



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

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

(11)



1-0043251

(51)^{2021.01} C09D 5/08

(13) B

(21) 1-2022-03432

(22) 16/11/2020

(86) PCT/GB2020/052913 16/11/2020

(87) WO/2021/094785 20/05/2021

(30) 1916563.8 14/11/2019 GB

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/08/2022 413

(73) HEXIGONE INHIBITORS LIMITED (GB)

Unit 11 & 12 Mardon Park, Baglan Energy Park, Baglan, Port Talbot West
Glamorgan SA12 7AX, Great Britain

(72) DODDS, Patrick (GB).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) PHỤ GIA ỨNG DỤNG ỨNG DỤNG, LỚP PHỦ ỨNG DỤNG ỨNG DỤNG CHỨA PHỤ GIA
NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT LỚP PHỦ NÀY

(21) 1-2022-03432

(57) Sáng chế đề cập đến phụ gia ức chế ăn mòn và lớp phủ ức chế ăn mòn chứa phụ gia này để đem lại cho kim loại khả năng chống ăn mòn. Phụ gia ức chế ăn mòn chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation và chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat. Phụ gia ức chế ăn mòn để kết hợp vào lớp phủ chứa ít nhất một chất kết dính polyme.

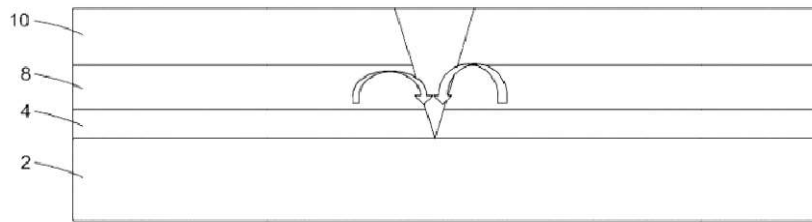


Fig.2

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phụ gia ức chế ăn mòn và lớp phủ ức chế ăn mòn được cung cấp để phủ lên kim loại, đặc biệt là kim loại chứa sắt. Phụ gia ức chế ăn mòn cũng bảo vệ nhôm, magiê và kẽm, và các hợp kim của chúng, bao gồm thép mạ kẽm, và vì vậy trong trường hợp đó, cải thiện khả năng chống ăn mòn cho thép bên dưới.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất ức chế ăn mòn, đôi khi được gọi là chất màu ức chế ăn mòn, hiện tồn tại ở dạng bột muối vô cơ hòa tan kém, được phân tán trong lớp phủ hữu cơ thường được sử dụng để bảo vệ nhiều loại bề mặt kim loại, bao gồm thép và thép mạ kẽm. Các hệ thống phủ thép điển hình được thể hiện trên Fig.1 và bao gồm nền thép 2, lớp phủ kim loại 4 (để bảo vệ nền thép, thường bao gồm kẽm hoặc hợp kim kẽm), lớp phủ chuyển đổi 6 (để cải thiện độ bám dính giữa lớp phủ kim loại và lớp phủ hữu cơ, cũng như để ức chế ăn mòn), lớp lót 8 và lớp chắn 10 (thường bao gồm lớp phủ polyme). Lớp lót có thể bao gồm một mình polyme, polyme và dung môi, polyme và nước, 100% chất rắn hoặc bột, trộn với chất ức chế ăn mòn như kẽm hoặc stronti cromat. Trong trường hợp các vật liệu chắn bị nứt như thể hiện trên Fig.2, các chất ức chế có nguồn gốc từ kẽm hoặc stronti cromat sẽ thoát ra khỏi lớp lót 2 và tạo thành kết tủa hoặc lớp bảo vệ xung quanh điểm nứt, do đó bảo vệ nền thép bên dưới 2. Điều này được thể hiện trên Fig.2.

Các chất ức chế chống ăn mòn truyền thống bao gồm các muối crom hòa tan ít như kẽm hoặc stronti cromat, có mức độ độc hại không thể chấp nhận được với môi trường. Các chất màu ức chế (không chứa Cr (vi)) thay thế, chấp nhận được với môi trường hơn, thường dựa trên công nghệ muối phosphat hòa tan kém là có sẵn, tuy nhiên chúng luôn kém hiệu quả hơn so với các chất tương tự là cromat. Điều này ít nhất một phần là do độ hòa tan thấp của các muối phosphat. Do đó, trong một môi trường ăn mòn phải trải qua một thời gian đáng kể trước khi có đủ nồng độ anion phosphat để phản ứng với các cation kim loại dẫn đến một khoảng thời gian trì hoãn mà quá trình ăn mòn có thể xảy ra mà không bị cản trở. Điều này đã được giải quyết ở một mức độ hạn chế thông qua việc cải biến muối phosphat để tăng khả năng hòa tan kết hợp với việc sử dụng liều lượng cao muối

phosphat trong lớp phủ, trong đó điển hình là 30% trọng lượng của tổng trọng lượng lớp phủ lỏng. Một vấn đề khác đối với muối phosphat là quá trình rửa trôi dần dần theo thời gian, dẫn đến mất đi sự bảo vệ lớp chắn. Điều này cũng có tác động tiêu cực đến môi trường do cần một số lượng các chất ức chế trong lớp phủ để bảo vệ lớp nền bên dưới trong một khoảng thời gian hợp lý.

Các chất ức chế ăn mòn theo nhu cầu cũng được biết đến và một ví dụ được thể hiện trong công bố đơn quốc tế số WO2018/1978659, các loại chất ức chế ăn mòn được giữ trong lớp phủ cho đến thời điểm khi chúng được cần đến (tức là được gọi là giải phóng "theo nhu cầu"). Chất ức chế ăn mòn theo nhu cầu có thể bao gồm cation hữu cơ như benzotriazol, được cung cấp trong nhựa trao đổi cation như copolyme styren/divinylbenzen có nhóm mang điện tích âm, chẳng hạn như nhóm sulphonat hóa. Khi có mặt chất điện phân (bao gồm các cation và anion) trong môi trường ăn mòn, các cation sẽ bị cô lập bởi nhựa trao đổi cation, giải phóng benzotriazol (benzotriazol được proton hóa) vào chất điện phân nơi nó được loại proton và sau đó sẽ chuyển thành dạng anion của nó. Nhóm azol ở một đầu tạo thành liên kết với bề mặt kim loại và các ion kim loại cũng làm giảm sự hòa tan anot. Sau đó, kết tủa được hình thành do phản ứng của các anion benzotriazol với các cation kim loại để tạo thành một lớp màng ức chế ngăn bề mặt không bị ăn mòn tiếp.

Sáng chế tìm cách tạo ra một chất ức chế ăn mòn thay thế để bảo vệ kim loại có hiệu quả cao trong việc ngăn ngừa ăn mòn và còn tiết kiệm chi phí.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh sáng chế đề xuất phụ gia ức chế ăn mòn chứa:

- chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation, và;
- chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất hợp chất phosphat.

Đã xác định được rằng có tác dụng hiệp đồng bất ngờ giữa hoạt động của chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai. Việc kết hợp chất ức chế ăn mòn thứ nhất là chất ức chế ăn mòn thông minh và chỉ giải phóng các ion trong trường hợp có môi trường ăn mòn và chất ức chế ăn mòn thứ hai không phải là chất ức chế ăn mòn thông minh và giải phóng các ion phosphat vào dung dịch trong điều kiện chứa nước bình thường giúp ức chế ăn mòn và đem lại hiệu quả có lợi đáng kể. Đã xác định được rằng trong các điều kiện ăn mòn dẫn đến làm thủng lớp phủ trên kim loại chẳng hạn, chất ức chế ăn mòn thứ nhất ngay lập tức

phản ứng để tạo thành kết tủa với các cation kim loại được giải phóng. Phản ứng này rất nhanh, giảm thiểu sự tiến triển của ăn mòn. Tuy nhiên, trong các điều kiện của môi trường nước, các anion phosphat hòa tan ra khỏi muối phosphat, sau đó phản ứng với các cation kim loại còn lại để tạo thành kết tủa chứa phosphat kim loại. Kết tủa thu gom được hình thành từ các chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai tạo ra một lớp bảo vệ chắc chắn để ngăn chặn sự ăn mòn thêm.

Trái ngược với bậc lộ được kỳ vọng, việc bổ sung chất ức chế ăn mòn thứ hai ở dạng hợp chất phosphat vào chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm chất ức chế ăn mòn thông minh ở dạng cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation sẽ không mang lại đặc tính có lợi so với chất ức chế ăn mòn thứ nhất khi sử dụng một mình. Mong muốn là sự kết hợp của chất ức chế hoạt động kém hơn bao gồm hợp chất phosphat sẽ gây bất lợi hoặc ít nhất là không có tác dụng đối với chất ức chế ăn mòn thứ nhất, tuy nhiên điều này đã được phát hiện là không đúng và thay vào đó là tác dụng hiệp đồng. Ngoài ra, tác dụng của việc cung cấp chất ức chế ăn mòn thứ nhất lên chất ức chế ăn mòn thứ hai là tốc độ rửa trôi chất ức chế ăn mòn thứ hai khỏi lớp phủ được giảm xuống.

Tốt hơn là mỗi chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai bao gồm hoặc có thể được gọi riêng là chất màu ức chế ăn mòn.

Phụ gia ức chế ăn mòn đặc biệt có lợi trong việc bảo vệ kim loại chứa sắt (ví dụ như thép nhẹ), và các vật liệu không chứa sắt như nhôm và lớp phủ mạ kim loại như thép mạ kẽm.

Hợp chất phosphat là một hợp chất giải phóng anion phosphat vào dung dịch. Theo đó, trong môi trường nước, các anion phosphat được giải phóng. Các anion phosphat này phản ứng với các cation kim loại có trong môi trường ăn mòn để tạo thành kết tủa rắn. Hợp chất phosphat có thể bao gồm phosphat và/hoặc polyphosphat và/hoặc phosphosilicat. Ví dụ về các hợp chất phosphat thích hợp có thể là một hoặc nhiều phosphat kim loại như kẽm phosphat là chất màu ức chế ăn mòn phổ biến nhất trên thị trường. Hợp chất phosphat có thể bao gồm hợp chất polyphosphat như stronti, canxi, magiê hoặc nhôm polyphosphat. Lợi ích của việc sử dụng hợp chất polyphosphat là tốc độ hòa tan tăng lên so với phosphat kim loại chẳng hạn. Các hợp chất phosphat thích hợp khác là các phosphosilicat ví dụ như canxi stronti phosphosilicat. Hợp chất phosphat có thể bao gồm hỗn hợp của nhiều hợp chất phosphat khác nhau.

