



(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)



1-0050414

(51)^{2022.01} C25D 3/06; C25D 5/26; C25D 11/38

(13) B

(21) 1-2023-03556

(22) 29/11/2021

(86) PCT/JP2021/043710 29/11/2021

(87) WO 2022/138005 30/06/2022

(30) 2020-211808 21/12/2020 JP

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/09/2023 426A

(73) JFE STEEL CORPORATION (JP)

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

(72) UENO Takashi (JP); YAMANAKA Yoichiro (JP); SUZUKI Yoshitsugu (JP);

TOMOZAWA Masanari (JP); NAKAMICHI Haruo (JP); KAWANO Takashi (JP).

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

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

(21) 1-2023-03556

(57) Sáng chế đề cập đến tấm thép được xử lý bề mặt mà có thể được sản xuất mà không sử dụng crom hóa trị sáu và có độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt cũng như khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ cao. Đó là tấm thép được xử lý bề mặt có: tấm thép; lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép; và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại, và tấm thép được xử lý bề mặt có góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn và tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr là 5 % hoặc nhỏ hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến tấm thép được xử lý bề mặt, và cụ thể, tấm thép được xử lý bề mặt với khả năng chống ăn mòn ưu việt khi được phủ ép lớp mỏng với màng nhựa và khi được phủ, cũng như độ bám dính ưu việt vào màng nhựa và lớp phủ trong môi trường ẩm ướt. Tấm thép được xử lý bề mặt của sáng chế có thể được sử dụng phù hợp cho hộp chứa chẳng hạn như lon. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Tấm thép phủ Sn (tấm thiếc) đã được sử dụng 200 năm hoặc lâu hơn làm vật liệu cho các lon kim loại khác nhau, bao gồm các lon chứa nước giải khát, các lon chứa thực phẩm, các thùng, và các bình 18 lít, do khả năng chống ăn mòn, khả năng hàn và khả năng gia công ưu việt, và sự dễ dàng sản xuất của tấm thép này.

Tuy nhiên, Sn là vật liệu đắt tiền. Vì vậy, tấm thép không chứa thiếc (tin-free steel sheet, TFS), tấm thép được xử lý bề mặt mà không có Sn, đã được phát triển. Tấm thép không chứa thiếc là tấm thép được xử lý bề mặt với lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr được tạo thành trên bề mặt của tấm thép, và thường được sản xuất bằng cách xử lý điện phân tấm thép trong chất điện phân chứa Cr hóa trị sáu (các tài liệu sáng chế (patent literature, PTL) từ 1 đến 3). Tấm thép không chứa thiếc hiện nay được sử dụng phổ biến như tấm thép cho hộp chứa thay vì tấm thiếc, vì khả năng chống ăn mòn ưu việt và đặc tính độ bám dính của lớp phủ.

Mặt khác, trong những năm gần đây, việc nâng cao nhận thức về môi trường dẫn đến xu hướng toàn cầu hướng tới việc điều chỉnh việc sử dụng Cr hóa trị sáu. Do đó, cần thiết lập phương pháp sản xuất mà không sử dụng crom hóa trị sáu cũng như trong lĩnh vực các tấm thép được xử lý bề mặt sử dụng cho các hộp chứa, v.v.

Đối với phương pháp tạo thành tấm thép được xử lý bề mặt mà không sử dụng crom hóa trị sáu, ví dụ, phương pháp được đề xuất trong các PTL 4

và 5 đã được biết đến. Trong phương pháp này, lớp xử lý bề mặt được tạo thành bằng cách xử lý điện phân trong chất điện phân chứa hợp chất crom hóa trị ba chẳng hạn như gốc cromic sulfat.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

PTL 1: JPS58-110695

PTL 2: JPS55-134197

PTL 3: JPS57-035699

PTL 4: JP2016-505708

PTL 5: JP2015-520794

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

(Vấn đề kỹ thuật)

Theo phương pháp được đề xuất trong các PTL 4 và 5, lớp xử lý bề mặt có thể được tạo thành mà không sử dụng crom hóa trị sáu. Sau đó, theo các PTL 4 và 5, phương pháp phía trên có thể thu được tấm thép được xử lý bề mặt với độ bám dính ưu việt vào màng nhựa trong môi trường ẩm ướt (sau đây gọi là “độ bám dính ướt vào màng”) và độ bám dính vào vật liệu phủ trong môi trường ẩm ướt (sau đây gọi là “độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ”).

Tuy nhiên, mặc dù tấm thép được xử lý bề mặt thu được bằng phương pháp thông thường như được đề xuất trong các PTL 4 và 5 có độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt, khả năng chống ăn mòn của nó khi được phủ với màng nhựa (sau đây gọi là “khả năng chống ăn mòn khi có màng”) và khi được phủ (sau đây được gọi là “khả năng chống ăn mòn khi được phủ”) kém hơn, và hiệu suất của nó không đủ để sử dụng làm vật liệu thay thế cho tấm thép không chứa thiếc được sản xuất bằng phương pháp sử dụng crom hóa trị sáu.

Do đó, cần có tấm thép được xử lý bề mặt có thể được sản xuất mà không sử dụng crom hóa trị sáu và có độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt cũng như khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ cao.

Sáng chế đã được thực hiện dựa trên các trường hợp được đề cập phía trên. Sẽ có ích khi đề xuất tấm thép được xử lý bề mặt mà có thể được sản

xuất mà không sử dụng crom hóa trị sáu và có độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt cũng như khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ cao.

(Giải pháp kỹ thuật)

Từ kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu được thực hiện để đạt được mục đích phía trên, chúng tôi đã phát hiện ra (1) và (2) sau đây.

(1) Trong tấm thép được xử lý bề mặt có lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại, việc kiểm soát mỗi trong số góc tiếp xúc với nước và tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr trong phạm vi cụ thể có thể thu được tấm thép được xử lý bề mặt với khả năng chống ăn mòn và độ bám dính ưu việt.

(2) Tấm thép được xử lý bề mặt phía trên có thể được sản xuất bằng cách thực hiện xử lý điện phân catot sử dụng chất điện phân chứa các ion crom hóa trị ba được điều chế bằng phương pháp cụ thể, và sau đó thực hiện lần rửa nước cuối cùng sử dụng nước có độ dẫn điện bằng giá trị được xác định trước hoặc nhỏ hơn.

