



(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)



1-0048873

(51)^{2020.01} C23C 28/00; C25D 9/08; C25D 11/34

(13) B

(21) 1-2021-06537

(22) 18/02/2020

(86) PCT/JP2020/006236 18/02/2020

(87) WO 2020/217663 29/10/2020

(30) 2019-082262 23/04/2019 JP

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/04/2022 409A

(73) JFE STEEL CORPORATION (JP)

2-3, Uchisaiwai-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1000011, Japan

(72) UENO Takashi (JP); SUTO Mikito (JP); YAMANAKA Yoichiro (JP).

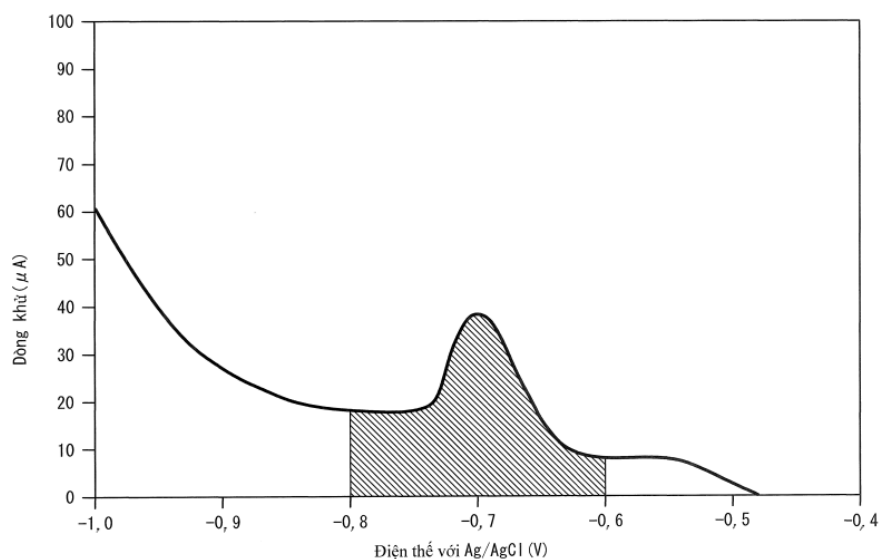
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT TẤM THÉP ĐƯỢC XỬ LÝ BỀ MẶT

(21) 1-2021-06537

(57) Sáng chế đề xuất tấm thép được xử lý bề mặt có khả năng nhận cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt, bao gồm: đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía qua xử lý điện phân anốt trong dung dịch nước kiềm để tạo thành lớp oxit Sn trên lớp mạ hoặc phủ Sn; và sau đó đưa tấm thép vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon để tạo thành lớp chứa oxit ziricon trên lớp oxit Sn, trong đó lớp mạ hoặc phủ Sn có trọng lượng lớp phủ Sn nằm trong khoảng từ 0,1 g/m² tới 20,0 g/m² mỗi một phía của tấm thép, lớp oxit Sn có, ở thời điểm khi lớp oxit Sn được tạo thành, đỉnh dòng điện khử trong phạm vi điện thế của -800 mV tới -600 mV so với điện cực tham chiếu KCl-Ag/AgCl được bão hòa trong đường cong điện thế được thu bằng cách quét điện thế từ điện thế mạ hướng về phía điện thế thấp hơn ở tốc độ quét 1 mV/giây trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N ở 25 °C được tẩy với khí trơ, và điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế 1,5 mC/cm² tới 10,0 mC/cm², và lớp chứa oxit ziricon có khối lượng lớp phủ Zr của 0,1 mg/m² tới 50,0 mg/m² mỗi một phía của tấm thép.

FIG. 1



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt, và, đặc biệt, tới tấm thép được xử lý bề mặt có khả năng chống ố màu sunfua ưu việt và đặc tính bám dính sơn và có thể sử dụng thích hợp như tấm thép cho các vật chứa. Sáng chế này cũng đề cập đến tấm thép được xử lý bề mặt được sản xuất theo phương pháp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn được sử dụng rộng rãi như là vật liệu cho các vật chứa như các lon nước giải khát và các lon thực phẩm bởi vì chúng ưu việt trong khả năng chống ăn mòn và Sn không có hại đối với cơ thể con người. Các tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn được sử dụng như là các tấm thép đối với các vật chứa thường trải qua xử lý chuyển đổi hóa học. Đối với xử lý chuyển đổi hóa học, xử lý cromat hóa được sử dụng trong nhiều năm bởi vì khả năng chống ố màu sunfua ưu việt của nó và đặc tính bám dính sơn.

Mặt khác, trong phạm vi xử lý bề mặt của các tấm thép, do nhận thức về môi trường và sự an toàn ngày càng tăng trong những năm gần đây, được yêu cầu rằng không chỉ sản phẩm cuối cùng không chứa crom hóa trị sáu, mà quy trình sản xuất không sử dụng crom hóa trị sáu. Do đó, trong phạm vi các tấm thép đối với các vật chứa, nhu cầu đối với xử lý bề mặt mà có thể thay thế xử lý cromat hóa.

Dưới các trường hợp như vậy, các phương pháp xử lý bề mặt khác nhau được đề xuất để áp dụng đến các tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn thay cho việc xử lý cromat hóa.

Ví dụ, JP2018-135569A (Tài liệu sáng chế 1) và WO2018/190412A (Tài liệu sáng chế 2) đề xuất các phương pháp xử lý trong đó xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon được áp dụng tới tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn, được theo bằng cách xử lý điện phân anốt trong dung dịch nước chứa chất điện ly như natri hydro cacbonat.

Danh sách các số chỉ dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP2018-135569A

Tài liệu sáng chế 2: WO2018/190412A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Theo các tài liệu sáng chế 1 và 2, các tấm thép được xử lý bề mặt được

sản xuất theo các phương pháp được đề xuất trong các tài liệu sáng chế 1 và 2 được tin tưởng có đặc tính bám dính sơn và khả năng chống ố màu sunfua ưu việt. Tuy nhiên, trong các tài liệu sáng chế 1 và 2, sự đánh giá khả năng chống ố màu sunfua được tiến hành dưới các điều kiện nhẹ hơn được so với môi trường thực tế khi tấm thép được xử lý bề mặt được sử dụng như là (lon) vật chứa, và khả năng chống ố màu sunfua không đủ dưới các điều kiện gần hơn môi trường vận hành vật chứa thực tế. Do đó, cần có phương pháp xử lý bề mặt mà có thể đạt được cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao hơn.

Do đó hữu ích để cung cấp tấm thép được xử lý bề mặt có khả năng nhận cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao.

Giải pháp cho vấn đề

Kết quả của quá trình nghiên cứu cần mẫn để giải quyết các vấn đề trên, các tác giả của sáng chế đã đưa ra những phát hiện sau đây.

Trong các phương pháp được đề xuất trong các tài liệu sáng chế 1 và 2, điện phân catốt được thực hiện để tạo thành lớp oxit ziricon, và sau đó điện phân anốt được thực hiện để tạo thành lớp chứa oxit ziricon và oxit Sn. Tuy nhiên, như được mô tả trên, các phương pháp này không thể tạo ra tấm thép được xử lý bề mặt mà có thể đạt được cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao.

Ngược lại, bằng cách thực hiện tuần tự các xử lý sau (1) và (2), tấm thép được xử lý bề mặt có cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao có thể được thu.

(1) Xử lý điện phân anốt trong dung dịch nước kiềm được thực hiện để tạo thành lớp oxit Sn với số lượng được kiểm soát và hình thái trên tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn.

(2) Sau đó, xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon được thực hiện để tạo thành lớp chứa oxit ziricon với trọng lượng phủ được kiểm soát được tạo thành trên lớp oxit Sn.

Mặc dù cơ chế không rõ ràng, lý do được coi là cấu trúc tinh thể và định hướng tinh thể của lớp oxit Sn đã được tối ưu hóa bằng cách kiểm soát hình thái và số lượng của lớp oxit Sn một cách thích hợp trước khi hình thành lớp oxit ziricon, làm cho nó có thể đạt được cả khả năng chống nhuộm màu sunfua và tính chất bám dính sơn ở mức độ cao.

Sáng chế được hoàn thành dựa trên các phát hiện này, các đặc điểm chính của chúng như sau.

1. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt, bao gồm: đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía qua xử lý điện phân anốt trong

dung dịch nước kiềm để tạo thành lớp oxit Sn trên lớp mạ hoặc phủ Sn; và sau đó đưa tấm thép vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon để tạo thành lớp chứa oxit ziricon trên lớp oxit Sn, trong đó lớp mạ hoặc phủ Sn có trọng lượng lớp phủ Sn nằm trong khoảng từ 0,1 g/m² đến 20,0 g/m² mỗi một phía của tấm thép, lớp oxit Sn có, ở thời điểm khi lớp oxit Sn được tạo thành, đỉnh dòng điện khử trong phạm vi điện thế của -800 mV đến -600 mV so với điện cực tham chiếu KCl-Ag/AgCl được bão hòa trong đường cong điện thế được thu bằng cách quét điện thế từ điện thế mạ hướng về phía điện thế thấp hơn ở tốc độ quét 1 mV/giây trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N ở 25 °C được tẩy với khí trơ, và điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế 1,5 mC/cm² đến 10,0 mC/cm², và lớp chứa oxit ziricon có khối lượng lớp phủ Zr của 0,1 mg/m² đến 50,0 mg/m² mỗi một phía của tấm thép.

2. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt theo khía cạnh 1, bao gồm: đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước kiềm trước khi xử lý điện phân anốt.

3. Tấm thép được xử lý bề mặt được sản xuất theo phương pháp như được trình bày ở khía cạnh 1 hoặc 2.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, có thể cung cấp tấm thép được xử lý bề mặt có khả năng nhận cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao. Tấm thép được xử lý bề mặt được thu bởi phương pháp được bộc lộ ở đây có thể được sử dụng thích hợp đối với các đơn khác nhau, gồm các tấm thép đối với các vật chứa.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 mô tả ví dụ của đường cong điện thế của lớp oxit Sn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần dưới đây cung cấp chi tiết phương pháp thực hiện sáng chế.

Phương án thứ nhất

Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt theo một trong các phương án của sáng chế bao gồm: đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía qua xử lý điện phân anốt trong dung dịch nước kiềm; và sau đó đưa tấm thép vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon. Phương án này sẽ được mô tả chi tiết bên dưới.

Tấm thép có lớp phủ hoặc mạ Sn

Theo sáng chế, tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía (mà có thể được đề cập ở đây như là "tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn") được sử dụng như là đối tượng mà việc xử lý bề mặt được áp dụng. Nói cách khác, tấm thép được phủ hoặc mạ bao gồm tấm thép (tấm thép nền) và lớp mạ hoặc

phủ Sn được hình thành ở ít nhất một phía của tấm thép có thể được sử dụng.

Tấm thép

Bất kỳ tấm thép có thể được sử dụng như là tấm thép được mô tả trên mà không bị giới hạn đặc biệt. Ví dụ, tấm thép cacbon cực thấp hoặc tấm thép cacbon thấp có thể được sử dụng như là tấm thép. Phương pháp sản xuất tấm thép không được giới hạn đặc biệt, và tấm thép được sản xuất bởi bất kỳ phương pháp nào có thể được sử dụng. Ví dụ, quy trình sản xuất chung gồm cán nóng, tẩy gỉ, cán nguội, ủ, và cán nhiệt có thể được sử dụng.

Lớp phủ hoặc mạ Sn

Lớp mạ hoặc phủ Sn chỉ cần được cung cấp ở ít nhất một phía của tấm thép, nhưng có thể được cung cấp trên cả hai mặt. Lớp mạ hoặc phủ Sn chỉ cần phủ ít nhất một phần của tấm thép, nhưng có thể phủ toàn bộ bề mặt mà lớp mạ hoặc phủ Sn được cung cấp. Lớp mạ hoặc phủ Sn có thể là lớp liên tục hoặc lớp không liên tục. Lớp không liên tục là, ví dụ, lớp có cấu trúc giống như đảo.

Lớp mạ hoặc phủ Sn cũng gồm lớp mạ hợp kim một phần. Ví dụ, lớp mạ hoặc phủ Sn có thể là một phần của lớp hợp kim Sn như là kết quả được trải qua xử lý nóng chảy sau việc phủ hoặc mạ Sn. Các ví dụ của lớp hợp kim Sn gồm lớp hợp kim Fe-Sn và lớp hợp kim Fe-Sn-Ni.

Ví dụ, bằng việc nung nóng và nóng chảy Sn thông qua gia nhiệt điện trở hoặc tương tự sau khi phủ hoặc mạ Sn, một phần của lớp mạ hoặc phủ Sn trên phía tấm thép có thể được tạo thành lớp hợp kim Fe-Sn. Ngoài ra, bằng cách phủ hoặc mạ Sn trên tấm thép có lớp chứa Ni trên bề mặt của nó và sau đó nung nóng và nấu chảy Sn thông qua gia nhiệt điện trở hoặc tương tự, một phần của lớp mạ hoặc phủ Sn trên phía tấm thép có thể được tạo thành một hoặc cả hai lớp hợp kim Fe-Sn-Ni và lớp hợp kim Fe-Sn.

Trọng lượng phủ Sn: 0,1 g/m² đến 20,0 g/m²

Trọng lượng phủ Sn mỗi một phía của tấm thép trong lớp mạ hoặc phủ Sn là 0,1 g/m² hoặc nhiều hơn và 20,0 g/m² hoặc ít hơn. Khi trọng lượng phủ Sn nằm trong phạm vi này, tấm thép được xử lý bề mặt có bề mặt ưu việt và khả năng chống ăn mòn. Đặc biệt, theo quan điểm cải thiện của các đặc tính này hơn nữa, tốt hơn là đặt trọng lượng phủ Sn đến 0,2 g/m² hoặc nhiều hơn. Ngoài ra, từ quan điểm còn cải thiện khả năng định hình, tốt hơn là cài đặt trọng lượng phủ Sn đến 1,0 g/m² hoặc nhiều hơn.

Trọng lượng phủ Sn có thể được đo bằng phân tích bề mặt sử dụng phát huỳnh quang tia X. Trong trường hợp này, đường chuẩn đối với lượng Sn kim loại được xác nhận trước khi sử dụng mẫu với lượng kim loại Sn đã biết, và đường chuẩn được sử dụng để xác định trọng lượng phủ Sn.

Sự hình thành của lớp mạ hoặc phủ Sn không được giới hạn đặc biệt và có thể được thực hiện bởi bất kỳ phương pháp như mạ điện hoặc phủ nhúng nóng. Khi lớp mạ hoặc phủ Sn được tạo thành bằng cách mạ điện, bề mạ có thể được chọn một cách tự do. Ví dụ, bề mạ có thể là bề mạ Sn axit phenol sulfonic, bề mạ Sn axit metanesulfonic, hoặc bề mạ Sn gốc halogen.

Sau khi lớp mạ hoặc phủ Sn được tạo thành, việc xử lý hàn có thể được thực hiện. Khi xử lý hàn được thực hiện, lớp mạ hoặc phủ Sn được làm nóng tới nhiệt độ bằng hoặc cao hơn điểm nóng chảy của Sn ($231,9^{\circ}\text{C}$) để hình thành lớp hợp kim như lớp hợp kim Fe-Sn dưới (trên phía tấm thép của) lớp phủ hoặc lớp mạ của riêng Sn. Nếu xử lý hàn bị bỏ qua, tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn có lớp phủ hoặc mạ của riêng Sn được thu.

Lớp chứa Ni

Đối với tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn, tấm thép được phủ hoặc mạ có lớp chứa Ni bên cạnh lớp mạ hoặc phủ Sn có thể được sử dụng. Đối với lớp chứa Ni, bất kỳ lớp chứa niken có thể được sử dụng, và, ví dụ, một hoặc cả hai lớp Ni và lớp hợp kim Ni có thể được sử dụng. Ví dụ, lớp Ni là lớp mạ hoặc lớp mạ Ni. Lớp hợp kim Ni là, ví dụ, lớp hợp kim Ni-Fe. Cũng có thể tạo thành lớp hợp kim Fe-Sn-Ni, lớp hợp kim Fe-Sn, hoặc tương tự dưới (trên phía tấm thép của) lớp phủ hoặc lớp mạ của riêng Sn bằng việc tạo thành lớp mạ hoặc phủ Sn trên lớp chứa Ni và sau đó thực hiện xử lý hàn.

