



(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)



2-0003608

(51) **C25D 5/14; C25D 3/22**
2023.01

(13) **Y**

(21) 2-2024-00107

(22) 21/10/2021

(67) 1-2021-06658

(45) 27/05/2024 434

(43) 25/01/2022 406

(73) 1. Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh (VN)
244 Điện Biên Phủ, Phường Võ Thị Sáu, Quận 3, Thành Phố Hồ Chí Minh

2. VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỐI (VN)

Nhà A 13, số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Nguyễn Thị Thanh Hương (VN); Lê Bá Thắng (VN); Nguyễn Văn Chiến (VN); Lê Đức Bảo (VN); Uông Văn Vỹ (VN); Đào Bích Thủy (VN); Trương Thị Nam (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO MÀNG PHỦ ĐA LỚP HỆ KẼM NIKEN NANO SILIC OXIT
ĐƯỢC TẠO LỚP THỤ ĐỘNG MÀU ĐEN TRÊN NỀN THÉP

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu đen trên nền thép bao gồm các bước sau: tạo ra lớp mạ thứ nhất là lớp mạ ZnNi trên thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l; tạo ra lớp mạ thứ hai là lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phía trên lớp mạ ZnSi thứ nhất bằng cách mạ tiếp tấm thép đã được mạ lớp mạ thứ nhất trong bể mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 22g/l, ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250g/l, H_3BO_3 với lượng 20g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 3 g/l; và tạo màng thụ động màu đen bằng cách thụ động thép đã có lớp mạ ZnNiSiO_2 nano thu được ở bước ii) nêu trên trong dung dịch thụ động chứa các thành phần sau: nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l; pH của dung dịch thụ động là 2 và thời gian thụ động là 30 giây. Quy trình theo giải pháp hữu ích tạo ra lớp màng phủ đa lớp có màu đen có độ bền màu và có hiệu quả chống ăn mòn cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp phủ màu đen trên nền thép.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện tượng ăn mòn kim loại là vấn đề thường thấy khi kim loại tiếp xúc trực tiếp với môi trường, đặc biệt là môi trường ăn mòn, gây tổn hại lớn đến nền kinh tế các quốc gia. Một trong các biện pháp khắc phục ăn mòn hiệu quả nhất đó là tạo ra các lớp phủ có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao và có độ chịu mài mòn lớn. Nhằm hạn chế quá trình ăn mòn, kéo dài thời gian sử dụng của vật liệu kim loại, rất nhiều công nghệ đã được nghiên cứu và đưa ra ứng dụng như: thay thế vật liệu nền từ kim loại thông thường thành hợp kim; tạo ra một lớp mạ trên bề mặt vật liệu nền; hay phủ lên trên bề mặt một lớp màng hữu cơ bảo vệ. Trong số tất cả các hợp kim mạ điện thông thường, Zn-Ni là hợp kim được ứng dụng bảo vệ chống ăn mòn trong điều kiện môi trường khắc nghiệt. Đã có nhiều báo cáo đánh giá hiệu quả chống ăn mòn của lớp phủ hợp kim Zn-Ni. Tuy nhiên, đó chỉ là các lớp mạ hợp kim Zn-Ni đơn lớp.

Trong lĩnh vực này cũng đã biết các lớp phủ đa lớp điều chỉnh thành phần (composition modulated multilayer, CMM) đang trở nên hấp dẫn hơn do cải thiện nhiều lần về bảo vệ chống ăn mòn, mặc dù hàm lượng Ni trong các lớp phủ ít, chẳng hạn ở các công bố được liệt kê dưới đây:

Pedroza và các cộng sự “Influence of formic acid on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings by electrodeposition, Surface & Coatings Technology 258 (2014) 232–239”;

Soroor Ghaziof và các cộng sự: “Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath, Applied Surface Science 311 (2014) 635–642”;

Walsh và các cộng sự: “A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and

diversifying Technology, Transactions of the IMF, 92(2) (2014), 83-98”;

Tolumoye J Tuaweri, Olala M Olali, Emmanuel E Jumbo. Evaluation of the wear resistance behavior of Zn-Ni and Zn-Ni/SiO₂ composite coatings, International Journal of Research in Engineering and Technology, 3 (11) (2014), 2319-1163;

Tolumoye J Tuaweri, Pressy P Jombo, Alexander N Okpala, Corrosion resistance characteristics of Zn-Ni-SiO₂ composite coatings, International Journal of Advances in Materials Science and Engineering, 3 (2) (2014), 1-12. DOI: 0.14810/ijamse.2014.3201;

Hany M. ABD EL-LATEEF, Abdel-Rahman EL-SAYED, Hossnia S. MOHRAN, Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn-Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25(2015) 2807–2816;

Moonjae Kwon, Du-hwan Jo, Soo Hyoun Cho, Hyun Tae Kim, Jong-Tae Park, Jong Myung Park, Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings, Surface & Coatings Technology 288 (2016) 163–170.

Lớp phủ (Compositionally Modulated Multilayer Alloy, CMMA) có thể được chế tạo bằng cách điều chỉnh thích hợp mật độ dòng mạ catốt định kỳ trong điều kiện tối ưu từ cùng một bể mạ. Lớp phủ CMM chứa nhiều lớp kim loại/hợp kim xen kẽ mỏng có thành phần khác nhau và mỗi lớp đó đóng vai trò quan trọng để đạt được hiệu năng mong muốn đối với ăn mòn. Bản chất chống ăn mòn được tăng cường của lớp phủ đa lớp so với các lớp phủ đơn lớp được quy cho là sự hình thành các bề mặt mới, cho phép sự lan rộng của chất ăn mòn sang bên cạnh thay vì xâm nhập trực tiếp vào nền đã được nghiên cứu trong các công bố của Sadananda Rashmi và các cộng sự trong bài báo “Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel, Engineering Science and Technology, an International Journal, Volume 20, Issue 3, June 2017, Pages 1227-1232”. Sự lan rộng môi trường ăn mòn sang bên cạnh dẫn đến làm chậm tốc độ ăn mòn trong lớp phủ đa lớp, trong khi nó có thể xâm nhập trực tiếp tới nền trong lớp phủ đơn lớp, như được thể hiện và giải thích trong Hình 1. Theo đó, thời gian cần thiết để môi trường ăn mòn chạm tới nền bằng cách xuyên qua các lớp phủ đơn lớp (ít thời gian hơn) và đa lớp (nhiều thời gian hơn yêu cầu đối với