Sáng chế được thực hiện dựa trên các phát hiện đã đề cập phía trên. Vì vậy chúng tôi đề xuất:

1. Tấm thép được xử lý bề mặt có: tấm thép; lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép; và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại, tấm thép được xử lý bề mặt có:

góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn; và

tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr là 5 % hoặc nhỏ hơn.

2. Tấm thép được xử lý bề mặt theo 1. phía trên, trong đó lớp Cr kim loại có độ dày là 3 nm đến 100 nm.

3. Tấm thép được xử lý bề mặt theo 1. hoặc 2. phía trên, trong đó lớp oxit Cr có độ dày là 0,5 nm đến 15 nm.

4. Tấm thép được xử lý bề mặt theo các mục từ 1. đến 3. phía trên, có tỷ lệ nguyên tử Fe trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt so với Cr là 15 % hoặc nhỏ hơn.

5. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt có: tấm thép; lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép; và lớp oxit Cr

được bố trí trên lớp Cr kim loại, phương pháp gồm có:

 quá trình điều chế chất điện phân để điều chế chất điện phân chứa các ion crom hóa trị ba;

 quá trình xử lý điện phân catot để đưa tấm thép vào xử lý điện phân catot trong chất điện phân; và

 quá trình rửa nước để đưa tấm thép sau xử lý điện phân catot vào để rửa nước ít nhất một lần;

 trong đó, trong quá trình điều chế chất điện phân, chất điện phân được điều chế bằng cách:

 trộn gốc ion crom hóa trị ba, hợp chất axit carboxylic, và nước; và

 điều chỉnh độ pH thành từ 4,0 đến 7,0 và nhiệt độ thành từ 40 °C đến 70 °C, và

 trong quá trình rửa nước,

 ít nhất lần rửa nước cuối cùng sử dụng nước có độ dẫn điện là 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn.

(Hiệu quả đạt được của sáng chế)

Sáng chế có thể đề xuất tấm thép được xử lý bề mặt mà có độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt cũng như khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ cao. Tấm thép được xử lý bề mặt theo sáng chế có thể được sử dụng phù hợp như vật liệu cho hộp chứa, v.v.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây đề xuất các chi tiết về phương pháp thực hiện sáng chế. Mô tả sau đây chỉ trình bày các ví dụ về các phương án được ưu tiên của sáng chế, và sáng chế không bị giới hạn ở các phương án này.

Tấm thép được xử lý bề mặt theo một trong các phương án được bộc lộ là tấm thép được xử lý bề mặt có tấm thép, lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép, và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại. Trong sáng chế, điều quan trọng là tấm thép được xử lý bề mặt có góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn và tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr là 5 % hoặc nhỏ hơn. Sau đây

mô tả từng đặc điểm của tấm thép được xử lý bề mặt.

[Tấm thép]

Bất kỳ tấm thép nào cũng có thể được sử dụng làm tấm thép mà không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào. Tuy nhiên, tốt hơn là sử dụng tấm thép cho lon. Ví dụ, tấm thép cacbon siêu thấp hoặc tấm thép cacbon thấp có thể được sử dụng làm tấm thép. Phương pháp sản xuất tấm thép cũng không bị giới hạn cụ thể. Tấm thép được sản xuất bằng bất kỳ phương pháp nào cũng có thể được sử dụng. Tuy nhiên, tấm thép được cán nguội có thể thường được sử dụng. Tấm thép được cán nguội có thể được sản xuất bằng các quá trình sản xuất chung, ví dụ, bao gồm cán nóng, tẩy axit, cán nguội, ủ, và cán nhiệt.

Thành phần hóa học của tấm thép không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, hàm lượng Cr tốt hơn là 0,10 % theo khối lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,08 % theo khối lượng hoặc nhỏ hơn. Nếu hàm lượng Cr của tấm thép cho lon trong phạm vi phía trên, sẽ không có nồng độ Cr quá mức trên bề mặt của tấm thép. Do đó, tỷ lệ nguyên tử của Fe so với Cr trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt cuối cùng thu được có thể là 15 % hoặc nhỏ hơn. Ngoài ra, tấm thép có thể chứa C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Mo, Al, và các tạp chất không thể tránh được trong mức độ mà các hiệu quả trong phạm vi của sáng chế không bị suy giảm. Trong trường hợp này, ví dụ, tấm thép có thành phần hóa học được chỉ định trong tiêu chuẩn ASTM A623M-09 có thể được sử dụng phù hợp làm tấm thép.

Theo một trong các phương án, tốt hơn là sử dụng tấm thép có thành phần hóa học chứa, theo % theo khối lượng:

C: 0,0001 % đến 0,13 %;

Si: 0 % đến 0,020 %;

Mn: 0,01 % đến 0,60 %;

P: 0 % đến 0,020 %;

S: 0 % đến 0,030 %;

Al: 0 % đến 0,20 %;

N: 0 % đến 0,040 %;

Cu: 0 % đến 0,20 %;

Ni: 0 % đến 0,15 %;

Cr: 0 % đến 0,10 %;

Mo: 0 % đến 0,05 %;

Ti: 0 % đến 0,020 %;

Nb: 0 % đến 0,020 %;

B: 0 % đến 0,020 %;

Ca: 0 % đến 0,020 %;

Sn: 0 % đến 0,020 %; và

Sb: 0 % đến 0,020 %;

với phần còn lại là Fe và các tạp chất không thể tránh được. Trong thành phần hóa học phía trên, Si, P, S, Al và N là các thành phần mà tốt hơn là có hàm lượng thấp hơn, trong khi Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Nb, B, Ca, Sn, và Sb là các thành phần tùy chọn có thể được thêm vào.

Độ dày của tấm thép không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là 0,60 mm hoặc nhỏ hơn. "Tấm thép" được định nghĩa ở đây bao gồm "dải thép".

[Lớp Cr kim loại]

Lớp Cr kim loại có trên bề mặt của tấm thép. Lớp Cr kim loại có thể được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép và cũng có thể được bố trí trên cả hai bề mặt. Nghĩa là, lớp Cr kim loại được tạo thành trực tiếp trên bề mặt của tấm thép.

