



(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)



1-0044584

(51)^{2020.01} D07B 1/06; B60C 9/00; C25D 5/50

(13) B

(21) 1-2020-05272

(22) 25/04/2019

(86) PCT/KR2019/004986 25/04/2019

(87) WO2020/218640 A1 29/10/2020

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/01/2022 406A

(71) TREFIL ARBED KOREA CO., LTD. (KR)

15, Yusangongdan 7-gil, Yangsan-si Gyeongsangnam-do 08589, Republic of Korea

(72) PARK, Pyeong Yeol (KR); KIM, Hong Ki (KR); LEE, Dong Kil (KR); KIM, Sang Ho (KR).

(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) DÂY THÉP DÙNG ĐỂ GIA CỐ CAO SU VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DÂY THÉP NÀY

(21) 1-2020-05272

(57) Sáng chế đề cập đến dây thép dùng để gia cố cao su, trong đó sợi thép dùng cho dây thép có lớp mạ hợp kim ba thành phần hoặc bốn thành phần.

Sợi thép dùng cho dây thép theo sáng chế bao gồm lớp mạ Cu-M-Zn (M là một hoặc hai nguyên tố trong số Co, Ni, Cr, Mo, Al, In, hoặc Sn) và có gradien nồng độ trong đó tỷ lệ hàm lượng M trong vùng từ bề mặt đến 1/4 lớp mạ là 40% hoặc lớn hơn so với tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ, và dây thép dùng để gia cố cao su thu được bằng phương pháp sản xuất bao gồm: thực hiện mạ tuần tự trên bề mặt của sợi thép theo thứ tự Cu → M → Zn; thực hiện khuếch tán sơ cấp, đối với gradien nồng độ của M, bằng cách cho sợi thép đã mạ tuần tự được gia nhiệt cảm ứng tần số cao sử dụng tần số nằm trong khoảng từ 1 MHz đến 500 MHz; và thực hiện khuếch tán thứ cấp, sau khuếch tán sơ cấp, bằng cách gia nhiệt cảm ứng tần số trung bình sử dụng tần số từ 10 KHz đến 500 KHz.

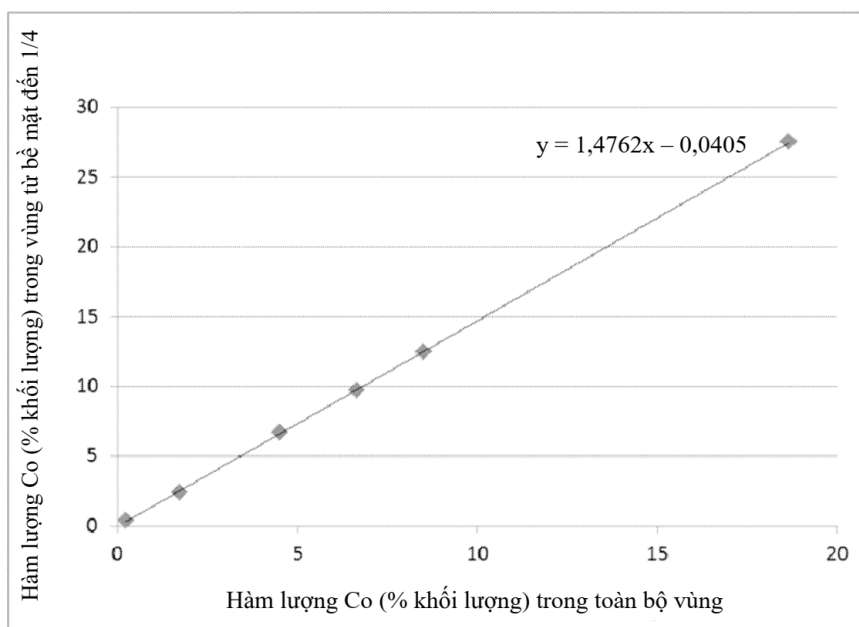


FIG. 2

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến dây thép để gia cố cao su nằm bên trong sản phẩm cao su, như là lốp xe, và cụ thể hơn là đề cập đến dây thép để gia cố cao su và phương pháp sản xuất dây thép này, trong đó thành phần hợp kim thứ ba được bổ sung thêm vào lớp mạ đồng thau sao cho thành phần hợp kim thứ ba có gradien nồng độ từ bề mặt của lớp mạ, bằng cách này nâng cao đáng kể độ bám dính với cao su, đặc biệt là sự bám dính lão hoá ẩm-nhiệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dây thép nằm trong lốp xe và được sử dụng để gia cố cao su, và lớp đồng thau được tạo ra trên bề mặt của dây thép để có độ bám dính cải thiện với cao su của lốp xe. Sợi thép như vậy có lớp đồng thau được tạo ra trên bề mặt nằm bên trong lốp xe sao cho sợi thép là một phần liên khối hoặc ở trạng thái bền của vài sợi bền, bằng cách này gia cố lốp xe.

Trong khi đó, sự bám dính giữa sợi thép phủ đồng thau và cao su của lốp xe giảm dần do nhiều yếu tố qua thời gian so với sự bám dính ở giai đoạn lưu hoá ban đầu, và các yếu tố chính làm giảm sự bám dính có thể là nhiệt độ và hơi ẩm cao tác dụng vào lốp xe trong khi xe vận hành.

Trước tiên, về nhiệt do vận hành xe, vì nhiệt độ của lốp tăng lên trong khi vận hành xe ở tốc độ cao, lưu huỳnh chưa lưu hoá hoàn toàn ở giai đoạn lưu hoá ban đầu sẽ lưu hoá, vì vậy lốp xe có độ cứng tăng lên và vì vậy làm tổn hao đàn hồi của riêng cao su, khiến suy giảm độ bền mỏi do tác động liên tục từ đường và khối lượng của xe. Thêm vào đó, nhiệt sinh ra trong khi vận hành gồm phản ứng bám dính giữa đồng thau và cao su để phát triển liên tục lớp đồng sunfua đã hình thành ở giai đoạn lưu hoá ban đầu. Lớp đồng sunfua phát triển tới chiều dày thích hợp hoặc dày hơn nữa dễ bị rạn nứt với lớp đồng

thau do sự tác động vào lớp, gây suy giảm sự bám dính.

Tiếp theo, về độ ẩm, khi cao su của lớp bị hư hỏng, hơi ẩm thâm nhập vào trong cao su của lớp dọc theo vị trí hư hỏng, gây phân huỷ và ăn mòn hoá học quanh sợi thép, đi kèm với sự giảm mạnh sự bám dính ban đầu hình thành ở thời điểm lưu hoá.

Do đó, để kéo dài thời gian sử dụng lớp được gia cố bằng dây thép, điều quan trọng là phải có sự bám dính lão hoá ẩm-nhiệt cao như sự bám dính cao ban đầu giữa sợi thép mạ và cao su của lớp.

Để cải thiện độ bám dính (chịu ăn mòn) chịu nhiệt và độ bám dính chịu ẩm như là các đặc tính chất lượng quan trọng được yêu cầu với dây thép, coban đã được biết đến là góp phần nâng cao sự bám dính giữa cao su và sợi thép được bổ sung thêm vào hợp chất cao su, hoặc nguyên tố coban có thể được bổ sung vào đồng thau cấu thành bề mặt của sợi thép để tạo ra lớp mạ hợp kim ba thành phần hoặc bốn thành phần.