đơn lớp) là khác nhau, và do đó hiệu quả chống ăn mòn cũng vậy. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ hợp kim đơn lớp có thể tăng lên gấp nhiều lần độ lớn của nó bằng kỹ thuật đa lớp. Hiệu quả chống ăn mòn của lớp phủ đơn lớp được cải thiện nhiều lần thông qua phương pháp lớp phủ đa lớp. Để nâng cao hơn nữa độ bền ăn mòn của lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn cho kim loại việc nghiên cứu kết hợp các lớp mạ đơn lớp xen kẽ nhau tăng độ bền ăn mòn cho hệ phủ đa lớp là rất cần thiết. Hơn nữa, sự ăn mòn của lớp phủ đa lớp cho phép sự lan rộng của chất ăn mòn sang bên cạnh thay vì xâm nhập trực tiếp vào nền. Sự lan rộng môi trường ăn mòn sang bên cạnh dẫn đến làm chậm tốc độ ăn mòn trong lớp phủ đa lớp, trong khi nó có thể xâm nhập trực tiếp tới nền trong lớp phủ đơn lớp. Do đó, thời gian cần thiết để môi trường ăn mòn chạm tới nền bằng cách xuyên qua các lớp phủ đơn lớp (ít thời gian hơn) và đa lớp (nhiều thời gian hơn yêu cầu đối với đơn lớp) là khác nhau, và do đó hiệu quả chống ăn mòn cũng vậy.

Để tăng tính thẩm mỹ và đa dạng về màu sắc cũng như độ bền ăn mòn cho hệ bảo vệ đa lớp phương pháp xử lý bề mặt tạo màng thụ động Cr(III) từ các dung dịch thụ chứa ion Cr(III) nâng cao độ bền chống ăn mòn, có khả năng tạo nhiều màu sắc khác nhau (trắng, cầu vồng, đen, ôliu) cũng được nghiên cứu và đã có những sản phẩm công nghiệp được các hãng sản xuất ô tô trên thế giới chấp nhận.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là tạo ra hệ phủ đa lớp có độ bền ăn mòn cao.

Một mục đích nữa của giải pháp hữu ích là tạo ra lớp phủ được thụ động có màu đen.

Để đạt được các mục đích này, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu đen trên nền thép bao gồm các bước sau:

i) tạo ra lớp mạ thứ nhất là lớp mạ ZnNi trên thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l;

ii) tạo ra lớp mạ thứ hai là lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phía trên lớp mạ ZnNi thứ nhất bằng cách mạ tiếp tấm thép đã được mạ lớp mạ thứ nhất trong bể mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 22g/l, ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng

250g/l, H_3BO_3 với lượng 20g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 3 g/l; và

iii) tạo màng thụ động màu đen bằng cách thụ động thép đã có lớp mạ ZnNiSiO_2 nano thu được ở bước ii) nêu trên trong dung dịch thụ động chứa các thành phần sau: nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l; pH của dung dịch thụ động là 2 và thời gian thụ động là 30 giây.

Theo một phương án, trong quy trình theo giải pháp hữu ích nguồn Cr^{3+} ở bước iii) là $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Theo một phương án, quy trình theo giải pháp hữu ích còn bao gồm bước rửa bằng nước tắm thép đã có lớp mạ ZnNiSiO_2 nano thứ hai và hoạt hóa lớp mạ ZnNiSiO_2 nano trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây trước bước tạo màng thụ động Cr^{3+} màu đen.

Theo một phương án, trong đó lớp mạ ZnNi được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 2 A/dm² trong thời gian 10 phút, lớp mạ ZnNiSiO_2 được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 3 A/dm² trong thời gian 20 phút.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo

Dưới đây, quy trình theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả một cách chi tiết có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Hình 1: Sơ đồ cơ chế ăn mòn trong các lớp phủ hợp kim đa lớp và đơn lớp

Hình 2: Giải đồ các bước của quy trình theo giải pháp hữu ích

Hình 3a): Bề mặt lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂

Hình 3b): Bề mặt màng thụ động Cr^{3+} màu đen trên lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂ với %Ni trong lớp mạ khác nhau

Hình 4: Hình ảnh chụp các mẫu phun muối trong các thời gian khác nhau

Hình 5: Giải đồ EDX của ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr^{3+} màu đen.

Hình 6a): Ảnh chụp mẫu trước thử nghiệm 6b): Ảnh chụp mẫu sau 03 chu kỳ sốc nhiệt

Hình 7: Ảnh chiều dày lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr^{3+} màu đen.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Theo giải pháp hữu ích, quy trình theo chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken

nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu đen trên nền thép bao gồm các bước sau:

i) tạo ra lớp mạ thứ nhất là lớp mạ ZnNi trên thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l;

ii) tạo ra lớp mạ thứ hai là lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phía trên lớp mạ ZnSi thứ nhất bằng cách mạ tiếp tấm thép đã được mạ lớp mạ thứ nhất trong bể mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 22g/l, ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250g/l, H_3BO_3 với lượng 20g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 3 g/l; và

iii) tạo màng thụ động màu đen bằng cách thụ động thép đã có lớp mạ ZnNiSiO_2 nano thu được ở bước ii) nêu trên trong dung dịch thụ động chứa các thành phần sau: nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l; pH của dung dịch thụ động là 2 và thời gian thụ động là 30 giây.

Dưới đây, từng bước của quy trình sẽ được mô tả và giải thích một cách chi tiết có dựa vào hình 2. Như được thể hiện trên hình 2, trước khi mạ, các mẫu thép được tẩy dầu mỡ bằng dung dịch chứa 60 g/L Udyprep-110EC (Enthone), ở nhiệt độ $50 \div 80^\circ\text{C}$, trong thời gian $5 \div 10$ phút. Sau đó mẫu thép được tẩy gỉ trong dung dịch HCl 10% thể tích có chứa chất ức chế urotropin 3,5 g/L, ở nhiệt độ phòng, trong thời gian $2 \div 5$ phút. Các công đoạn này là các công đoạn thông thường cần chuẩn bị trong quá trình mạ phủ, với mục đích là làm sạch bề mặt thép để tăng hiệu quả bám dính của lớp phủ lên bề mặt thép và tránh các khuyết tật bề mặt do các tạp chất (từ dầu mỡ, vảy gỉ) trên bề mặt thép làm ảnh hưởng đến độ bám dính của lớp phủ.

Sau các công đoạn làm sạch bề mặt, tấm thép được phủ lớp phủ ZnNi bằng dung dịch phủ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l. Dung dịch này được chuẩn bị bằng cách như sau: hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C , hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi.