Phương pháp tạo thành lớp chứa Ni không được giới hạn đặc biệt, và bất kỳ phương pháp như mạ điện có thể được sử dụng. Khi tạo thành lớp hợp kim Ni-Fe làm lớp chứa Ni, lớp hợp kim Ni-Fe có thể được hình thành bằng việc tạo thành lớp Ni trên bề mặt của tấm thép bằng cách mạ điện hoặc tương tự, và sau đó đưa tấm thép để ủ.

Mặc dù lượng Ni trong lớp chứa Ni không được giới hạn đặc biệt, tốt hơn là lượng Ni kim loại tương đương mỗi phía là 50 mg/m^2 hoặc nhiều hơn và 2000 mg/m^2 hoặc ít hơn. Trong phạm vi trên, nó không chỉ ưu việt hơn trong khả năng chống ố màu sunfua mà còn có lợi hơn về mặt chi phí.

Xử lý điện phân anốt

Theo sáng chế, quan trọng để thực hiện xử lý điện phân anốt trước khi xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon sẽ được mô tả sau. Thông qua quá trình xử lý điện phân anốt của tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn trong dung dịch nước kiềm, một phần của lớp mạ hoặc phủ Sn bị oxy hóa và lớp oxit Sn chứa oxit thiếc được tạo thành trên lớp mạ hoặc phủ Sn.

Dung dịch nước kiềm

Đối với dung dịch nước kiềm, bất kỳ dung dịch nước kiềm có thể được

sử dụng mà không bị giới hạn đặc biệt. Dung dịch nước kiềm có thể chứa một hoặc nhiều hơn các chất điện phân tùy ý. Bất kỳ chất điện phân có thể được chứa mà không bị giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, khi hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit hoặc kali hydroxit được sử dụng, lớp oxit Sn chủ yếu bao gồm SnO (SnO-chiếm ưu thế). Do đó, từ quan điểm kiểm soát số lượng và hình thái của lớp oxit Sn, như được mô tả dưới, tốt hơn là sử dụng cacbonat. Nói cách khác, tốt hơn là sử dụng dung dịch nước cacbonat như là dung dịch nước kiềm. Cacbonat tốt hơn là cacbonat kim loại kiềm, và tốt hơn nữa là natri cacbonat. pH của dung dịch nước kiềm không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, từ quan điểm kiểm soát số lượng và hình thái của lớp oxit Sn, như được mô tả dưới, pH tốt hơn là 8 hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 12 hoặc thấp hơn.

Nồng độ của chất điện phân trong dung dịch nước kiềm không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, từ quan điểm tạo thành lớp oxit Sn liên tục và dày đặc trên bề mặt của tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn, nồng độ tốt hơn là 1 g/L hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 30 g/L hoặc ít hơn. Tốt hơn nữa là 5 g/L hoặc nhiều hơn. Tốt hơn nữa là 20 g/L hoặc ít hơn.

Nhiệt độ của dung dịch nước kiềm ở thời điểm xử lý điện phân anốt không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, từ quan điểm tạo thành lượng lớp oxit Sn được tạo thành phù hợp và còn cải thiện khả năng chống ố màu sunfua, nhiệt độ tốt hơn là 10 °C hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 70 °C hoặc thấp hơn. Tốt hơn nữa là 20 °C hoặc nhiều hơn. Tốt hơn nữa là 60 °C hoặc thấp hơn.

Mật độ điện lượng ở thời điểm xử lý điện phân anốt không được giới hạn đặc biệt. Đủ để mật độ điện lượng được điều chỉnh để mà lớp oxit Sn tạo thành thỏa mãn các điều kiện được mô tả dưới. Tuy nhiên, mật độ điện lượng tối ưu bị ảnh hưởng bởi các điều kiện vô cùng đa dạng, như điều kiện của tấm thép được phủ hoặc được mạ Sn được xử lý, điện trở của các bộ chỉnh lưu, hệ thống dây điện, và các thành phần khác được sử dụng, và sự khuấy động của dung dịch nước, và sự thay đổi phụ thuộc vào thiết bị được sử dụng. Do đó, theo sáng chế, điều quan trọng là kiểm soát chất lượng và hình thái của lớp oxit Sn tạo thành như được mô tả dưới, thay vì chỉ định trực tiếp các điều kiện điện phân. Nói chung, tốt hơn là điều chỉnh mật độ điện lượng khi thực hiện xử lý điện phân anốt trong phạm vi 0,7 C/dm² đến 15,0 C/dm²

Để thu tấm thép được xử lý bề mặt với cả khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn ở mức độ cao, quan trọng để tạo thành lớp oxit Sn mà chất lượng và hình thái được kiểm soát phù hợp bởi điện phân anốt trong dung dịch nước kiềm. Cụ thể, lớp oxit Sn cần có, ở thời điểm khi nó được tạo thành, dòng điện khử trong phạm vi điện thế của -800 mV đến -600 mV so với điện cực tham chiếu KCl-Ag/AgCl được bão hòa trong đường cong điện

thế được thu bằng cách quét điện thế từ điện thế mạ hướng về phía điện thế thấp hơn ở tốc độ quét 1 mV/giây trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N ở 25 °C được tẩy với khí trơ, và điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế 1,5 mC/cm² đến 10,0 mC/cm²

Các nguyên nhân cho các giới hạn trên được giải thích dưới. Trừ khi có quy định khác, các điện thế trong phần mô tả sau biểu thị các điện thế đối với điện cực tham chiếu KCl-Ag/AgCl được bão hòa.

- **Đỉnh dòng điện**

Trong đường cong điện thế được đo lường dưới các điều kiện trên, nếu đỉnh dòng điện khử được quan sát trong khoảng -600 mV đến -500 mV, đỉnh chủ yếu do dòng khử của SnO. Mặt khác, nếu đỉnh dòng điện khử được quan sát trong khoảng thấp hơn (nghĩa là âm hơn) -800 mV đến -600 mV, đỉnh được coi là bắt nguồn từ sự giảm của SnO₂ và Sn-Fe hoặc màng oxit lớp hợp kim Sn-Fe-Ni. Nếu lớp oxit Sn chủ yếu bao gồm SnO, khả năng chống ố màu sunfua kém đi. Ngược lại, khi lớp oxit Sn chủ yếu bao gồm SnO₂ và Sn-Fe hoặc màng oxit lớp hợp kim Sn-Fe-Ni, khả năng chống ố màu sunfua được cải thiện. Điều này được coi là bởi vì SnO₂ và Sn-Fe hoặc màng oxit lớp hợp kim Sn-Fe-Ni hoạt động như chất cản chống lại nhuộm màu sunfua, trong đó SnO cung cấp điểm khởi đầu cho sự cấu tạo hạt nhân của SnS, là nguyên nhân gây ra màu, và thúc đẩy nhuộm màu sunfua. Do đó, sự hình thành của lớp oxit Sn có đỉnh dòng điện khử trong khoảng điện thế -800 mV đến -600 mV trong đường cong điện thế có thể cải thiện khả năng chống ố màu sunfua.

- **Chất lượng điện của dòng khử**

Tuy nhiên, thậm chí nếu đỉnh dòng điện khử được quan sát trong phạm vi điện thế trên, khả năng chống ố màu sunfua không thể đạt đủ nếu lượng oxit Sn thể hiện dòng khử trong phạm vi điện thế nhỏ. Theo đó, lượng lớp oxit Sn là 1,5 mC/cm² hoặc nhiều hơn, tốt hơn là 2,0 mC/cm² hoặc nhiều hơn, và tốt hơn nữa là 2,5 mC/cm² hoặc nhiều hơn, về điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế -800 mV đến -600 mV. Mặt khác, nếu lớp oxit Sn quá dày, khả năng kết dính của lớp oxit Sn, mà cung cấp điểm khởi đầu cho sự bong tróc của lớp sơn, có thể xảy ra, dẫn đến giảm đặc tính bám dính sơn. Do đó, lượng lớp oxit Sn là 10,0 mC/cm² hoặc ít hơn, và tốt hơn là 8,0 mC/cm² hoặc ít hơn, về điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế -800 mV đến -600 mV.