Tuy nhiên, việc bổ sung phức chất coban vào hợp chất cao su gây ảnh hưởng có hại với cao su vì coban là chất xúc tác oxy hoá giống hầu hết kim loại chuyển tiếp. Nghĩa là coban trong cao su đã được biết đến là làm tăng tốc độ oxy hoá các phân tử cao su dien gây ra tiền lão hoá cao su cũng như tăng tốc độ bẻ gãy liên kết của cao su.

Thêm nữa, coban về cơ bản đóng vai trò hiệu quả làm chất gia tốc cho phản ứng bám dính với dây thép bị hạn chế đến khoảng 20% hoặc nhỏ hơn, có mặt trong vùng tiếp giáp với dây thép, trong tổng hàm lượng của coban đã thêm vào cao su, và vì vậy coban tương đối đắt tiền được bổ sung nhiều hơn mức cần thiết, khiến chi phí sản xuất cao.

Hơn nữa, do các vấn đề về môi trường mà coban rửa giải thành kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường khi lớp xe chứa coban trong cao su bị loại

bỏ sau khi sử dụng, các quy định về sử dụng coban trong lớp xe gần đây đã xuất hiện. Để giải quyết vấn đề này, các nhà sản xuất lớp xe được yêu cầu phát triển hợp chất không chứa coban dùng cho lớp xe, và sự phát triển kỹ thuật trong đó xử lý mạ đặc biệt để bù đắp bám dính được thực hiện với lớp mạ dây thép để đảm bảo sự bám dính giữa dây thép và hợp chất không chứa coban đã được thử nghiệm.

Đối với kỹ thuật đã được phát triển để đảm bảo sự bám dính giữa hợp chất không chứa coban dùng cho lớp xe và dây thép, công bố patent Hàn Quốc số 1993-0013214 và công bố patent Nhật Bản số 2003-171883 bộc lộ rằng độ bám dính chịu ăn mòn và chịu ẩm của dây thép được cải thiện bằng cách đơn giản là phủ hợp chất coban trên bề mặt của sợi thép mạ đồng thau trong khi kéo hoặc bện sợi thép mạ đồng thau. Tuy nhiên, hợp chất coban được phủ thông thường trên bề mặt của dây thép (sợi thép mạ) không tạo ra độ bền liên kết chắc chắn với lớp đồng thau, vì vậy chỉ ngăn suy giảm độ bám dính chịu ẩm với riêng cao su mà không ảnh hưởng tới lớp tiếp giáp bám dính giữa đồng thau và cao su, vì vậy hợp chất coban được biết đến là không có hiệu quả cao trong thực tế.

Ngoài ra, công bố patent Hàn Quốc số 2001-0003864 và số 2008-0072700 bộc lộ phương pháp trong đó một bể bôi trơn riêng biệt mà hợp chất coban được hoà tan trong đó được lắp ở bên ngoài cửa xả của bể kéo tại thời điểm kéo, vì vậy hợp chất coban, đã được phủ trên bề mặt của sợi thép mạ đồng thau đi qua bể bôi trơn, đi qua khuôn đúc cuối cùng để tạo thành hợp kim ba thành phần chứa đồng thau-coban trên bề mặt của lớp mạ đồng thau, bằng cách này cải thiện độ bám dính chịu ăn mòn và chịu ẩm. Tuy nhiên, phương pháp nêu trên được mong đợi tạo ra hiệu quả đã mô tả ở trên khi sản xuất với số lượng nhỏ hoặc trong trường hợp của một số thép mạ hợp kim ba thành phần ở giai đoạn ban đầu, nhưng khi khối lượng sản xuất tăng lên, nghĩa là khi qua thời gian hoạt động của bể bôi trơn, ma sát giữa khuôn đúc

và sợi thép bên trong bể sôi tron có thể tăng lên, và nhiệt lượng lớn sinh ra trong khuôn đúc có thể làm tăng nhiệt độ của chất lưu sôi tron trong bể sôi tron, dẫn tới suy giảm mạnh khả năng kéo, bằng cách này gây ra những lỗi nghiêm trọng trên bề mặt của sợi thép, hoặc đứt sợi, sau khi kéo.

Hơn nữa, trong phương pháp nêu trên, thành phần coban liên kết với bề mặt của dây thép có nồng độ cao là vài phần triệu (ppm) hoặc cao hơn, và nồng độ coban cao như vậy tuy không phải là vấn đề trong sản xuất số lượng sản phẩm nhỏ, nhưng trong sản xuất số lượng lớn, ma sát giữa coban dùng làm vật liệu bám dính trong khi thiêu kết các đầu nhọn bên trong khuôn đúc dùng trong kéo và coban chứa trong chất sôi tron làm tăng rạn nứt khuôn đúc, và các phần đầu nhọn của khuôn đúc bị đứt rời mắc ở đầu vào của khuôn đúc tiếp theo gây ra lỗi trên bề mặt sợi của sợi được kéo, làm tăng rạn nứt của sợi ở những chỗ lỗi của bề mặt khi ứng suất xoắn tác dụng bởi sự xoắn trong quy trình bện tiếp theo của các sợi thép bện, gây thiệt hại trong sản xuất.

Trong khi đó, công bố patent Hàn Quốc số 1995-0000929 bộc lộ phương pháp trong đó bề mặt của sợi thép lần lượt được mạ đồng, kẽm, (niken), và coban, và chịu quá trình khuếch tán, bằng cách này thu được lớp mạ bao gồm hợp kim ba thành phần hoặc bốn thành phần Cu-Zn-(Ni)-Co. Tuy nhiên, phương pháp như vậy chưa đưa vào sử dụng thực tế vì quy trình mạ lần lượt có nhược điểm ở chỗ do sự khác nhau về xu hướng ion hoá của các nguyên tố kim loại, các lớp mạ Cu và Zn thu được bằng cách mạ trước đó bị hoà tan bởi phản ứng thế khi được nhúng chìm trong dung dịch mạ để mạ nguyên tố thứ ba, như là Co.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Sáng chế đã được thực hiện để giải quyết vấn đề xảy ra trong tình

trạng kỹ thuật, và một khía cạnh của sáng chế là đề xuất dây thép để gia cố cao su, gồm sợi thép mạ hợp kim ba thành phần hoặc bốn thành phần, trong đó sợi thép được tạo kết cấu để có gradien nồng độ trong đó nguyên tố thứ ba, như là Co, cấu thành lớp mạ của dây thép được tạo nồng độ tương đối cao trong phần bề mặt trong lớp mạ, bằng cách này góp phần nhiều nhất có thể vào việc nâng cao sự bám dính với cao su, đặc biệt là nâng cao sự bám dính lão hoá, biểu hiện khả năng gia công kéo tuyệt vời, và giảm thiểu vấn đề về môi trường xảy ra khi sản phẩm lốp xe được loại bỏ sau khi sử dụng.

