



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

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

(11)



1-0041047

(51)^{2019.01} C23C 2/06; C23C 22/05; C23C 22/06; (13) B
C23C 28/00; C23C 22/50; C23C 22/53;
C23C 22/68; C23C 22/78; C23C 2/26;
C23C 22/48

(21) 1-2020-01040

(22) 14/09/2018

(86) PCT/IB2018/057046 14/09/2018

(87) WO2019/073319 18/04/2019

(30) PCT/IB2017/001244 12/10/2017 WO

(45) 25/09/2024 438

(43) 25/08/2020 389

(73) ARCELORMITTAL (LU)

24-26, Boulevard d'Avranches, L-1160 Luxembourg, LUXEMBOURG

(72) RACHIELE, Lydia (FR); GILBERT, Frida (FR); KLAM, Christophe (FR);
BANSAL, Akshay (IN).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ DẢI KIM LOẠI DI CHUYỂN

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý dải kim loại di chuyển. Sáng chế cũng đề cập đến nền thép có lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm trên ít nhất một mặt của nó, trong đó chính lớp phủ kim loại này lại được phủ bằng lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat chứa ít nhất một hợp chất được chọn trong số kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat và kẽm sulphat heptahydrat, trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này không chứa kẽm hydroxysulphat hay các phân tử nước tự do cũng như các nhóm hydroxyl tự do, mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này cao hơn hoặc bằng 0,5mg/m².

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến tấm kim loại có nền thép mà có lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm trên ít nhất một mặt của nó.

Cụ thể, sáng chế này liên quan đến việc làm trơn sơ bộ (pre-lubrication) nền thép có lớp phủ này và việc xử lý nó trong dung dịch nước chứa sulphat.

Cụ thể, tấm kim loại loại này được sử dụng cho việc chế tạo các chi tiết của ô tô, mặc dù không chỉ giới hạn ở các ứng dụng như vậy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Từ WO00/15878 đã biết việc xử lý tấm kim loại tráng kẽm bằng dung dịch nước chứa kẽm sulfat để tạo ra lớp kẽm hydroxysulphat trên lớp phủ chủ yếu chứa kẽm. Lớp nền kẽm hydroxysulphat này tạo ra tấm kim loại tráng kẽm đã được làm trơn sơ bộ có các đặc tính tốt hơn so với các tấm thu được bằng cách phosphat hóa.

Tuy nhiên, vấn đề cũng đã được nhận thấy là lớp nền chủ yếu chứa kẽm hydroxysulphat này có thể có sự bám dính không đủ với các chất kết dính dùng trong ngành công nghiệp ô tô, nhất là các chất kết dính gốc epoxy.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế nhằm khắc phục các nhược điểm (của các thiết bị và các quy trình) của các giải pháp đã biết bằng cách đề xuất việc xử lý bề mặt để có sự bám dính đủ với các chất kết dính dùng trong ngành công nghiệp ô tô, nhất là các chất kết dính gốc epoxy.

Nhằm mục đích đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất nền thép có lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm trên ít nhất một mặt của nó, trong đó chính lớp phủ kim loại này lại được phủ bằng lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat chứa ít nhất một hợp chất được chọn trong số kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat và kẽm sulphat heptahydrat, trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này không chứa kẽm hydroxysulphat hay các phân tử nước tự do

cũng như các nhóm hydroxyl tự do, mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này cao hơn hoặc bằng $0,5\text{mg/m}^2$.

Nền thép theo sáng chế này có thể còn có các dấu hiệu tùy ý được liệt kê dưới đây, được xem xét một cách riêng rẽ hoặc kết hợp:

- lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm này có 0,2% tới 0,4% trọng lượng nhôm, lượng còn lại là của kẽm và các tạp chất khó tránh khỏi từ quy trình sản xuất,
- lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm này có ít nhất 0,1% trọng lượng magie,
- lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm này chứa ít nhất một nguyên tố trong số magie với hàm lượng tối đa 10% trọng lượng, nhôm với hàm lượng tối đa 20% trọng lượng, silic với hàm lượng tối đa 0,3% trọng lượng,
- mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat nằm trong khoảng từ 3,7 đến 27mg/m^2 .

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất chi tiết của ô tô được làm bằng thép theo sáng chế.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý dải kim loại di chuyển bao gồm các bước:

- (i) chuẩn bị dải thép có lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm trên ít nhất một mặt của nó,
- (ii) phủ dung dịch nước xử lý chứa ít nhất $0,01\text{mol/L}$ kẽm sulphat lên lớp phủ kim loại bằng cách tiếp xúc thuần túy để tạo ra màng ướt,
- (iii) sau đó, sấy khô dung dịch nước xử lý này trong máy sấy với nhiệt độ sấy bằng không khí cao hơn 170°C , thời gian tính từ lúc phủ dung dịch nước xử lý trên lớp phủ kim loại tới lúc ra khỏi máy sấy ngắn hơn 4 giây, trong đó vận tốc di chuyển của dải, độ dày màng ướt, nhiệt độ ban đầu của dải và lưu lượng không khí được làm thích ứng để tạo ra, trên lớp phủ kim loại này, một lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat không chứa các phân tử nước tự do hay các nhóm hydroxyl tự do, mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này cao hơn hoặc bằng $0,5\text{mg/m}^2$.

Phương pháp xử lý theo sáng chế có thể còn có các dấu hiệu tùy ý được

liệt kê dưới đây, được xem xét một cách riêng rẽ hoặc kết hợp:

- lớp phủ kim loại được tạo ra bởi quy trình phủ nhúng nóng trong dung dịch kẽm nóng chảy cuối cùng chứa ít nhất một nguyên tố trong số magie với hàm lượng tối đa 10% trọng lượng, nhôm với hàm lượng tối đa 20% trọng lượng, silic với hàm lượng tối đa 0,3% trọng lượng,
- lớp phủ kim loại được tẩy dầu mỡ trước khi phủ dung dịch nước xử lý,
- dung dịch nước xử lý chứa 20 tới 160g/L kẽm sulphat heptahydrat,
- vận tốc di chuyển của dải nằm trong khoảng từ 60 đến 200 m/phút,
- độ dày màng ướt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 μm ,
- nhiệt độ ban đầu của dải nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C,
- lưu lượng không khí nằm trong khoảng từ 5000 đến 50000 $\text{Nm}^3/\text{giờ}$,
- một màng dầu được phủ lên lớp chủ yếu chứa kẽm với lượng phủ nhỏ hơn 2g/m².

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra điều đáng ngạc nhiên là chính sự có mặt của kẽm hydroxysulphat trong lớp nền dẫn đến sự bám dính kém của tấm kim loại đã được xử lý đối với một số chất kết dính, nhất là các chất kết dính gốc epoxy.

Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song các tác giả sáng chế tin chắc là các nhóm hydroxyl của cấu trúc kẽm hydroxysulphat phản ứng với hệ epoxy của chất kết dính và dẫn đến các vấn đề về sự bám dính. Đặc biệt, sự có mặt của chúng làm suy giảm liên kết mặt phân cách kẽm/epoxy và còn gây ra hiện tượng hóa dẻo của chất kết dính.