Đường cong điện thế trên có thể được đo bằng cách nhúng tấm thép ở thời điểm khi lớp oxit Sn được tạo thành trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N được tẩy với khí trơ và quét điện thế từ điện thế mạ hướng về phía điện thế thấp hơn ở tốc độ quét 1 mV/giây. Ví dụ, Ar có thể được sử dụng như

là khí trơ. Điện cực KCl-Ag/AgCl được bão hòa được sử dụng như là điện cực so sánh và tấm bạch kim dưới dạng điện cực đối.

Ví dụ của đường cong điện thế của lớp oxit Sn được đo lường dưới các điều kiện trên được minh họa trong FIG.1. Trong đường cong điện thế được minh họa trong FIG.1, có đỉnh dòng điện khử trong khoảng điện thế -800 mV đến -600 mV. điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế -800 mV đến -600 mV được mô tả trên là điện lượng (mật độ điện lượng) của dòng khử được bổ sung trong phạm vi được chỉ ra bởi đường bóng dày trong FIG.1.

Bằng cách kiểm soát các điều kiện xử lý điện phân anốt (như mật độ điện lượng) để đáp ứng các điều đã xác định, tấm thép được xử lý bề mặt có cả khả năng chống ố màu sunfua ưu việt và đặc tính bám dính sơn có thể được thu. Sau khi xử lý điện phân anốt ở trên, xử lý điện phân catốt tiếp theo được thực hiện được thực hiện. Trước khi xử lý điện phân catốt, tuy nhiên, xử lý rửa nước có thể được thực hiện tùy ý.

Xử lý điện phân catốt

Sau đó, tấm thép được trải qua xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon để tạo thành lớp chứa oxit ziricon trên lớp oxit Sn. Sau đây, lớp chứa oxit ziricon có thể được gọi là lớp oxit ziricon.

Trọng lượng lớp phủ Zr: 0,1 mg/m² đến 50,0 mg/m²

Lớp oxit ziricon là lớp mà hoạt động như rào cản chống lại nhuộm màu sunfua. Để thu khả năng chống ố màu sunfua ưu việt, trọng lượng lớp phủ Zr cần phải là 0,1 mg/m² hoặc nhiều hơn mỗi một phía của tấm thép, và tốt hơn là 0,5 mg/m² hoặc nhiều hơn, và tốt hơn nữa là 1,0 mg/m² hoặc nhiều hơn. Mặt khác, nếu lớp oxit ziricon quá dày, khả năng kết dính của lớp oxit ziricon, mà cung cấp điểm khởi đầu cho sự cố kết dính, sẽ dễ xảy ra hơn, dẫn đến tính chất bám dính của sơn thấp hơn. Do đó, trọng lượng lớp phủ Zr cần phải là 50,0 mg/m² hoặc ít hơn mỗi một phía của tấm thép, và tốt hơn là 45,0 mg/m² hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là 40,0 mg/m² hoặc ít hơn.

Lớp chứa oxit ziricon được tạo thành bằng xử lý điện phân catốt của tấm thép mà lớp oxit Sn được tạo thành, trong khi được ngâm trong dung dịch nước chứa các ion ziricon. Với xử lý điện phân, lớp đồng nhất có thể được tạo thành trong thời gian ngắn hơn so với xử lý ngâm bởi vì truyền điện tích cường bức bằng cách cấp năng lượng, làm sạch bề mặt bằng cách tạo hydro ở mặt trung gian tấm thép, và thúc đẩy sự lắng đọng bằng cách tăng pH.

Phương pháp điều chế dung dịch nước chứa các ion ziricon không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, dung dịch nước chứa các ion ziricon có thể được điều chế, ví dụ, bằng cách hòa tan hợp chất chứa ziricon như là nguồn ion ziricon trong nước. Nước có thể là bất kỳ nước nào gồm, nhưng không được

giới hạn, nước tinh khiết và nước khử ion.

Đối với hợp chất chứa ziricon, bất kỳ hợp chất có khả năng cung cấp các ion ziricon có thể được sử dụng. Đối với hợp chất chứa ziricon, ví dụ, tốt hơn là sử dụng phức hợp ziricon như H_2ZrF_6 , Zr có trong chất điện phân như Zr^{4+} do việc tăng trong pH ở bề mặt của catốt. Các ion Zr như thế còn tiếp tục phản ứng để tạo thành oxit ziricon, tạo thành lớp. Không có vấn đề nếu dung dịch nước chứa một hoặc nhiều hơn được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các ion flo, các ion nitrat, các ion amoni, các ion photphat, và các ion sulfat. Khi dung dịch nước chứa cả các ion nitrat và các ion amoni, quy trình có thể được thực hiện trong thời gian ngắn, từ vài giây đến vài chục giây, mà cực kỳ thuận lợi để sản xuất công nghiệp. Do đó, tốt hơn là dung dịch nước chứa cả các ion nitrat và các ion amoni bên cạnh các ion ziricon.

Nồng độ của các ion ziricon trong dung dịch nước không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, ví dụ, tốt hơn là 100 ppm hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 4000 ppm hoặc ít hơn. Nếu dung dịch nước chứa các ion flo, nồng độ của các ion flo tốt hơn là 120 ppm hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 4000 ppm hoặc ít hơn. Nếu dung dịch nước chứa các ion photphat, nồng độ của các ion photphat tốt hơn là 50 ppm hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 5000 ppm hoặc ít hơn. Nếu dung dịch nước chứa các ion amoni, nồng độ của các ion amoni tốt hơn là 20000 ppm hoặc ít hơn. Nếu dung dịch nước chứa các ion nitrat, nồng độ của các ion nitrat tốt hơn là 20000 ppm hoặc ít hơn. Nếu dung dịch nước chứa các ion sulfat, nồng độ của các ion sulfat tốt hơn là 20000 ppm hoặc ít hơn.

Nhiệt độ của dung dịch nước khi thực hiện điện phân catốt không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, ví dụ, tốt hơn là 10 °C hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 50 °C hoặc thấp hơn. Điện phân catốt ở 50 °C hoặc thấp hơn cho phép sự hình thành cấu trúc lớp dày và đồng nhất được làm từ các hạt mịn. Ngoài ra, bằng cách cài đặt nhiệt độ của dung dịch ở 50 °C hoặc thấp hơn, việc tạo ra các khuyết tật, các vết nứt, các vết nứt nhỏ, và tương tự trong lớp được tạo thành có thể được ngăn chặn, và việc giảm trong tính chất bám dính của sơn có thể còn được ngăn chặn. Ngoài ra, hiệu quả hình thành lớp có thể được cải thiện bằng cách cài đặt nhiệt độ của dung dịch đến 10 °C hoặc nhiều hơn. Ngoài ra, nếu nhiệt độ của dung dịch được cài đặt đến 10 °C hoặc nhiều hơn, việc làm mát dung dịch là không cần thiết ngay cả khi nhiệt độ bên ngoài cao, như trong mùa hè, điều này là tiết kiệm.

pH của dung dịch nước chứa các ion ziricon không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, tốt hơn là 3 hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 5 hoặc thấp hơn. Nếu pH là 3 hoặc nhiều hơn, hiệu suất tạo oxit ziricon có thể còn được cải thiện. Nếu pH là 5 hoặc thấp hơn, lượng lớn kết tủa có thể được ngăn từ việc xảy ra

trong dung dịch, và năng suất liên tục tốt có thể được thu.

Ví dụ, axit nitric hoặc nước amoniac có thể được bổ sung vào dung dịch nước chứa các ion ziricon nhằm mục đích điều chỉnh pH và cải thiện hiệu suất điện phân.

Mật độ dòng điện trong điện phân catốt không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, ví dụ, tốt hơn là $0,05 \text{ A/dm}^2$ hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 50 A/dm^2 hoặc ít hơn. Nếu mật độ dòng điện là $0,05 \text{ A/dm}^2$ hoặc nhiều hơn, hiệu suất tạo oxit ziricon được cải thiện. Kết quả là, lớp chứa oxit ziricon có thể được tạo thành một cách ổn định hơn, và khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính chống ố vàng có thể còn được cải thiện. Khi mật độ dòng điện là 50 A/dm^2 hoặc ít hơn, hiệu suất tạo oxit ziricon có thể được điều chỉnh, do đó nó có thể ngăn chặn việc tạo ra oxit ziricon thô với độ bám dính kém. Mật độ dòng điện tốt hơn là 1 A/dm^2 hoặc nhiều hơn. Tốt hơn nữa là 10 A/dm^2 hoặc ít hơn.