Tấm thép được phủ lớp phủ ZnNiSiO_2 bằng dung dịch phủ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 22g/l, ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250g/l, H_3BO_3 với lượng 20g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng nằm trong khoảng từ 1

đến 3 g/l. Dung dịch mạ này được chuẩn bị bằng cách như sau: Phân tán nano silic oxit trong nước bằng cách: pha dung dịch nước có môi trường pH =9, phân tán nano silic oxit có kích thước hạt 12 nm vào dung dịch nước bằng cách cho từ từ nano silic oxit vào dung dịch nước đang được khuấy bằng máy khuấy từ và tiến hành rung siêu âm hệ phân tán bằng máy rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nêu trên trong nước (dung dịch A); Tiếp theo hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C , hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi (dung dịch B); Rót dung dịch A vào dung dịch B và khuấy, rồi bổ sung nước để thu được dung dịch mạ ZnNiSiO_2 . Silic oxit có kích thước hạt nano là sản phẩm đã được bán trên thị trường, chẳng hạn, sản phẩm Aerosil 200 có xuất xứ từ Bỉ với kích thước hạt 12 nm. Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNi như sau: mật độ dòng mạ: 2 A/dm^2 , thời gian mạ 10 phút.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bể mạ ZnNiSiO_2 để tạo lớp mạ ZnNiSiO_2 . Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNiSiO_2 : mật độ dòng mạ: 3 A/dm^2 , thời gian mạ 20 phút. Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C). Vật mạ catốt được đung đưa dọc theo trục song song với hai anốt. Khoảng cách giữa catốt và anốt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bước tạo màng thụ động Cr^{3+} màu đen.

Thụ động tạo màng thụ động Cr^{3+} màu đen: mẫu mạ kẽm được hoạt hóa trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây, sau đó được thụ động trong thời gian 30 giây trong dung dịch có thành phần cơ bản như sau:

Cr^{3+} (ở dạng $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	5 g/l;
Chất tạo phức	6 g/l;
CH_3COOH	6 ml/l;
pH	2

Nhiệt độ 30°C

Thời gian thụ động 30 giây

pH dung dịch được đo bằng máy đo pH METERLAB PHM210 và được điều chỉnh bằng dung dịch HNO_3 hoặc NH_4OH .

Sau khi thụ động, mẫu được rửa bằng nước, sấy khô bằng máy sấy và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 30 phút.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ trở nên rõ ràng hơn nữa qua các ví dụ dưới đây. Tuy nhiên, các ví dụ này không làm giới hạn giải pháp hữu ích.

Các tấm thép cacbon thấp được sử dụng làm vật mạ trong các ví dụ và thử nghiệm.

Bảng 1: Thành phần các nguyên tố trong mẫu thép các bon thấp

Nguyên tố	Fe	C	Mn	Si	S	P
Hàm lượng, %	99,21	0,25	0,36	0,07	0,011	0,003

Chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi bằng cách: hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi; nồng độ của dung dịch mạ như sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l.

- Chuẩn bị dung dịch mạ ZnNiSiO_2 bằng cách: phân tán nano silic oxit trong nước bằng cách: pha dung dịch nước có môi trường pH = 9, phân tán nano silic oxit có kích thước hạt 12 nm vào dung dịch nước bằng cách cho từ từ nano silic oxit vào dung dịch nước đang được khuấy bằng máy khuấy từ và tiến hành rung siêu âm hệ phân tán bằng máy rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nêu trên trong nước (dung dịch A); tiếp theo hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến

thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi (dung dịch B); rót dung dịch A vào dung dịch B và khuấy, rồi bổ sung nước để thu được dung dịch mạ ZnNiSiO₂. Nồng độ của dung dịch mạ ZnNiSiO₂ theo từng ví dụ được nêu trong bảng A.

Vật mạ là các tấm thép cacbon thấp có kích thước 50 × 50 × 1,2 mm được đánh bóng bằng giấy ráp đến cỡ 600. Trước khi mạ, các mẫu thép được tẩy dầu mỡ bằng dung dịch chứa 60 g/L Udyprep-110EC (Enthone), ở nhiệt độ 50 ÷ 80°C, trong thời gian 5 ÷ 10 phút. Sau đó mẫu thép được tẩy gỉ trong dung dịch HCl 10% thể tích có chứa chất ức chế urotropin 3,5 g/L, ở nhiệt độ phòng, trong thời gian 2 ÷ 5 phút.

Trước khi mạ, mẫu thép được hoạt hóa trong dung dịch HCl 5% thể tích trong 5 giây và treo vào trong bể mạ. Dung dịch mạ cũng được khuấy trộn trong 15 phút trước khi mạ. Mỗi lần mạ tiếp theo, dung dịch mạ được khuấy trộn 5 phút.

Để tạo lớp mạ ZnNi mẫu được mạ trong dung dịch ZnNi

Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNi:

- Mật độ dòng mạ: 2 A/dm²
- Thời gian mạ 10 phút.
- Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C).
- Vật mạ catôt được đựng đưa dọc theo trục song song với hai anôt.
- Khoảng cách giữa catôt và anôt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bể mạ ZnNiSiO₂ để tạo lớp mạ ZnNiSiO₂.

Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNiSiO₂:

- Mật độ dòng mạ: 3 A/dm²
- Thời gian mạ 20 phút.
- Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C).
- Vật mạ catôt được đựng đưa dọc theo trục song song với hai anôt.
- Khoảng cách giữa catôt và anôt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bước tạo màng thụ động Cr^{3+} màu đen.

Thụ động tạo màng thụ động Cr^{3+} màu đen: mẫu mạ kẽm được hoạt hóa trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây, sau đó được thụ động ở các thời gian khác nhau trong dung dịch có thành phần cơ bản như sau:

Dung dịch thụ động:

Cr^{3+} (ở dạng $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	5 g/l;
Chất tạo phức	6 g/l;
CH_3COOH	6 ml/l;
pH	2
Nhiệt độ	30°C

Thời gian thụ động đối với từng ví dụ được nêu trong bảng

pH dung dịch được đo bằng máy đo pH METERLAB PHM210 và được điều chỉnh bằng dung dịch HNO_3 hoặc NH_4OH .

Sau khi thụ động, mẫu được rửa bằng nước, sấy khô bằng máy sấy và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 30 phút.

Mẫu sau khi thụ động được để trong bình hút ẩm (decicator) 48 giờ để màng thụ động ổn định trước khi tiến hành các phép đo, phân tích

Sản phẩm mạ được kiểm tra theo các chỉ tiêu sau đây: thử nghiệm mù muối, quang phổ FTIR, độ bám dính được xác định theo phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.4, độ bền màu: phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.5 (Thực hiện ở 80°C trong 30 phút), đo chiều dày lớp mạ.

Chi tiết các thử nghiệm được nêu chi tiết dưới đây:

Thử nghiệm mù muối

Điều kiện thử nghiệm phun muối trung tính:

- pH dung dịch: 6,5 ÷ 7,2

- Nồng độ NaCl: 5%
- Áp suất phun: 1,0 Atm
- Nhiệt độ kiểm tra: $35 \div 37^{\circ}\text{C}$
- Nhiệt độ bồn bão hòa: $47 \div 49^{\circ}\text{C}$
- Tốc độ phun: 2 ml/giờ/80cm²

Số mẫu thử nghiệm cho mỗi loại: tối thiểu 3 mẫu.