Việc loại bỏ kẽm hydroxysulphat ra khỏi thành phần lớp này là không khả thi do nó kết tủa trên lớp phủ kim loại, khi dung dịch nước được phủ trên lớp phủ kim loại, ngay khi trị số độ pH đạt mức 7 do sự oxy hóa lớp phủ kim loại.

Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các phân tử nước tự do và/hoặc các nhóm hydroxyl tự do có thể có mặt trong lớp nền ngay cả khi nó khô. Các phân tử nước tự do và/hoặc các nhóm hydroxyl tự do này cũng có hoạt tính phản ứng rất mạnh với các hợp chất cụ thể của chất kết dính như, ví dụ, các hợp chất gốc epoxy dẫn đến các vấn đề về sự bám dính.

Các tác giả sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu nhằm tạo ra

một lớp không bao gồm kẽm hydroxysulphat và sấy khô một cách thích đáng để thu được lớp có sự bám dính tốt với các chất kết dính epoxy đồng thời vẫn đảm bảo các tính chất khác của lớp ban đầu trên cơ sở kẽm hydroxysulphat.

Xét về khía cạnh sản phẩm, các nghiên cứu này đã phát hiện ra rằng chỉ có thể có sự bám dính tốt với các chất kết dính epoxy khi lớp nền không chứa kẽm hydroxysulphat hay các phân tử nước tự do cũng như các nhóm hydroxyl tự do và chỉ khi lớp nền này chứa ít nhất một hợp chất được chọn trong số kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat và kẽm sulphat heptahydrat.

Xét về khía cạnh quy trình, các nghiên cứu này đã phát hiện ra rằng một lớp nền như vậy có thể được tạo ra chỉ khi nhiệt độ sấy bằng không khí trong máy sấy được kiểm soát một cách cẩn thận để tạo thuận lợi cho việc tạo ra kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat hoặc kẽm sulphat heptahydrat thay vì tạo ra các hydrate khác của kẽm sulphat. Hơn nữa, điều đã được tin chắc là vận tốc di chuyển của dải, độ dày màng ướt, nhiệt độ ban đầu của dải và lưu lượng không khí cần phải được làm thích ứng với nhiệt độ sấy bằng không khí để sấy khô một cách thích đáng lớp nền và nhờ đó tạo ra lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat không chứa các phân tử nước tự do hay các nhóm hydroxyl tự do. Hơn nữa, điều đã được tin chắc là thời gian tiếp xúc của dung dịch nước trên lớp phủ kim loại từ lúc phủ dung dịch này tới khi kết thúc việc sấy khô cần phải dưới 4 giây để tránh sự tạo ra kẽm hydroxysulphat.

Các đặc tính và các ưu điểm khác của sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn qua phần mô tả chi tiết dưới đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn thông qua phần mô tả chi tiết sau đây, nó được đưa ra chỉ nhằm mục đích giải thích và không được dự định để giới hạn phạm vi của sáng chế, có dựa vào:

- Fig.1 là hình vẽ mặt cắt dạng sơ đồ minh họa cấu trúc của thép theo sáng chế,
- Fig.2 là hình vẽ thể hiện các phổ phản xạ hấp thụ hồng ngoại IRRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) của lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat theo sáng chế và của lớp kẽm hydroxysulphat theo giải pháp kỹ thuật đã biết,

- Fig.3 là các biểu đồ minh họa các trạng thái trong đó dải kim loại khô hoàn toàn ở cửa ra của máy sấy khô tùy thuộc vào vận tốc di chuyển của dải, độ dày màng ướt, nhiệt độ ban đầu của dải, lưu lượng không khí và nhiệt độ sấy bằng không khí.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được thể hiện trên Fig.1, tấm kim loại 1, ở dạng dải kim loại, gồm nền thép 3, tốt hơn là đã được cán nóng và tiếp đó được cán nguội, và có thể đã được cuộn, ví dụ, để sử dụng sau này làm chi tiết của thân ô tô, ví dụ.

Trong ví dụ này, tấm kim loại 1 sau đó được gỡ ra khỏi cuộn thép, tiếp đó được cắt và tạo hình để tạo ra một chi tiết.

Nền 3 được phủ trên một mặt 5 bằng lớp phủ 7. Trong một số trường hợp nhất định, lớp phủ 7 loại này có thể có trên cả hai mặt của nền 3.

Lớp phủ 7 gồm ít nhất một lớp chủ yếu chứa kẽm 9. Thuật ngữ “chủ yếu chứa kẽm” được dùng để chỉ rằng lớp phủ này 7 có thể là kẽm hoặc hợp kim kẽm, tức là kẽm chứa một hoặc nhiều nguyên tố hợp kim, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn, ở sắt, nhôm, silic, magie và niken.

Lớp 9 này thường có độ dày nhỏ hơn hoặc bằng 20 μ m và được dùng cho mục đích bảo vệ nền 3 không bị ăn mòn tạo lỗ, theo cách thông thường. Cần lưu ý rằng độ dày tương đối của nền 3 và của các lớp khác không được vẽ theo tỷ lệ trên Fig.1 nhằm dễ dàng diễn giải hơn.

Theo một phương án của sáng chế, lớp chủ yếu chứa kẽm 9 này có 0,2% tới 0,4% trọng lượng nhôm, lượng còn lại là của kẽm và các tạp chất khó tránh khỏi từ quy trình sản xuất.

Theo một phương án của sáng chế, lớp chủ yếu chứa kẽm 9 này có ít nhất 0,1% trọng lượng magie để cải thiện khả năng chống ăn mòn. Tốt hơn là, lớp 9 chứa ít nhất 0,5% và tốt hơn nữa là ít nhất 2% trọng lượng magie. Theo phương án đó, hàm lượng magie được giới hạn ở mức 20% trọng lượng trong lớp 9 bởi vì điều đã được nhận thấy là mức hàm lượng cao hơn có thể dẫn đến sự tiêu hao quá nhanh của lớp phủ 7 và do vậy làm suy giảm nghịch lý tác động chống ăn mòn.

Khi lớp 9 chứa kẽm, magie và nhôm, được ưu tiên đặc biệt nếu lớp 9 có 0,1 tới 10% trọng lượng magie và 0,1 tới 20% trọng lượng nhôm. Tốt hơn nữa là, lớp 9 có 1 tới 4% trọng lượng magie và 1 tới 6% trọng lượng nhôm.

Trong một số trường hợp nhất định, lớp phủ 7 có thể bao gồm một lớp bổ sung 11 nằm giữa lớp 9 và mặt 5 của nền 3. Lớp này có thể được tạo ra, ví dụ, từ việc xử lý nhiệt lớp phủ 7 chứa magie đã được lắng phủ trong chân không trên kẽm đã được lắng phủ trước đó, ví dụ, bằng cách mạ điện, trên nền 3. Việc xử lý nhiệt này tạo hợp kim magie và kẽm và nhờ đó tạo ra lớp 9 chứa kẽm và magie nằm trên cùng của lớp 11 có chứa kẽm.