Thời gian điện phân trong xử lý điện phân catốt không được giới hạn đặc biệt và có thể được điều chỉnh phù hợp theo mật độ dòng điện để thu được trọng lượng phủ Zr được xác định ở trên.

Mô hình dòng điện trong xử lý điện phân catốt trên có thể là liên tục hoặc gián đoạn. Mỗi quan hệ giữa dung dịch nước và tấm thép trong việc thực hiện điện phân catốt không được giới hạn đặc biệt và có thể đứng yên hoặc chuyển động tương đối. Tuy nhiên, từ quan điểm thúc đẩy phản ứng và cải thiện tính đồng nhất, tốt hơn để thực hiện điện phân catốt trong khi di chuyển tấm thép và dung dịch nước một cách tương đối. Ví dụ, điện phân catốt được thực hiện một cách liên tục trong khi tấm thép được đưa qua bể xử lý trong đó dung dịch nước chứa các ion ziricon được chứa. Do đó, tấm thép và dung dịch nước có thể di chuyển tương đối nhau.

Khi điện phân catốt được thực hiện trong khi tấm thép và dung dịch nước chuyển động tương đối nhau, tốt hơn là vận tốc chảy tương đối giữa dung dịch nước và tấm thép là 50 m/phút hoặc nhiều hơn. Nếu vận tốc chảy tương đối là 50 m/phút hoặc nhiều hơn, pH ở bề mặt tấm thép mà hydro được tạo ra như là kết quả của quá trình tạo năng lượng có thể còn được tạo ra một cách đồng đều, và sự hình thành của oxit ziricon thô có thể được ngăn chặn một cách hiệu quả. Giới hạn trên của vận tốc chảy tương đối không được giới hạn đặc biệt.

Khi các ion flo được chứa trong điện phân catốt, các ion flo được kết hợp vào lớp oxit ziricon cùng với oxit ziricon. Các ion flo được tích hợp trong lớp oxit ziricon không ảnh hưởng tính chất bám dính của sơn chính, nhưng suy giảm tính chất bám dính của sơn thứ cấp và khả năng chống ăn mòn. Điều này được tin tưởng là do sử dụng bằng cách rửa giải các ion flo trong lớp oxit

ziricon thành hơi nước hoặc dung dịch ăn mòn, gây ra các ion flo phân hủy mối liên kết giữa lớp oxit ziricon và lớp hữu cơ như màng hoặc sơn, hoặc ăn mòn tấm thép.

Do đó, để giảm lượng các ion florua trong lớp oxit ziricon, tốt hơn để thực hiện xử lý rửa sau khi xử lý điện phân catốt. Các ví dụ của việc xử lý làm sạch gồm xử lý ngâm và xử lý phun. Lượng các ion florua trong lớp oxit ziricon có thể còn được giảm bằng cách tăng nhiệt độ của nước sạch được sử dụng trong xử lý làm sạch và tăng thời gian xử lý của xử lý làm sạch. Để giảm lượng các ion florua trong lớp oxit ziricon, tốt hơn để thực hiện xử lý ngâm hoặc phun với nước sạch ở 40 °C hoặc nhiều hơn khoảng 0,5 giây hoặc nhiều hơn. Nếu nhiệt độ của nước sạch là thấp hơn 40 °C hoặc thời gian xử lý là ngắn hơn 0,5 giây, lượng các ion florua trong lớp oxit ziricon không được giảm và các đặc tính trên không thể được chứng minh.

Ngoài ra đối với các ion flo, khi các ion photphat, các ion amoni, các ion nitrat, hoặc tương tự có mặt trong điện phân catốt, các ion này có thể cũng được tích hợp vào lớp oxit ziricon cùng với oxit ziricon. Các ion này được tích hợp trong lớp oxit ziricon có thể bị loại bỏ bằng cách thực hiện xử lý làm sạch được mô tả trên. Tương tự, trong trường hợp khử các ion photphat, các ion amoni, các ion nitrat, hoặc các ion sulfat trong lớp oxit ziricon, lượng các ion photphat, các ion amoni, hoặc các ion nitrat có thể còn được giảm bằng cách tăng nhiệt độ của nước sạch hoặc tăng thời gian xử lý.

Các ion flo, các ion photphat, các ion amoni, và các ion nitrat tốt hơn là được loại bỏ khỏi lớp oxit ziricon càng nhiều càng tốt bằng cách xử lý xử lý ngâm hoặc phun. Tuy nhiên, không cần thiết để loại bỏ tất cả chúng, và được chấp nhận nếu bất kỳ thứ còn sót lại.

Phương án thứ hai

Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt trong phương án khác của sáng chế gồm: đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước kiềm trước khi xử lý điện phân anốt. Nói cách khác, xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước kiềm, xử lý điện phân anốt trong dung dịch nước kiềm, và xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon được áp dụng tuần tự lên tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía.

Bằng cách đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước kiềm trước khi xử lý điện phân anốt, bất kỳ màng oxit tự nhiên xuất hiện trên bề mặt của lớp mạ hoặc phủ Sn có thể được loại bỏ. Từ quan điểm kiểm soát số lượng và hình thái của lớp oxit Sn, tốt hơn để thực hiện xử lý điện phân catốt để loại bỏ màng oxit tự nhiên,

và xử lý điện phân anốt sau đó để tạo thành lớp oxit Sn.

Xử lý điện phân catốt có thể được thực hiện trong cùng dung dịch nước kiềm như xử lý điện phân anốt. Nghĩa là, các xử lý điện phân catốt và anốt được thực hiện trong khi tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía được ngâm trong dung dịch nước kiềm. Từ quan điểm ngăn sự hình thành của màng oxit tự nhiên, tốt hơn là các xử lý điện phân catốt và anốt một cách liên tục được thực hiện trong khi tấm thép được ngâm trong dung dịch nước kiềm, nghĩa là, không để nó tiếp xúc với không khí.

Mật độ điện lượng trong xử lý điện phân catốt không được giới hạn đặc biệt. Tuy nhiên, tốt hơn là 0,5 C/dm² hoặc nhiều hơn. Tốt hơn là 5,0 C/dm² hoặc ít hơn.

Phương án thứ hai có thể giống với phương án đầu tiên, ngoại trừ xử lý điện phân catốt được thực hiện trước khi xử lý điện phân anốt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới với tham chiếu đến các ví dụ. Tuy nhiên, sáng chế không được giới hạn tới các ví dụ sau.

Ví dụ 1

Đầu tiên, các tấm thép được xử lý bề mặt được chuẩn bị bởi các xử lý điện phân catốt và anốt sau.

Sự hình thành của lớp phủ hoặc mạ Sn

Đầu tiên, tấm thép (tấm nền T4) với độ dày 0,22 mm và nhiệt độ T-4 được trải qua tiền xử lý, được theo bằng cách mạ điện với Sn trong bể axit phenol sulfonic, và xử lý nóng chảy. Khi tiền xử lý, tẩy dầu bằng điện phân, rửa nước, làm sạch axit bằng cách ngâm trong axit sulfuric loãng, và rửa nước được thực hiện tuần tự. Trọng lượng phủ của lớp mạ Sn được thay đổi bằng cách thay đổi thời gian điện phân trong suốt quá trình mạ điện bằng Sn. Trọng lượng phủ Sn mỗi một phía của mỗi tấm thép được mạ Sn được thu được đo bằng phương pháp huỳnh quang tia X. Các kết quả đo lường được liệt kê trong bảng 1.