Một khía cạnh khác của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất dây thép để gia cố cao su, trong đó nguyên tố thứ ba trong lớp mạ có gradien nồng độ từ bề mặt của lớp mạ bằng cách sử dụng thứ tự mạ lần lượt, điều chỉnh tần số trong các quy trình khuếch tán bằng nhiệt, và hiệu ứng phát sinh từ sự khác nhau về tốc độ khuếch tán giữa các nguyên tố tương ứng.

Giải pháp kỹ thuật

Theo một khía cạnh của sáng chế, dây thép dùng để gia cố cao su, gồm ít nhất một sợi bên từ sợi thép mạ, trong đó sợi thép gồm lớp mạ Cu-M-Zn (M là một hoặc hai nguyên tố trong số Co, Ni, Cr, Mo, Al, In, hoặc Sn) và có gradien nồng độ trong đó tỷ lệ hàm lượng M trong vùng từ bề mặt đến 1/4 lớp mạ là 40% hoặc cao hơn so với tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ.

Theo dấu hiệu kỹ thuật của sáng chế, sợi thép mạ dùng cho dây thép có thể có gradien nồng độ trong đó tỷ lệ hàm lượng M trong vùng từ bề mặt đến 1/2 lớp mạ là 20% hoặc cao hơn so với tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ.

Theo một dấu hiệu kỹ thuật khác của sáng chế, khi tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ và tỷ lệ hàm lượng M trong vùng từ bề mặt

đến 1/4 lớp mạ trong sợi thép mạ dùng cho dây thép được biểu diễn bằng một biểu thức quan hệ, độ dốc của đường xu hướng có thể là 1,4 hoặc lớn hơn.

Theo một dấu hiệu kỹ thuật khác của sáng chế, khi tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ và tỷ lệ hàm lượng M trong vùng từ bề mặt đến 1/2 lớp mạ trong sợi thép mạ dùng cho dây thép được biểu diễn bằng một biểu thức quan hệ, độ dốc của đường xu hướng có thể là 1,2 hoặc lớn hơn.

Trong lớp mạ của sợi thép mạ dùng cho dây thép theo sáng chế, tổng hàm lượng của M tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% khối lượng, và tỷ lệ của Cu trong Cu và Zn ngoại trừ M tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 70% khối lượng.

Trong sợi thép mạ dùng cho dây thép theo sáng chế, chiều dày trung bình của toàn bộ vùng của lớp mạ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 μm ; đường kính của sợi thép tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 mm; và hàm lượng ZnO trong bề mặt của lớp mạ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35 mg/m^2 đến 50 mg/m^2 .

Khi sợi thép dùng cho dây thép theo sáng chế có gradien nồng độ trong đó tỷ lệ hàm lượng M trong vùng từ bề mặt đến 1/4 của lớp mạ Cu-M-Zn nhỏ hơn 40% so với tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ, hiệu quả cải thiện độ bám dính với cao su, thu được thông qua hợp kim của nguyên tố thứ ba (M), là không đáng kể, và vì vậy hiệu quả nâng cao sự bám dính lão hoá ẩm-nhiệt và khả năng gia công kéo không được mong đợi. Vì vậy, gradien nồng độ tốt hơn là được tạo ra sao cho tỷ lệ hàm lượng M bằng 40% hoặc cao hơn so với tỷ lệ hàm lượng M trong toàn bộ vùng của lớp mạ.

Dây thép dùng để gia cố cao su theo sáng chế được sản xuất bằng các bước: thực hiện mạ tuần tự trên bề mặt của sợi thép theo thứ tự $\text{Cu} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{Zn}$; thực hiện khuếch tán sơ cấp, đối với gradien nồng độ của M, bằng cách

cho sợi thép đã mạ tuần tự được gia nhiệt cảm ứng tần số cao sử dụng tần số từ 1 MHz đến 500 MHz; và thực hiện khuếch tán thứ cấp, sau khuếch tán sơ cấp, bằng cách gia nhiệt cảm ứng tần số trung bình sử dụng tần số từ 10 KHz đến 500 KHz.

Thông thường, khi các kim loại khác nhau được hợp kim hoá thông qua phản ứng giữa chúng, các hợp kim thay thế được tạo ra thông qua trao đổi vị trí trong mạng tinh thể chủ yếu được tạo ra. Do đó, theo sáng chế, trong việc lựa chọn nguyên tố thứ ba (M) bổ sung thêm để cải thiện độ bám dính với cao su ngoài đồng và kẽm cấu thành lớp mạ đồng thau thông thường, một nguyên tố có kích thước nguyên tử tương tự như đồng và kẽm là đối tượng được ưu tiên. Khi một nguyên tố có kích thước nguyên tử tương tự như đồng và kẽm trong khi góp phần cải thiện độ bám dính với cao su, coban (Co), niken (Ni), crôm (Cr), molybden (Mo), nhôm (Al), indi (In), hoặc thiếc (Sn) có thể được sử dụng, và ngoài những nguyên tố này, coban được quan sát thấy là đóng góp rất lớn cho việc cải thiện độ bám dính với cao su và khả năng gia công kéo của sợi.

Sợi thép dùng cho dây thép theo sáng chế có gradien nồng độ trong đó trong lớp mạ Cu-M-Zn, hàm lượng M là nguyên tố thứ ba giảm mạnh theo hướng vào bên trong từ bề mặt, nói cách khác, hàm lượng cao của M được duy trì trong phần bề mặt của lớp mạ. Để tạo gradien nồng độ như vậy, theo sáng chế, mạ điện được thực hiện theo thứ tự $\text{Cu} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{Zn}$ có tính đến xu hướng ion hoá của các nguyên tố kim loại, và sau đó xử lý nhiệt được thực hiện hai lần bằng cách sử dụng hệ thống gia nhiệt cảm ứng sử dụng các tần số khác nhau, bằng cách này điều chỉnh hướng khuếch tán và tỷ lệ của nguyên tố thứ ba (M) tùy theo sự khác nhau về hệ số khuếch tán và sự khác nhau về độ âm điện giữa các nguyên tố tương ứng, vì vậy thu được gradien nồng độ trong đó nguyên tố thứ ba được tập trung tương đối cao trong bề mặt của lớp mạ.