Đánh giá mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn JIS 8502:1999.

Phổ hồng ngoại FTIR

Máy quang phổ FTIR được dùng chủ yếu phân tích định tính, định lượng hợp chất hữu cơ, cấu trúc hoá học của hợp chất vô cơ.

Mục đích: xác định sự có mặt của các nhóm chức đặc trưng SiO₂ trong lớp mạ hợp kim ZnNiSiO₂ và Cr(III)-O trong màng thụ động.

Các mẫu được đo trên máy NICOLET – IS10 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Phổ ghi lại ở vùng số sóng 4000- 400 cm⁻¹ với độ phân giải 4 cm⁻¹.

Kiểm tra độ bám dính và độ bền màu của lớp phủ

Độ bám dính: Phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.4.

Độ bền màu: Phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.5 (Thực hiện ở 80°C trong 30 phút).

Đo chiều dày lớp mạ:

Chiều dày lớp mạ được đo tại mặt cắt ngang của mẫu, tiến hành đo độ dày tại 5 vị trí trên ảnh và lấy giá trị trung bình.

Mẫu được đo trên thiết bị kính hiển vi quang học Aviovert 40MAT, tại Trung tâm Đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện Khoa học Vật liệu

Bảng 2 – Thành phần các dung dịch mạ

	Lớp mạ thứ nhất là giống nhau đối với tất cả các ví dụ	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ theo giải pháp hữu ích	Ví dụ so sánh 4
Thành phần	DD mạ ZnNi	DD mạ ZnNiSiO ₂	DD mạ ZnNiSiO ₂	DD mạ ZnNiSiO ₂	DD mạ ZnNiSiO ₂	DD mạ ZnNiSiO ₂
NiCl ₂ .6H ₂ O	110 g/l	16 g/l	20 g/l	21 g/l	22 g/l	32 g/l
ZnCl ₂	60 g/l	60 g/l	60 g/l	60 g/l	60 g/l	60 g/l
NH ₄ Cl	250 g/l	250 g/l	250 g/l	250 g/l	250 g/l	250 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l	20 g/l	20 g/l	20 g/l	20 g/l	20 g/l
Nano silic oxit	0 g/L	2 g/l	2 g/l	2 g/l	2 g/l	2 g/l

Trong tất cả các ví dụ nêu trên thời gian thụ động đều được tiến hành trong 30 giây.

Từ các ví dụ trên có thể thấy rằng các mẫu sau khi mạ và thụ động ở các nồng độ NiCl₂. 6H₂O trong dung dịch thay đổi từ 16 g/l; 20 g/l; 21 g/L và 22 g/L; 32 g/L được quan sát bằng cảm quan cho thấy màu sắc của lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂ sau khi thụ động trong dung dịch Cr(III) mẫu có màu đen thay đổi từ nhạt đến đậm (hình 3b) theo hàm lượng Ni trong lớp mạ ZnNiSiO₂ (Lớp mạ ZnNiSiO₂ được chế tạo và thay đổi nồng độ từ 16 g/L đến 22 g/L) bề mặt màng thụ động có màu đen tăng dần và đậm nhất với lớp mạ ZnNiSiO₂ được mạ trong dung dịch có nồng độ NiCl₂. 6H₂O là 22 g/L sau đó màu sắc lại nhạt dần khi tăng nồng độ NiCl₂. 6H₂O lên 32 g/L. Như vậy, cảm nhận bằng mắt thường thấy rằng lựa chọn NiCl₂. 6H₂O là 22 g/L theo giải pháp hữu ích

tạo lớp mạ ZnNiSiO₂ lớp mạ hợp kim thấp để thụ động tạo màng thụ động Cr³⁺ màu đen. Các mẫu mạ ZnNi/ZnNiSiO₂ có màu xám bề mặt nhẵn mịn (hình 3a).

Các ví dụ tiếp theo sẽ khảo sát ảnh hưởng của thời gian thụ động đến độ bền ăn mòn của lớp phủ:

Trong các ví dụ này, thời gian thụ động từ 0 đến 40 giây sẽ được khảo sát. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3 nêu dưới đây

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian thụ động đến độ bền ăn mòn của lớp mạ

Thời gian phun muối, giờ	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / Màng thụ động Cr màu đen – 0s (ví dụ so sánh 5)	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / Màng thụ động Cr màu đen – 10s (ví dụ so sánh 6)	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / Màng thụ động Cr màu đen – 20s (ví dụ so sánh 7)	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / Màng thụ động Cr màu đen – 30s (ví dụ theo GPHI)	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / Màng thụ động Cr màu đen – 40s (ví dụ so sánh 8)
1	gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng
8	gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng
24	gỉ trắng	Xuất hiện gỉ trắng gỉ trắng	Xuất hiện gỉ trắng gỉ trắng	Chưa xuất hiện gỉ trắng	Xuất hiện gỉ trắng gỉ trắng
48	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng (< 3%)	gỉ trắng (< 1%)	Chưa xuất hiện gỉ trắng	gỉ trắng (< 0,5%)
96	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng (>5%)	gỉ trắng (< 5%)	gỉ trắng (< 3%)	gỉ trắng (< 5%)
168	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng (50%)	gỉ trắng (5 %)	gỉ trắng (40%)
600	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng 80 %	gỉ trắng (10%)	gỉ trắng (70%)
936	Gỉ đỏ 1%	Gỉ đỏ 5%	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng (20%)	gỉ trắng (100%)
1000	Gỉ đỏ 5%	Gỉ đỏ 10%	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng (50%)	gỉ trắng (100%)
1100	Gỉ đỏ > 10 %	Gỉ đỏ 15 %	gỉ trắng 100 %	gỉ trắng (60%)	gỉ trắng (100%)

Các mẫu mạ ZnNi/ZnNiSiO₂ và ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen sau khi mạ và thụ động và để ổn định màng sau 48 giờ trong decicator được tiến hành

thử nghiệm mù muối theo tiêu chuẩn JIS H 8502. Phương pháp thử nghiệm phun muối trung tính (pH 6,5 đến 7,2) được sử dụng để đánh giá các mẫu mạ. Mẫu thử nghiệm được đặt vào trong buồng kín có chứa môi trường sương mù được tạo ra và duy trì bằng cách phun ổn định liên tục dung dịch NaCl 5% ở nhiệt độ 35°C. Kết quả thử nghiệm mù muối của các mẫu được trình bày trong bảng B và hình 4.

So sánh được độ bền ăn mòn của ZnNi/ZnNiSiO₂ và ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen các mẫu được thử nghiệm trong tủ thử nghiệm gia tốc phun muối trung tính NaCl 5% bởi việc theo dõi sự xuất hiện gỉ trắng và gỉ đỏ theo các chu kỳ phun muối.