Kỳ vọng của việc thêm phụ gia chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai vào lớp phủ là vì phosphat khó hòa tan, nên nó sẽ không có tác dụng vì chất ức chế ăn mòn thứ nhất sẽ xử lý các ion ăn mòn thông qua việc giải phóng cation hữu cơ hoặc tác động bất lợi bằng cách nào đó ảnh hưởng đến quá trình này. Tuy nhiên, lợi ích đáng kể đã được chứng minh với chất ức chế ăn mòn thứ hai của hệ dựa trên phosphat. Các chất ức chế dựa trên phosphat được biết là tạo thành một lớp bảo vệ; tuy nhiên điều này thường rất chậm do độ hòa tan kém mà theo thời gian các ion ở trong dung dịch sẽ tạo thành kết tủa, ăn mòn diễn ra tốt. Tuy nhiên, việc giải phóng nhanh cation hữu cơ tạo ra phản ứng tức thì đối với sự ăn mòn, cản trở các vị trí anot và catot. Tuy nhiên, các cation phosphat vẫn được giải phóng dần dần tại các vị trí ăn mòn, mặc dù chậm hơn nhiều so với các cation hữu cơ từ chất ức chế ăn mòn thứ nhất, và sau đó được phát hiện là tạo thành một cách hiệu quả trên các vị trí anot và trên kết tủa đã tạo thành, nghĩa là kết tủa tạo thành bảo vệ lâu dài hơn và ổn định hơn so với kết tủa chỉ được tạo ra bởi một mình chất ức chế ăn mòn thứ nhất.

Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai có lợi là ở dạng hạt. Điều này cho phép phân tán bên trong lớp phủ để bảo vệ chống lại sự ăn mòn cho bề mặt nền. Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai có thể được cung cấp dưới dạng hỗn hợp hoặc có thể được cung cấp ở trạng thái không được kết hợp kèm theo hướng dẫn trộn thích hợp cho người sử dụng. Tuy nhiên, ở cả hai dạng chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai không được kết hợp về mặt hóa học. Tốt nhất là hỗn hợp này có khoảng tỷ lệ trọng lượng có thể sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai tương ứng là từ 2:15 đến 15:2. Hỗn hợp có thể có khoảng tỷ lệ trọng lượng có thể sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai tương ứng là từ 1:5 đến 5:1. Tốt hơn nữa là hỗn hợp này có khoảng tỷ lệ trọng lượng có thể sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai tương ứng là từ 1:4 đến 4:1, và từ 1:3 đến 3:1.

Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai có thể được kết hợp với chất kết dính polyme để tạo thành lớp phủ để phun lên nền.

Lớp phủ có thể được phun lên nền kim loại như là một phần của hệ phủ, sao cho các nguyên liệu hoặc phụ gia khác có thể được cung cấp trong lớp phủ và/hoặc các lớp phủ khác có thể được phun lên nền. Lớp phủ có thể được gọi là lớp lót hoặc lớp phủ trực tiếp lên lớp phủ kim loại hoặc lớp phủ bột. Chất rắn, tốt nhất là chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai dạng hạt được kết hợp vào hoặc với chất kết dính polyme, tạo thành sơn, lớp phủ hoặc lớp lót hữu cơ. Sơn hoặc lớp phủ này sau đó có thể được sử dụng để phủ nền, chẳng

hạn như một vật kim loại, ví dụ, một tấm. Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai được phân tán qua lớp phủ.

Sáng chế cũng đề xuất một lớp phủ cho nền kim loại chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation và chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat, trong đó chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai được cung cấp trong chất kết dính polyme.

Khoảng tỷ lệ trọng lượng có thể sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai tốt hơn là từ 2:15 đến 15:2, tốt nhất là từ 1:5 đến 5:1, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 1:4 đến 4:1, tương ứng.

Lớp phủ có thể chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất với tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 25 phần trăm trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt và chất ức chế ăn mòn thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 25 phần trăm trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt, trong đó tổng phần trăm trọng lượng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai kết hợp trong lớp phủ về cơ bản không vượt quá 30%. Theo đó, chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai kết hợp với nhau có thể nằm trong khoảng từ 4 đến 30% trọng lượng của tổng trọng lượng lớp phủ ở dạng ướt, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 20%. Lượng như vậy thường được biểu thị bằng nồng độ thể tích chất màu (Pigment Volume Concentration-PVC) của lớp phủ đã sấy khô, và thường bao gồm trong tổng khoảng 4-30 PVC. Các phương án minh họa được trình bày về trọng lượng khác nhau của chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai so với tổng trọng lượng của lớp phủ. Điều này là tương đương với các công nghệ muối phosphat hòa tan được sử dụng hiện nay dưới dạng các chất màu ức chế ăn mòn, trong đó khoảng 30% trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt được tạo thành từ muối phosphat hòa tan, có nghĩa là lượng phosphat được giảm xuống đáng kể.

Chất kết dính polyme của lớp phủ có tác dụng mang từng chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai và liên kết nó trong polyme. Polyme có lợi là chất lỏng ở nhiệt độ và áp suất phòng; tuy nhiên điều này không quan trọng và có thể được cung cấp ở dạng hạt rắn để phủ bột cho nền. Theo phương án này, tốt hơn là polyme cũng được cung cấp dưới dạng hạt rắn với chất ức chế ăn mòn thứ nhất và chất ức chế ăn mòn thứ hai cũng ở dạng hạt được phân tán qua đó. Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai có lợi là ở dạng chất rắn ở nhiệt độ và áp suất phòng và được phân tán qua chất kết dính polyme. Chất kết dính polyme có thể được chọn từ một hoặc nhiều chất trong số acrylic, epoxy, polyuretan, polyeste, alkyd, silicon hoặc polyvinyl butyral.

Cation hữu cơ là bất kỳ cation nào phù hợp với định nghĩa chung về một hợp chất hữu cơ mà bao gồm ít nhất các nguyên tử cacbon và hydro. Cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation cung cấp chất ức chế ăn mòn thứ nhất có các đặc tính có lợi là hoạt động như một chất ức chế ăn mòn giải phóng thông minh với khả năng chống ăn mòn được cải thiện đồng thời có thể chấp nhận được với môi trường. Chất ức chế ăn mòn như vậy có khả năng cho phép phân ly cation hữu cơ khỏi nhựa trao đổi cation trong điều kiện có mặt chất điện phân ăn mòn và cô lập các ion (tốt hơn là benzotriazol) ở dạng proton hóa để tạo thành kết tủa hoặc lớp chắn bằng cách loại proton để ngăn chặn ăn mòn thêm.

Tốt hơn là cation hữu cơ là azol, oxim hoặc axit amin kỵ nước, trong đó azol có đặc điểm như hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất được đặc trưng bởi một vòng năm cạnh chứa ít nhất một nguyên tử nitơ. Tốt hơn là cation hữu cơ là benzotriazol hoặc các dẫn xuất của chúng, chẳng hạn như 5 metyl benzotriazol và các chất khác. Benzotriazol là chất rắn được cung cấp dưới dạng bột ở nhiệt độ và áp suất phòng, và việc proton hóa benzotriazol tạo ra benzotriazol mang điện tích dương, sau đó được hút vào nhựa trao đổi cation để tạo ra chất ức chế ăn mòn. Cation hữu cơ chứa vòng benzen, cụ thể là benzotriazol đã được nhận thấy là có lợi.

Nhựa trao đổi cation, đôi khi được gọi là polyme trao đổi cation, là một chất nền không hòa tan, tốt hơn là được tạo thành từ nhiều hạt, thường được gọi là hạt. Các hạt này có thể có đường kính từ 0,2-3,0 mm. Nhựa trao đổi ion cung cấp các vị trí trao đổi ion.

Tốt hơn là nhựa trao đổi cation là nhựa trao đổi cation hữu cơ. Nhựa trao đổi cation hữu cơ có thể là copolyme styren/divinylbenzen với một nhóm mang điện tích âm, chẳng hạn như nhóm sulphonat hóa. Đã phát hiện ra rằng nhựa trao đổi cation hữu cơ là nhựa trao đổi cation hữu cơ hút cation hữu cơ để tạo ra chất ức chế ăn mòn. Được ưu tiên là divinylbenzen là một copolyme styren divinylbenzen có nhóm chức sulphonat hóa.

Tốt hơn nếu kích thước hạt không đều của chất ức chế ăn mòn thứ nhất và tốt hơn là chất ức chế ăn mòn thứ hai nhỏ hơn 100 micron, thậm chí tốt hơn nếu nhỏ hơn 50 micron, tốt hơn nếu nhỏ hơn 20 micron, và tốt hơn nếu nhỏ hơn 5 micron tùy thuộc vào việc phun lớp phủ.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp sản xuất lớp phủ ức chế ăn mòn bao gồm bước kết hợp:

- chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation;
- chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat; và

- chất kết dính polyme.

Tốt hơn là hỗn hợp gồm chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai và chất kết dính polyme được trộn. Chất kết dính polyme có thể ở dạng lỏng khi kết hợp với các chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai. Tốt hơn là mỗi chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai ở dạng các hạt có hình dạng không đều tương ứng, và ở khoảng kích thước được công bố là ở dạng bột.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp bảo vệ nền kim loại bao gồm bước phủ một lớp phủ ức chế ăn mòn lên nền, lớp phủ ức chế ăn mòn chứa:

- chất ức chế ăn mòn thứ nhất chứa cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation;
- chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat; và
- chất kết dính polyme.

Tốt hơn là, lớp phủ ức chế ăn mòn được phủ trực tiếp lên nền kim loại hoặc nền kim loại đã trải qua quá trình xử lý sơ bộ. Lớp phủ có thể được phun lên nền ở dạng rắn (hạt) khi áp dụng công nghệ phủ bột hoặc ở dạng khác mà chất kết dính polyme ở dạng lỏng ở nhiệt độ và áp suất phòng. Lớp phủ ức chế ăn mòn có thể được gọi là lớp lót.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Phương án theo sáng chế sẽ được mô tả chỉ bằng cách ví dụ có dựa vào và như được minh họa trong các hình vẽ và ví dụ dưới đây trong đó;

Fig.1 thể hiện hình vẽ của nền kim loại điển hình và các lớp phủ;

Fig.2 thể hiện hoạt động của chất ức chế ăn mòn trong trường hợp xuyên thủng các lớp phủ để đến được nền kim loại;

Fig.3a-d là hình vẽ thể hiện các giai đoạn bảo vệ nền và Fig.3e là hình phóng to.

Fig.4 là các hình ảnh ăn mòn sau 1000 giờ trong điều kiện phun muối ASTM B117 lên các tấm thép so sánh tác dụng ăn mòn của các lớp phủ có chất kết dính polyme mang kẽm phosphat với các lớp phủ tương tự nhưng bao gồm chất ức chế ăn mòn bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation.