Gia nhiệt cảm ứng được sử dụng để gia nhiệt kim loại do cảm ứng điện từ, và vật dẫn điện, như là kim loại, được định vị trong cuộn dây dẫn dòng điện xoay chiều (tần số cao) qua nó phát nhiệt bởi trở kháng từ tổn hao dòng điện xoáy và tổn hao từ trễ. Gia nhiệt vật liệu cần gia nhiệt bằng cách sử dụng nhiệt năng vì vậy được gọi là gia nhiệt cảm ứng, và đặc biệt, gia nhiệt cảm ứng sử dụng dòng điện xoay chiều tần số cao được gọi là gia nhiệt cảm ứng tần số cao. Dòng điện xoay chiều tần số cao qua cuộn dây sinh ra từ thông biến thiên bởi dòng điện xoay chiều quanh cuộn dây, và dòng điện cảm ứng sinh ra trong vật dẫn điện đặt trong từ trường này. Dòng điện này được gọi là dòng điện xoáy. Nhiệt do hiệu ứng Joule sinh ra bởi trở kháng vốn có của vật liệu cần gia nhiệt và dòng điện xoáy, và nhiệt do hiệu ứng Joule như vậy được gọi là tổn hao dòng điện xoáy. Tổn hao dòng điện xoáy là nguồn nhiệt của gia nhiệt cảm ứng. Gia nhiệt cảm ứng như vậy bị hạn chế ở các vật dẫn điện, và các kỹ thuật ứng dụng cần được sử dụng cho các vật không dẫn điện khác. Ngoài các vật dẫn điện, chất từ tính, đặc biệt là sắt, có thể gây ra tổn hao dòng điện do từ hoá, được gọi là tổn hao từ trễ ngoài tổn hao dòng điện xoáy, và vì vậy tạo thuận lợi cho việc gia nhiệt và có hiệu quả gia nhiệt tốt hơn các kim loại màu.

Mặt khác, khi dòng điện xoay chiều chạy qua vật dẫn điện, mật độ dòng điện giảm đi tại tâm của vật dẫn, và vì vậy phần lớn dòng điện chảy mạnh trên bề mặt vật dẫn điện, và xu hướng đó được gọi là hiện tượng bề mặt hoặc hiệu ứng bề mặt. Lý do là về phía tâm của vật dẫn điện, càng nhiều liên kết từ thông sinh ra để làm tăng độ tự cảm, bằng cách này làm cho dòng điện xoay chiều khó chảy qua.

Hiện tượng bề mặt được xác định bởi tần số và vật liệu, và chiều sâu của vùng được gia nhiệt được biểu diễn bởi phương trình sau:

$$\delta = 5.033 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_s \cdot f}} \text{ [cm]}$$

δ = chiều sâu thâm nhập của dòng điện, ρ = trở kháng vốn có của vật liệu ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$), f = tần số (Hz), μ_s = hằng số thẩm từ tương đối

Trong phương trình trên, chiều sâu thâm nhập của dòng điện (δ) là chiều sâu trong đó 90% điện năng được tập trung trên vùng từ bề mặt đến δ , và trong trường hợp cùng vật liệu, tần số càng cao, chiều sâu thâm nhập càng nhỏ, và vì vậy gia nhiệt được tập trung gần bề mặt.

Vì vậy, theo sáng chế, khi lớp mạ được tạo ra trên sợi thép bằng cách sử dụng hiệu ứng bề mặt, việc mạ tuần tự được thực hiện theo thứ tự $\text{Cu} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{Zn}$, và sau đó khuếch tán hai giai đoạn được thực hiện bằng cách thực hiện gia nhiệt cảm ứng tần số cao sử dụng tần số từ 1 MHz đến 500 MHz để gây ra khuếch tán sơ cấp chỉ ở lớp M-Zn và thực hiện gia nhiệt cảm ứng tần số trung bình sử dụng tần số từ 10 KHz đến 500 KHz để khuếch tán bằng nhiệt toàn bộ lớp mạ Cu-M-Zn, vì vậy thu được sợi thép dùng cho dây thép có gradien nồng độ trong đó nguyên tố M được phân bố tương đối cao hơn ở phần bề mặt của lớp mạ và hàm lượng của nguyên tố M giảm dần về phía bên trong của lớp mạ.

Ngoài ra, tốc độ khuếch tán của một kim loại chịu ảnh hưởng lớn bởi nhiệt độ khuếch tán, thời gian khuếch tán, hệ số khuếch tán của kim loại, và tốc độ khuếch tán của mỗi nguyên tố có thể được biểu diễn bởi phương trình sau:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

D: tốc độ khuếch tán ($\text{m}^2/\text{giây}$), D_0 : hệ số khuếch tán, Q: năng lượng kích hoạt, R: hằng số chất khí, T: nhiệt độ tuyệt đối

Nói chung, tốc độ khuếch tán của Zn lớn hơn tốc độ khuếch tán của Cu, và nguyên tố M nằm giữa lớp kẽm và lớp đồng, là các lớp mạ, nhanh chóng khuếch tán về phía Zn trong bề mặt, và kết quả của sự khuếch tán định hướng

đó, gradien nồng độ có thể được hình thành sao cho nguyên tố M được phân bố nhiều hơn trong bề mặt ngoài của lớp mạ và được phân bố tương đối nhỏ ở bên trong của lớp mạ gần lõi thép.

Trong khi đó, các nguyên tố tương ứng là khác nhau về điện tích hạt nhân và cấu hình điện tử, và vì vậy có các lực hút điện tử khác nhau khi liên kết với nguyên tử của một nguyên tố khác. Mức độ hút điện tử như vậy được gọi là độ âm điện. Độ âm điện và ái lực điện tử có nghĩa khác nhau, và ái lực điện tử tương ứng với thuật ngữ năng lượng được sử dụng cho đơn nguyên tử. Khi các nguyên tử giống nhau được liên kết với nhau, như là phân tử H_2 , hai nguyên tử có cùng mức độ âm điện. Cả hai nguyên tử có cùng khả năng hút một cặp điện tử chung và vì vậy tham gia với cặp điện tử như nhau và cặp điện tử có mặt đều ở gần hạt nhân của các nguyên tử hydro tương ứng.

Khi hai nguyên tử có mức độ âm điện khác nhau được liên kết với nhau, cặp điện tử rất có khả năng ở gần nguyên tố có mức độ âm điện lớn hơn. Trong trường hợp của phân tử HCl , clo có độ âm điện lớn hơn hydro, và vì vậy cặp điện tử liên kết của $H-$ rất có khả năng ở gần clo hơn so với hydro. Điều này nghĩa là nguyên tử Cl mang điện tích âm một phần và nguyên tử H mang điện tích dương một phần. Như vậy, các điện tích dương và âm với cùng kích thước tách biệt với nhau ở một khoảng cách nhất định trong phân tử được gọi là lưỡng cực. Phân tử HCl là một lưỡng cực có tâm ở giữa điện tích dương và điện tích âm, và có phân cực. Một phân tử chứa hai nguyên tử với mức độ âm điện khác nhau có phân cực.

Cường độ lưỡng cực được tính bằng cách nhân khoảng cách giữa các điện tích của lưỡng cực, nghĩa là mô-men lưỡng cực. Các phân tử phân cực cao có mô-men lưỡng cực lớn và các phân tử không phân cực không có mô-men lưỡng cực. Một phân tử với các liên kết giữa ba hoặc nhiều hơn ba nguyên tử có một liên kết phân cực, nhưng có thể là một phân tử không phân

cực về mặt năng lượng. Cacbon dioxit tương ứng với trường hợp như vậy. Phân tử CO_2 là phân tử thẳng hàng, và có phân cực vì oxy có độ âm điện cao hơn cacbon. Tuy nhiên, mô-men của cả phân tử là tổng của các mô-men lưỡng cực tương ứng, và được tính là trị số vec-tơ. Như đối với CO_2 , các lưỡng cực liên kết hoàn toàn ngược hướng nhau và vì vậy bù trừ hoàn toàn cho nhau, dẫn tới mô-men phân tử bằng không, và vì vậy, CO_2 dường như có tính chất không phân cực. Trong khi đó, phân tử nước (H_2O) có dạng uốn cong, và vì vậy hai lưỡng cực không bù trừ cho nhau mà đúng hơn là bổ sung một phần cho nhau. Kết quả là, phân tử H_2O về cơ bản có phân cực với mô-men lưỡng cực.