Các tác giả giải pháp hữu ích đã tiến hành theo dõi sự xuất hiện gỉ trắng của các mẫu sau 1 giờ phun muối kết quả cho thấy ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s đã xuất hiện gỉ trắng trên bề mặt, ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s; ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-20s; ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-30s; ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s có màng thụ động Cr(III) bảo vệ nên bề mặt mẫu không xuất hiện gỉ trắng.

Sau 48 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s (gỉ trắng 100%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ trắng 3%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng 1%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng 0 %); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng 1%). Độ bền phun muối của các mẫu được sắp xếp như sau: ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s > ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s > ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s > ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s > ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s.

Sau 96 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s (gỉ trắng 100 %); ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ trắng > 5%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng < 5%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng < 3%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng < 5%).

Sau 168 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s (gỉ trắng 100 %); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ trắng 100%);

ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng 50%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng 5%); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng
 thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng 40%).

Sau 600 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-0s (gỉ
 trắng 100%); ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ trắng 100%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng 80%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng 10%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng 70%).

Sau 936 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s (gỉ
 đỏ 1 %); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ đỏ 5%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng 100%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng 20%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng 100%).

Sau 1000 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s
 (gỉ đỏ 5%); ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ đỏ 10%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng 100%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng 50%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng 100%).

Sau 1100 giờ phun muối mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-0s
 (gỉ đỏ >10 %); ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s (gỉ đỏ 15%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-20s (gỉ trắng 100%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s (gỉ trắng 60%);
 ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-40s (gỉ trắng 100%). Sau 1100 giờ phun
 muối mẫu mạ đa lớp ZnNi/ZnNiSiO₂ có thụ động CrIII với thời gian 20 và 30 giây; 40
 giây chưa xuất hiện gỉ đỏ, mẫu thụ động thời gian 10 giây màng thụ động quá mỏng
 chưa bảo vệ cho hệ mạ đa lớp lớp mạ. Độ bền phun muối của các mẫu được sắp xếp
 như sau: ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-30s > ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ
 động Cr màu đen-40s > ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động Cr màu đen-20s >
 ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr màu đen-10s > ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr
 màu đen-0s. Sau 1100 giờ phun muối cho thấy mẫu ZnNi/ZnNiSiO₂/Màng thụ động
 Cr màu đen-30s có độ bền ăn mòn tốt nhất.

Từ các ví dụ so sánh và ví dụ theo giải pháp hữu ích nêu trên cho thấy rằng, quy trình theo giải pháp hữu ích tạo ra lớp mạ có độ bền ăn mòn tốt nhất. Tiếp theo, các tính chất của lớp mạ thu được theo giải pháp hữu ích sẽ được khảo sát chi tiết hơn nữa ở các mục dưới đây.

Phân tích giản đồ tán xạ năng lượng tia X (EDX).

Màng thụ động Cr^{3+} màu đen/ $\text{ZnNiSiO}_2/\text{ZnNi}$ được đo giản đồ tán xạ năng lượng tia X nhằm mục đích xác định thành phần hóa học của lớp phủ. Giản đồ thu được trình bày trên Hình 5 và thành phần hóa học của lớp mạ hợp kim được trình bày trong Bảng 4 và dưới đây.

Bảng 4 – Thành phần hóa học của $\text{ZnNi}/\text{ZnNiSiO}_2/\text{màng thụ động } \text{Cr}^{3+}$ màu đen

Nguyên tố	O	Si	S	Cr	Fe	Ni	Zn	Tổng (Mass%)
Giản đồ 1	5,22	0,22	0,2	1,33	0,61	11,72	80,7	100

Kết quả phân tích thành phần hóa học cho thấy với hàm lượng các nguyên tố kẽm và niken như vậy thì lớp mạ hợp kim hoàn toàn nằm trong vùng pha gamma của giản đồ pha cân bằng kẽm-niken. Hơn nữa, giản đồ EDX cũng phát hiện ra các nguyên tố silic và Cr với hàm lượng 0,22% và 1,33% tương ứng. Điều này chứng tỏ rằng silic oxit đã cùng kết tủa vào trong lớp mạ tạo thành composit và đã tạo được màng thụ động Cr^{3+} có màu đen.

Kết quả độ bám dính và độ bền màu $\text{ZnNi}/\text{ZnNiSiO}_2/\text{màng thụ động Cr}$ màu đen

Độ bám dính được kiểm tra và đánh giá theo HES D6001 mục 4.4.

Như được thể hiện trên các hình vẽ 6a và 6b, trước thử nghiệm bề mặt mẫu đồng đều, không nếp gấp, không bong tróc, không phồng rộp, không rỉ, không bị châm kim, không vết nứt.

Sau 03 chu kỳ sốc nhiệt bề mặt mẫu đồng đều, không bong tróc, không phồng rộp, không vết nứt. Độ bền màu được kiểm tra và đánh giá theo HES D6001 mục 4.5.

Mẫu được để trong tủ sấy ở nhiệt 80°C trong 30 phút. Kết quả không thấy sự biến đổi màu của mẫu sau thời gian thử nghiệm.

Kết quả đo chiều dày lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr³⁺ màu đen

Độ dày lớp thấm mạ được đo tại mặt cắt ngang của mẫu, lấy giá trị trung bình.

Kết quả đo chiều dày lớp mạ mẫu lớp mạ ZnNi 10,52 μm và ZnNiSiO₂ 6,84 μm (theo TCVN4392:1986)

Bảng 5. Chiều dày lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr³⁺ màu đen

Vị trí đo	Vị trí 1	Vị trí 2	Vị trí 3	Vị trí 4	Vị trí 5	Giá trị TB
Lớp mạ ZnNi	9,77	11,19	10,23	10,55	10,87	10,52
Lớp mạ ZnNiSiO ₂	6,39	6,71	7,03	6,39	7,67	6,84

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu đen trên nền thép bao gồm các bước sau:

iv) tạo ra lớp mạ thứ nhất là lớp mạ ZnNi trên thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l;