Độ dày của lớp Cr kim loại không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, từ quan điểm cải thiện hơn nữa khả năng chống ăn mòn, độ dày của lớp Cr kim loại tốt hơn là 3 nm hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 4 nm hoặc lớn hơn, và còn tốt hơn nữa là từ 5 nm hoặc lớn hơn. Mặt khác, không có giới hạn trên cụ thể nào được đặt cho độ dày của lớp Cr kim loại. Tuy nhiên, nếu lớp Cr kim loại quá dày, góc tiếp xúc với nước, như được mô tả dưới đây, có thể tăng lên làm suy giảm độ bám dính. Do đó, từ quan điểm đảm bảo độ bám dính ổn định hơn, độ dày của lớp Cr kim loại tốt hơn là 100 nm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 90 nm hoặc nhỏ hơn, và còn tốt hơn nữa là 80 nm hoặc nhỏ hơn. Độ dày của lớp Cr kim loại có thể được đo bằng phương pháp được mô tả trong các ví dụ, sử dụng quang phổ quang điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).

Cr kim loại mà cấu thành lớp Cr kim loại có thể là Cr vô định hình hoặc Cr kết tinh. Nghĩa là, lớp Cr kim loại có thể chứa một hoặc cả hai loại

Cr vô định hình và Cr kết tinh. Lớp Cr kim loại được sản xuất bằng phương pháp được mô tả dưới đây thường chứa Cr vô định hình và cũng có thể chứa Cr kết tinh. Cơ chế tạo thành của lớp Cr kim loại là không rõ ràng. Tuy nhiên, người ta cho rằng các quá trình kết tinh một phần trong quá trình tạo thành Cr vô định hình, dẫn đến lớp Cr kim loại chứa cả các pha vô định hình và các pha kết tinh.

Tỷ lệ Cr kết tinh so với tổng Cr vô định hình và Cr kết tinh chứa trong lớp Cr kim loại tốt hơn là 0 % hoặc lớn hơn và 80 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0 % hoặc lớn hơn và 50 % hoặc nhỏ hơn. Tỷ lệ Cr kết tinh có thể được đo bằng cách quan sát lớp Cr kim loại bằng kính hiển vi điện tử truyền qua quét (scanning transmission electron microscope, STEM). Cụ thể, thứ nhất, hình ảnh STEM thu được với độ phóng đại là 2 triệu lần đến 10 triệu lần với đường kính chùm tia có độ phân giải 1 nm hoặc nhỏ hơn. Trong hình ảnh STEM thu được, vùng mà có thể nhìn thấy các vân mạng tinh thể là pha tinh thể, và vùng mà có thể nhìn thấy vân hỗn độn là pha vô định hình, và các diện tích của cả hai vùng đều được xác định. Từ kết quả này, tỷ lệ diện tích của Cr kết tinh trên tổng diện tích của Cr vô định hình và Cr kết tinh được tính.

[Lớp oxit Cr]

Lớp oxit Cr có trên lớp Cr kim loại. Độ dày của lớp oxit Cr không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là 0,5 nm hoặc lớn hơn. Độ dày của lớp oxit Cr tốt hơn là 15 nm hoặc nhỏ hơn. Độ dày của lớp oxit Cr có thể được đo bằng phương pháp được mô tả trong các ví dụ, sử dụng XPS.

Một hoặc cả hai lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr phía trên có thể chứa C. Không có giới hạn trên cụ thể nào được đặt cho hàm lượng C trong lớp Cr kim loại. Tuy nhiên, tỷ lệ nguyên tử của C so với Cr tốt hơn là 50 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 45 % hoặc nhỏ hơn. Tương tự, không có giới hạn trên cụ thể nào được đặt cho hàm lượng C trong lớp oxit Cr. Tuy nhiên, tỷ lệ nguyên tử của C so với Cr tốt hơn là 50 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 45 % hoặc nhỏ hơn. Lớp Cr kim loại và oxit Cr có thể không chứa C. Do đó, không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt cho tỷ lệ nguyên tử của C so với Cr chứa trong mỗi trong số lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr, và tỷ lệ có thể là 0 %.

Hàm lượng C trong mỗi trong số lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, nó có thể được đo, ví dụ, bằng XPS. Nghĩa là, hàm lượng C trong lớp Cr kim loại có thể thu được bằng cách thực hiện phún xạ từ bề mặt trên cùng đến giá trị bằng 1/2 độ dày của lớp Cr kim loại cộng với độ dày của lớp oxit Cr, định lượng tỷ lệ nguyên tử sử dụng phương pháp hệ số độ nhạy tương đối từ cường độ tích hợp của các phổ hẹp Cr2p và C1s, và tính tỷ lệ nguyên tử C/tỷ lệ nguyên tử Cr. Hàm lượng C trong lớp oxit Cr có thể thu được bằng cách thực hiện phún xạ từ bề mặt trên cùng đến giá trị bằng 1/2 độ dày của lớp oxit Cr, định lượng tỷ lệ nguyên tử sử dụng phương pháp hệ số độ nhạy tương đối từ cường độ tích hợp của các phổ hẹp Cr2p và C1s, và tính tỷ lệ nguyên tử C/tỷ lệ nguyên tử Cr. Đối với phép đo, ví dụ, máy quang phổ kế quang điện tử tia X quét PHI X-tool được sản xuất bởi ULVAC-PHI có thể được sử dụng. Nguồn tia X là tia AlK α đơn sắc, điện áp là 15 kV, đường kính chùm tia là 100 μm , và góc chiết là 45°. Các điều kiện phún xạ có thể là các ion Ar ở điện áp gia tốc là 1 kV, và tốc độ phún xạ có thể là 1,50 nm/phút tính theo SiO₂.

Cơ chế mà C được chứa trong lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr là không rõ ràng. Tuy nhiên, người ta cho rằng hợp chất axit carboxylic chứa trong chất điện phân bị phân hủy để kết hợp thành các lớp trong quá trình tạo thành lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr trên tấm thép.

Dạng tồn tại của C trong lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, nếu C tồn tại dạng các kết tủa, khả năng chống ăn mòn có thể bị giảm do sự tạo thành các pin cục bộ. Do đó, tổng các thành phần thể tích của các cacbua và các cụm có cấu trúc tinh thể được xác định rõ tốt hơn là 10 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là, chúng hoàn toàn không được chứa (0 %). Sự có mặt hoặc vắng mặt của các cacbua có thể được xác nhận, ví dụ, bằng cách phân tích thành phần sử dụng quang phổ tia X tán sắc năng lượng (energy dispersive spectroscopy, EDS) hoặc quang phổ tia X tán sắc bước sóng (wavelength dispersive spectroscopy, WDS) gắn với kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope, SEM) hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope, TEM). Sự có mặt hoặc vắng mặt của các cụm có thể được xác nhận, ví dụ, bằng cách thực hiện phân tích cụm trên dữ liệu sau khi phân tích thành phần ba chiều bằng đầu dò nguyên

tử ba chiều (three-dimensional atom probe, 3DAP).