Đối với phép đo độ âm điện, phương pháp đo sử dụng năng lượng liên kết phân tử là phổ biến nhất. Một phân tử được tạo ra bởi liên kết của hai nguyên tử với các mức độ âm điện khác nhau có nhiều năng lượng hơn mong đợi. Độ bền của liên kết này thu được bởi năng lượng cộng hoá trị giữa các nguyên tử cộng với lực hút giữa các điện tích trái dấu tại cả hai đầu của các lưỡng cực liên phân tử liên kết. Vì vậy, lực liên kết bổ sung do sự hút liên phân tử này, và khái niệm đó được sử dụng để cho phép đo độ âm điện của mỗi nguyên tố. Trong khi đó, độ âm điện của mỗi nguyên tố là không quan trọng, nhưng sự khác nhau về độ âm điện giữa hai nguyên tử liên kết là khá quan trọng. Vì vậy, một sự khác nhau nhỏ về độ âm điện dẫn tới liên kết có phân cực tương đối nhỏ và một sự khác nhau lớn về độ âm điện dẫn đến liên kết có phân cực tương đối lớn, vì vậy phần lớn các cặp điện tử có mặt quanh nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

Sự khác nhau về độ âm điện như vậy có thể được sử dụng để cho phép hợp kim hoá thông qua bổ sung ion kim loại có độ âm điện tương tự với Cu và Zn. Liên kết giữa các kim loại với mức độ âm điện tương tự có thể được sử dụng để thu được sợi thép dùng cho dây thép, có gradien nồng độ của nguyên tố thứ ba (M) theo chiều sâu từ bề mặt của lớp mạ.

Khi dây thép thực sự bám dính với cao su, phản ứng xảy ra tại vùng 1/4 hoặc 1/2 chiều sâu của lớp mạ của sợi thép. Vì vậy, khi nguyên tố thứ ba để gia cố bám dính được phân bố nhiều hơn ở bề mặt của lớp mạ, hiệu quả gia cố có thể tăng lên và khả năng gia công kéo có thể được cải thiện.

Khi coban được sử dụng làm nguyên tố thứ ba trong lớp mạ của hợp kim ba hoặc bốn kim loại trong sợi thép dùng cho dây thép, coban có mặt ở dạng cation xen kẽ bên trong lớp oxit ZnO của lớp mạ, bằng cách này gia tăng lượng điện tích dương trong lớp oxit, và Co, thay vì Zn, trước tiên gây ra phản ứng oxy hoá với hơi ẩm thâm nhập vào bên trong lúc lão hoá, đặc biệt là lão hoá ẩm-nhiệt, trong dây thép bám dính với cao su, bằng cách này góp phần nâng cao sự bám dính thông qua việc ngăn chặn tách kẽm.

Hiệu quả có lợi

Dây thép dùng để gia cố cao su theo sáng chế có sự bám dính nâng cao, đặc biệt là bám dính lão hoá với cao su bởi sự có mặt của coban với hàm lượng tương đối cao trong phần bề mặt của lớp hợp kim của sợi thép cấu thành dây thép, bằng cách này cải thiện độ bền của sản phẩm lốp xe.

Hơn nữa, coban chứa trong lớp mạ của sợi thép dùng cho dây thép có thể biểu hiện các đặc tính bám dính thay thế cho vai trò của hợp chất coban hiện có chứa trong cao su của lốp xe để nâng cao sự bám dính, và vì vậy có thể phát triển lốp xe không gây ra ô nhiễm môi trường cũng như không làm suy giảm khả năng gia công kéo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ mặt cắt ngang của lớp mạ hợp kim ba thành phần của sợi thép dùng làm dây thép theo sáng chế.

Fig.2 là đồ thị thể hiện hàm lượng Co trong vùng từ bề mặt đến 1/4 lớp

mạ trong sản phẩm chứa Co.

Fig.3 là đồ thị thể hiện hàm lượng Co trong vùng từ bề mặt đến 1/2 lớp mạ trong sản phẩm chứa Co.

Fig.4 là hình vẽ thể hiện chỉ số bám dính lão hoá hơi nước của dây thép theo hàm lượng Co trong cao su.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất tính đến các mục đích đã mô tả ở trên và gồm các dấu hiệu kỹ thuật của sáng chế có thể được hiểu chi tiết hơn qua các ví dụ sau đây. Các ví dụ là các ví dụ ưu tiên được đề xuất để hiểu được sáng chế, và phạm vi bảo hộ của sáng chế không bị giới hạn hoặc hạn chế ở những ví dụ này.

Trước tiên, sợi thép dùng làm dây thép, có đường kính sợi bằng 1,75 mm, được chuẩn bị. Bề mặt của sợi thép trải qua mạ lần lượt theo thứ tự Cu $\rightarrow$ M $\rightarrow$ Zn để tạo ra lớp mạ hợp kim ba thành phần có mặt cắt như thể hiện trên Fig.1. Co là nguyên tố thứ ba được sử dụng với hàm lượng thay đổi trong khoảng từ 1% đến 20%. Nhiều mẫu của các ví dụ và ví dụ so sánh được thể hiện trong Bảng 1 bên dưới được chuẩn bị bằng cách thay đổi các hàm lượng của ba nguyên tố hợp kim cấu thành lớp mạ.

Để khảo sát các đặc tính bám dính và khả năng gia công kéo theo hàm lượng Co và gradien nồng độ trong phần bề mặt, các mẫu đã được cho trải qua khuếch tán bằng nhiệt cảm ứng. Để đem lại gradien nồng độ của Co cho lớp mạ của mỗi mẫu, mỗi mẫu được cho trải qua khuếch tán bằng nhiệt cảm ứng hai lần sử dụng các tần số khác nhau bằng cách sử dụng hiệu ứng bề mặt của khuếch tán bằng nhiệt cảm ứng.

Trước tiên, gia nhiệt cảm ứng sơ cấp được thực hiện bằng cách sử

dụng tần số cao 500 MHz sao cho khuếch tán xảy ra trong bề mặt của lớp mạ, nghĩa là chỉ với lớp mạ Co-Zn, và sau đó gia nhiệt cảm ứng thứ cấp được thực hiện bằng cách sử dụng tần số trung bình 30 KHz sao cho khuếch tán xảy ra trong toàn bộ vùng của lớp mạ, nghĩa là với lớp mạ Cu-Co-Zn. Nhiệt độ khuếch tán đo được của lớp mạ là 420°C và thời gian khuếch tán là 5 giây đối với gia nhiệt cảm ứng sơ cấp và 10 giây đối với gia nhiệt cảm ứng thứ cấp, vì vậy gradient nồng độ đối với tỷ lệ hàm lượng Co được tạo ra sao cho tỷ lệ hàm lượng Co là cao trong phần bề mặt của lớp mạ và tỷ lệ hàm lượng Co giảm đi gần hơn với thép nền.