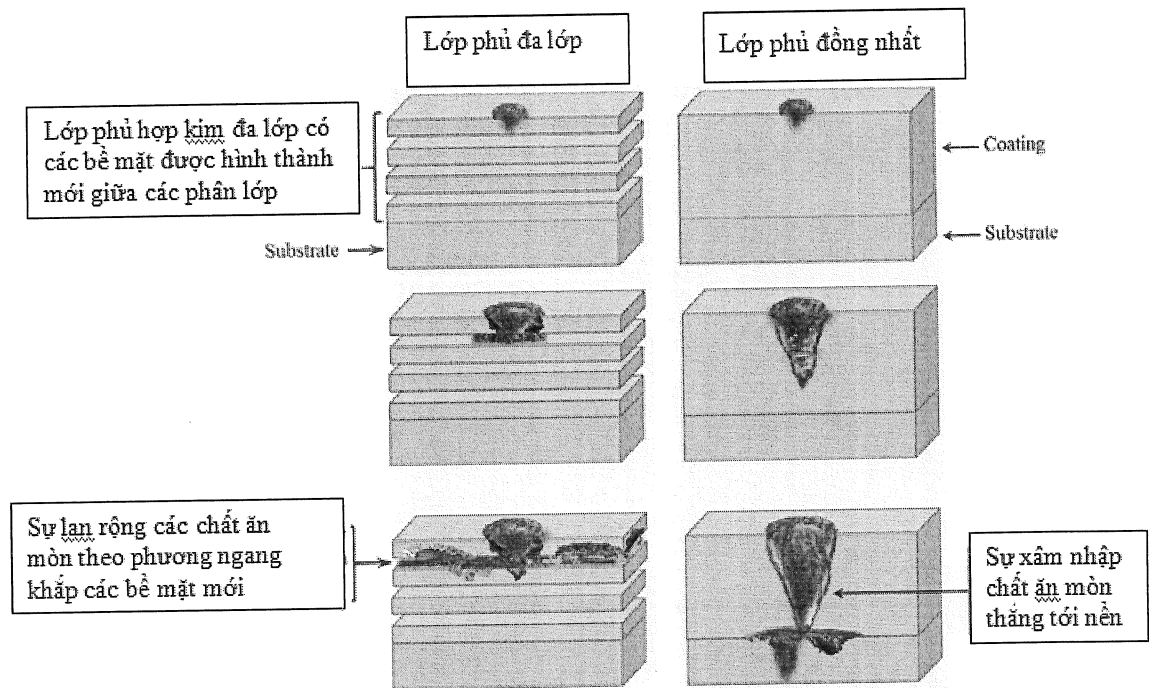
v) tạo ra lớp mạ thứ hai là lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phía trên lớp mạ ZnSi thứ nhất bằng cách mạ tiếp tấm thép đã được mạ lớp mạ thứ nhất trong bể mạ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 22g/l, ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250g/l, H_3BO_3 với lượng 20g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 3 g/l; và

vi) tạo màng thụ động màu đen bằng cách thụ động thép đã có lớp mạ ZnNiSiO_2 nano thu được ở bước ii) nêu trên trong dung dịch thụ động chứa các thành phần sau: nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l; pH của dung dịch thụ động là 2 và thời gian thụ động là 30 giây.

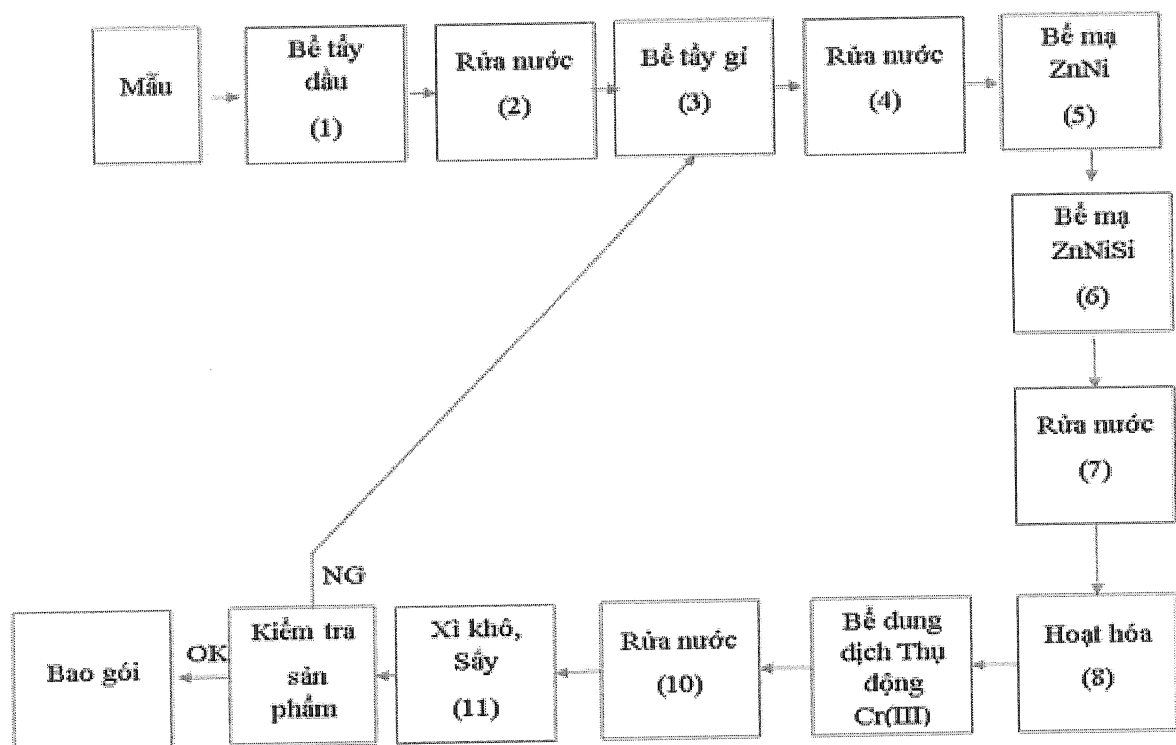
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn Cr^{3+} ở bước iii) là $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước rửa bằng nước tấm thép đã có lớp mạ ZnNiSiO_2 nano thứ hai và hoạt hóa lớp mạ ZnNiSiO_2 nano trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây trước bước tạo màng thụ động màu đen.

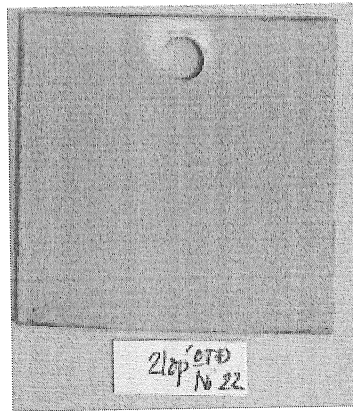
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó lớp mạ ZnNi được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 2 A/dm² trong thời gian 10 phút, lớp mạ ZnNiSiO_2 được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 3 A/dm² trong thời gian 20 phút.