Một hoặc cả hai trong số lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr phía trên có thể chứa Fe. Hàm lượng Fe trong mỗi lớp không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tỷ lệ nguyên tử của Fe so với Cr tốt hơn là nhỏ hơn 100 %. Lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr có thể không chứa Fe. Do đó, không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt cho tỷ lệ nguyên tử của Fe so với Cr trong mỗi lớp, và nó có thể là 0 %.

Hàm lượng Fe trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt, tức là, bề mặt của lớp oxit Cr, không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, hàm lượng Fe thấp hơn tạo ra độ bám dính và khả năng chống ăn mòn ưu việt. Do đó, tỷ lệ nguyên tử của Fe so với Cr trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt tốt hơn là 15 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 10 % hoặc nhỏ hơn. Tỷ lệ nguyên tử thấp hơn thì tốt hơn. Vì vậy, giới hạn dưới có thể là 0 %, và tỷ lệ nguyên tử tốt nhất là 0 %.

Hàm lượng Fe trong lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr có thể được đo bằng XPS, tương tự như hàm lượng C. Tỷ lệ nguyên tử của Fe so với Cr trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt, tức là, bề mặt của lớp oxit Cr, có thể được đo bằng XPS trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt. Phổ hẹp của Cr2p và Fe2p có thể được sử dụng để tính tỷ lệ nguyên tử.

Cơ chế mà Fe được chứa trong lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr là không rõ ràng. Tuy nhiên, người ta cho rằng Fe chứa trong tấm thép hòa tan trong chất điện phân với các lượng nhỏ để được kết hợp vào các lớp trong quá trình tạo thành lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr trên tấm thép.

Lớp Cr kim loại có thể chứa O. Không có giới hạn trên cụ thể nào được đặt cho hàm lượng O trong lớp Cr kim loại. Tuy nhiên, nếu hàm lượng O cao, oxit Cr có thể kết tủa để giảm khả năng chống ăn mòn do sự tạo thành của các pin cục bộ. Do đó, hàm lượng O trong lớp Cr kim loại, là tỷ lệ nguyên tử của O so với Cr, tốt hơn là 30 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 25 % hoặc nhỏ hơn. Lớp Cr kim loại có thể không chứa O. Do đó, không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt cho Cr chứa trong lớp Cr kim loại, và nó có thể là 0 %.

Hàm lượng O trong lớp Cr kim loại có thể được đo bằng cách phân tích thành phần chẳng hạn như EDS và WDS, được gắn vào SEM và TEM,

hoặc 3DAP.

Ngoài Cr, O, Fe và C, và K, Na, Mg, và Ca được mô tả dưới đây, lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr phía trên có thể chứa các tạp chất kim loại chẳng hạn như Cu, Zn, và Ni chứa trong dung dịch nước, và S, N, Cl, Br, v.v. Tuy nhiên, sự có mặt của các nguyên tố đó có thể giảm khả năng chống ăn mòn và độ bám dính. Do đó, tỷ lệ nguyên tử của tổng các nguyên tố không phải là Cr, O, Fe, C, K, Na, Mg, và Ca so với Cr tốt hơn là 3 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là, chúng hoàn toàn không được chứa (0 %). Hàm lượng của các nguyên tố phía trên không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, nó có thể được đo bằng, ví dụ, XPS, tương tự như hàm lượng C.

Lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr phía trên tốt hơn là không có vết nứt. Sự có mặt hoặc vắng mặt các vết nứt có thể được xác nhận, ví dụ, bằng cách cắt mặt cắt của lớp với chùm tia ion hội tụ (focused ion beam, FIB) hoặc tương tự và quan sát trực tiếp nó bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Độ nhám bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt theo sáng chế không bị thay đổi đáng kể bởi sự tạo thành của lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr, và thường gần giống như độ nhám bề mặt của tấm thép nền được sử dụng. Độ nhám bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, độ nhám trung bình số học Ra tốt hơn là 0,1 μm hoặc lớn hơn và 4 μm hoặc nhỏ hơn. Độ nhám trung bình mười điểm Rz tốt hơn là 0,2 μm hoặc lớn hơn và 6 μm hoặc nhỏ hơn.

[Góc tiếp xúc với nước]

Trong sáng chế, điều quan trọng là tấm thép được xử lý bề mặt có góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn. Bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt có khả năng thấm nước cao sao cho góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn tạo thành liên kết hydro mạnh giữa nhựa chứa trong màng hoặc vật liệu phủ và tấm thép được xử lý bề mặt, dẫn đến độ bám dính cao ngay cả trong môi trường ẩm ướt. Từ quan điểm cải thiện hơn nữa độ bám dính, góc tiếp xúc với nước tốt hơn là 48° hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 45° hoặc nhỏ hơn. Góc tiếp xúc với nước thấp hơn thì tốt hơn từ quan điểm cải thiện độ bám dính. Vì vậy, không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt cho góc tiếp xúc với nước và góc tiếp xúc với nước có thể là 0°. Tuy nhiên, từ quan

điểm dễ sản xuất, v.v., nó có thể là 5° hoặc lớn hơn, hoặc thậm chí là 8° hoặc lớn hơn. Góc tiếp xúc với nước có thể được đo bằng phương pháp được mô tả trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế.

Cơ chế mà bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt được thấm nước là không rõ ràng. Tuy nhiên, người ta cho rằng do các axit carboxylic hoặc các carboxylat chứa trong chất điện phân bị phân hủy để được kết hợp vào các lớp trong quá trình tạo thành lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr bằng điện phân catot trong chất điện phân, do đó chuyển các nhóm chức thấm nước chẳng hạn như các nhóm carboxyl lên bề mặt. Tuy nhiên, nếu chất điện phân không được điều chế trong các điều kiện cụ thể như được mô tả dưới đây, bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt sẽ không được thấm nước ngay cả khi chất điện phân chứa các axit carboxylic hoặc các carboxylat. Cơ chế mà các điều kiện điều chế chất điện phân ảnh hưởng đến sự thấm nước của bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt là không rõ ràng. Tuy nhiên, nó được cho là do sự tạo thành các phức chất sao cho các nhóm chức thấm nước như các nhóm carboxyl có thể được chuyển lên bề mặt, khi chất điện phân được điều chế đúng cách trong các điều kiện được mô tả dưới đây.

