤ 45 g/l để đảm bảo rằng nồng độ ion Cu (II) chưa đạt đến trạng thái bão hoà làm giảm hiệu quả của quá trình tẩy.

Bước (v): Rửa sạch trong nước

Chi tiết đồng sau tẩy ở bước (iv) được rửa sạch trong nước, yêu cầu nồng độ ion Cu (II) ≤ 80 mg/l; độ pH $\geq 6,2$. Nồng độ ion Cu (II) càng thấp càng tốt để đảm bảo rằng không bị tái bám bẩn.

Bước (vi): Ngâm đồng thu được sau bước (v) trong dung dịch chống gỉ.

Dung dịch chống gỉ là hỗn hợp của 1,2,3 - benzotriazol với hydrazin hydrat, trong đó nồng độ 1,2,3 – benzotriazol 3-8 g/l; hydrazin hydrat bổ sung thêm vào từng lượng nhỏ để khống chế độ pH của dung dịch $\geq 10,3$. Thời gian ngâm ≥ 1 phút.

Khi ngâm đồng vào dung dịch, 1,2,3 – benzotriazol dễ dàng tạo phức với đồng để tạo màng cân bằng về điện tử, nhờ vậy độ hoạt hoá của Cu kém đi tức là đồng bị thụ động hoá bề mặt. Phức chất của đồng tạo màng bảo vệ hạn chế sự tiếp cận của oxy, nước và các ion tới bề mặt phản ứng được cho là sẽ hạn chế phản ứng điện hóa.

Vai trò của hydrazin hydrat như là chất tăng độ kiềm bề mặt khi đồng được nhắc ra khỏi bể nhúng, góp phần làm kim hãm phản ứng với các khí dễ tạo môi trường axit như clo, NO_x , SO_x ,....

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1:

Một tấm đồng có tiết diện 5 cm x 5 cm được ngâm tẩy sơ bộ trong dung dịch có nồng độ axit cromic 10 g/l; axit sulfuric 10 ml/l trong 20 giây.

Sau đó nhấc tấm đồng ra, rửa sạch rồi ngâm tạo màng oxit trong dung dịch oxy già 100 ml/l, axit xitric 3 g/l trong 10 phút.

Tiếp theo tẩy lớp màng oxit, rửa sạch rồi ngâm chống gỉ trong dung dịch benzotriazol 5 g/l, hydrazin hydrat 2ml/l.

Làm thêm 2 lượt nữa cho các tấm đồng cùng kích thước, kết quả như sau:

Lần thí nghiệm	Độ nhám bình quân R_a (μm)		Thời gian bảo vệ (tháng)
	Trước khi ngâm	Sau khi ngâm	
Lần 1	0,66	0,060	12
Lần 2	0,66	0,068	11
Lần 3	0,66	0,071	11

Ví dụ 2:

Một tấm đồng kẽm 69,7% Cu, 40,3% Zn có tiết diện 5 cm x 5 cm được ngâm tẩy sơ bộ trong dung dịch có nồng độ axit cromic 10 g/l; axit sulfuric 50 ml/l trong 20 giây.

Sau đó nhấc tấm đồng ra, rửa sạch rồi ngâm tạo màng oxit trong dung dịch oxy già 145 ml/l, axit xitric 5 g/l trong 15 phút.

Tiếp theo tẩy lớp màng oxit, rửa sạch rồi ngâm chống gỉ trong dung dịch benzotriazol 8 g/l, hydrazin hydrat 2ml/l.

Làm thêm 2 lượt nữa cho các tấm đồng cùng kích thước, kết quả như sau:

Lần thí nghiệm	Độ nhám bình quân R_a (μm)		Thời gian bảo vệ (tháng)
	Trước khi ngâm	Sau khi ngâm	
Lần 1	0,66	0,128	11
Lần 2	0,66	0,136	10
Lần 3	0,66	0,138	10

Ví dụ 3:

Một tấm đồng có tiết diện 5 cm x 5 cm được ngâm tẩy sơ bộ trong dung dịch có nồng độ axit cromic 15 g/l; axit colohydric 30 ml/l trong 20 giây.

Sau đó nhấc tấm đồng ra, rửa sạch rồi ngâm tạo màng oxit trong dung dịch oxy già 200 ml/l, axit xitric 3 g/l trong 15 phút.

Tiếp theo tẩy lớp màng oxit, rửa sạch rồi ngâm chống gỉ trong dung dịch benzotriazol 5 g/l, hydrazin hydrat 2ml/l.

Làm thêm 2 lượt nữa cho các tấm đồng cùng kích thước, kết quả như sau:

Lần thí nghiệm	Độ nhám bình quân R_a (μm)		Thời gian bảo vệ (tháng)
	Trước khi ngâm	Sau khi ngâm	
Lần 1	0,66	0,086	11
Lần 2	0,66	0,091	10
Lần 3	0,66	0,095	10

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

Phương pháp đánh bóng đồng và hợp kim đồng kẽm có một số ưu điểm tốt hơn một số giải pháp hữu ích trước, đó là:

- Nâng cao tuổi thọ của dung dịch ngâm tạo màng oxit nêu ở bước (iii) có thể tăng lên 3 lần ngâm liên tiếp. Thực hiện được điều này là do axit xitric có tác dụng duy trì độ pH cố định, kìm hãm sự thoát ra mạnh của hidro. Nhờ vậy, phản ứng tạo màng oxit đồng duy trì ở một tốc độ chậm, nhiệt độ dung dịch đánh bóng không tăng nhanh, oxy già không bị phân huỷ nhanh.