Trong Bảng 1 bên dưới, mẫu của ví dụ so sánh 1 là sợi thép mạ đồng thau thông thường không chứa Co, và được chuẩn bị để so sánh sự bám dính với các lớp mạ hợp kim ba thành phần chứa Co. Mẫu của ví dụ so sánh 2 được chuẩn bị để khảo sát liệu gradient nồng độ của nguyên tố kim loại Co có thu được hay không bằng khuếch tán tần số cao. Mạ lần lượt Cu-Co-Zn được thực hiện sao cho hàm lượng Co là 5% khối lượng, và sau đó chỉ gia nhiệt cảm ứng được thực hiện bằng cách sử dụng tần số trung bình 30 KHz trong khi nhiệt độ khuếch tán là 420°C và thời gian khuếch tán là 15 giây.

Các mẫu với đường kính 1,75 mm thu được qua quy trình đó được kéo thành đường kính 0,3 mm bằng kéo ước, và sau đó, ba sợi bên của cùng một mẫu sợi thép được ghép để sản xuất dây thép $3 \times 0,30$.

Để khảo sát % Co, % Cu, và lượng chất bám dính trong lớp mạ của sợi thép dùng cho dây thép, ICP đã được sử dụng, và để phân tích % Co trong những vùng từ bề mặt đến $1/4$ và $1/2$ của lớp mạ, mỗi sợi mạ được nhúng chìm trong dung dịch tẩy đồng thau 25% trong một khoảng thời gian định trước, để hoà tan một phần của bề mặt lớp mạ, trong đó khoảng thời gian nhúng chìm thu được từ phương trình tính toán dưới đây. Ngoài ra, hàm lượng Co tại mỗi vị trí được phân tích để kiểm tra gradient nồng độ.

(1) Khoảng thời gian nhúng chìm để hoà tan vùng từ bề mặt đến 1/4 lớp mạ = $CW/4 \cdot (80,186 \cdot D - 21,862)$

(2) Khoảng thời gian nhúng chìm để hoà tan vùng từ bề mặt đến 1/2 lớp mạ = $CW/2 \cdot (80,186 \cdot D - 21,862)$

* C/W: tổng lượng chất bám dính mạ (g/kg), D: đường kính sợi (mm)

Các mẫu sợi thép mạ thu được từ quy trình sản xuất được cho kéo ước để đánh giá khả năng gia công kéo, và các sản phẩm cao su có dây thép ở bên trong được sản xuất bằng cách sử dụng các mẫu sợi thép này được đánh giá độ bám dính ban đầu và độ bám dính lão hoá ẩm nhiệt theo sự thay đổi hàm lượng Co.

Bảng 1

Phân loại		Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Tần số gia nhiệt cảm ứng	Sơ cấp	30 KHz	30 KHz	5000 MHz	500 MHz	500 MHz	500 MHz	500 MHz	500 MHz
	Thứ cấp	-	-	30 KHz	30 KHz	30 KHz	30 KHz	30 KHz	30 KHz
Cu/(Cu+Zn)		62	62	62	62	62	62	62	62
Zn/(Cu+Zn)		38	38	38	38	38	38	38	38
Co/(Cu+ Zn+Co)	Co trong toàn bộ lớp	-	5	1	3	5	7	10	20
	Co trong vùng từ bề mặt đến 1/4	-	5	1,4	4,2	7	9,8	14	28
	Co trong vùng từ bề mặt đến 1/2	-	5	1,2	3,6	6	8,4	12	24

Phân loại		Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Khả năng gia công kéo		⊙	△	○	○	○	○	○	○
Các đặc tính bám dính	Ban đầu	○	○	○	○	○	○	○	○
	Lão hoá ẩm-nhiệt	×	△	○	○	⊙	○	○	○

Khả năng gia công kéo và các đặc tính bám dính bởi hợp chất hợp kim của lớp mạ và quy trình gia nhiệt khuếch tán

Như được thể hiện trong Bảng 1 ở trên, trong ví dụ so sánh 2 trong đó chỉ có khuếch tán sơ cấp sau khi mạ tuần tự được thực hiện, nồng độ Co là 5%, sự đồng nhất trong toàn bộ vùng của lớp mạ, nhưng các ví dụ từ 1 đến 6 trong đó khuếch tán được thực hiện hai lần bằng cách sử dụng các tần số gia nhiệt cảm ứng khác nhau thể hiện gradient nồng độ trong đó hàm lượng Co trong các vùng từ bề mặt đến 1/4 và 1/2 chiều sâu của lớp mạ tương ứng là 40% hoặc lớn hơn và 20% hoặc lớn hơn so với tổng hàm lượng Co. Fig.2 là đồ thị thể hiện hàm lượng Co trong vùng từ bề mặt đến 1/4 lớp mạ trong các ví dụ từ 1 đến 6, và Fig.3 là đồ thị thể hiện hàm lượng Co trong vùng từ bề mặt đến 1/2 lớp mạ trong các ví dụ từ 1 đến 6.

Như được thể hiện trong các kết quả đo khả năng gia công kéo và đặc tính bám dính trong Bảng 1, khả năng gia công kéo và sự bám dính lão hoá ẩm-nhiệt là tuyệt vời trong các ví dụ từ 1 đến 6 có gradient nồng độ hơn là khi Co được phân bố đồng đều trong toàn bộ vùng của lớp mạ (ví dụ so sánh 2).

Ngoài ra, khi so sánh các sản phẩm dây thép bao gồm các sợi thép có các lớp mạ hợp kim ba thành phần (các ví dụ từ 1 đến 6) với dây thép mạ đồng thau thông thường (ví dụ so sánh 1), sự bám dính ban đầu là tương tự, nhưng sự bám dính lão hoá ẩm-nhiệt là đáng tuyệt vời trong các sản phẩm của

các ví dụ, và đặc biệt, hiệu quả cải thiện lớn nhất được thể hiện khi hàm lượng Co là 5% khối lượng.

Bảng 2 dưới đây thể hiện kết quả đo thay đổi sự bám dính lão hoá hơi nước theo hàm lượng Co trong cao su khi dây thép của ví dụ 3 (5% khối lượng Co) trong Bảng 1 ở trên nằm chìm trong cao su với hàm lượng Co thay đổi trong cao su. Dữ liệu bám dính được biểu diễn là chỉ số trên cơ sở trị số bám dính của ví dụ so sánh 1 (dây thép mạ đồng thau) trong Bảng 1 ở trên.

Bảng 2

Phân loại	Hàm lượng Co trong cao su (phần triệu)	Chỉ số bám dính lão hoá hơi nước
A	1157	145
A (không chứa Co)	0	333
B	960	145
B (không chứa Co)	0	161
C	1062	206
D	1195	141
E	1559	106
F	1061	250
G	703	195
H	2094	89
I	1282	110

Chỉ số bám dính theo hàm lượng Co trong cao su

Như được thể hiện trong Bảng 2 ở trên, với sự bám dính lão hoá hơi nước theo hàm lượng Co trong cao su, hàm lượng Co trong cao su càng nhỏ, hiệu quả nâng cao sự bám dính càng lớn, đối với cùng loại dây thép hợp kim ba thành phần, và hiệu quả nâng cao sự bám dính lớn hơn được nhận thấy khi

không có mặt Co cho cùng loại cao su.