Lớp 9 này có thể được tạo ra bởi quy trình phủ nhúng nóng trong dung dịch kẽm nóng chảy cuối cùng chứa ít nhất một nguyên tố trong số magie với hàm lượng tối đa 10% trọng lượng, nhôm với hàm lượng tối đa 20% trọng lượng, silic với hàm lượng tối đa 0,3% trọng lượng. Dung dịch này cũng có thể chứa tới 0,3% trọng lượng của các nguyên tố bổ sung tùy ý như Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr hoặc Bi.

Các nguyên tố khác này, không kể những đặc tính khác, có thể cải thiện độ dẻo hoặc độ bám dính của lớp 9 lên nền 3. Một người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này mà là người đã hiểu rõ về các tác động của chúng đến các đặc tính của lớp 9 sẽ biết cách sử dụng chúng như một chức năng để đạt mục đích bổ sung được mong muốn.

Cuối cùng, dung dịch này có thể chứa các nguyên tố tồn dư có nguồn gốc từ các phôi thép đã nóng chảy hoặc được tạo ra khi nền 3 đi qua dung dịch này, như sắt với hàm lượng tối đa 0,5% trọng lượng và nói chung nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4% trọng lượng. Các nguyên tố tồn dư này kết hợp một phần vào lớp 9, trong trường hợp đó chúng được gọi với thuật ngữ “các tạp chất khó tránh khỏi từ quy trình sản xuất”.

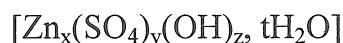
Lớp 9 này cũng có thể được lắng phủ bởi quy trình lắng phủ chân không, như, ví dụ, phún xạ từ hoặc bốc hơi chân không nhờ hiệu ứng Joule, bởi sự cảm ứng hoặc bởi sự lắng phủ bằng chum điện tử hoặc sự lắng phủ bốc hơi kiểu phun.

Lớp phủ 7 được phủ bởi lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat 13.

Lớp 13 có thể chứa ít nhất một hợp chất trong số các hợp chất được chọn

trong số kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat và kẽm sulphat 10 heptahydrat và không chứa kẽm hydroxysulphat hay các phân tử nước tự do cũng như các nhóm hydroxyl tự do.

Kẽm hydroxysulphat chứa các nhóm hydroxyl mà dựa theo việc hiểu biết của các tác giả sáng chế, chúng phản ứng với hệ epoxy của chất kết dính và dẫn đến các vấn đề về sự bám dính. Sự không có mặt của nó cải thiện một cách đáng kể độ bám dính của các chất kết dính gốc epoxy trên tấm kim loại. Thuật ngữ “kẽm hydroxysulphat” được dùng để chỉ hợp chất có công thức chung:



trong đó $2x=2y+z$, với y và z là khác không.

z tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 6, và tốt hơn nữa là $z=6$ và $3 \leq t \leq 5$. Đặc biệt, hợp chất có $x=4$, $y=1$, $z=6$ và $t=3$ đã thấy có ở các tấm kim loại theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Các phân tử nước tự do và các nhóm hydroxyl tự do cũng có hoạt tính phản ứng rất mạnh với các hợp chất cụ thể của chất kết dính như, ví dụ, các hợp chất gốc epoxy dẫn đến các vấn đề về sự bám dính. Sự không có mặt của chúng cải thiện một cách đáng kể độ bám dính của các chất kết dính gốc epoxy trên tấm kim loại.

Kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat và kẽm sulphat heptahydrat là các hợp chất bền. Nhờ sự có mặt của chúng, sự tạo ra sau đó của kẽm hydroxysulphat do sự phân hủy của kẽm sulphat hydrat không bền có thể tránh được.

Mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat 13 này cao hơn hoặc bằng $0,5\text{mg/m}^2$. Thấp hơn trị số đó, lớp phủ kim loại 7 biến chất khi tấm kim loại được tạo hình, dẫn đến sự hình thành bột hoặc các hạt kẽm hoặc hợp kim của nó ở bề mặt của tấm kim loại. Sự tích tụ và/hoặc sự kết tụ của các hạt này hoặc bột đó trong các dụng cụ tạo hình có thể làm hỏng các chi tiết được tạo hình, do sự tạo ra các ba via và/hoặc các chỗ co thắt.

Lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat 13 có thể được tạo ra bởi việc phủ lên lớp phủ 7, có thể là sau khi tẩy dầu mỡ, một lớp dung dịch nước xử lý chứa kẽm sulphat $ZnSO_4$ với nồng độ cao hơn hoặc bằng $0,01\text{ mol/L}$.

Không thể tạo ra được một lớp 13 như vậy khi nồng độ của kẽm sulphat nhỏ hơn 0,01mol/L, nhưng cũng đã phát hiện ra rằng nồng độ quá cao cũng không cải thiện một cách đáng kể mức độ lắng phủ mà thậm chí có thể làm giảm nó.

Dung dịch nước xử lý có thể được tạo ra bằng cách hòa tan kẽm sulfat trong nước tinh khiết. Ví dụ, kẽm sulfat heptahydrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) có thể được sử dụng. Nồng độ của các ion Zn^{2+} sau đó bằng với nồng độ của các anion SO_4^{2-} .

Tốt hơn, nếu dung dịch nước xử lý được sử dụng chứa 20 tới 160g/L kẽm sulphat heptahydrat, nó tương ứng với nồng độ của các ion Zn^{2+} và nồng độ của các ion SO_4^{2-} nằm trong khoảng từ 0,07 đến 0,55mol/L. Đã phát hiện ra rằng trong khoảng nồng độ đó, mức độ lắng phủ không bị ảnh hưởng một cách đáng kể bởi trị số nồng độ này.

Tốt hơn, nếu trị số độ pH của dung dịch nước xử lý này tương với độ pH tự nhiên của dung dịch này, mà không cần đến việc bổ sung bazơ hoặc axit vào. Trị số độ pH đó nói chung nằm trong khoảng từ 4 đến 7.

Nhiệt độ của dung dịch nước xử lý nằm trong khoảng từ 20 đến 60°C.

Dung dịch nước xử lý này được phủ theo cách thông thường, ví dụ, bằng cách nhúng, phủ cán, phun ngay trước khi ép.

Thời gian tiếp xúc của dung dịch nước xử lý với lớp phủ 7 dưới 4 giây. Thuật ngữ “thời gian tiếp xúc” được dùng để chỉ thời gian tính từ lúc phủ dung dịch nước xử lý trên tấm kim loại (ví dụ, lúc tấm kim loại đi vào dung dịch xử lý lúc trục phủ của thiết bị phủ cán lăn phủ lên tấm kim loại) tới lúc ra khỏi máy sấy. Trên giới hạn 4 giây đó, sẽ có thêm thời gian để độ pH vượt quá giới hạn kết tủa của kẽm hydroxysulphat, dẫn đến việc lắng phủ bất lợi của hợp chất đó trên tấm kim loại trong khi tạo ra lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat.