- Nâng cao độ bóng của đồng và hợp kim đồng: Các phương pháp đánh bóng đồng trước kia thường không có khâu tẩy bóng sơ bộ nêu ở bước (i), nên độ nhẵn bóng thường chỉ bằng 60% so với phương pháp này. Axit cromic chính là yếu tố chính tạo nên hiệu quả tạo nhẵn bóng, nó có hai tác dụng: Thứ nhất là tẩy bóng nhẹ, thứ hai là tạo màng thụ động ngăn không cho phản ứng tẩy sâu và chống oxy hoá cho bề mặt đồng trước khi chuyển sang bước (ii).

- Giảm tiêu hao oxy già, đem lại hiệu quả lớn về mặt kinh tế và môi trường. Thành phần axit xitric trong dung dịch nêu ở bước (ii) có tác dụng duy trì độ pH của dung dịch ở mức ổn định, nhờ vậy mà phản ứng tạo màng oxit đồng (II) nhanh chóng đạt trạng thái cân bằng. Vì vậy, hydro thoát ra ở tốc độ cân bằng, phân bố đều trên bề mặt đồng. Nhiệt độ dung dịch hầu như không tăng nên oxy

già không bị phân hủy do sự gia tăng của nhiệt độ. Lượng tiêu hao oxy già thấp đem lại hiệu quả lớn về mặt kinh tế, còn hydro thoát ra không nhiều đem lại hiệu quả lớn về mặt môi trường.

- Tăng thời gian bảo vệ bề mặt: Bằng việc ngâm đồng trong dung dịch chống gỉ ở bước (iv) bao gồm 2 thành phần 1,2,3 - benzotriazol và hydrazin hydrat góp phần cải thiện đáng kể hiệu quả chống gỉ của đồng, hợp kim đồng kẽm. Các phương pháp đánh bóng trước đây thường có thời gian chống gỉ chỉ khoảng 3-4 tháng, phương pháp đánh bóng này có thời gian chống gỉ lên tới 10-12 tháng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp đánh bóng đồng và hợp kim đồng kẽm bao gồm các bước sau:

(i) ngâm tẩy bóng sơ bộ trong hỗn hợp axit cromic với một số axit khác như axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, axit phosphoric;

(ii) rửa nhanh đồng sau ngâm tẩy bóng thu được ở bước (i) trong dung dịch nước rửa;

(iii) ngâm tạo màng đồng oxit cho kim loại đồng thu được ở bước (ii) trong hỗn hợp oxy già và axit xitric;

(iv) tẩy lớp màng đồng (II) oxit của kim loại đồng thu được ở bước (iii) trong dung dịch axit mạnh;

(v) rửa sạch kim loại đồng thu được ở bước (iv) trong dung dịch nước rửa; và

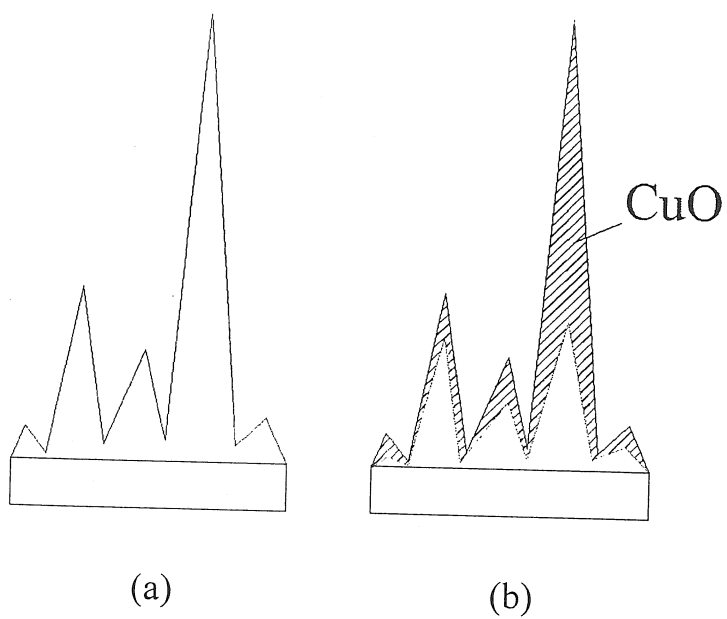
(vi) ngâm đồng thu được sau bước (v) trong dung dịch chống gỉ và hỗn hợp của 1,2,3 - benzotriazol với hydrazin hydrat.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch axit cromic ở bước (i) được pha chế theo tỷ lệ CrO_3 10-15 g/l; H_2SO_4 10 -12 ml/l hoặc các axit khác như HCl 22-25 ml/l, H_3PO_4 15-30 ml/l, thời gian ngâm tẩy 10-60 giây.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ các chất nêu ở bước (iii) là: H_2O_2 100-200 ml/l; nồng độ axit xitric là 3-4 g/l, thời gian ngâm 5-15 phút, nhiệt độ không quá 60°C , với lượt ngâm tạo màng oxit đồng (II) lần thứ 2, thứ 3 có thể bổ sung thêm H_2O_2 theo tỷ lệ 10-20 ml/l.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch tẩy nêu ở bước (iv) là hỗn hợp axit sulfuric 100 -120 g/l, HNO_3 50-100 ml/l; nồng độ ion Cu (II) ≤ 45 g/l; thời gian ngâm tẩy ≤ 2 giây.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch tẩy nêu ở bước (iv) là hỗn hợp của 1,2,3 - benzotriazol với hydrazin hydrat, trong đó nồng độ 1,2,3 - benzotriazol 3-8 g/l; nồng độ hydrazin hydrat được bổ sung để không chế độ pH $\geq 10,3$; thời gian ngâm ≥ 1 phút.



Hình 1: Minh họa sự tạo thành màng CuO

(a) trước khi tạo màng

(b) sau khi tạo màng