Fig.5a và 5b là các hình ảnh thể hiện việc so sánh sự ăn mòn của các tấm thép giống nhau trong các điều kiện thử nghiệm 250 giờ dưới điều kiện phun muối ASTM B117, trong đó tấm trên Fig.4a được phủ một lớp được sản xuất sẵn có trên thị trường trực tiếp vào lớp lót kim loại (DTM) chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất và tấm trên Fig.4b được phủ bằng lớp lót DTM sẵn có trên thị trường chỉ chứa kẽm phosphat.

Fig.6a và b là sơ đồ của thử nghiệm ăn mòn chuẩn được biết đến là thử nghiệm tách lớp sử dụng đầu dò quét Kelvin (Scanning Kelvin Probe-SKP).

Fig.7a và b là các hình ảnh cho thấy ảnh hưởng tách lớp trên lớp phủ thử nghiệm phi thương mại chứa polyvinyl butyral trong etanol (với lượng 15,5% trọng lượng) chứa kẽm phosphat trên Fig.6a và chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất trên Fig.6b nhờ thiết bị thử nghiệm như được thể hiện trên Fig.5.

Fig.8a và b là các hình ảnh ăn mòn của các mẫu thử thép nhẹ được phủ một lớp phủ polyvinyl butyral trong etanol chứa cả chất ức chế ăn mòn thứ nhất và kẽm phosphat với tỷ lệ phần trăm trọng lượng khác nhau.

Fig.9a và b là các hình ảnh cho thấy sự ăn mòn của thép mạ kẽm nhúng nóng sử dụng các lớp phủ giống nhau và tỷ lệ phần trăm trọng lượng là như được sử dụng trong các kết quả thử nghiệm được thể hiện trên Fig.7a và b.

Fig.10 là sự so sánh trực quan giữa nhôm hàng không vũ trụ 2024 T3 so sánh lớp phủ theo sáng chế (a) so với hai lớp phủ mạ crom có sẵn trên thị trường (b) và (c).

Fig.11 là sự so sánh trực quan các lớp phủ giống nhau trên thép cán nguội như được thể hiện trên Fig.10.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được triển khai để tạo ra chất ức chế ăn mòn thay thế.

Tham khảo Fig.3, có một nền kim loại 2 trên cùng là lớp lót 8 với các chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai 30, 32 được phân tán qua đó. Sau đó, lớp lót được phủ bằng một lớp chắn 10. Chất ức chế ăn mòn thứ nhất 30 bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation, được cung cấp ở dạng hạt. Chỉ làm ví dụ, cation hữu cơ là benzotriazol hoặc dẫn xuất của chúng, và nhựa trao đổi cation là copolyme styren và/hoặc divinylbenzen có nhóm chức sulfonat hóa mang điện tích âm. Chất ức chế ăn mòn thứ hai 32 bao gồm hợp chất phosphat như kẽm phosphat, stronti polyphosphat, hoặc canxi stronti phosphosilicat làm các ví dụ cũng chỉ được cung cấp ở dạng hạt. Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai được kết hợp với chất kết dính polyme với lượng mong muốn để phun, do đó tạo ra lớp phủ cho kim loại, và được phun lên nền kim loại 2 ở dạng lỏng và để khô trước khi phun lớp phủ chắn 10.

Cần hiểu rằng chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai 30, 32 có thể được kết hợp sau đó được bổ sung vào chất kết dính polyme hoặc được bổ sung độc lập. Dù bằng cách nào, các chất ức chế ăn mòn dạng hạt cũng được phân tán qua lớp phủ.

Lớp phủ chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 15 phần trăm trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt và chất ức chế ăn mòn thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 15 phần trăm trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt. Tốt hơn nữa, lớp phủ có thể chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 10 phần trăm trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt và chất ức chế ăn mòn thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 10 phần trăm trọng lượng của lớp phủ ở dạng ướt. Đã xác định được rằng có tác dụng chống ăn mòn có lợi ở khoảng tỷ lệ phần trăm trọng lượng như vậy và việc giảm tỷ lệ phần trăm trọng lượng tương đối của chất ức chế ăn mòn thứ hai có thể được thực hiện khi chất ức chế ăn mòn thứ nhất làm giảm tốc độ rửa trôi ra khỏi chất ức chế ăn mòn thứ hai. Chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai tốt hơn là cũng bao gồm khoảng tỷ lệ sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai là từ 1:5 đến 5:1 tương ứng.

Các bước bảo vệ nền kim loại 2 sau đây sẽ được mô tả trong điều kiện môi trường ăn mòn do lớp phủ bảo vệ của nền bị thủng. Tham khảo Fig.3b, lớp chấn 10 và lớp sơn lót 8 đã bị thủng. Do đó, các ion ăn mòn 34 có khả năng tiếp xúc với nền 2 do đó gây ra hiện tượng ăn mòn. Tham khảo Fig.3c, khi chất điện phân chứa các ion ăn mòn 34 có mặt (bao gồm các cation và anion), chất ức chế ăn mòn thứ nhất 30 hoạt động bằng cách các cation bị cô lập bởi nhựa trao đổi cation giải phóng benzotriazol đã proton hóa vào chất điện phân nơi nó bị loại proton (điều này sẽ làm giảm bớt pH dưới màng) và cuối cùng sẽ chuyển thành dạng anion của nó ở pH trên 7,2. Một tác dụng hữu ích khác là khi benzotriazol ở dạng trung tính, một lớp rào cản có thể hình thành trên bề mặt kim loại. Nhóm azol ở một đầu tạo liên kết với bề mặt kim loại và các ion kim loại cũng được giải phóng do sự hòa tan anot. Benzotriazol đã hấp phụ được cho là ngăn cản các phản ứng chuyển điện tử trong khi kết tủa 36 được hình thành do phản ứng của các anion benzotriazol với các cation kim loại tạo thành một màng ức chế ngăn chặn bề mặt khỏi sự ăn mòn thêm. Phản ứng này diễn ra rất nhanh, giảm thiểu sự tiến triển của ăn mòn.

Ngoài phản ứng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất 30, trong điều kiện môi trường nước này, các anion phosphat hòa tan ra khỏi muối phosphat, sau đó phản ứng với các cation kim loại còn lại để tạo thành kết tủa chứa phosphat kim loại 40. Kết tủa kết hợp

được hình thành từ các chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai tạo ra lớp bảo vệ chắc chắn để ngăn chặn sự ăn mòn thêm. Theo đó, như được thể hiện chi tiết hơn trên Fig.3e, có sự trao đổi nhanh chóng của các ion ăn mòn vào nhựa trao đổi ion, giải phóng nhanh chóng benzotriazol (BTA) theo một phương án được ưu tiên để tạo thành một lớp màng trên bề mặt kim loại và tạo phức với ion kim loại hòa tan bất kỳ. Sau đó phosphat có đủ thời gian để hòa tan vào chất điện phân. Do đó, việc bảo vệ hiệu quả không phụ thuộc vào nồng độ đủ của các anion phosphat xuất hiện nhanh chóng để tạo thành lớp bảo vệ, thay vào đó các anion phosphat xuất hiện chậm hơn nhưng khi chúng phản ứng với các cation kim loại đảm bảo tạo thành màng liên tục và lấp đầy các khoảng trống bất kỳ trong BTA. Các lớp được hình thành từ sự kết hợp của hai kết tủa.

Lớp phủ như được mô tả có thể được sử dụng trong một hệ nhiều lớp trên thép mạ kẽm nhúng nóng (Hot Dip Galvanised-HDG), để bảo vệ khỏi sự ăn mòn dưới màng. Lớp phủ này cũng có thể được sử dụng trên thép không mạ kẽm để bảo vệ khỏi bị ăn mòn.

Trong mỗi ví dụ sau đây, chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation benzotriazol trong copolyme divinylbenzen với nhựa trao đổi cation có nhóm chức sulfonat hóa mang điện tích âm.

Fig.4a và 4b là ảnh so sánh của các tấm thép giống nhau sau 1000 giờ trong môi trường ăn mòn so sánh tấm thép được phủ lớp lót epoxy hai thành phần bán sẵn trên thị trường có thành phần gồm 3% trọng lượng kẽm phosphat trên Fig.4a. Cần hiểu rằng đối với mỗi tấm một chữ thập đã được khắc qua lớp phủ và vào tấm theo quy trình kiểm tra ăn mòn tiêu chuẩn. Điều này được so sánh với Fig.4b cho thấy cùng một nền thép được phủ bằng cùng một lớp lót epoxy hai thành phần có bổ sung 5 phần trăm trọng lượng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất ở dạng hạt chứa cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation (cation benzotriazol trong copolyme divinylbenzen với nhựa trao đổi cation có nhóm chức sulfonat hóa mang điện tích âm). Sự giảm ăn mòn đáng kể được thể hiện trên Fig.4b là rõ ràng.

Fig.4c thể hiện một loại lớp lót epoxy hai thành phần thay thế có sẵn trong công nghiệp có 3% trọng lượng kẽm phosphat, trong đó Fig.4c thể hiện mức độ ăn mòn sau 1000 giờ. Khi so sánh, các Fig.4d và 4e thể hiện sự kết hợp 5% và 1% của chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation tương ứng trong cùng lớp lót epoxy hai thành phần. Rõ ràng là việc bao gồm chất ức chế ăn mòn thứ nhất có ảnh hưởng đáng kể đến việc giảm ăn mòn có thể nhìn thấy được.

Fig.4f và 4g thể hiện cùng một tấm thép với sự so sánh việc sử dụng lớp epoxy hai thành phần và lớp phủ trên cùng bao gồm 3% trọng lượng kẽm phosphat trên Fig.4f và trên Fig.4g thể hiện cùng một lớp epoxy hai thành phần và lớp phủ trên cùng chứa cùng phần trăm trọng lượng của kẽm phosphat cùng với 5% trọng lượng bổ sung của chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation. Sự giảm ăn mòn khi kết hợp kẽm phosphat và chất ức chế ăn mòn thứ nhất như được trình bày trên Fig.4g là rõ ràng.