Xử lý điện phân anốt

Sau đó, mỗi tấm thép được mạ Sn được thu được ngâm trong dung dịch nước kiềm và được trải qua xử lý điện phân anốt để tạo thành lớp oxit Sn trên lớp mạ. Đối với dung dịch nước kiềm, các dung dịch nước chứa các chất điện ly được liệt kê trong bảng 1 ở các nồng độ được trình bày trong bảng 1 được sử dụng. Nhiệt độ của dung dịch các nước kiềm khi xử lý điện phân anốt được thực hiện và mật độ điện lượng của quá trình xử lý điện phân được liệt kê cùng nhau trong bảng 1. Sau khi hoàn thành xử lý điện phân anốt, mỗi tấm thép được lấy ra khỏi dung dịch kiềm và được rửa trong nước.

Quá trình cho đến thời điểm này được thực hiện trên hai mẫu tấm thép đối với mỗi điều kiện. Một trong hai mẫu được thu được trực tiếp trải qua xử lý điện phân catốt được mô tả dưới để sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt. Phương pháp khác được sử dụng để đo lường đường cong điện thế được mô tả dưới để đánh giá trạng thái của lớp oxit Sn được tạo thành.

Đo lường đường cong điện thế

Để đánh giá trạng thái của lớp oxit Sn ở thời điểm khi được tạo thành, đường cong điện thế được đo lường sử dụng mẫu sau khi xử lý điện phân anốt. Đường cong điện thế được đo lường bằng cách nhúng tấm thép ở thời điểm khi lớp oxit Sn được tạo thành trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N ở 25 °C, mà được tẩy với Ar, và quét điện thế từ điện thế mạ hướng về phía điện thế thấp hơn ở tốc độ quét 1 mV/giây. Việc đo lường được thực hiện trong một giờ sau khi hoàn thành xử lý điện phân anốt và rửa nước tiếp theo. Điện cực KCl-Ag/AgCl được bão hòa được sử dụng như là điện cực so sánh và tấm bạch kim dưới dạng điện cực đối. Sự xuất hiện hoặc không có đỉnh dòng điện khử trong khoảng điện thế -800 mV đến -600 mV trong các đường cong điện thế được thu và số lượng điện của dòng khử trong khoảng điện thế được liệt kê trong bảng 1. Các sự đo lường được thực hiện mà không khuấy các dung dịch nước hydro bromua.

Xử lý điện phân catốt

Mỗi tấm thép sau khi xử lý điện phân anốt được đưa vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon để tạo thành lớp chứa oxit ziricon trên lớp oxit Sn được tạo thành bởi xử lý điện phân anốt. Khi dung dịch nước chứa các ion ziricon, các dung dịch nước chứa ziricon florua được sử dụng. Số lượng của các thành phần được chứa trong các dung dịch nước được liệt kê trong bảng 2. Nhiệt độ của các dung dịch nước được đặt ở 35 °C và pH được điều chỉnh ở 3 hoặc nhiều hơn và 5 hoặc thấp hơn. Trọng lượng phủ Zr được kiểm soát bằng cách điều chỉnh mật độ dòng điện và thời gian điện phân. Sau khi hoàn thành xử lý điện phân catốt, các tấm thép được ngâm trong nước tinh khiết ở 20 °C đến 40°C khoảng 0,5 giây đến 5 giây, sau đó được ngâm trong nước tinh khiết ở 80 °C đến 90 °C khoảng 0,5 giây đến 3 giây, và sau đó được làm khô ở nhiệt độ phòng sử dụng quạt gió.

Trọng lượng phủ Zr của mỗi lớp được thu chứa oxit ziricon được đo bằng phương pháp huỳnh quang tia X. Các kết quả đo lường được liệt kê trong bảng 1.

Để so sánh, các tấm thép được xử lý bề mặt được chuẩn bị dưới các điều kiện mô phỏng các điều kiện của các ví dụ trong các tài liệu sáng chế 1 và 2 (tương ứng với các ví dụ so sánh Số 26 và 27). Các điều kiện cụ thể như

sau.

• Số 26

Các điều kiện của ví dụ Số B3 trong tài liệu sáng chế 1 được thông qua. Cụ thể, các xử lý sau (1) và (2) được thực hiện một cách tuần tự trên tấm thép được mạ Sn. Không có xử lý điện phân anốt được thực hiện trước khi xử lý điện phân catốt trong mục (1) dưới.

(1) Xử lý điện phân catốt

- Chất điện phân: dung dịch nước chứa ziricon florua
- Nồng độ ion ziriconum: 1400 ppm
- Mật độ dòng điện: 3,0 A/m²
- Vận tốc dòng: 200 m/phút
- pH: 4,0
- Nhiệt độ bể: 35 °C

Xử lý điện phân anốt

- Chất điện phân: dung dịch natri hydro cacbonat trong nước
- Tính dẫn điện: 2,0 S/m
- Nhiệt độ bể: 25 °C
- Mật độ điện lượng: 0,4 C/dm²
- Mật độ dòng điện: 0,4 A/dm²

• Số 27

Các điều kiện của Ví dụ Số A9 trong tài liệu sáng chế 2 được thông qua. Cụ thể, các xử lý sau (1) và (2) được thực hiện một cách tuần tự trên tấm thép được mạ Sn. Không có xử lý điện phân anốt được thực hiện trước khi xử lý điện phân catốt trong mục (1) dưới.

(1) Xử lý điện phân catốt

- Chất điện phân: dung dịch xử lý B trong bảng 2
- pH: 3 hoặc nhiều hơn và 5 hoặc thấp hơn
- Nhiệt độ bể: 35 °C

Xử lý điện phân anốt

- Chất điện phân: dung dịch natri hydro cacbonat trong nước
- Nồng độ ion ziriconum: 10 ppm
- Tính dẫn điện: 2,0 S/m
- Nhiệt độ bể: 25 °C

Trong các ví dụ so sánh số 26 và 27, không có xử lý điện phân anốt được thực hiện trước khi xử lý điện phân catốt. Do đó, đường cong điện thế trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N được đo lường ngay lập tức sau khi sự hình thành của lớp mạ Sn. Các điều kiện đo lường khác là giống trong các ví dụ khác.

Sau đó, mỗi trong các tấm thép thu được được xử lý bề mặt được đánh giá khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn bằng phương pháp được mô tả dưới. Các kết quả đánh giá được liệt kê trong bảng 3.

Tính kháng nhuộm sunfua

Sơn nhựa epoxy thương mại cho thùng được phủ lên bề mặt của mỗi tấm thép được xử lý bề mặt được thu ở khối lượng khô của 60 mg/dm², sau đó được nướng ở nhiệt độ 200 °C khoảng 10 phút, và sau đó để ở nhiệt độ phòng khoảng 24 giờ. Tấm thép sau đó được cắt theo kích thước được xác định trước để chuẩn bị mẫu thử.

Mặt khác, đối với dung dịch nước để thử nghiệm, dung dịch nước chứa 7,1 g/L của dinatri hydro photphat khan, 3,0 g/L của natri dihydro photphat khan, và 6,0 g/L L-xystein hydroclorua được điều chế, được đun sôi khoảng 1 giờ, và sau đó thể tích được giảm bởi bay hơi được bổ sung bằng nước tinh khiết. Mỗi dung dịch nước được thu được đổ vào bình chứa chịu nhiệt và chịu áp suất chất dẻo flo, và mẫu thử tương ứng được ngâm trong dung dịch nước. Các nắp của các thùng chứa được đóng và được niêm phong, và các thùng chứa trải qua nung ở 131 °C khoảng 120 phút.

Khả năng chống ố màu sunfua được đánh giá từ bề ngoài của mỗi tấm thép được xử lý bề mặt sau khi nung. Các tấm thép được đánh giá như là “ưu việt” nếu bề ngoài không thay đổi ở trước và sau khi thử nghiệm, “tốt” nếu vết của 20% diện tích hoặc ít hơn xảy ra, hoặc “kém” nếu vết trên 20% diện tích xuất hiện. Các tấm thép đó được đánh giá “ưu việt” hoặc “tốt” được coi là vượt qua bài thử nghiệm vì có khả năng chống ố màu sunfua ưu việt trong sử dụng thực tế.

Thuốc tính bám dính sơn

Sơn nhựa epoxy thương mại cho thùng được phủ lên bề mặt của mỗi tấm thép được xử lý bề mặt được thu ở khối lượng khô của 60 mg/dm², sau đó được nướng ở nhiệt độ 200 °C khoảng 10 phút, và sau đó để ở nhiệt độ phòng khoảng 24 giờ. Mỗi tấm thép sau đó được cắt theo kích thước được xác định trước. Sau đó, 100 hình vuông được tạo ra trên bề mặt của mỗi tấm thép đã cắt với dao cắt (để mà diện tích của một hình vuông là 1 mm²) để làm mẫu thử.