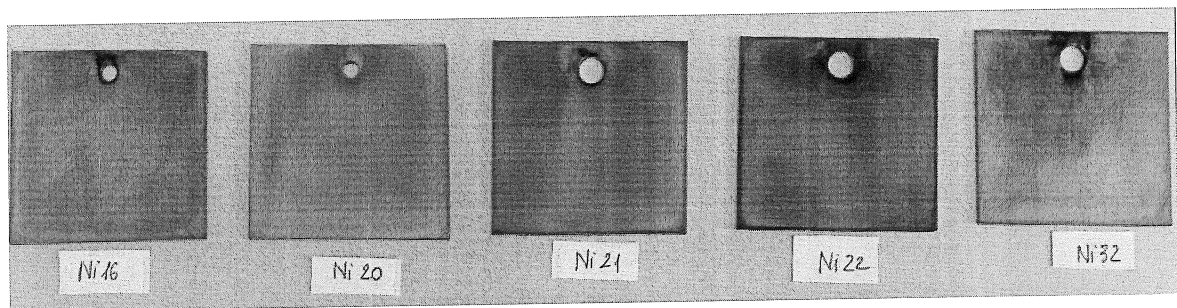
Hình 1: Sơ đồ cơ chế ăn mòn trong các lớp phủ hợp kim đa lớp và đơn lớp



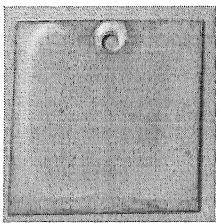
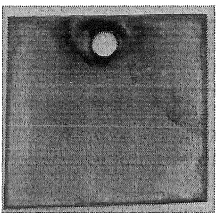
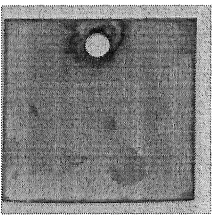
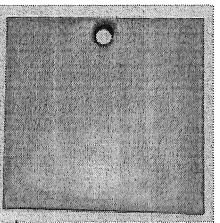
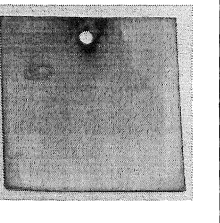
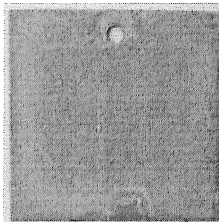
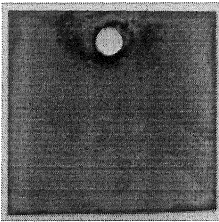
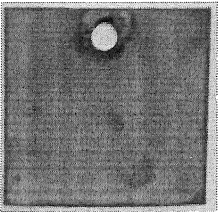
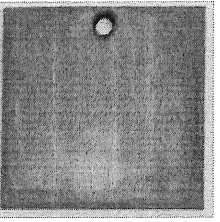
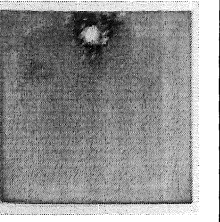
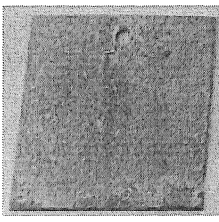
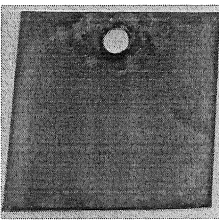
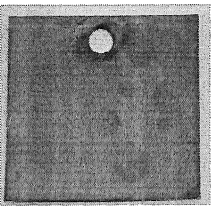
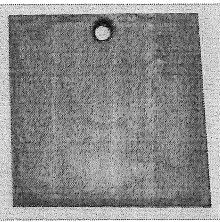
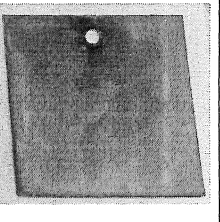
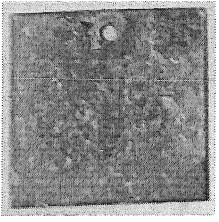
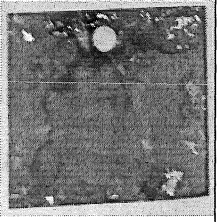
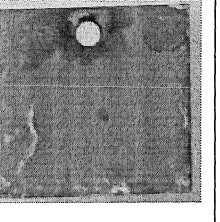
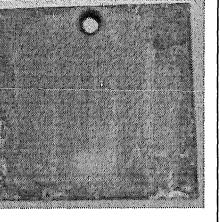
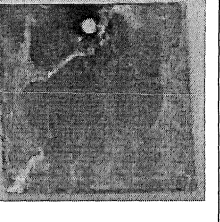
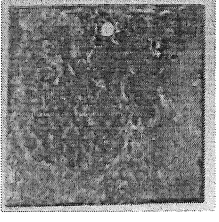
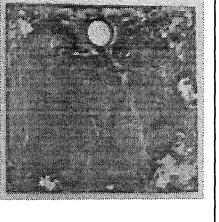
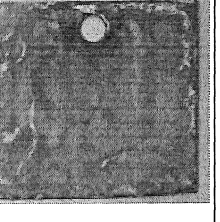
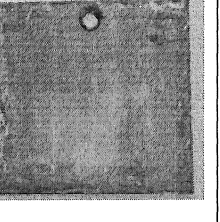
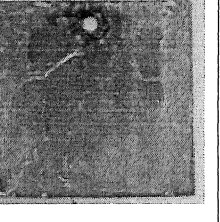
Hình 2: Giản đồ các bước của quy trình theo giải pháp hữu ích