Fig.5a và 5b thể hiện các tấm thép giống hệt nhau (trong đó tấm trên Fig.5a được phủ một lớp duy nhất bán sẵn trên thị trường trực tiếp lên lớp lót kim loại (DTM) chứa 5% tải lượng chất ức chế ăn mòn thứ nhất. Tấm trên Fig.5b được phủ một lớp lót DTM có sẵn trên thị trường chỉ chứa 25% kẽm phosphat. Đối với mỗi tấm, lớp lót không được phủ một lớp phủ trên cùng. Sau khi thử nghiệm trong các điều kiện thử nghiệm phun muối ASTM B117 chuẩn, liên kết giữa lớp phủ và kim loại được làm yếu đáng kể dẫn đến việc tách lớp. Trong mỗi thử nghiệm, tác động cơ học nhẹ lên lớp phủ dẫn đến mức độ tách lớp khác nhau. Rõ ràng là tấm chỉ chứa kẽm phosphat như được trình bày trên Fig.5b bị tách lớp lót đáng kể khỏi tấm do sự ăn mòn của tấm làm ảnh hưởng đến khả năng lớp phủ bám vào tấm. Tuy nhiên, ngược lại, tấm như được trình bày trên Fig.5a trong đó lớp lót chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất chỉ bị tách lớp một chút tuy nhiên cần lực cơ học để loại bỏ lớp phủ chứng tỏ sự cải tiến của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với lớp lót chứa kẽm phosphat. Quan trọng là hiệu ứng này là rõ ràng ở loại lớp lót DTM bán sẵn trên thị trường.

Fig.6a và b là các sơ đồ thể hiện thử nghiệm ăn mòn tiêu chuẩn được gọi là thử nghiệm tách lớp sử dụng đầu dò quét Kelvin (Scanning Kelvin Probe-SKP). Trong thử nghiệm này, nền kim loại 2 được cung cấp và vùng thử nghiệm 4 được xác định giữa băng dính 6 và thanh dẫn hướng băng cách điện 8. Lớp phủ bảo vệ 10 dùng để thử nghiệm được trải khắp khu vực thử nghiệm 4 bằng cách sử dụng thanh phủ 12 để phủ lên vùng thử nghiệm như được thể hiện trên Fig.6b. Băng dính/tấm chắn lớp phủ 14 được cung cấp để xác định giếng điện phân 16 và vị trí ăn mòn 18 do đó được bố trí tại giao diện của chất điện phân và vùng thử nghiệm 4. Có thể sử dụng một đầu dò quét Kelvin 20 để theo dõi sự ăn mòn trong thời gian thực. Tác động của chất điện phân lên bề mặt phân cách giữa lớp phủ và kim loại bên dưới gây ra sự cố ăn mòn điện hóa dẫn đến phá hủy liên kết giữa kim loại bên dưới và lớp phủ. Khi sự ăn mòn hình thành và tiến triển, sự ăn mòn điện hóa di chuyển về phía trước dọc theo mẫu thử.

Đề cập đến Fig.7a và b, ảnh hưởng của sự tách lớp trên lớp phủ thử nghiệm chứa polyvinyl butyral trong etanol (15,5% trọng lượng) có chứa kẽm phosphat trên Fig.7a và chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất trên Fig.7b được trình bày bằng cách sử dụng thiết bị thử nghiệm như được thể hiện trên Fig.6. Vị trí của giếng điện phân 16 được thể hiện. Lớp phủ như được thể hiện trên Fig.7b không chứa bất kỳ lượng kẽm phosphat nào. Có thể thấy rõ ảnh hưởng của sự tách lớp khi cả hai mẫu thử đều bị tách lớp hoàn toàn. Kết quả này so với các kết quả thử nghiệm trên Fig.5, trong đó sự tách lớp được làm giảm (nhưng không bị ngăn cản) trong lớp phủ bán sẵn trên thị trường chứ không phải là lớp phủ thử nghiệm đơn giản.

Có thể so sánh trực tiếp các kết quả được trình bày trên Fig.7 với các kết quả được trình bày trên Fig.8, trong đó các mẫu thử bằng thép nhẹ được phủ một lớp phủ thử nghiệm chứa polyvinyl butyral trong etanol có chứa cả chất ức chế ăn mòn thứ nhất và kẽm phosphat. Lớp phủ trên Fig.8a chứa 8% trọng lượng chất ức chế ăn mòn thứ nhất và 5% trọng lượng kẽm phosphat, và lớp phủ trên Fig.8b chứa 4% trọng lượng chất ức chế ăn mòn thứ nhất và 2,5% trọng lượng kẽm phosphat. Rõ ràng là hiệu ứng tách lớp là tối thiểu. Do đó, tác dụng hiệp đồng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất và phosphat kim loại đối với việc giảm ăn mòn là rõ ràng.

Tham khảo Fig.9a và b, được trình bày là các kết quả thử nghiệm đối với thép mạ kẽm nhúng nóng sử dụng cùng lớp phủ và tỷ lệ phần trăm trọng lượng như được sử dụng trong các kết quả thử nghiệm được trình bày trên Fig.8a và b. So sánh trực tiếp được thực hiện với cùng một nền trên Fig.9c đã được phủ một lớp phủ mà không có chất ức chế ăn mòn thứ nhất, rõ ràng cho thấy đã xảy ra hiện tượng tách lớp hoàn toàn. Fig.9a và b cho thấy các hiệu ứng tách lớp nhỏ. Một lần nữa, tác dụng hiệp đồng đáng kể của việc sử dụng cả chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai như được xác định trong bộ yêu cầu bảo hộ đã được chứng minh.

Fig.10 thể hiện sự so sánh giữa nhôm hàng không vũ trụ 2024 T3 so sánh một lớp phủ theo sáng chế (a) với hai lớp phủ mạ crom có sẵn trên thị trường (b) và (c). Lớp phủ được thử nghiệm trên Fig.10a là lớp phủ theo sáng chế chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất 5 PVC và chất ức chế ăn mòn thứ hai 20 PVC trong chất kết dính polyme và cho thấy sự tách lớp sau khi thử nghiệm theo phép thử tách lớp bằng đầu dò quét Kelvin (SKP). Rõ ràng là sáng chế này vượt trội hơn hẳn so với các lớp phủ truyền thống dựa trên cromat.

Fig.11 là sự so sánh trực quan của các lớp phủ giống nhau và thứ tự trình bày trên thép cán nguội như được trình bày trong Fig.10. Một lần nữa, hiệu quả của phương án minh họa của sáng chế được yêu cầu bảo hộ được trình bày rõ ràng một cách trực quan.

Sáng chế này chỉ được mô tả bằng ví dụ và cần hiểu rằng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể tiến hành các cải biến và thay đổi mà không nằm ngoài phạm vi bảo hộ được xác định bởi yêu cầu bảo hộ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phụ gia ức chế ăn mòn dạng hạt để bổ sung vào lớp phủ, lớp phủ này dùng để bảo vệ nền kim loại, trong đó phụ gia ức chế ăn mòn dạng hạt chứa:
 - chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation, và;
 - chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat;
 - chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai là dạng hạt;
 - cation hữu cơ là cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó;
 - cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó được liên kết ion với nhựa trao đổi cation.
2. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm 1, trong đó hợp chất phosphat bao gồm một hoặc nhiều phosphat kim loại.
3. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm 1, trong đó hợp chất phosphat bao gồm hợp chất polyphosphat hoặc hợp chất phosphosilicat.
4. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm 2, trong đó phosphat kim loại là kẽm phosphat.
5. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó các chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai được cung cấp dưới dạng hỗn hợp, và hỗn hợp này có khoảng tỷ lệ trọng lượng sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai là từ 2:15 đến 15:2 tương ứng.
6. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm 5, trong đó hỗn hợp này có khoảng tỷ lệ trọng lượng sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai là từ 1:5 đến 5:1.
7. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm 5, trong đó hỗn hợp này có khoảng tỷ lệ trọng lượng sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai là từ 1:4 đến 4:1 tương ứng.

8. Phụ gia ức chế ăn mòn theo điểm 5, trong đó hỗn hợp này có khoảng tỷ lệ trọng lượng sử dụng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai là từ 1:3 đến 3:1 tương ứng.
9. Lớp phủ dùng cho nền kim loại chứa chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation, và chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat, trong đó chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai được cung cấp trong chất kết dính polyme; chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai là dạng hạt, cation hữu cơ là cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó; cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó được liên kết ion với nhựa trao đổi cation.
10. Lớp phủ theo điểm 9, trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai nằm trong khoảng từ 2:15 đến 15:2 tương ứng.
11. Lớp phủ theo điểm 10, trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai nằm trong khoảng từ 1:5 đến 5:1 tương ứng.
12. Lớp phủ theo điểm 10, trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai nằm trong khoảng từ 1:4 đến 4:1 tương ứng.
13. Lớp phủ theo điểm 10, trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất ức chế ăn mòn thứ nhất so với chất ức chế ăn mòn thứ hai nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1 tương ứng.
14. Lớp phủ theo điểm 9, trong đó chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai kết hợp chiếm từ 4 đến 30% trọng lượng của trọng lượng lớp phủ ở dạng ướt.
15. Lớp phủ theo điểm 14, trong đó chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai kết hợp chiếm từ 5 đến 20% trọng lượng của trọng lượng lớp phủ ở dạng ướt.
16. Lớp phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 15, trong đó chất kết dính polyme ở dạng lỏng ở nhiệt độ và áp suất phòng.

17. Lớp phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 15, trong đó chất kết dính polyme được chọn từ một hoặc nhiều chất trong số acrylic, polyeste, epoxy, silicon, alkyd polyuretan hoặc polyvinyl butyral.
18. Lớp phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 15, trong đó nhựa trao đổi cation là nhựa trao đổi cation hữu cơ.
19. Lớp phủ theo điểm 18, trong đó nhựa trao đổi cation hữu cơ là copolyme styren và/hoặc divinylbenzen có nhóm mang điện tích âm.
20. Phương pháp sản xuất lớp phủ ức chế ăn mòn, trong đó phương pháp này bao gồm bước kết hợp:
- chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation;
 - chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat; và
 - chất kết dính polyme;
 - chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai là dạng hạt, cation hữu cơ là cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó; cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó được liên kết ion với nhựa trao đổi cation.
21. Phương pháp bảo vệ nền kim loại bao gồm phun lớp phủ ức chế ăn mòn lên nền, lớp phủ ức chế ăn mòn này chứa:
- chất ức chế ăn mòn thứ nhất bao gồm cation hữu cơ trong nhựa trao đổi cation;
 - chất ức chế ăn mòn thứ hai bao gồm hợp chất phosphat; và
 - chất kết dính polyme;
- chất ức chế ăn mòn thứ nhất và thứ hai là dạng hạt, cation hữu cơ là cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó; cation của benzotriazol hoặc dẫn xuất của nó được liên kết ion với nhựa trao đổi cation.