Trong tấm thép được xử lý bề mặt được sản xuất sử dụng các dung dịch crom hóa trị sáu thông thường như được đề xuất trong các PTL từ 1 đến 3, đã được báo cáo rằng thành phần của lớp oxit crom hydrat hóa có trong lớp bề mặt có ảnh hưởng đáng kể lên độ bám dính với vật liệu phủ hoặc màng trong môi trường ẩm ướt. Trong môi trường ẩm ướt, nước đã thấm qua lớp phủ hoặc màng sẽ ức chế độ bám dính tại mặt phân cách giữa lớp phủ hoặc màng và lớp oxit crom hydrat hóa. Do đó, người ta cho rằng khi các nhóm OH ưa nước có số lượng lớn trong lớp oxit crom hydrat hóa, việc lan rộng sự ẩm ướt của nước tại mặt phân cách được thúc đẩy làm giảm độ bền bám dính. Do đó, trong tấm thép được xử lý bề mặt thông thường, sự giảm các nhóm OH do tiến trình oxi hóa sử dụng ozon các oxit crom hydrat hóa, tức là, sự kỵ nước của bề mặt, cải thiện độ bám dính với vật liệu phủ hoặc màng trong môi trường ẩm ướt.

Ngược lại, sáng chế dựa trên khái niệm kỹ thuật mà hoàn toàn trái ngược với kỹ thuật thông thường phía trên, mà tạo thành các liên kết hydro mạnh tại mặt phân cách giữa lớp phủ hoặc màng và tấm thép được xử lý bề

mặt bằng việc thấm nước bề mặt tới mức gần như siêu thấm nước, do đó duy trì độ bám dính cao ngay cả trong môi trường ẩm ướt.

[Tỷ lệ nguyên tử của nguyên tố được hấp phụ]

Như được mô tả phía trên, tấm thép được xử lý bề mặt theo sáng chế có đặc tính thấm nước cao với góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn, và bề mặt của nó có hoạt tính hóa học. Do đó, các ion dương của các nguyên tố như K, Na, Mg, và Ca có khả năng được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt. Chúng tôi đã tìm ra rằng việc thiết đặt đơn giản góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn không tạo ra độ bám dính ban đầu do ảnh hưởng của các ion dương được hấp phụ. Trong sáng chế, việc giảm lượng các ion dương được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt cải thiện độ bám dính với nhựa, tạo ra độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt cũng như khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ cao.

Cụ thể, tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt so với Cr là 5 % hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 3 % hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 1 % hoặc nhỏ hơn. Tổng tỷ lệ nguyên tử thấp hơn thì tốt hơn. Vì vậy, không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt, và tổng tỷ lệ nguyên tử có thể là 0 %. Tổng tỷ lệ nguyên tử có thể được đo bằng phương pháp được mô tả trong các ví dụ.

[Phương pháp sản xuất]

Trong phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt theo một trong các phương án, tấm thép được xử lý bề mặt có các đặc tính phía trên có thể được sản xuất bằng phương pháp được mô tả dưới đây.

Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt theo một trong các phương án là phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt có tấm thép, lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép, và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại, và phương pháp bao gồm các quá trình từ (1) đến (3) sau đây. Sau đây mô tả từng quá trình.

(1) Quá trình điều chế chất điện phân để điều chế chất điện phân chứa các ion crom hóa trị ba

(2) Quá trình xử lý điện phân catot để đưa tấm thép vào xử lý điện phân catot trong chất điện phân

(3) Quá trình rửa nước để đưa tấm thép vào sau xử lý điện phân catot để rửa nước ít nhất một lần

[Quá trình điều chế chất điện phân]

(i) Trộn

Trong quá trình điều chế chất điện phân phía trên, thứ nhất, gốc ion crom hóa trị ba, hợp chất axit carboxylic, và nước được trộn để tạo thành dung dịch nước.

Bất kỳ hợp chất nào có thể cung cấp các ion crom hóa trị ba đều có thể được sử dụng làm gốc ion crom hóa trị ba. Ví dụ, ít nhất một chất chọn từ nhóm gồm crom clorua, crom sulfat, và crom nitrat có thể được sử dụng làm gốc ion crom hóa trị ba.

Hàm lượng của gốc chứa ion crom hóa trị ba trong dung dịch nước không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là 3 g/L hoặc lớn hơn và 50 g/L hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 5 g/L hoặc lớn hơn và 40 g/L hoặc nhỏ hơn đối với các ion crom hóa trị ba. BluCr® (BluCr là nhãn hiệu đã đăng ký tại Nhật Bản, các quốc gia khác, hoặc) TFS A được sản xuất bởi Atotech có thể được sử dụng làm gốc ion crom hóa trị ba.

Bất kỳ hợp chất axit carboxylic nào cũng có thể được sử dụng như hợp chất axit carboxylic mà không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào. Hợp chất axit carboxylic có thể là ít nhất một trong số axit carboxylic và carboxylat, và tốt hơn là ít nhất một trong số axit carboxylic béo và carboxylat béo. Số cacbon của axit carboxylic béo tốt hơn là 1 hoặc lớn hơn và 10 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 1 hoặc lớn hơn và 5 hoặc nhỏ hơn. Số cacbon của carboxylat béo tốt hơn là 1 hoặc lớn hơn và 10 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 1 hoặc lớn hơn và 5 hoặc nhỏ hơn. Hàm lượng của hợp chất axit carboxylic không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là 0,1 mol/L hoặc lớn hơn và 5,5 mol/L hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,15 mol/L hoặc lớn hơn và 5,3 mol/L hoặc nhỏ hơn. BluCr® TFS B được sản xuất bởi Atotech có thể được sử dụng làm hợp chất axit carboxylic.

Trong sáng chế, nước được sử dụng như dung môi để điều chế chất điện phân. Đối với nước, tốt hơn là sử dụng nước tinh khiết cao chẳng hạn như nước trao đổi ion trong đó các ion dương đã được loại bỏ trước bằng các nhựa trao đổi ion, v.v., hoặc nước cất. Như được mô tả dưới đây, từ quan

điểm giảm lượng K, Na, Mg, và Ca chứa trong chất điện phân, tốt hơn là sử dụng nước có độ dẫn điện 30 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn.