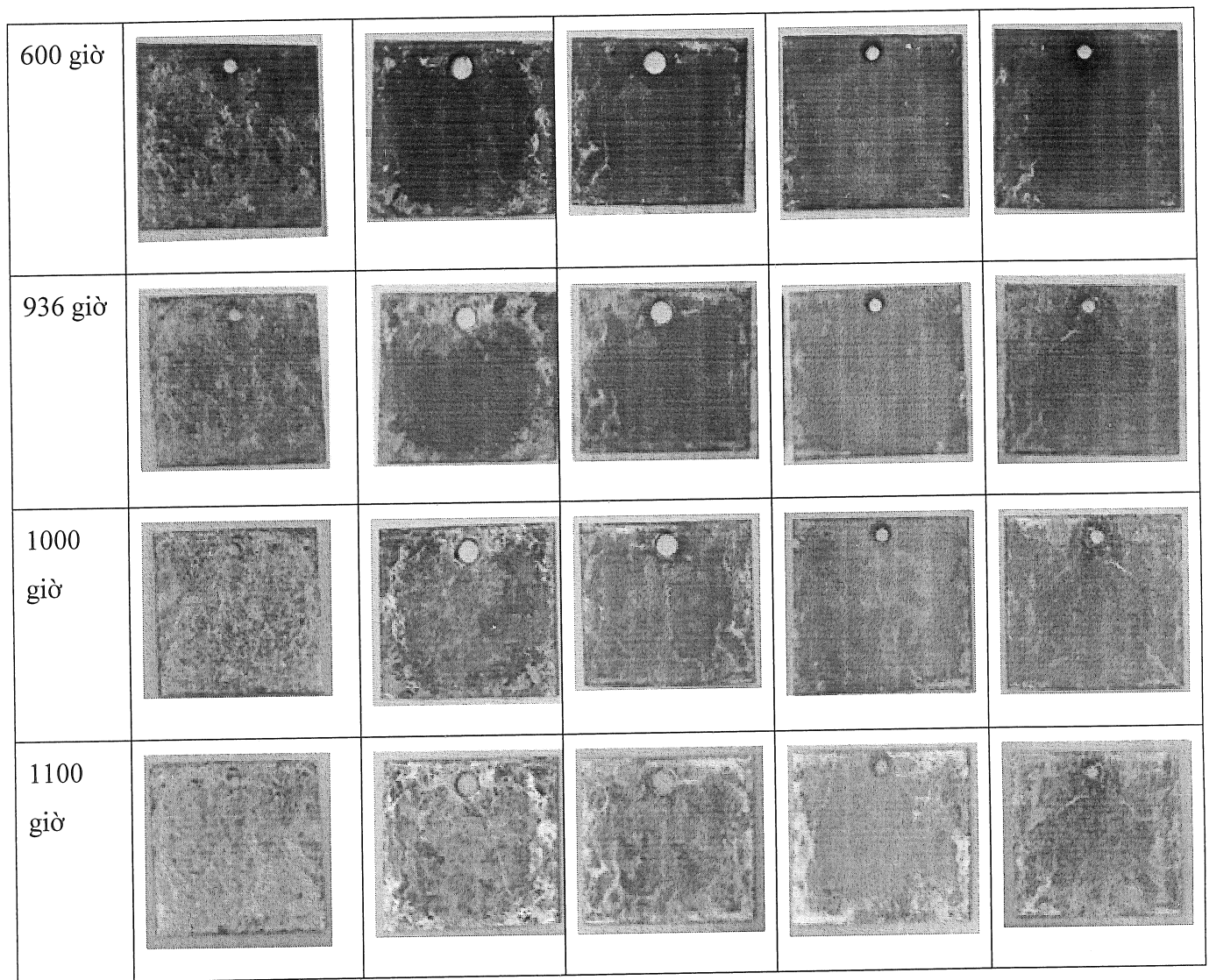


Hình 3.1. Bề mặt lớp mạ $\text{ZnNiSiO}_2/\text{ZnNi}$

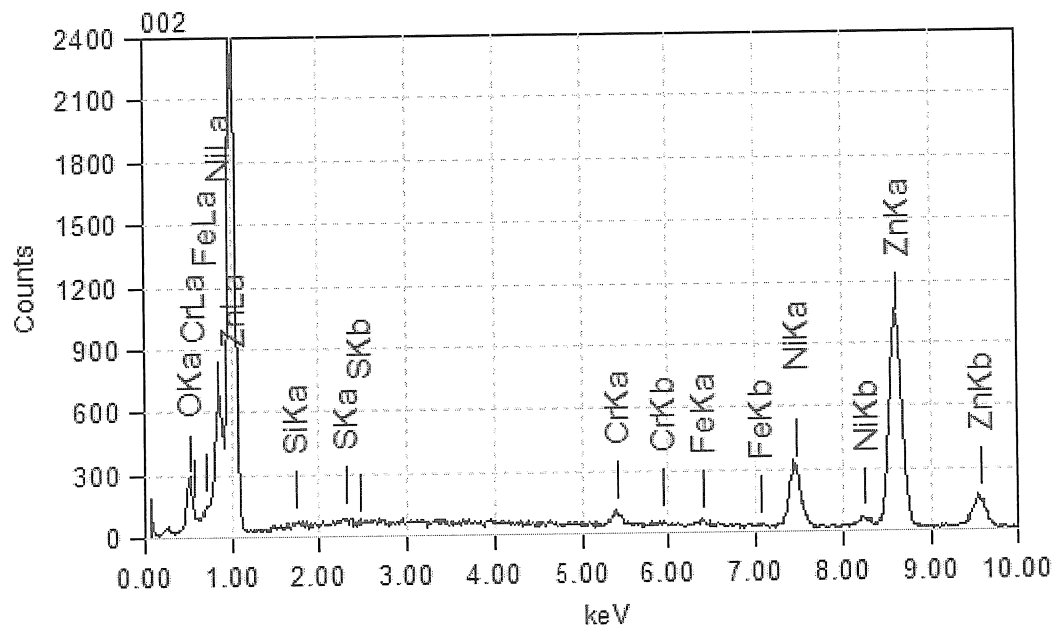


Hình 3.2. Bề mặt màng thụ động Cr^{3+} màu đen trên lớp mạ $\text{ZnNiSiO}_2/\text{ZnNi}$ với %Ni trong lớp mạ khác nhau

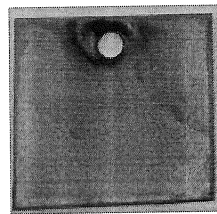
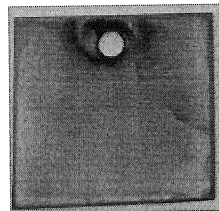
Thời gian	ZnNi/ZnNiSiO ₂	ZnNi/ZnNiSiO ₂ /Màng thụ động Cr màu đen			
	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / Màng thụ động Cr màu đen – 0s	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / /Màng thụ động Cr màu đen – 10s	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / /Màng thụ động Cr màu đen – 20s	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / /Màng thụ động Cr màu đen – 30s	ZnNi/ZnNiSiO ₂ / /Màng thụ động Cr màu đen – 30s
0 giờ					
1 giờ					
48 giờ					
96 giờ					
168 giờ					



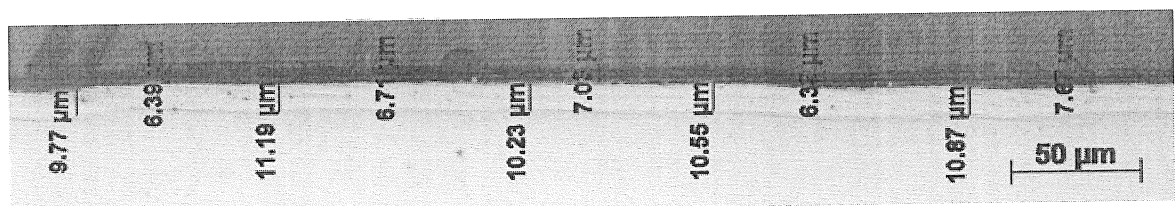
Hình 4: Hình ảnh chụp các mẫu phun muối trong các thời gian khác nhau



Hình 5 Giản đồ EDX của ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr³⁺ màu đen.



Hình 6a) Ảnh chụp mẫu trước thử nghiệm 6b). Ảnh chụp mẫu sau Sau 03 chu kỳ sốc nhiệt



Hình 7. Ảnh chiều dày lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO₂/màng thụ động Cr³⁺ màu đen