Fig.1

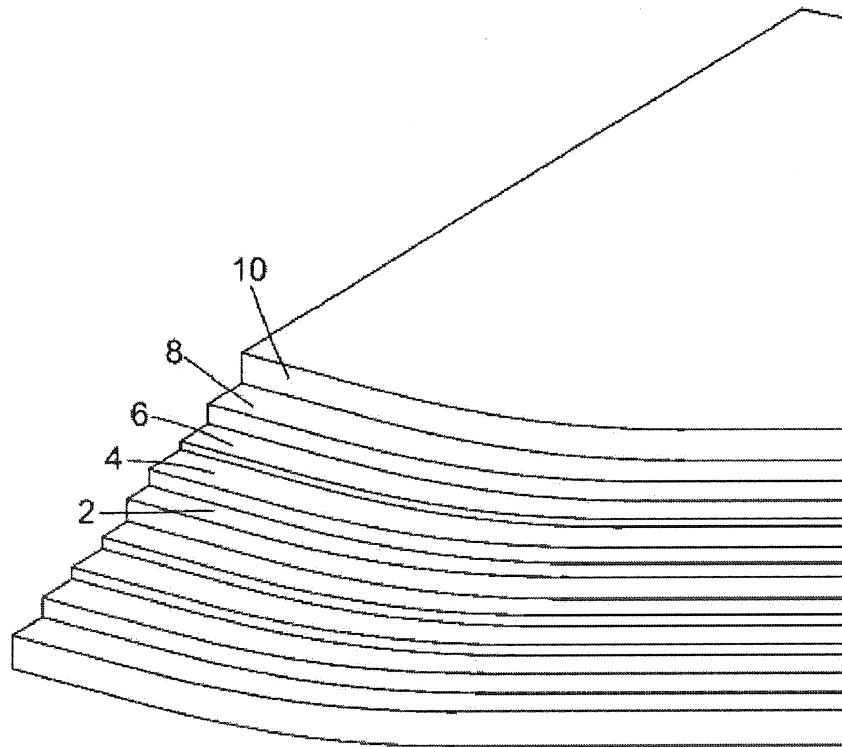
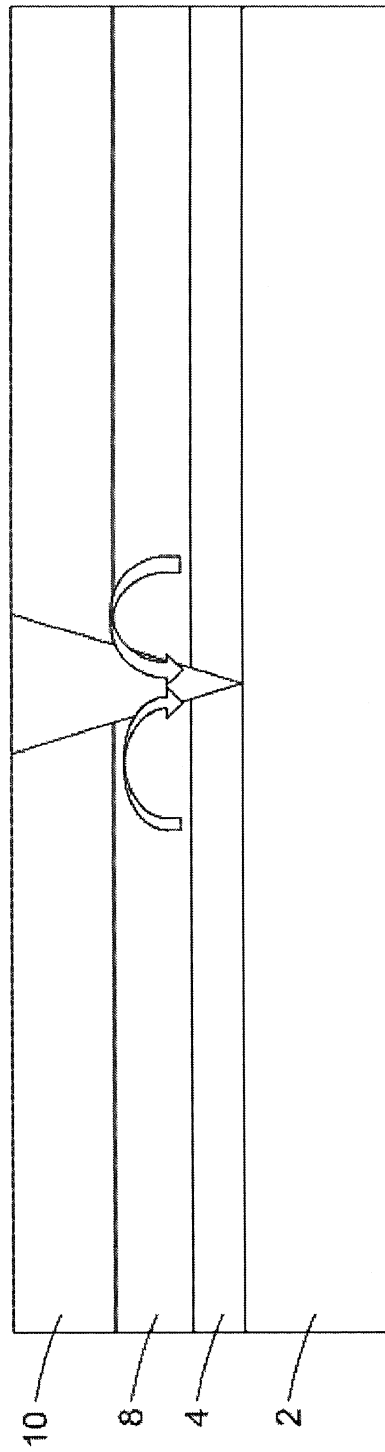


Fig.2



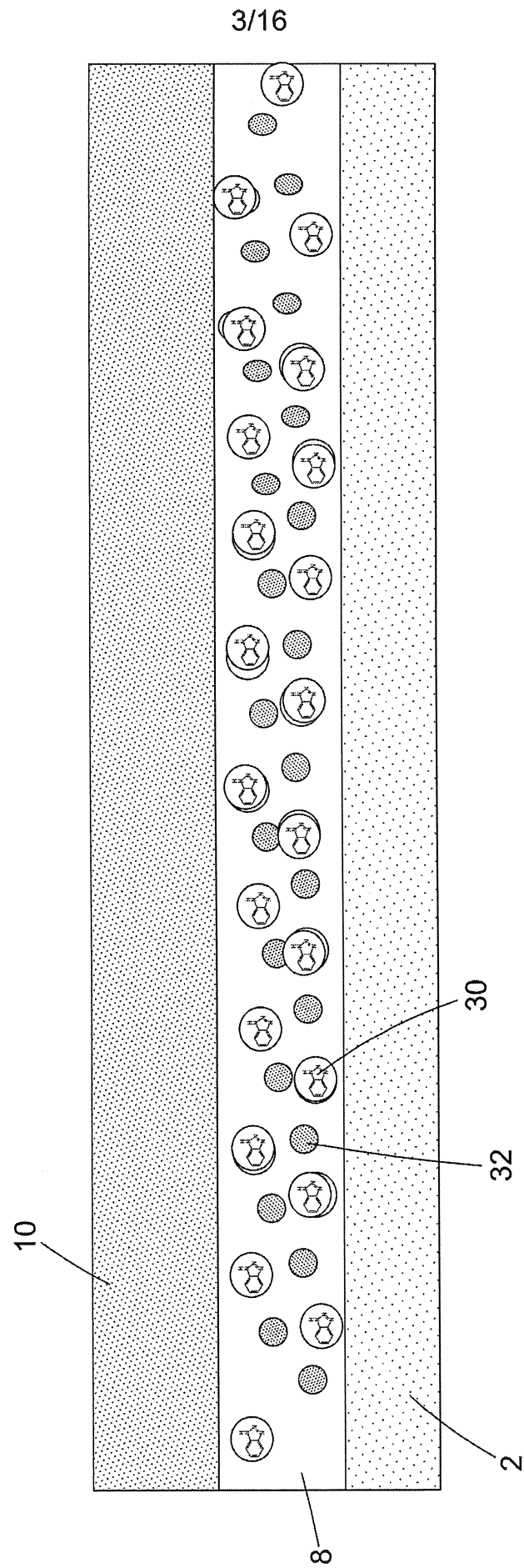
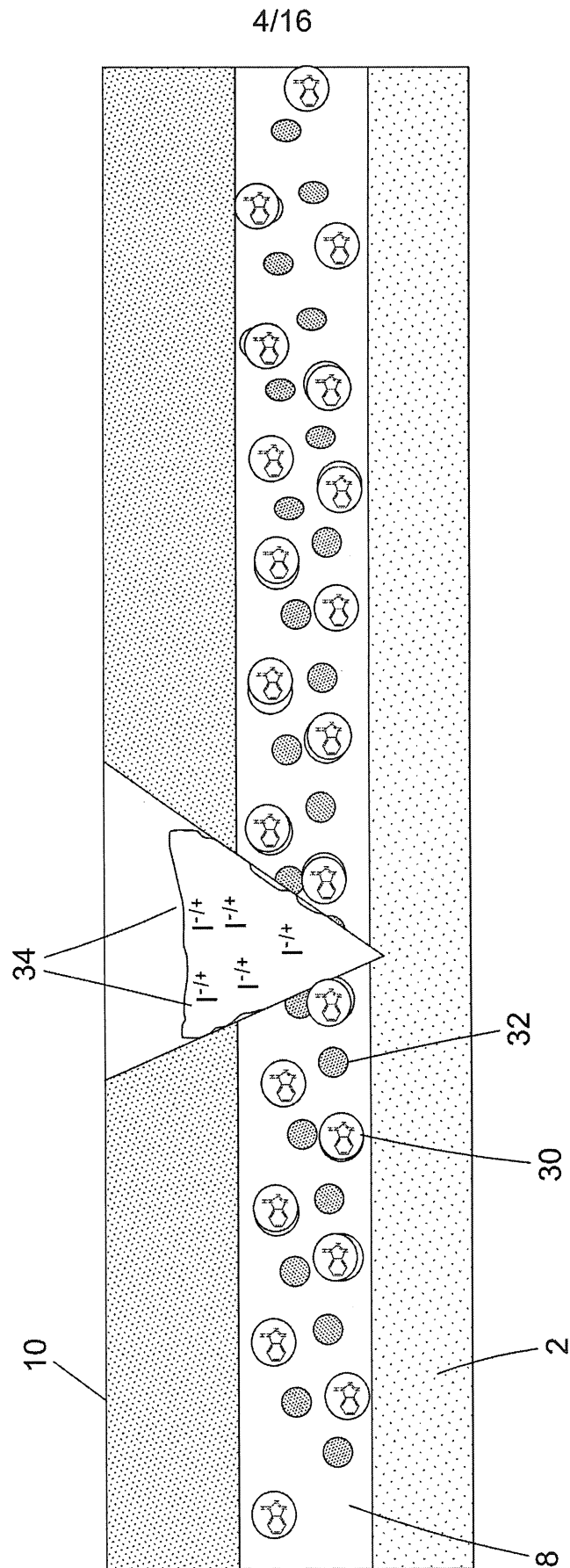