Fig.4 là đồ thị thể hiện kết quả đo của Bảng 2 ở trên. Qua kết quả đo, sự lão hoá của lốp xe có thể được ngăn chặn bằng cách thay đổi hàm lượng Co và gradien nồng độ trong sản phẩm dây thép tùy theo loại cao su, và các dây thép được tạo ra từ các sợi thép mạ hợp kim ba thành phần có thể được sử dụng để biểu hiện những đặc tính bám dính thay thế cho nhiệm vụ của hợp chất coban trong cao su của lốp xe, và vì vậy mong muốn lốp xe không chứa coban thân thiện môi trường hơn có thể thực hiện được.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Dây thép dùng để gia cố cao su bao gồm ít nhất một sợi bên từ sợi thép mạ, trong đó sợi thép mạ bao gồm lớp mạ bằng Cu-Co-Zn và có gradien nồng độ trong đó tỷ lệ hàm lượng Co ($\text{Co}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Co})$) trong vùng từ bề mặt bên ngoài của lớp mạ đến $1/4$ lớp mạ là 40% hoặc lớn hơn và cao nhất đến $1/2$ lớp mạ là 20% hoặc lớn hơn so với tỷ lệ hàm lượng Co trong toàn bộ vùng của lớp mạ, trong đó lớp mạ bằng Cu-Co-Zn là hợp kim ba thành phần được mạ tuần tự trên bề mặt của sợi thép theo thứ tự $\text{Cu} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn}$, sau đó được khuếch tán bằng nhiệt.

2. Dây thép dùng để gia cố cao su theo điểm 1, trong đó tổng hàm lượng của Co trong lớp mạ nằm trong khoảng từ 0,5% đến 20% khối lượng.

3. Dây thép dùng để gia cố cao su theo điểm 1, trong đó đường kính của sợi thép nằm trong khoảng từ 0,1 mm đến 0,4 mm và chiều dày trung bình của lớp mạ nằm trong khoảng từ 0,1 μm đến 0,4 μm .

4. Phương pháp sản xuất dây thép dùng để gia cố cao su, phương pháp này bao gồm:

thực hiện mạ tuần tự trên bề mặt của sợi thép theo thứ tự $\text{Cu} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn}$;

thực hiện khuếch tán sơ cấp, đối với gradien nồng độ của Co, bằng cách cho sợi thép đã mạ tuần tự được gia nhiệt cảm ứng tần số cao sử dụng tần số từ 1 MHz đến 500 MHz; và

thực hiện khuếch tán thứ cấp, sau khuếch tán sơ cấp, bằng cách gia nhiệt cảm ứng tần số trung bình sử dụng tần số từ 10 KHz đến 500 KHz;

trong đó sợi thép đã mạ tuần tự đã được khuếch tán sơ cấp và khuếch tán thứ cấp bao gồm lớp mạ hợp kim ba thành phần Cu-Co-Zn và có gradien

nồng độ trong đó tỷ lệ hàm lượng Co ($\text{Co}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Co})$) trong vùng từ bề mặt bên ngoài của lớp mạ đến 1/2 lớp mạ là 20% hoặc lớn hơn so với tỷ lệ hàm lượng Co trong toàn bộ vùng của lớp mạ.