Để giảm lượng K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt, tốt hơn là cố ý không chứa K, Na, Mg, và Ca trong dung dịch nước phía trên. Do đó, tốt hơn là không chứa K, Na, Mg, và Ca trong các thành phần được thêm vào dung dịch nước, chẳng hạn như gốc ion crom hóa trị ba phía trên và các hợp chất axit carboxylic, và chất điều chỉnh độ pH được trình bày chi tiết dưới đây. Đối với chất điều chỉnh độ pH, tốt hơn là sử dụng axit clohydric, axit sunfuric, axit nitric, v.v. để giảm độ pH và sử dụng nước amoniac, v.v. để tăng độ pH. K, Na, Mg, và Ca được trộn không thể tránh được trong dung dịch nước hoặc chất điện phân đều có thể chấp nhận. Tuy nhiên, tổng K, Na, Mg, và Ca tốt hơn là 2,0 mol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1,5 mol/L hoặc nhỏ hơn, và còn tốt hơn nữa là 1,0 mol/L hoặc nhỏ hơn.

Để ngăn chặn hiệu quả sự tạo thành của crom hóa trị sáu tại anốt trong quá trình xử lý điện phân catot và để cải thiện độ ổn định của chất điện phân phía trên, tốt hơn là chứa thêm ít nhất một loại ion halogenua trong dung dịch nước phía trên. Hàm lượng ion halogenua không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là 0,05 mol/L hoặc lớn hơn và 3,0 mol/L hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,10 mol/L hoặc lớn hơn và 2,5 mol/L hoặc nhỏ hơn. BluCr® TFS C1 và BluCr® TFS C2 được sản xuất bởi Atotech có thể được sử dụng để chứa ion halogenua.

Tốt hơn là không thêm crom hóa trị sáu vào dung dịch nước phía trên. Ngoại trừ lượng rất nhỏ crom hóa trị sáu được tạo thành ở anốt trong quá trình xử lý điện phân catot, không có crom hóa trị sáu được chứa trong chất điện phân phía trên. Lượng rất nhỏ crom hóa trị sáu được tạo thành ở anốt trong quá trình xử lý điện phân catot bị khử thành crom hóa trị ba. Vì vậy, nồng độ crom hóa trị sáu trong chất điện phân không tăng.

Tốt hơn là không cố ý thêm các ion kim loại không phải là các ion crom hóa trị ba vào dung dịch nước phía trên. Các ion kim loại không bị giới hạn, nhưng bao gồm các ion Cu, ion Zn, ion Ni, v.v. Mỗi hàm lượng tốt hơn là 0 mg/L hoặc lớn hơn và 40 mg/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0 mg/L hoặc lớn hơn và 20 mg/L hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là 0 mg/L hoặc lớn hơn và 10

mg/L hoặc nhỏ hơn. Trong số các ion kim loại phía trên, các ion Fe có thể hòa tan trong chất điện phân để cùng lắng đọng trong lớp khi tấm thép được nhúng trong chất điện phân phía trên trong quá trình xử lý điện phân catot. Tuy nhiên, điều này không ảnh hưởng đến khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ, cũng như độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ. Hàm lượng của các ion Fe tốt hơn là 0 mg/L hoặc lớn hơn và 40 mg/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0 mg/L hoặc lớn hơn và 20 mg/L hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là 0 mg/L hoặc lớn hơn và 10 mg/L hoặc nhỏ hơn. Nồng độ ion Fe tốt hơn là trong phạm vi phía trên trong quá trình tạo thành ban đầu của dung dịch điện phân. Tuy nhiên, tốt hơn là duy trì nồng độ ion Fe trong chất điện phân trong phạm vi phía trên trong quá trình xử lý điện phân catot.

(ii) Điều chỉnh độ pH và nhiệt độ

Tiếp theo, chất điện phân được điều chế bằng cách điều chỉnh độ pH của dung dịch nước thành từ 4,0 đến 7,0 và nhiệt độ của dung dịch nước thành từ 40 °C đến 70 °C. Để sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt phía trên, chỉ đơn giản hòa tan gốc ion crom hóa trị ba và hợp chất axit carboxylic trong nước là không đủ. Điều quan trọng là kiểm soát phù hợp độ pH và nhiệt độ như được mô tả phía trên.

Độ pH: 4,0 đến 7,0

Trong quá trình điều chế chất điện phân, độ pH của dung dịch nước sau khi trộn được điều chỉnh thành từ 4,0 đến 7,0. Khi độ pH nhỏ hơn 4,0 hoặc lớn hơn 7,0, góc tiếp xúc với nước của tấm thép được xử lý bề mặt được sản xuất sử dụng chất điện phân thu được cao hơn 50°. Độ pH tốt hơn là 4,5 hoặc lớn hơn và 6,5 hoặc nhỏ hơn.

Nhiệt độ: 40 °C đến 70 °C

Trong quá trình điều chế chất điện phân, nhiệt độ của dung dịch nước sau khi trộn được điều chỉnh thành từ 40 °C đến 70 °C. Nếu nhiệt độ nhỏ hơn 40 °C hoặc lớn hơn 70 °C, góc tiếp xúc với nước của tấm thép được xử lý bề mặt được sản xuất sử dụng chất điện phân thu được lớn hơn 50°. Thời gian giữ trong phạm vi nhiệt độ 40 °C đến 70 °C không bị giới hạn cụ thể.

Quy trình phía trên có thể thu được chất điện phân để được sử dụng trong quá trình xử lý điện phân catot tiếp theo. Chất điện phân được sản xuất

bằng quy trình phía trên có thể được lưu trữ ở nhiệt độ phòng.

[Quá trình xử lý điện phân catot]

Tiếp theo, tấm thép được đưa vào xử lý điện phân catot trong chất điện phân thu được trong quá trình điều chế chất điện phân phía trên. Xử lý điện phân catot có thể tạo thành lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr trên ít nhất một bề mặt của tấm thép nền.

Nhiệt độ của chất điện phân trong quá trình xử lý điện phân catot không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là trong phạm vi nhiệt độ là 40 °C hoặc lớn hơn và 70 °C hoặc nhỏ hơn để tạo thành lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr một cách hiệu quả. Từ quan điểm sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt một cách ổn định phía trên, tốt hơn là kiểm soát nhiệt độ của chất điện phân và duy trì nó trong phạm vi nhiệt độ phía trên trong quá trình xử lý điện phân catot.