Xét theo khía cạnh thực tế, sự không có mặt của kẽm hydroxysulphat có thể được kiểm soát bằng quang phổ hồng ngoại theo chế độ IRRAS (Quang phổ phản xạ hấp thụ hồng ngoại có góc tới 80°). Như được minh họa ở phần dưới của Fig.2, nếu lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này chứa kẽm hydroxysulphat, thì phổ IRRAS có nhiều đỉnh hấp thụ được gán cho các dao động sulphat ν_3 1077-1136-1177 cm^{-1} và các dải nước hoạt động trong vùng mở rộng OH 3000-3400 cm^{-1} .

Các kết quả này phù hợp với cấu trúc hydroxy kẽm sulphat như đã được chỉ ra trong tài liệu chuyên ngành (dao động sulphat ν_1 : 1000cm^{-1} , dao động sulphat ν_2 : 450cm^{-1} , các dao động sulphat ν_3 : $1068 - 1085 - 1130\text{cm}^{-1}$, các dao động sulphat ν_4 : $611-645\text{cm}^{-1}$, dao động hydroxyl: 3421cm^{-1}).

Nhiệt độ sấy bằng không khí trong máy sấy được làm thích ứng để tạo thuận lợi cho việc tạo ra kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat hoặc kẽm sulphat heptahydrat thay vì tạo ra các hydrat khác của kẽm sulphat. Điều ngạc nhiên đã phát hiện ra là nhiệt độ sấy bằng không khí cao hơn 170°C tạo thuận lợi cho việc phát triển của các hợp chất này.

Nhờ sự có mặt của các hợp chất bền này, sự tạo ra sau đó của kẽm hydroxysulphat do sự phân hủy của kẽm sulphat hydrat không bền có thể tránh được.

Xét từ khía cạnh thực tế, sự có mặt của các kẽm sulphat hydrat bền này có thể được kiểm soát bằng quang phổ hồng ngoại theo chế độ IRRAS (Quang phổ phản xạ hấp thụ hồng ngoại có góc tới 80°). Như được minh họa ở phần trên của Fig.2, nếu lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này chứa các kẽm sulphat hydrat bền mà không có kẽm hydroxysulphat, thì phổ IRRAS có một đỉnh sulphat duy nhất nằm gần 1172cm^{-1} thay vì có 3 đỉnh. Cụ thể hơn, sự có mặt của mỗi kẽm sulphat hydrat bền này có thể được kiểm soát bằng quang phổ hồng ngoại theo chế độ IRRAS kết hợp với phép đo nhiệt lượng quét vi sai DSC (Differential Scanning Calorimetry) bằng cách theo dõi các dải sulphat và các dải nước tự do. Vận tốc di chuyển của dải, độ dày màng ướt, nhiệt độ ban đầu của dải và lưu lượng không khí được làm thích ứng để tạo ra, trên lớp phủ kim loại này, một lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat không chứa các phân tử nước tự do hay các nhóm hydroxyl tự do, mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này cao hơn hoặc bằng $0,5\text{mg}/\text{m}^2$. Tốt hơn là, mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat nằm trong khoảng từ 3,7 đến $27\text{mg}/\text{m}^2$.

Độ dày màng ướt có thể được đo bằng máy đo hồng ngoại được đặt trước máy sấy. Nó bao gồm nguồn sáng, bộ dò hồng ngoại và các bộ lọc đặc biệt. Nguyên lý của phép đo này là dựa trên sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại.

Lưu lượng không khí được xác định là lượng không khí thổi trên giấy trong toàn bộ máy sấy và tác động vào dải kim loại. Do đó, kết cấu của các đầu phun trong máy sấy có thể thay đổi đáng kể về lượng, kích thước, kiểu dáng, vị trí, v.v..

Tốt hơn là, máy sấy này có 6 tới 12 đầu phun để phân bố tốt hơn sự va đập của luồng không khí lên dải kim loại. Tốt hơn là, máy sấy này có các đầu phun nằm cách dải kim loại 4 tới 12cm để tránh sự mất áp trong luồng không khí mà không làm mất màng ướt ra khỏi dải kim loại này. Tốt hơn là, các đầu phun này có miệng với chiều rộng nằm trong khoảng từ 2mm đến 8mm nhằm tối ưu hóa tốc độ không khí ở đầu ra của đầu phun.

Ở cửa ra của máy sấy, sự có mặt của nước trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat có thể được kiểm soát một cách đặc biệt bằng một camera siêu phổ. Camera này có kết cấu bao gồm bộ dò ma trận hồng ngoại kết hợp với một quang phổ kế làm phân tán ánh sáng thành các bước sóng. Thiết bị đo này có thể bao gồm đèn hồng ngoại dạng thẳng (linear shape IR lamp) (chiều dài 800mm) và camera siêu phổ MWIR (Mid-Wave IR) có kết cấu phản xạ theo không gian hai chiều. Khoảng dò của camera này là 3-5 μ m tương ứng với các dải hấp thụ chính của nước lỏng. Nguyên lý của phép đo này bao gồm việc đo cường độ ánh sáng bị phản xạ từ dải kim loại. Nếu nước còn nằm lại trên lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat, thì nó sẽ hấp thụ một phần ánh sáng và cường độ phản xạ sẽ thấp.

Theo một phương án, sự có mặt của nước trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat ở cửa ra của máy sấy được kiểm soát bằng cách theo dõi nhiệt độ của dải thép trong máy sấy. Miễn là có nước trong màng này, năng lượng nhiệt của không khí nóng mất cho việc bay hơi nước và nhiệt độ của dải kim loại duy trì không đổi hoặc thậm chí giảm do sự bay hơi nước. Khi màng này khô, năng lượng nhiệt của không khí nóng mất cho việc nung nóng dải kim loại. Bằng cách giám sát nhiệt độ của dải kim loại trong máy sấy, có thể dễ dàng kiểm soát việc nhiệt độ của dải kim loại bắt đầu tăng trước khi ra khỏi máy sấy.

Theo một phương án, sự có mặt của nước trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat ở cửa ra của máy sấy được kiểm soát bằng phép đo quang phổ hồng ngoại ở chế độ IRRAS (Quang phổ phản xạ hấp thụ hồng ngoại có góc tới 80°).

Như được minh họa ở phần dưới của Fig.2, nếu lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này chứa nước tự do, phổ IRRAS có các đỉnh nằm gần 1638 và 1650cm^{-1} .

Sự có mặt của các nhóm hydroxyl tự do trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat ở cửa ra của máy sấy được kiểm soát bằng phép đo quang phổ hồng ngoại ở chế độ IRRAS (Quang phổ phản xạ hấp thụ hồng ngoại có góc tới 80°). Như được minh họa ở phần dưới của Fig.2, nếu lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này chứa các nhóm hydroxyl tự do, phổ IRRAS có một đỉnh nằm ở 3600cm^{-1} .