Fig. 3a



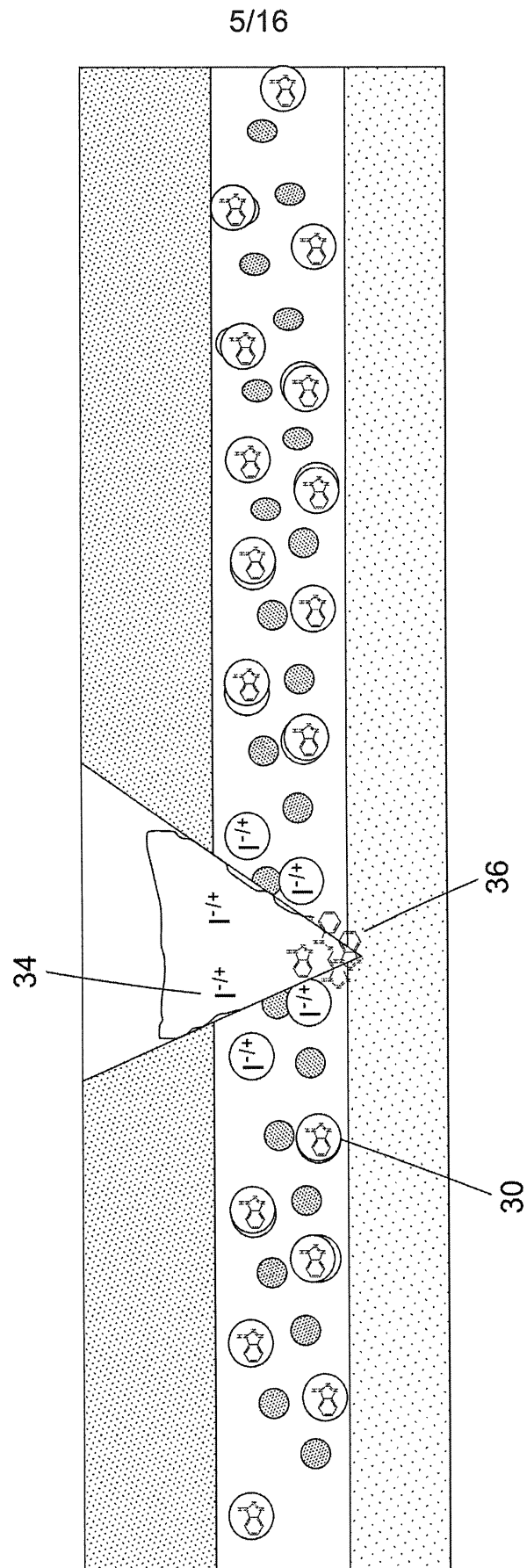


Fig. 3c

6/16

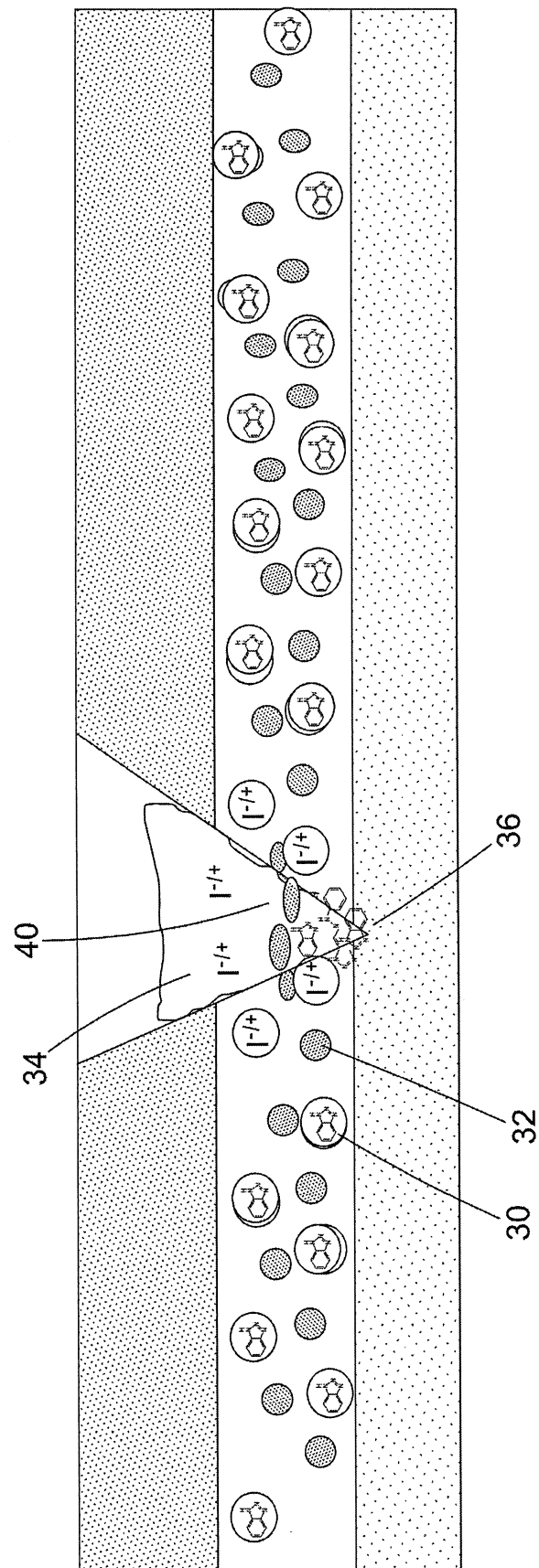


Fig. 3d

7/16

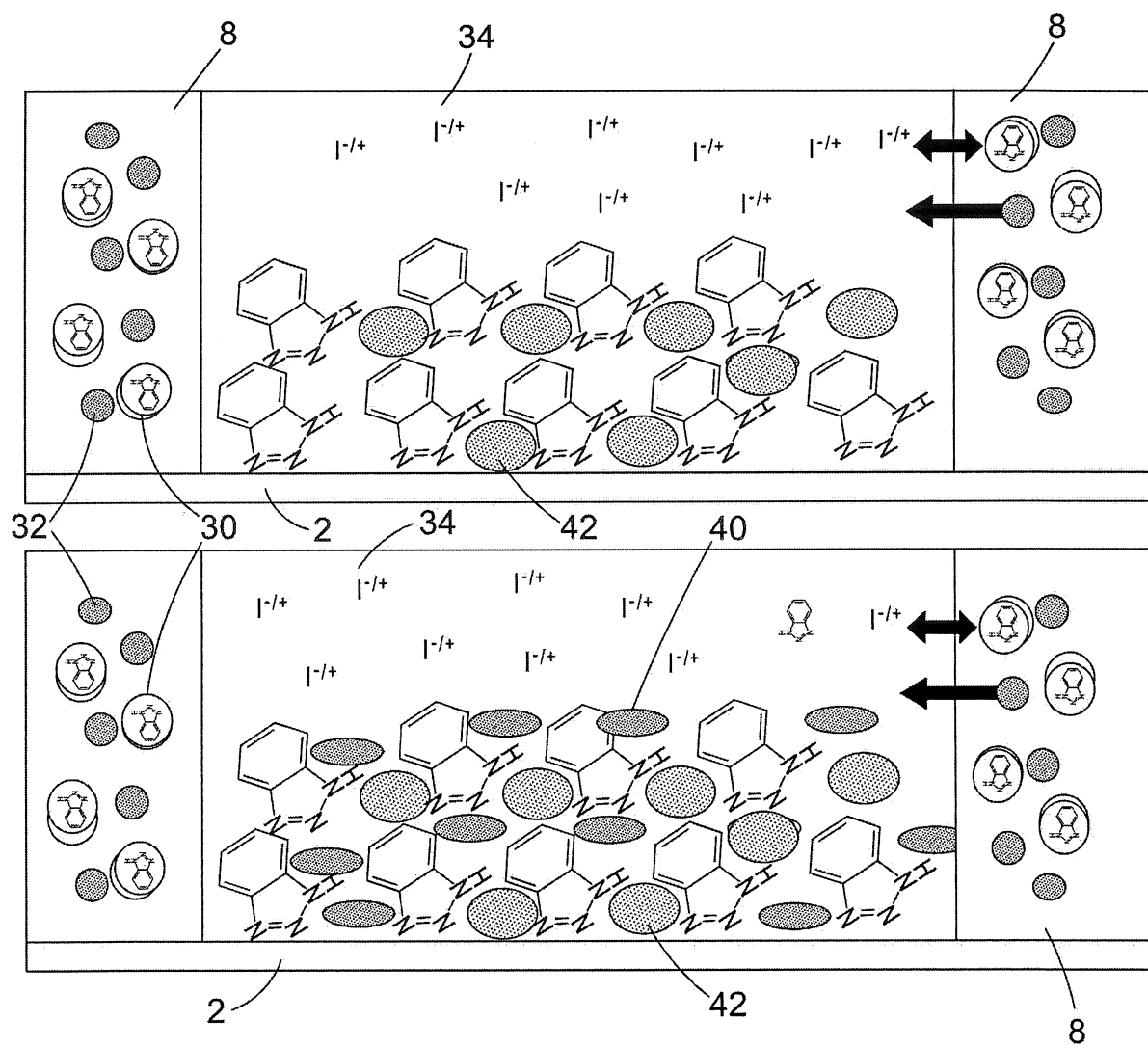


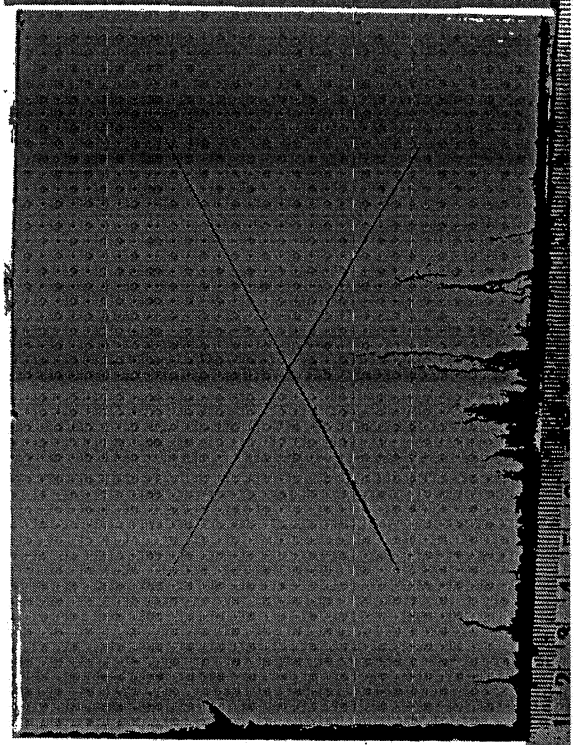
Fig. 3e

Fig.4

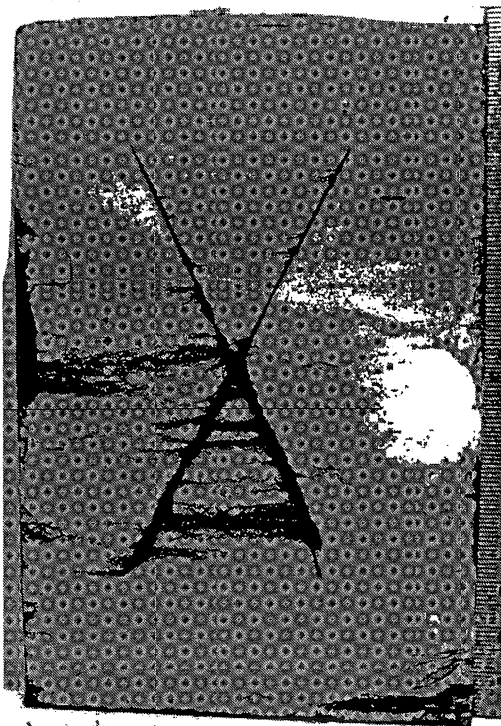
(a)



(b)



(c)



(d)