1/3

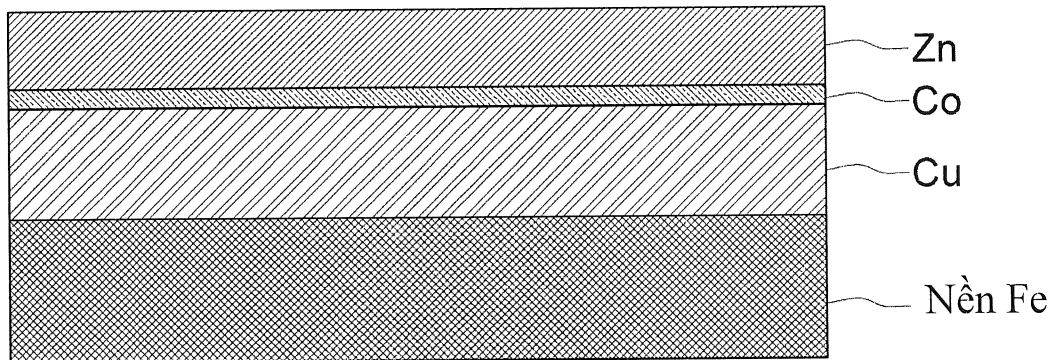


FIG. 1

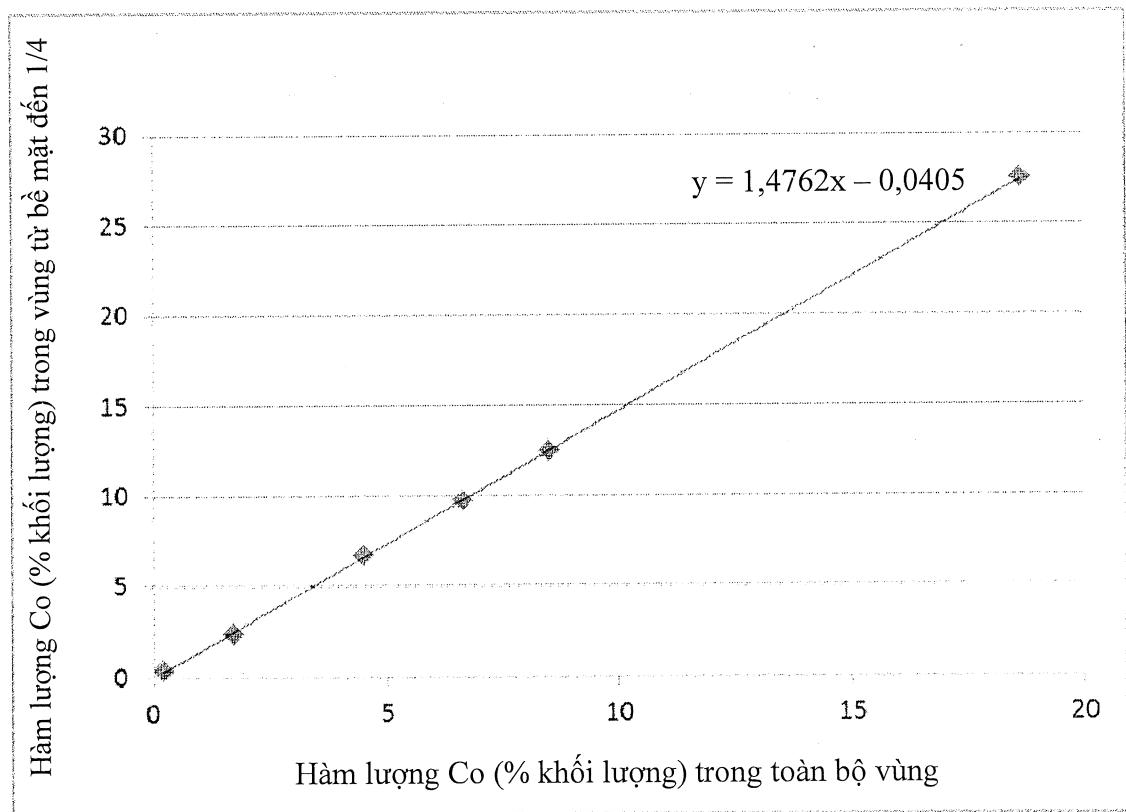


FIG. 2

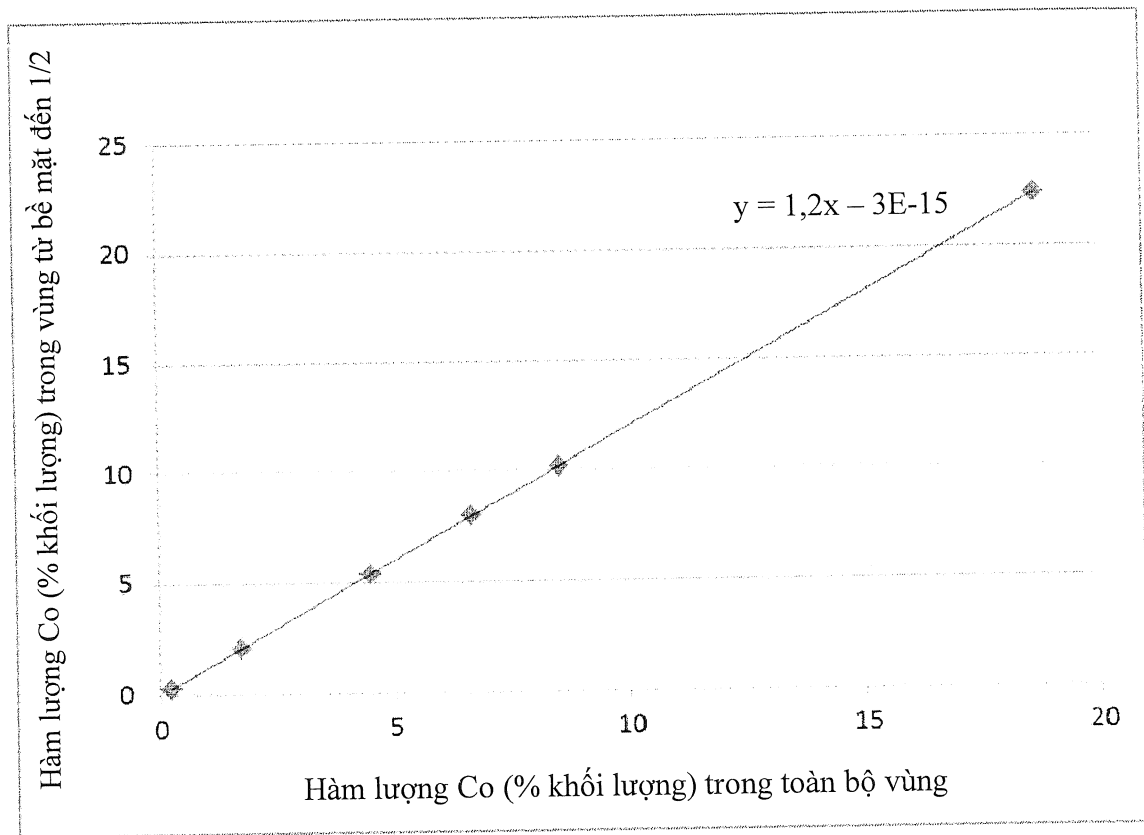


FIG. 3

3/3

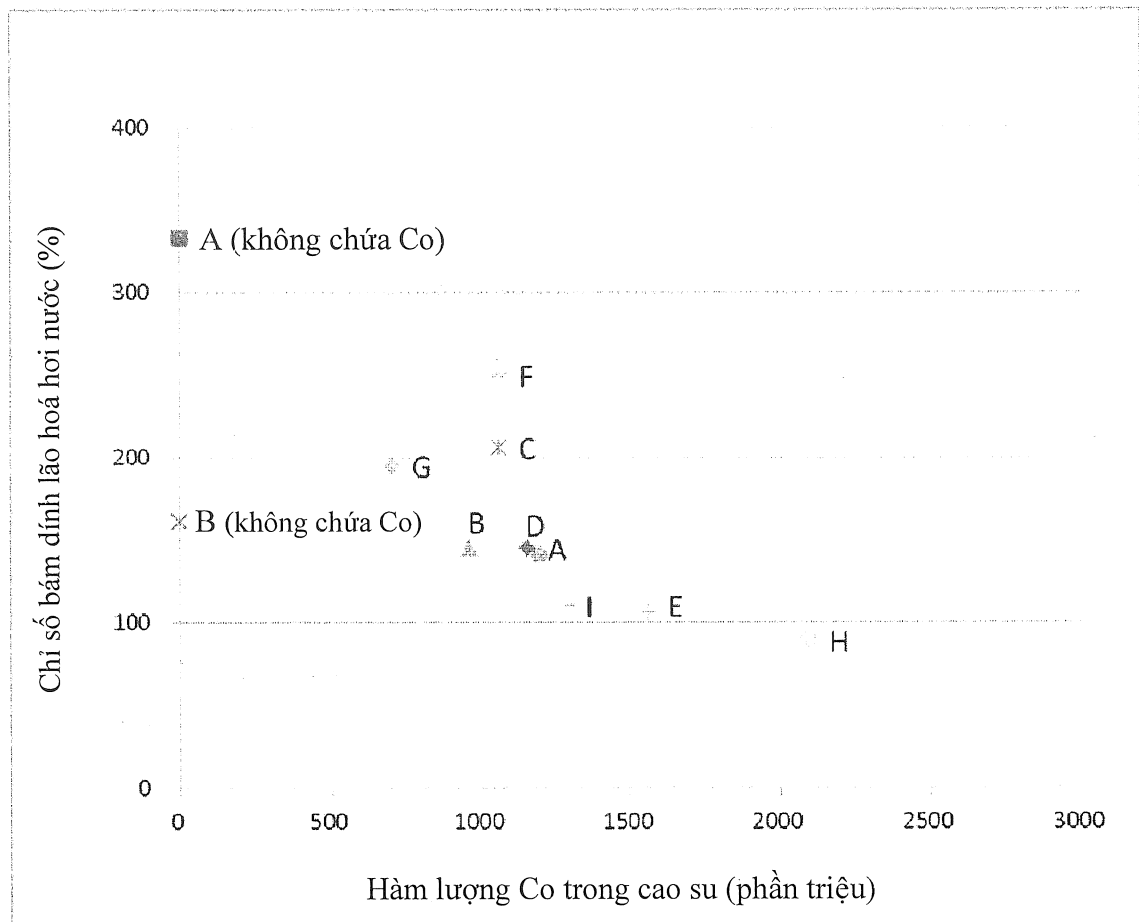


FIG. 4