Quy trình sấy về cơ bản là một quá trình chuyển khối và nhiệt đồng thời trong đó năng lượng để làm bay hơi một chất lỏng ra khỏi dung dịch được cung cấp trong không khí sấy. Do đó, không khí nóng được sử dụng cho cả việc cấp nhiệt để làm bay hơi lẫn việc mang hơi ẩm đã bay hơi ra khỏi sản phẩm. Các điều kiện bên ngoài (vận tốc di chuyển của dải, độ dày màng ướt ban đầu, nhiệt độ ban đầu của dải, tốc độ dòng khí) là các thông số chính cho việc kiểm soát hiện tượng này.

Các thông số này độc lập với nhau. Điều đó chủ yếu là do bản chất phức tạp của hiện tượng này khi thay đổi một thông số duy nhất, ví dụ, việc thay đổi nhiệt độ sấy bằng không khí, dẫn đến làm thay đổi các thông số khác, ví dụ tốc độ dòng khí. Do đó, rất khó để xác định được tất cả các vùng giới hạn mà trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat không chứa các phân tử nước tự do hay các nhóm hydroxyl tự do. Tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết cách điều chỉnh các thông số này dựa trên cơ sở các ví dụ dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Như được minh họa trên Fig.3a), vùng mà trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat khô ở đầu ra của máy sấy được đưa ra tùy thuộc vào vận tốc di chuyển của dải (A tính theo m/phút) và tốc độ dòng khí (B tính theo $\text{Nm}^3/\text{giờ}$). Các đường mức tương ứng với độ dày của màng nước ở cửa ra của máy sấy. Lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat do vậy khô với các điều kiện ở trên đường mức $0,1\mu\text{m}$ (vùng màu trắng).

Các kết quả thu được trong các điều kiện sau:

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 175°C
- Nhiệt độ ban đầu của dải: 30°C
- Độ dày màng ban đầu: 2µm
- Thời gian tiếp xúc: < 4 giây

Ví dụ 2

Như được minh họa trên Fig.3b), vùng mà trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat khô ở đầu ra của máy sấy được đưa ra tùy thuộc vào vận tốc di chuyển của dải (A tính theo m/phút) và nhiệt độ ban đầu của dải (B tính theo °C).

Các kết quả thu được trong các điều kiện sau:

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 175°C
- Tốc độ dòng khí: 8280Nm³/giờ
- Độ dày màng ban đầu: 2µm
- Thời gian tiếp xúc: < 4 giây

Ví dụ 3

Như được minh họa trên Fig.3c), vùng mà trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat khô ở đầu ra của máy sấy được đưa ra tùy thuộc vào tốc độ dòng khí (A tính theo Nm³/giờ) và nhiệt độ dải (B tính theo °C).

Các kết quả thu được trong các điều kiện sau:

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 175°C
- Vận tốc di chuyển của dải: 120m/phút
- Độ dày màng ban đầu: 2µm
- Thời gian tiếp xúc: < 4 giây

Ví dụ 4

Như được minh họa trên Fig.3d), vùng mà trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat khô ở đầu ra của máy sấy được đưa ra tùy thuộc vào tốc độ dòng khí (A tính theo Nm³/giờ) và độ dày màng ban đầu (B tính theo µm).

Các kết quả thu được trong các điều kiện sau:

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 175°C

- Vận tốc di chuyển của dải: 120m/phút
- Nhiệt độ ban đầu của dải: 30°C
- Thời gian tiếp xúc: < 4 giây

Ví dụ 5

Như được minh họa trên Fig.3e), vùng mà trong đó lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat khô ở đầu ra của máy sấy được đưa ra tùy thuộc vào tốc độ dòng khí (A tính theo $\text{Nm}^3/\text{giờ}$) và nhiệt độ sấy bằng không khí (B tính theo °C).

Các kết quả thu được trong các điều kiện sau:

- Nhiệt độ ban đầu của dải: 30°C
- Vận tốc di chuyển của dải: 120m/phút
- Độ dày màng ban đầu: 2 μm
- Thời gian tiếp xúc: < 4 giây

Tốt hơn là, vận tốc di chuyển của dải nằm trong khoảng từ 60 đến 200 m/phút. Tốt hơn là, độ dày màng ướt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 μm . Tốt hơn là, nhiệt độ ban đầu của dải nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C. Tốt hơn là, lưu lượng không khí nằm trong khoảng từ 5000 đến 50000 $\text{Nm}^3/\text{giờ}$.

Sau khi tạo ra lớp 13 trên bề mặt, lớp 13 có thể tùy ý được bôi dầu mỡ.

Việc bôi dầu mỡ đó có thể được thực hiện bằng cách phủ màng dầu (không được thể hiện) với trọng lượng lớp phủ nhỏ hơn 2g/m² trên lớp 13.

Như sẽ được chứng tỏ trong các ví dụ không nhằm giới hạn dưới đây, chúng được đưa ra chỉ nhằm mục đích minh họa, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng sự có mặt của lớp 13 cho phép cải thiện được độ bám dính của các chất kết dính dùng trong ngành công nghiệp ô tô, nhất là các chất kết dính gốc epoxy mà không làm ảnh hưởng đến các đặc tính khác, như khả năng chống ăn mòn và khả năng kéo.

Ảnh hưởng của các thông số khác nhau đến sự có mặt của kẽm hydroxysulphat được đánh giá bằng cách phủ dung dịch nước xử lý có 50 tới 130g/L của kẽm sulphat heptahydrat trên thép tráng kẽm và bằng cách sấy khô màng ướt trong vòng 4 giây bằng cách áp dụng các điều kiện sau:

Mẫu A

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 110°C,
- Vận tốc di chuyển của dải: 100m/phút
- Nhiệt độ ban đầu của dải: 30°C
- Độ dày màng ban đầu: 3 μ m
- Tốc độ dòng khí: 45000Nm³/giờ

Mẫu B

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 140°C,
- Vận tốc di chuyển của dải: 110m/phút
- Nhiệt độ ban đầu của dải: 30°C
- Độ dày màng ban đầu: 2 μ m
- Tốc độ dòng khí: 12000Nm³/giờ

Mẫu C

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 150°C,
- Vận tốc di chuyển của dải: 120m/phút
- Nhiệt độ ban đầu của dải: 22°C
- Độ dày màng ban đầu: 3 μ m
- Tốc độ dòng khí: 8300Nm³/giờ

Mẫu D

- Nhiệt độ sấy bằng không khí: 175°C,
- Vận tốc di chuyển của dải: 120m/phút
- Nhiệt độ ban đầu của dải: 40°C
- Độ dày màng ban đầu: 2 μ m
- Tốc độ dòng khí: 33000Nm³/giờ

Thành phần của lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat được đánh giá bằng quang phổ hồng ngoại IRRAS. Như được minh họa trên Fig.4, duy nhất mẫu D có một

đỉnh sulphat duy nhất khoảng 1172cm^{-1} được gán cho các kẽm sulphat hydrat bền. Các mẫu A, B và C có nhiều đỉnh hấp thụ được gán cho các dao động sulphat ν_3 của cấu trúc hydroxy kẽm sulphat.