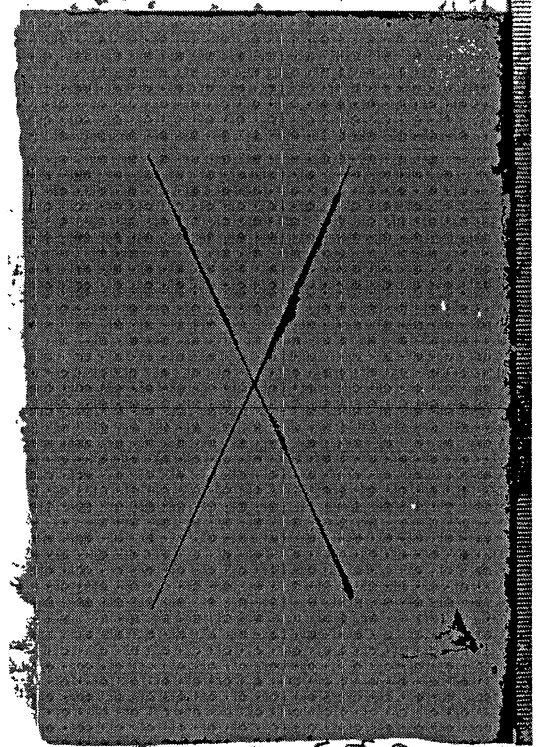
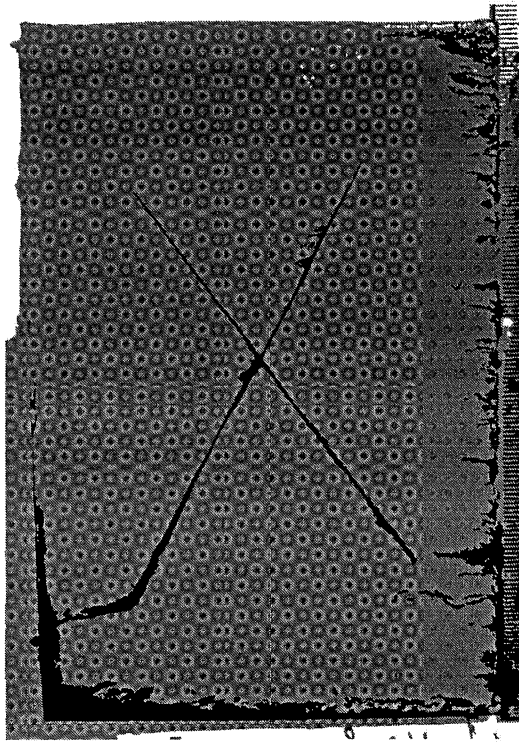
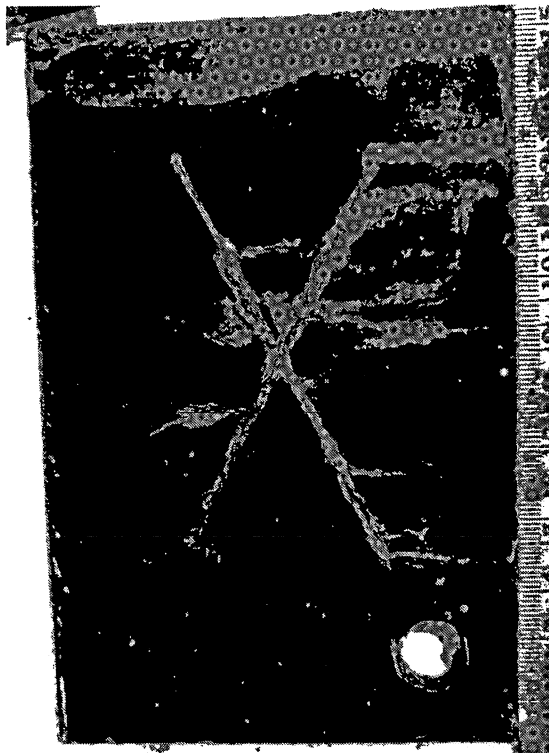


Fig.4

(e)



(f)



(g)

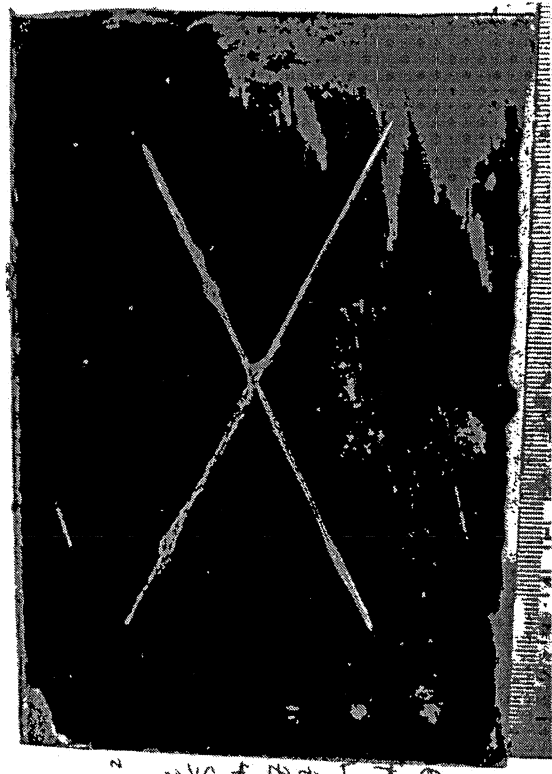
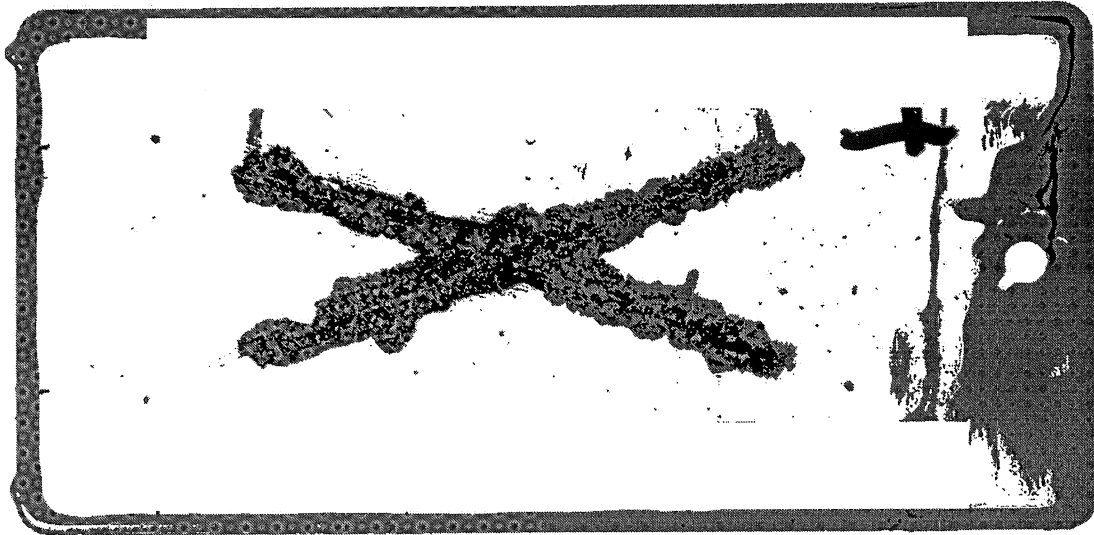


Fig.5

(a)



(b)

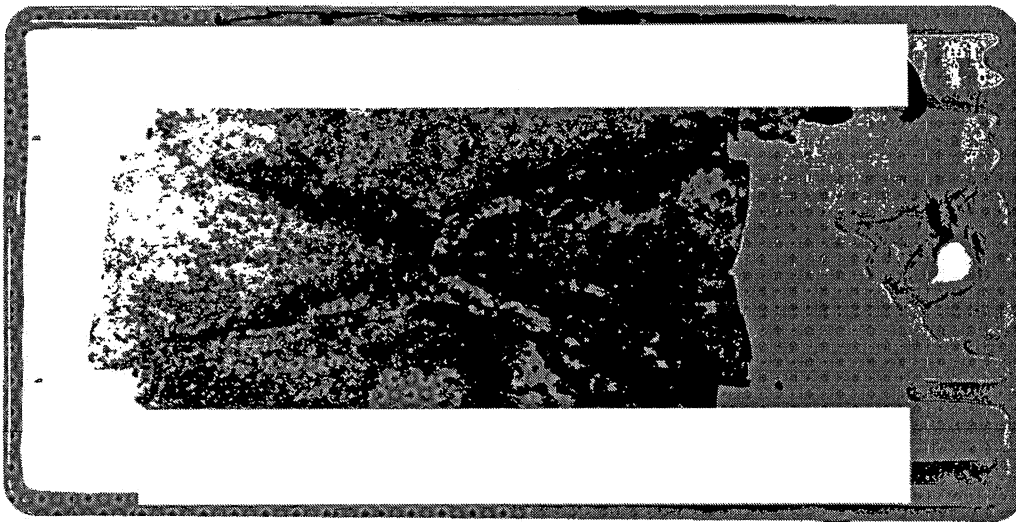
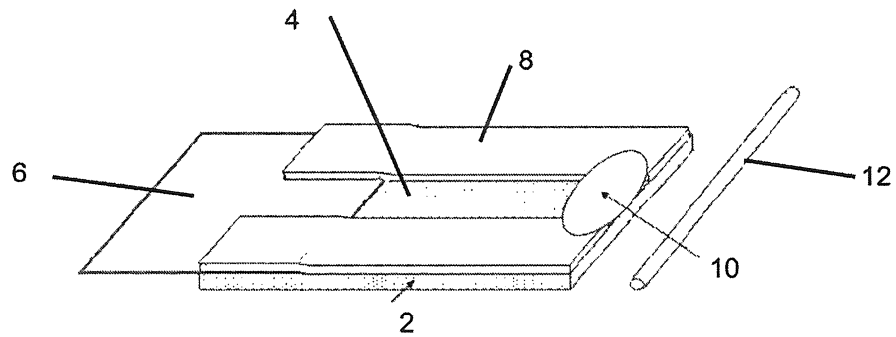


Fig.6

(a)



(b)

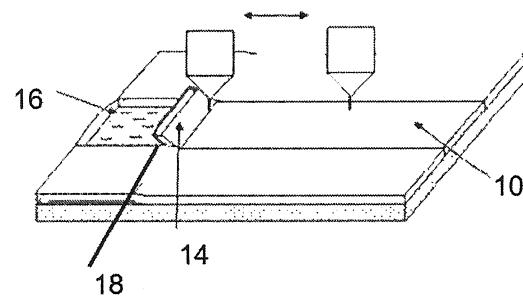


Fig.7

(a)



(b)

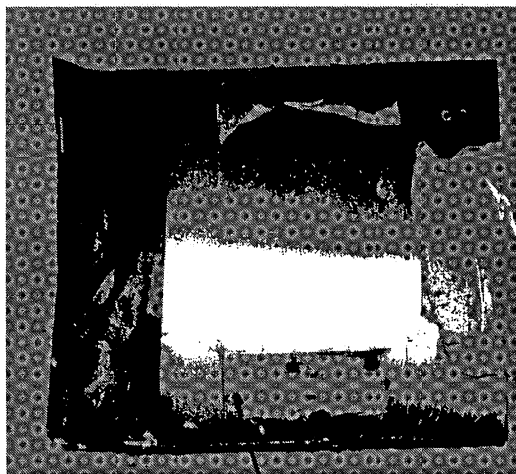


Fig.8

(a)