Độ pH của chất điện phân trong quá trình xử lý điện phân catot không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tốt hơn là 4,0 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 4,5 hoặc lớn hơn. Độ pH tốt hơn là 7,0 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 6,5 hoặc nhỏ hơn. Từ quan điểm sản xuất ổn định tấm thép được xử lý bề mặt phía trên, tốt hơn là kiểm soát độ pH của chất điện phân và duy trì trong phạm vi độ pH phía trên trong quá trình xử lý điện phân catot.

Mật độ dòng điện trong xử lý điện phân catot không bị giới hạn cụ thể và có thể được điều chỉnh thích hợp để tạo thành lớp xử lý bề mặt mong muốn. Tuy nhiên, mật độ dòng điện quá cao làm quá tải thiết bị xử lý điện phân catot. Do đó, mật độ dòng điện tốt hơn là 200,0 A/dm² hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 100 A/dm² hoặc nhỏ hơn. Cũng không có giới hạn dưới cụ thể được đặt cho mật độ dòng điện. Tuy nhiên, mật độ dòng điện quá thấp có thể tạo ra Cr hóa trị sáu trong chất điện phân làm suy giảm độ ổn định của dung dịch. Do đó, mật độ dòng điện tốt hơn là 5,0 A/dm² hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 10,0 A/dm² hoặc lớn hơn.

Số lần tấm thép được đưa vào xử lý điện phân catot không bị giới hạn cụ thể và có thể là bất kỳ số lần nào. Nói cách khác, xử lý điện phân catot có thể được thực hiện sử dụng thiết bị xử lý điện phân có một hoặc hai hoặc nhiều hơn bất kỳ số lần đi qua. Ví dụ, cũng tốt hơn là thực hiện xử lý điện phân catot liên tục bằng cách cho tấm thép (dải thép) đi qua nhiều lần trong

khi vận chuyển. Số lần xử lý điện phân catot tăng (nghĩa là số lần đi qua) yêu cầu số lượng các bình điện phân tương ứng. Vì vậy, số lần xử lý điện phân catot (số lần đi qua) tốt hơn là 20 hoặc nhỏ hơn.

Thời gian điện phân trên mỗi lần đi qua không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, nếu thời gian điện phân trên mỗi lần đi qua quá lâu, tốc độ vận chuyển tấm thép (tốc độ dây chuyền) bị giảm làm giảm năng suất. Do đó, thời gian điện phân cho mỗi lần đi qua tốt hơn là 5 giây hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 3 giây hoặc nhỏ hơn. Cũng không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt cho thời gian điện phân trên mỗi lần đi qua. Tuy nhiên, nếu thời gian điện phân quá ngắn, tốc độ dây chuyền cần tăng lên tương ứng, gây khó khăn cho việc kiểm soát. Do đó, thời gian điện phân trên mỗi lần đi qua tốt hơn là 0,005 giây hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,01 giây hoặc lớn hơn.

Độ dày của lớp Cr kim loại được tạo thành bằng cách xử lý điện phân catot có thể được kiểm soát bằng tổng mật độ dòng điện, được biểu thị bằng tích của mật độ dòng điện, thời gian điện phân, và số lần đi qua. Như được mô tả phía trên, nếu lớp Cr kim loại quá dày, góc tiếp xúc với nước có thể tăng làm suy giảm độ bám dính. Từ quan điểm đảm bảo độ bám dính ổn định hơn, tốt hơn là kiểm soát tổng mật độ dòng điện sao cho độ dày của lớp Cr kim loại là 100 nm hoặc nhỏ hơn. Tuy nhiên, mối quan hệ giữa độ dày của lớp Cr kim loại và tổng mật độ dòng điện thay đổi theo cấu hình của thiết bị được sử dụng trong quá trình xử lý điện phân catot. Vì vậy, các điều kiện xử lý điện phân thực tế có thể được điều chỉnh theo thiết bị.

Loại anot sử dụng khi thực hiện xử lý điện phân catot không bị giới hạn cụ thể, và bất kỳ anot nào cũng có thể được sử dụng. Tốt hơn là sử dụng anot không hòa tan làm anot. Đối với anot không hòa tan, tốt hơn là sử dụng ít nhất một được chọn từ nhóm gồm anot thu được bằng cách phủ Ti với một hoặc tất cả kim loại nhóm bạch kim và oxit của kim loại nhóm bạch kim, và anot than chì. Cụ thể hơn, ví dụ về anot không hòa tan là anot thu được bằng cách phủ bề mặt của Ti như chất nền với bạch kim, iridi oxit, hoặc rutheni oxit.

Trong quá trình xử lý điện phân catot phía trên, nồng độ của chất điện phân liên tục thay đổi do sự tạo thành của lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr trên tấm thép, đưa vào và ra khỏi dung dịch, và sự bay hơi của nước. Sự thay đổi

nồng độ của chất điện phân trong quá trình xử lý điện phân catot thay đổi theo cấu hình của thiết bị và các điều kiện sản xuất. Vì vậy, từ quan điểm sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt ổn định hơn, tốt hơn là kiểm soát nồng độ của các thành phần được chứa trong chất điện phân và duy trì nó trong phạm vi nồng độ phía trên trong quá trình xử lý điện phân catot.

Tấm thép có thể được tiền xử lý tùy chọn trước khi xử lý điện phân catot. Bất kỳ xử lý nào cũng có thể được thực hiện làm tiền xử lý. Tuy nhiên, tốt hơn là thực hiện ít nhất một trong các bước tẩy nhờn, tẩy axit, và rửa nước.

Tẩy nhờn có thể loại bỏ dầu cán, dầu chống gỉ, v.v. bám trên tấm thép. Việc tẩy nhờn có thể được thực hiện bằng bất kỳ phương pháp nào mà không có giới hạn cụ thể. Sau khi tẩy nhờn, tốt hơn là thực hiện rửa nước để loại bỏ dung dịch xử lý tẩy nhờn bám trên bề mặt tấm thép.

Tẩy axit có thể loại bỏ màng oxit tự nhiên có trên bề mặt của tấm thép để kích hoạt bề mặt. Tẩy axit có thể được thực hiện bằng bất kỳ phương pháp nào mà không có giới hạn cụ thể. Sau khi tẩy axit, tốt hơn là thực hiện rửa nước để loại bỏ dung dịch tẩy axit bám trên bề mặt tấm thép.