Mỗi mẫu thử được trải qua nung ở 121 °C khoảng 60 phút trong khi được nhúng trong nước tinh khiết. Sau khi nung, việc bóc băng được thực hiện trong vùng mà hình vuông được tạo ra, và tính chất bám dính của sơn được đánh giá từ tỷ lệ bong sơn. Tốc độ bóc sơn được đánh giá như là “ưu việt” khi nó là 0,0 % hoặc nhiều hơn và ít hơn 10,0 %, “tốt” khi nó là 10,0 % hoặc nhiều hơn và ít hơn 60,0 %, hoặc “kém” khi nó là 60,0 % hoặc nhiều hơn. Các mẫu thử đó được đánh giá “ưu việt” hoặc “tốt” được coi là vượt qua bài thử nghiệm

vì có tính chất bám dính ưu việt của sơn trong sử dụng thực tế.

Như có thể được nhìn thấy từ các kết quả trong bảng 1, các tấm thép được xử lý bề mặt được thu bởi phương pháp thỏa mãn các điều kiện của sáng chế là ưu việt trong khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn. Ngược lại, các ví dụ so sánh đó trong đó điện lượng được yêu cầu giảm trong phạm vi -800 mV đến -600 mV là ít hơn $1,5 \text{ mC/cm}^2$ và trong đó trọng lượng lớp phủ Zr là ít hơn $0,1 \text{ mg/m}^2$ có khả năng chống ố màu sunfua kém hơn. Ngoài ra, các ví dụ so sánh đó trong đó điện lượng được yêu cầu giảm trong phạm vi -800 mV đến -600 mV là nhiều hơn $10,0 \text{ mC/cm}^2$ và trong đó trọng lượng lớp phủ Zr là nhiều hơn $50,0 \text{ mg/m}^2$ có tính chất bám dính của sơn kém hơn.

Trong các ví dụ so sánh số 26, điện lượng được yêu cầu giảm trong phạm vi -800 mV đến -600 mV ngay lập tức sau sự hình thành của lớp mạ Sn là ít hơn $1,5 \text{ mC/cm}^2$, và khả năng chống ố màu sunfua kém hơn. Tương tự, trong các ví dụ so sánh số 27, điện lượng được yêu cầu giảm trong phạm vi -800 mV đến -600 mV ngay lập tức sau sự hình thành của lớp mạ Sn là ít hơn $1,5 \text{ mC/cm}^2$, và khả năng chống ố màu sunfua kém hơn.

Bảng 1

Số	Mạ Sn			Xử lý điện phân anot				Trạng thái của lớp oxit Sn		Xử lý điện phân catốt		Sự đánh giá		Các nhận xét
	Xử lý hàn	Trọng lượng phủ Ni [mg/ m ²]	Trọng lượng phủ Sn [g/m ²]	Chất điện ly	Nồng độ [g/L]	Nhiệt độ [°C]	Mật độ điện lượng [C/dm ²]	Đinh dòng điện khử	Điện lượng [mC/cm ²]	Dung dịch xử lý	Trọng lượng phủ Zr [mg/m ²]	Đặc tính kết dính sơn	Sự chống lại nhuộm màu sunfua	
1	được thực hiện	-	1,0	Natri cacbonat	10	20	1,5	được quan sát	3,2	A	1,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
2	được thực hiện	-	11,2	Natri cacbonat	20	55	5,2	được quan sát	4,3	B	38,9	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
3	được thực hiện	-	8,4	Natri cacbonat	5	60	10,5	được quan sát	6,8	C	22,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
4	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	8	30	13,0	được quan sát	7,9	D	12,5	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
5	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	15	40	1,3	được quan sát	2,5	D	8,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
6	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	13	25	1,1	được quan sát	2,2	C	4,8	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
7	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	9	50	0,9	được quan sát	1,8	B	16,4	ưu việt	tốt	Ví dụ
8	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	10	25	0,6	được quan sát	<u>1,4</u>	C	21,2	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
9	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	11	45	14,0	được quan sát	8,2	D	13,3	tốt	ưu việt	Ví dụ
10	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	18	30	18,0	được quan sát	<u>10,3</u>	A	37,5	kém	ưu việt	Ví dụ so sánh
11	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	16	35	1,4	được quan sát	2,8	B	48,3	tốt	ưu việt	Ví dụ
12	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	12	40	1,8	được quan sát	3,5	C	<u>53,2</u>	kém	ưu việt	Ví dụ so sánh

13	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	13	55	5,3	được quan sát	4,3	D	0,8	ưu việt	tốt	Ví dụ
14	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	15	60	1,5	được quan sát	3,2	A	<u>0,0</u>	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
15	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	10	70	1,5	được quan sát	1,9	A	18,2	ưu việt	tốt	Ví dụ
16	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	7	10	10,5	được quan sát	1,7	C	13,3	ưu việt	tốt	Ví dụ
17	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	1	20	10,6	được quan sát	1,7	C	26,6	ưu việt	tốt	Ví dụ
18	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	30	20	13,0	được quan sát	1,6	B	22,1	ưu việt	tốt	Ví dụ
19	được thực hiện	-	5,6	Natri hydroxit	28	50	15,0	<u>không được</u> quan sát	<u>0,3</u>	A	11,3	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
20	được thực hiện	-	2,8	Natri hydroxit	4	20	10,5	<u>không được</u> quan sát	<u>0,8</u>	B	20,5	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
21	được thực hiện	-	11,2	Natri hydroxit	15	70	13,1	<u>không được</u> quan sát	<u>0,5</u>	C	5,2	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
22	được thực hiện	-	2,8	Natri hydroxit	8	15	16,2	<u>không được</u> quan sát	<u>0,4</u>	D	35,8	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
23	được thực hiện	70	0,9	Natri cacbonat	5	35	1,8	được quan sát	3,8	C	9,6	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
24	không được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	10	45	2,3	được quan sát	3,9	C	8,8	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
25	không được thực hiện	80	0,8	Natri cacbonat	20	50	4,3	được quan sát	4,2	C	6,6	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
26	được thực hiện	-	2,8	-	-	-	-	<u>không được</u> quan sát	<u>0,2</u>	-	5,0	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
27	được thực hiện	-	2,8	-	-	-	-	<u>không được</u> quan sát	<u>0,1</u>	-	5,0	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh

Bảng 2

Dung dịch xử lý	Hợp phần (ppm)				
	Zr ⁴⁺	PO ₄ ³⁻	F ⁻	NO ₃ ³⁻	NH ₄ ⁺
A	3000	-	4000	-	-
B	1500	-	2000	3000	2000
C	2000	950	2000	1600	1000
D	2000	950	2000	7000	2500

Ví dụ 2

Sau đó, các tấm thép được xử lý bề mặt được chuẩn bị bởi quy trình tương tự như trong phương án thứ nhất, ngoại trừ xử lý điện phân catốt được thực hiện trước khi xử lý điện phân anốt.

Xử lý điện phân catốt + Xử lý điện phân anốt

Cụ thể, mỗi tấm thép được mạ Sn được thu bởi phương pháp tương tự như trong Ví dụ 1 được ngâm trong dung dịch nước kiềm và được trải qua xử lý điện phân catốt ở mật độ điện lượng được liệt kê trong bảng 3. Sau đó, lớp oxit Sn được thực hiện trên lớp mạ Sn bằng cách xử lý điện phân anốt ở mật độ điện lượng được liệt kê trong bảng 3 trong khi tấm thép được ngâm trong dung dịch nước kiềm. Các chất điện phân được chứa trong dung dịch các nước kiềm được sử dụng, các nồng độ của nó, và các nhiệt độ được liệt kê trong bảng 3. Sau khi hoàn thành xử lý điện phân anốt, mỗi tấm thép được lấy ra khỏi dung dịch kiềm và được rửa trong nước.