(b)

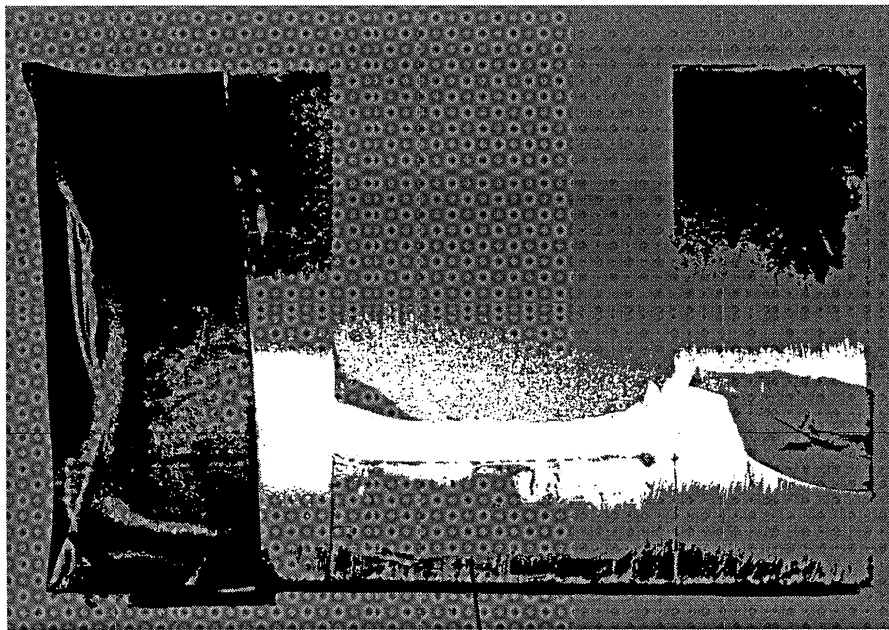


Fig.9

(a)

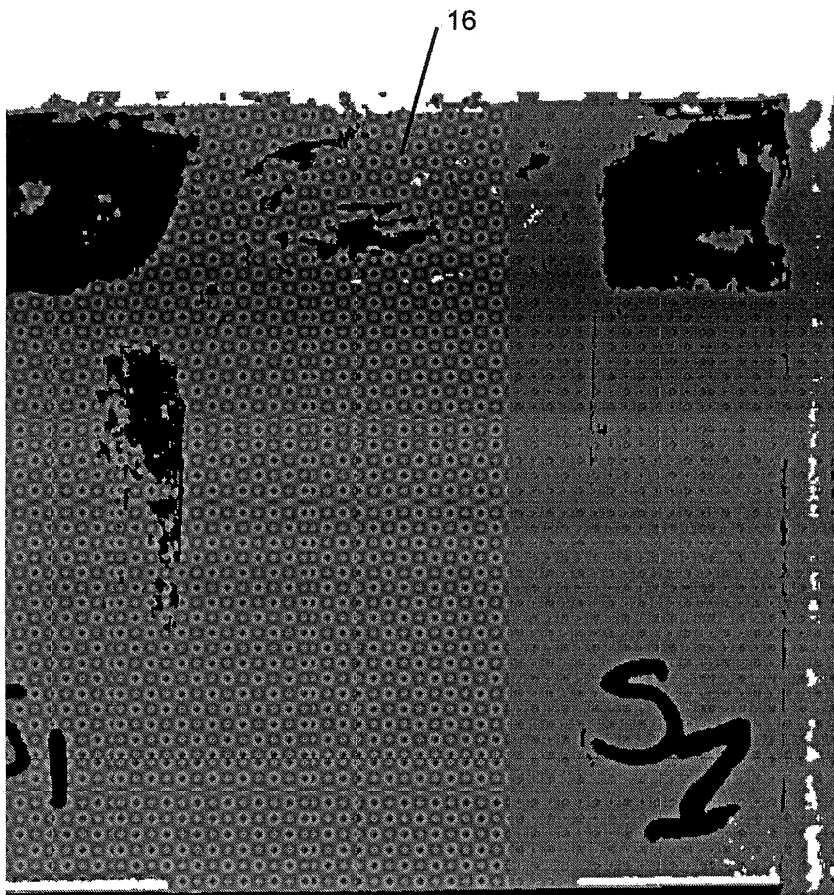
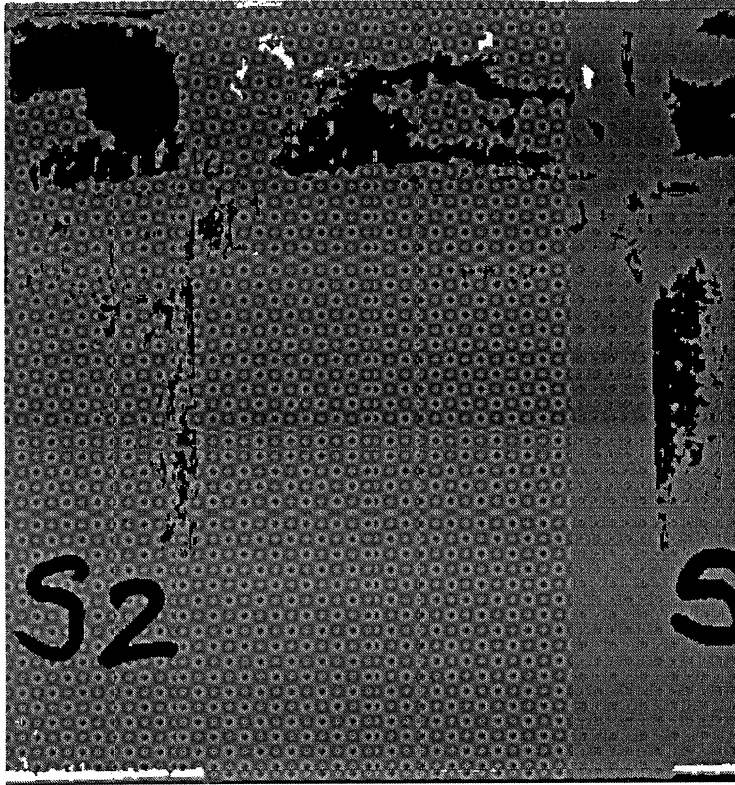


Fig.9 (b)



(c)

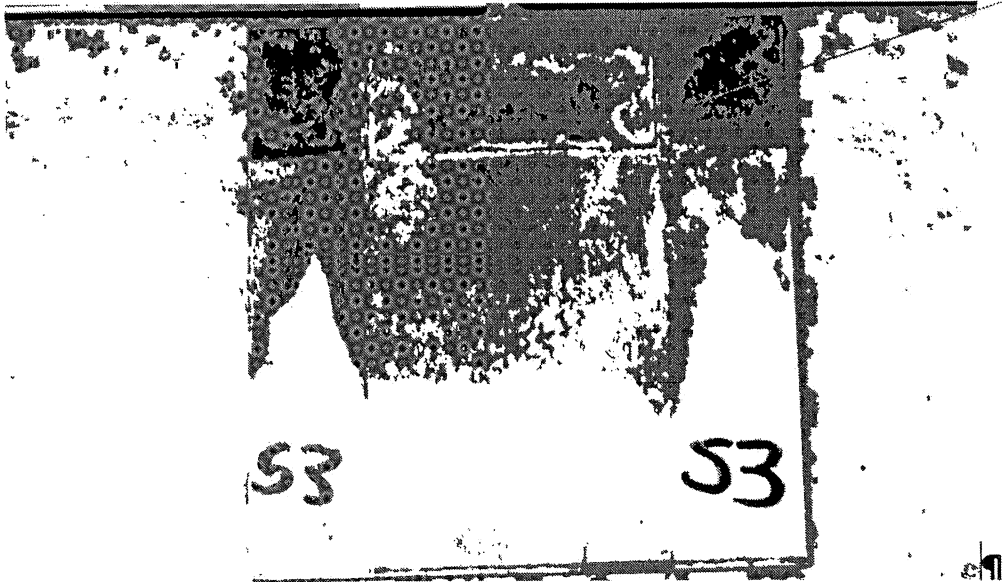


Fig.10

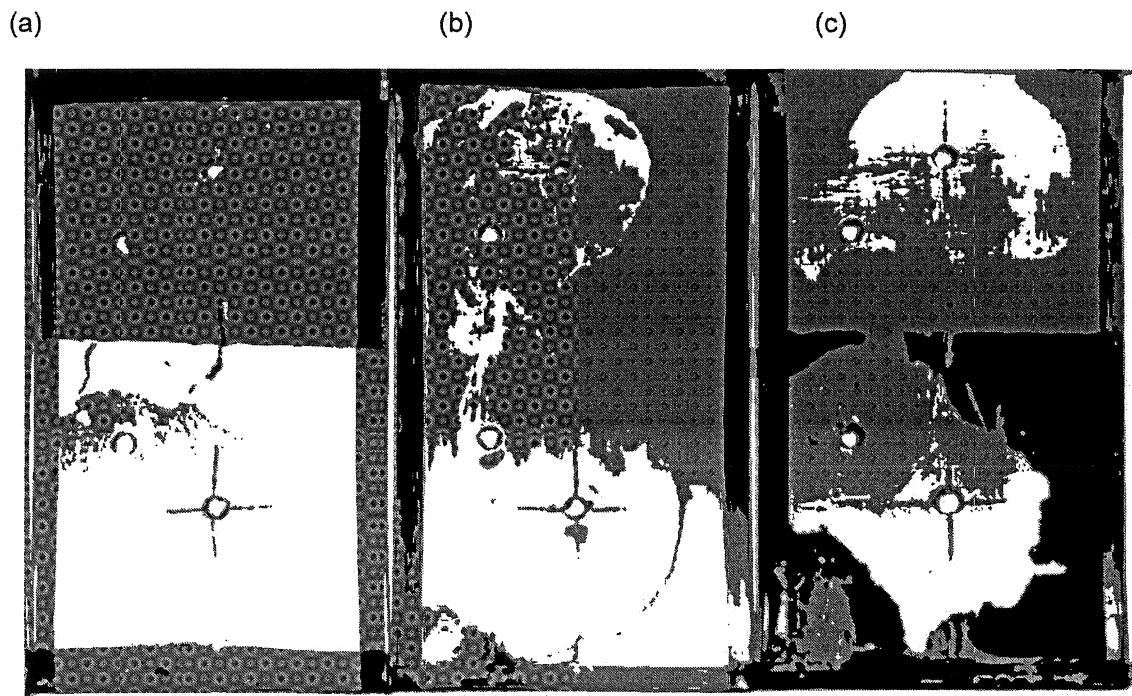


Fig.11