Độ bám dính của các chất kết dính gốc epoxy trên lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat được tạo ra trên các mẫu A tới D được đánh giá bằng thử nghiệm cắt vòng đơn. Đầu tiên, các mảnh thử nghiệm dài 100mm và rộng 25mm được bôi dầu lại bằng cách sử dụng Anticorit Fuchs 3802-39S (1g/m^2) mà không cần tẩy dầu mỡ. Hai mảnh thử nghiệm, trong đó một mảnh đã được xử lý bằng dung dịch nước xử lý và một mảnh không được xử lý, được nối ghép bằng chất kết dính gốc epoxy Teroson® 8028GB của Henkel® bởi việc chồng lên chúng theo chiều dài 12,5mm bằng cách sử dụng các tấm chêm để duy trì độ dày đồng nhất 0,2mm giữa hai mảnh. Toàn bộ mối ghép này được đóng rắn trong lò trong 20 phút ở 190°C . Tiếp đó, các mẫu này được để ổn định trong 24 giờ trước khi thử nghiệm sự bám dính và thử nghiệm lão hóa. Với mỗi chế độ thử nghiệm, 5 cụm nối ghép được thử nghiệm.

Độ bám dính được đánh giá theo tiêu chuẩn DIN EN 1465. Trong thử nghiệm này, mỗi cụm nối ghép được cố định bằng kẹp (mở cặp 50mm mỗi mẫu thử nghiệm trong mỗi kẹp để lại 50mm tự do của mỗi mẫu không kẹp) của máy kéo với lực tải 50KN. Các mẫu này được kéo với tốc độ 10mm/phút, ở nhiệt độ trong phòng. Các trị số ứng suất cắt lớn nhất được ghi lại theo đơn vị MPa và mẫu hình phá hủy được đánh giá trực quan như sau:

- sự phá hủy mối ghép nếu có vết nứt xuất hiện trong khối chất kết dính,
 - sự phá hủy mối ghép bề mặt là vết nứt xuất hiện trong khối chất kết dính sát với mặt phân cách dải/chất kết dính ,
 - sự phá hủy chất kết dính nếu vết nứt xuất hiện ở mặt phân cách dải/chất kết dính.
- Thử nghiệm bị dừng khi thấy có sự phá hủy chất kết dính.

Thử nghiệm lão hóa chất kết dính dính được đánh giá bằng thử nghiệm cataplasma. Trong thử nghiệm này, mỗi cụm nối ghép (5 mẫu mỗi lần) đã được bọc giấy (trọng lượng $45\text{g} \pm 5$) cùng với nước không ion (10 lần trọng lượng giấy), được để trong túi polyetylen mà sau đó được đóng kín. Túi đã đóng kín này được để trong tủ sấy đặt ở 70°C , độ ẩm tương đối 100% trong 7 ngày. Sau khi thử

thử nghiệm cataplasma, độ kết dính được đánh giá lại theo tiêu chuẩn DIN EN 1465.

Các kết quả thu được được minh họa trên Fig.5 trong đó mỗi cột thể hiện một mức độ phá hủy mỗi ghép (màu đen) ở giai đoạn đầu (H0) và sau 7 ngày trong thử nghiệm cataplasma (H7).

Như được minh họa, duy nhất mẫu D có sự bám dính tốt ở giai đoạn đầu và có sự thoái biến tính năng thấp sau 7 ngày trong thử nghiệm cataplasma.

Khả năng bảo vệ tạm thời của các mảnh thử nghiệm được đánh giá bằng thử nghiệm được thực hiện trong buồng thử nghiệm ăn mòn có kiểm soát độ ẩm và nhiệt độ, như được quy định theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 6270-2 sau khi phủ lên trên các lớp 13 dầu bảo vệ Fuchs (nhãn hiệu hàng hóa đã được đăng ký) 3802-39S với trọng lượng lớp phủ khoảng 1g/m^2 .

Trong một thử nghiệm đã được thực hiện trong buồng thử nghiệm ăn mòn có kiểm soát độ ẩm và nhiệt độ theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 6270-2, các mảnh thử nghiệm được thử trong hai chu kỳ lão hóa 24 giờ trong buồng thử nghiệm ăn mòn có kiểm soát và nhiệt độ, tức là, một buồng kín được kiểm soát độ ẩm và nhiệt độ. Các chu kỳ này mô phỏng các điều kiện ăn mòn cuộn dạng dải hoặc dải đã được cắt thành tấm trong quá trình cất giữ. Mỗi chu kỳ bao gồm:

- giai đoạn thứ nhất 8 giờ ở $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối khoảng 98%, được tiếp theo bởi
- giai đoạn thứ hai 16 giờ ở $21^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối dưới 98%.

Sau 4 chu kỳ, không thể thấy sự xuống cấp.

Sau 10 chu kỳ, dưới 10% bề mặt của các mảnh thử nghiệm bị thay đổi về mặt trực quan.

Các thử nghiệm này đã được thực hiện trên các mảnh thử nghiệm đã xác nhận hiệu quả tốt của việc xử lý bề mặt theo sáng chế về khả năng bảo vệ tạm thời.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp xử lý dải kim loại di chuyển bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị dải thép có lớp phủ kim loại chủ yếu chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm trên ít nhất một mặt của nó,

(ii) phủ dung dịch nước xử lý chứa ít nhất 0,01mol/L kẽm sulphat lên lớp phủ kim loại bằng cách tiếp xúc thuần túy để tạo ra màng ướt,

(iii) sau đó, sấy khô dung dịch nước xử lý này trong máy sấy với nhiệt độ sấy bằng không khí cao hơn 170°C, thời gian tính từ lúc phủ dung dịch nước xử lý trên lớp phủ kim loại tới lúc ra khỏi máy sấy ngắn hơn 4 giây, trong đó vận tốc di chuyển của dải, độ dày màng ướt, nhiệt độ ban đầu của dải và lưu lượng không khí được làm thích ứng để tạo ra, trên lớp phủ kim loại này, một lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat không chứa các phân tử nước tự do hay các nhóm hydroxyl tự do, mật độ bề mặt của lưu huỳnh trong lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này cao hơn hoặc bằng 0,5mg/m², và

trong đó:

lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat này không chứa kẽm hydroxysulphat; và lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat chứa ít nhất một hợp chất được chọn trong số kẽm sulphat monohydrat, kẽm sulphat tetrahydrat và kẽm sulphat heptahydrat.

2. Phương pháp xử lý theo điểm 1, trong đó lớp phủ kim loại được tạo ra bởi quy trình phủ nhúng nóng trong dung dịch kẽm nóng chảy cuối cùng chứa ít nhất một nguyên tố trong số magie với hàm lượng tối đa 10% trọng lượng, nhôm với hàm lượng tối đa 20% trọng lượng, silic với hàm lượng tối đa 0,3% trọng lượng.

3. Phương pháp xử lý theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lớp phủ kim loại được tẩy dầu mỡ trước khi phủ dung dịch nước xử lý.

4. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó dung dịch nước xử lý chứa 20 tới 160g/L kẽm sulphat heptahydrat.

5. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó vận tốc di chuyển của dải nằm trong khoảng từ 60 đến 200 m/phút.
6. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó độ dày màng ướt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 μm .
7. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó nhiệt độ ban đầu của dải nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C.
8. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, trong đó lưu lượng không khí nằm trong khoảng từ 5000 đến 50000Nm³/giờ.
9. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8, trong đó một màng dầu được phủ lên lớp chủ yếu chứa kẽm sulphat với lượng phủ nhỏ hơn 2g/m².

1/5

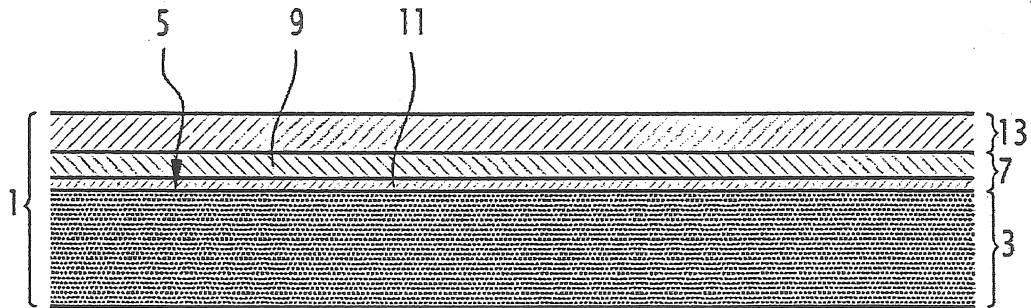


Fig.1

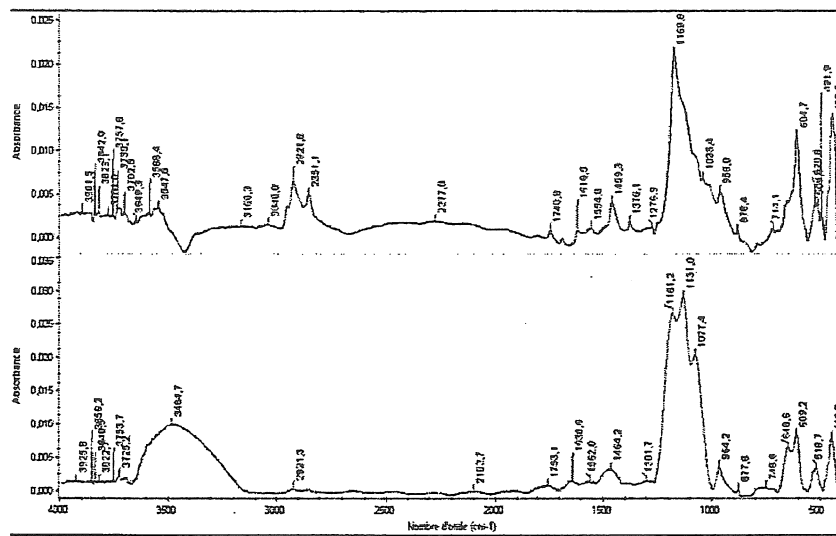


Fig.2

2/5

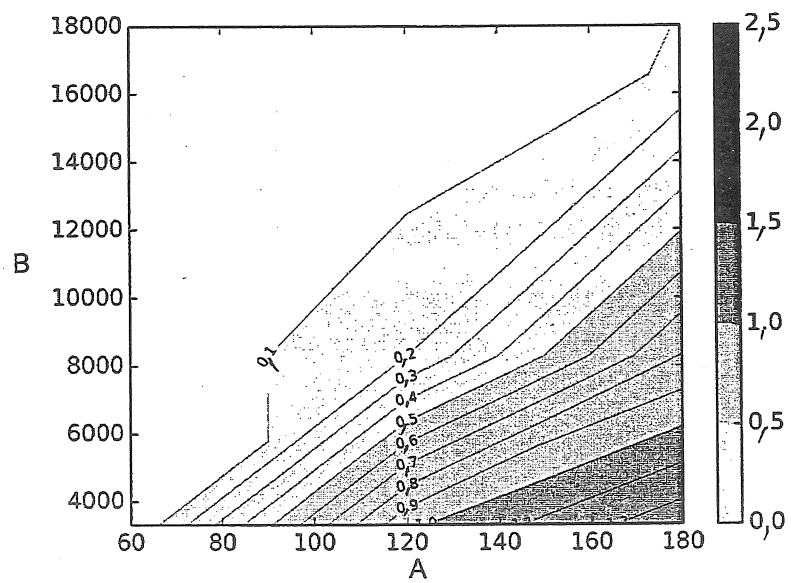


Fig.3a)

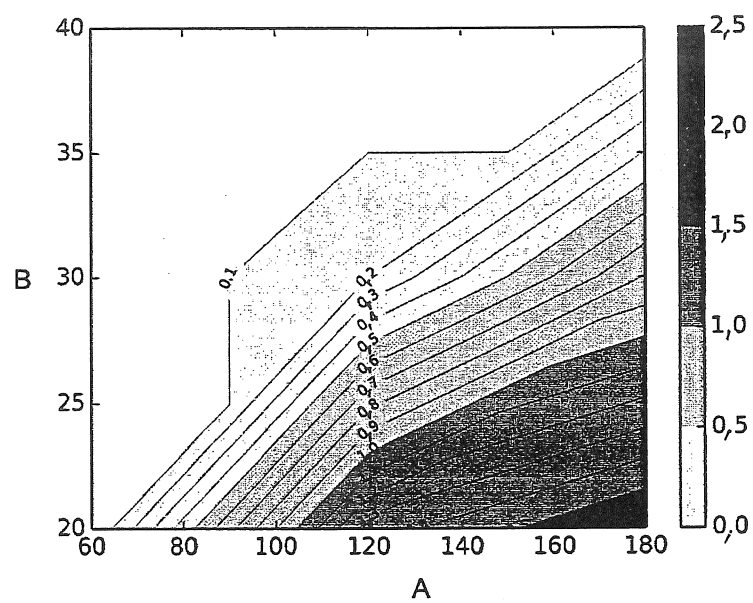


Fig.3b)