Sau đó, các đường cong điện thế được đo và các xử lý điện phân catốt trong các dung dịch nước chứa các ion ziricon được thực hiện trong quy trình tương tự như trong ví dụ 1 để thu các tấm thép được xử lý bề mặt. Khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn của mỗi tấm thép được xử lý bề mặt được thu được đánh giá bởi quy trình tương tự như là trong ví dụ 1. Các kết quả đánh giá được liệt kê trong bảng 3.

Như có thể được nhìn thấy từ các kết quả trong bảng 3, các tấm thép được xử lý bề mặt được thu bởi phương pháp thỏa mãn các điều kiện của sáng chế là ưu việt trong khả năng chống ố màu sunfua và đặc tính bám dính sơn. Ngược lại, các tấm thép được xử lý bề mặt này trong các ví dụ so sánh kém hơn trong hoặc là khả năng chống ố màu sunfua hoặc là tính chất bám dính của sơn

Bảng 3

Số	Mã Sn			Xử lý điện phân catốt + Xử lý điện phân anot				Trạng thái của lớp oxit Sn		Xử lý điện phân catốt		Đánh giá		Nhận xét	
				Xử lý hàn	Trọng lượng phủ Ni [mg/m ²]	Trọng lượng phủ Sn [g/m ²]	Dung dịch nước kiềm								Xử lý điện phân catốt
	Chất điện ly	Nồng độ [g/L]	Nhiệt độ [°C]				Mật độ điện lượng [C/dm ²]								
28	được thực hiện	-	1,0	Natri cacbonat	5	20	2,0	0,7	được quan sát	3,1	A	13,6	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
29	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	10	30	1,8	2,5	được quan sát	4,2	D	15,8	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
30	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	15	35	3,2	3,9	được quan sát	5,3	A	7,2	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
31	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	10	40	4,3	0,6	được quan sát	2,8	B	6,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
32	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	8	50	2,3	0,6	được quan sát	2,6	C	3,2	ưu việt	ưu việt	Ví dụ

33	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	5	30	1,3	1,3	1,3	được quan sát	3,8	D	1,2	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
34	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	10	35	1,2	1,2	10,3	được quan sát	7,2	A	20,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
35	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	10	40	3,3	3,3	8,6	được quan sát	6,3	B	32,5	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
36	được thực hiện	-	5,6	Natri cacbonat	15	45	0,8	0,8	11,2	được quan sát	7,9	C	10,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
37	được thực hiện	-	8,4	Natri cacbonat	12	50	0,6	0,6	8,0	được quan sát	6,2	D	5,6	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
38	được thực hiện	-	8,4	Natri cacbonat	7	55	2,3	2,3	0,8	được quan sát	3,6	A	39,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
39	được thực hiện	-	8,4	Natri cacbonat	11	25	1,5	1,5	0,8	được quan sát	3,3	B	22,6	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
40	được thực hiện	-	8,4	Natri cacbonat	13	25	4,8	4,8	0,7	được quan sát	3,2	C	16,3	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
41	được thực hiện	-	11,2	Natri cacbonat	16	30	5,0	5,0	0,7	được quan sát	2,6	D	15,8	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
42	được thực hiện	-	11,2	Natri cacbonat	9	35	0,5	0,5	2,8	được quan sát	4,6	A	26,6	ưu việt	ưu việt	Ví dụ

43	được thực hiện	-	11,2	Natri cacbonat	10	20	2,3	2,5	được quan sát	4,3	B	30,1	ưu việt	ưu việt	Ví dụ
----	----------------	---	------	----------------	----	----	-----	-----	---------------	-----	---	------	---------	---------	-------

Bảng 3 (tiếp)

Số	Mã Sn			Xử lý điện phân catốt + Xử lý điện phân anot				Trạng thái của lớp oxit Sn		Xử lý điện phân catốt		Đánh giá		Nhận xét		
				Dung dịch nước kiềm		Xử lý điện phân catốt	Xử lý điện phân anot									
	Xử lý hàn	Trọng lượng phủ Ni [mg/m ²]	Trọng lượng phủ Sn [g/m ²]	Chất điện ly	Nồng độ [g/L]	Nhiệt độ [°C]	Mật độ điện lượng [C/dm ²]	Mật độ điện lượng [C/dm ²]	Định dòng điện khử	Điện lượng [mC/cm ²]	Dung dịch xử lý	Trọng lượng phủ Zr [mg/m ²]	Đặc tính kết dính sơn	Sự chống lại nhuộm màu sunfua		
44	được thực hiện	-	11,2	Natri cacbonat	20	25	2,2	7,6	được quan sát	6,2	C	ưu việt	ưu việt	ưu việt		Ví dụ
45	được thực hiện	70	0,9	Natri cacbonat	15	40	2,1	4,3	được quan sát	5,5	C	ưu việt	ưu việt	ưu việt		Ví dụ
46	không được thực hiện	80	0,8	Natri cacbonat	14	45	2,0	0,7	được quan sát	3,3	C	ưu việt	ưu việt	ưu việt		Ví dụ

47	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	9	25	3,5	0,7	được quan sát	1,9	A	7,6	ưu việt	tốt	Ví dụ
48	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	6	50	1,5	0,2	được quan sát	<u>1,3</u>	B	33,5	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
49	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	10	20	2,2	14,6	được quan sát	9,3	C	25,4	tốt	ưu việt	Ví dụ
50	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	12	15	3,2	19,3	được quan sát	<u>10,5</u>	D	20,3	kém	ưu việt	Ví dụ so sánh
51	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	13	20	2,6	0,8	được quan sát	3,5	A	47,3	tốt	ưu việt	Ví dụ
52	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	14	35	3,9	1,0	được quan sát	4,3	B	<u>52,6</u>	kém	ưu việt	Ví dụ so sánh
53	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	13	20	2,6	0,8	được quan sát	3,6	C	0,3	ưu việt	tốt	Ví dụ
54	được thực hiện	-	2,8	Natri cacbonat	14	35	2,0	2,1	được quan sát	4,2	D	<u>0,0</u>	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh

55	được thực hiện	-	2,8	sodium hydroxide	15	30	4,2	10,3	<u>không được quan sát</u>	<u>0,2</u>	A	15,3	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
56	được thực hiện	-	2,8	sodium hydroxide	10	25	1,7	12,6	<u>không được quan sát</u>	<u>0,5</u>	B	14,6	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
57	được thực hiện	-	2,8	sodium hydroxide	5	25	1,6	15,3	<u>không được quan sát</u>	<u>0,3</u>	C	29,6	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh
58	được thực hiện	-	2,8	sodium hydroxide	6	25	2,6	0,9	<u>không được quan sát</u>	<u>0,4</u>	D	34,8	ưu việt	kém	Ví dụ so sánh

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt, bao gồm:

đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía qua xử lý điện phân anốt trong dung dịch nước kiềm để tạo thành lớp oxit Sn trên lớp mạ hoặc phủ Sn; và

sau đó đưa tấm thép vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước chứa các ion ziricon để tạo thành lớp chứa oxit ziricon trên lớp oxit Sn, trong đó

lớp mạ hoặc phủ Sn có trọng lượng lớp phủ Sn nằm trong khoảng từ 0,1 g/m² tới 20,0 g/m² mỗi một phía của tấm thép,

lớp oxit Sn có, ở thời điểm khi lớp oxit Sn được tạo thành, đỉnh dòng điện khử trong phạm vi điện thế từ -800 mV tới -600 mV so với điện cực tham chiếu KCl-Ag/AgCl được bão hòa trong đường cong điện thế được thu bằng cách quét điện thế từ điện thế mạ hướng về phía điện thế thấp hơn ở tốc độ quét 1 mV/giây trong dung dịch nước hydro bromua 0,001 N ở 25 °C được tẩy với khí trơ, và điện lượng của dòng khử trong khoảng điện thế 1,5 mC/cm² tới 10,0 mC/cm², và

lớp chứa oxit ziricon có khối lượng lớp phủ Zr nằm trong khoảng từ 0,1 mg/m² tới 50,0 mg/m² mỗi một phía của tấm thép.

2. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt theo điểm 1, bao gồm: đưa tấm thép có lớp mạ hoặc phủ Sn ở ít nhất một phía vào xử lý điện phân catốt trong dung dịch nước kiềm trước khi xử lý điện phân anốt.

1 / 1

FIG. 1