3/5

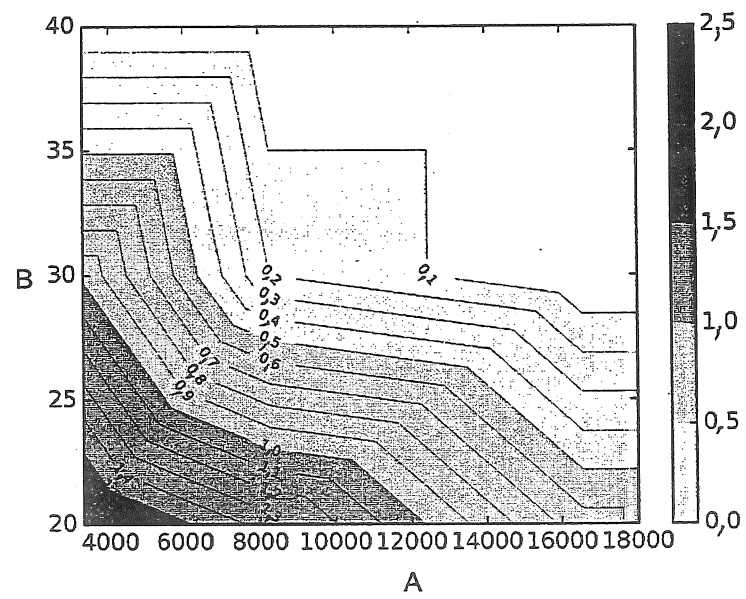


Fig.3c)

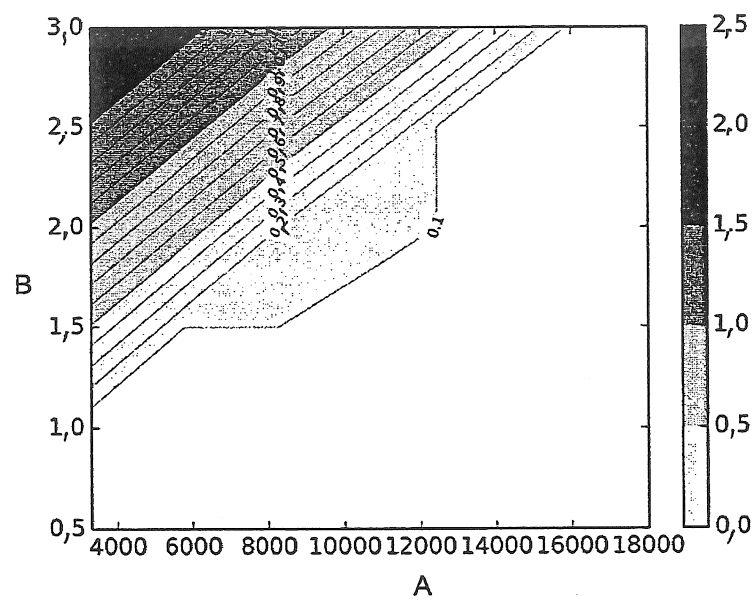


Fig.3d)

4/5

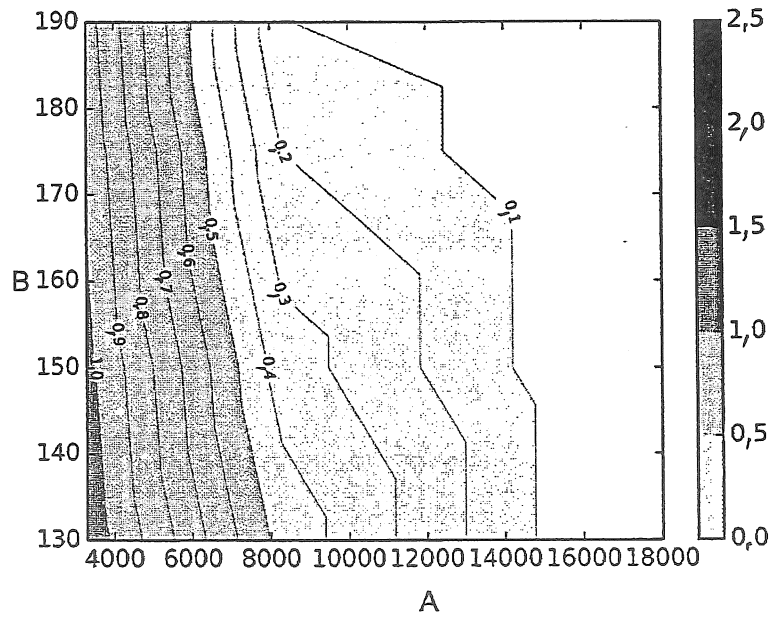


Fig.3e)

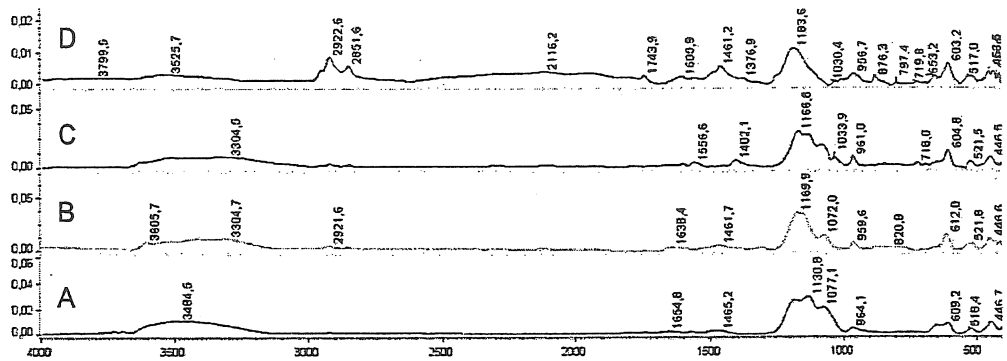


Fig.4

5/5

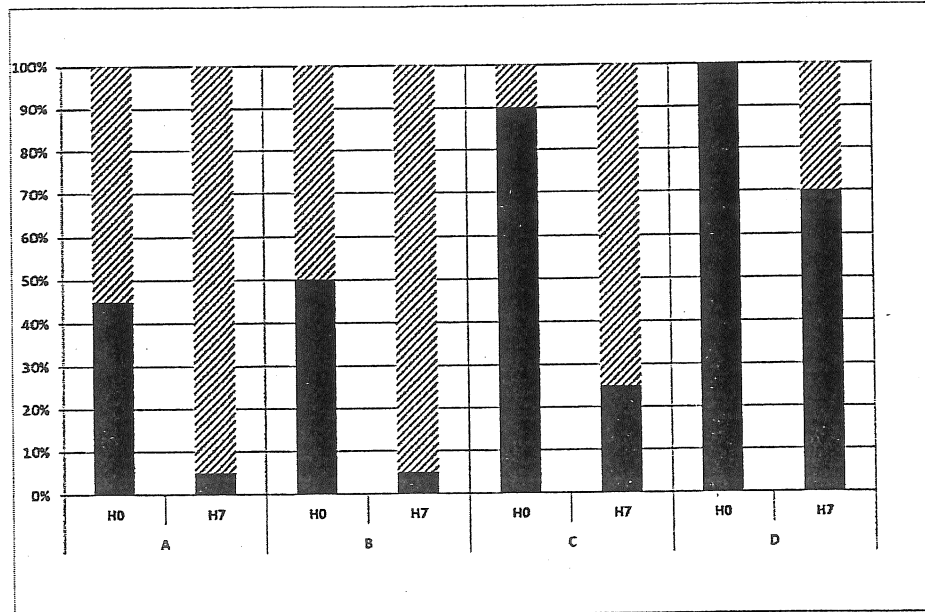


Fig.5