[Quá trình rửa nước]

Tiếp theo, tấm thép sau xử lý điện phân catot phía trên được đưa vào để rửa nước ít nhất một lần. Rửa nước có thể loại bỏ chất điện phân còn lại trên bề mặt của tấm thép. Rửa nước có thể được thực hiện bằng bất kỳ phương pháp nào mà không có giới hạn cụ thể. Ví dụ, bể rửa nước có thể được lắp đặt ở lối ra của bình điện phân để thực hiện xử lý điện phân catot để nhúng liên tục tấm thép sau xử lý điện phân catot trong nước. Việc rửa nước cũng có thể được thực hiện bằng cách phun nước lên tấm thép sau khi xử lý điện phân catot bằng vòi phun.

Số lần rửa nước được thực hiện không bị giới hạn cụ thể và có thể là một, hai hoặc nhiều hơn. Tuy nhiên, để tránh số lượng bể rửa nước quá lớn, số lần rửa nước tốt hơn là 5 hoặc nhỏ hơn. Nếu xử lý rửa nước được thực hiện hai lần hoặc nhiều hơn, thì mỗi lần rửa nước có thể được thực hiện theo cách giống hoặc khác nhau.

Trong sáng chế, điều quan trọng là sử dụng nước có độ dẫn điện 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn cho ít nhất lần rửa nước cuối cùng trong quá trình xử lý

rửa nước. Điều này có thể giảm lượng K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt, dẫn đến độ bám dính được cải thiện. Nước có độ dẫn điện 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn có thể được sản xuất bằng bất kỳ phương pháp nào. Nước có độ dẫn điện 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn có thể là, ví dụ, nước trao đổi ion hoặc nước cất.

Khi rửa nước được thực hiện hai lần hoặc nhiều hơn trong quá trình xử lý rửa nước, hiệu quả phía trên có thể thu được bằng cách sử dụng nước có độ dẫn điện 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn cho lần rửa nước cuối cùng. Vì vậy, bất kỳ loại nước nào cũng có thể được sử dụng cho rửa nước ngoài lần rửa nước cuối cùng. Nước có độ dẫn điện 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn cũng có thể được sử dụng để rửa nước ngoài lần rửa nước cuối cùng. Tuy nhiên, từ quan điểm giảm chi phí, tốt hơn là sử dụng nước có độ dẫn điện 100 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn chỉ dùng cho lần rửa nước cuối cùng và sử dụng nước thông thường, chẳng hạn như nước máy hoặc nước công nghiệp, cho rửa nước ngoài lần rửa nước cuối cùng.

Từ quan điểm giảm thêm lượng K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt, độ dẫn điện của nước được sử dụng cho lần rửa nước cuối cùng tốt hơn là 50 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 30 $\mu\text{S/m}$ hoặc nhỏ hơn.

Nhiệt độ của nước sử dụng trong xử lý rửa nước không bị giới hạn cụ thể và có thể ở bất kỳ nhiệt độ nào. Tuy nhiên, các nhiệt độ quá cao gây quá tải lên thiết bị rửa nước. Vì vậy, nhiệt độ của nước sử dụng cho rửa nước tốt hơn là 95 °C hoặc nhỏ hơn. Mặt khác, không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt cho nhiệt độ của nước được dùng cho rửa nước. Tuy nhiên, tốt hơn là 0 °C hoặc lớn hơn. Nhiệt độ của nước được sử dụng cho rửa nước có thể là nhiệt độ phòng.

Thời gian rửa nước cho mỗi lần xử lý rửa nước không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, từ quan điểm tăng hiệu quả xử lý rửa nước, tốt hơn là 0,1 giây hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,2 giây hoặc lớn hơn. Cũng không có giới hạn trên cụ thể nào được đặt cho thời gian rửa nước cho mỗi lần xử lý rửa nước. Tuy nhiên, khi sản xuất trên dây chuyền liên tục, tốt hơn là 10 giây hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 8 giây hoặc nhỏ hơn do tốc độ dây chuyền bị giảm xuống làm giảm năng suất.

Sau quá trình xử lý rửa nước phía trên, việc sấy khô có thể được thực hiện theo tùy chọn. Phương pháp sấy khô không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, các phương pháp sấy khô thông thường hoặc sấy bằng lò điện có thể được áp dụng. Nhiệt độ cho quá trình sấy khô tốt hơn là 100 °C hoặc nhỏ hơn. Nhiệt độ trong phạm vi phía trên có thể ngăn chặn sự biến đổi của lớp phủ bề mặt. Không có giới hạn dưới cụ thể nào được đặt. Tuy nhiên, nhiệt độ thường trong khoảng nhiệt độ phòng.

Các ứng dụng của tấm thép được xử lý bề mặt theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, tấm thép được xử lý bề mặt đặc biệt thích hợp làm tấm thép được xử lý bề mặt cho hộp chứa được sử dụng trong sản xuất các loại hộp chứa khác nhau, chẳng hạn như các lon thực phẩm, các lon đồ uống, các thùng và các bình 18 lít.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để xác định hiệu quả của sáng chế, các tấm thép được xử lý bề mặt được sản xuất theo các quy trình sau đây và các đặc tính của chúng được đánh giá.

(Quá trình điều chế chất điện phân)

Thứ nhất, các chất điện phân có các thành phần A đến G được trình bày trên Bảng 1 được điều chế trong các điều kiện tương ứng được trình bày trên Bảng 1. Nghĩa là, các thành phần tương ứng được trình bày trên Bảng 1 được trộn với nước để tạo thành các dung dịch nước, và sau đó mỗi dung dịch nước được điều chỉnh theo độ pH và nhiệt độ được trình bày trên Bảng 1. Chất điện phân G tương đương với chất điện phân được sử dụng trong ví dụ trong PTL 4. Để tăng độ pH, nước amoniac được sử dụng trong mỗi trường hợp. Để giảm độ pH, axit sunfuric được sử dụng cho các chất điện phân A, B, và G, axit clohydric được sử dụng cho các chất điện phân C và D, và axit nitric được sử dụng cho các chất điện phân E và F.

(Tiền xử lý trên tấm thép)

Các tấm thép được tiền xử lý trước quá trình xử lý điện phân catot tiếp theo. Tiền xử lý bao gồm tẩy nhờn điện phân, rửa nước, tẩy axit bằng cách nhúng trong axit sunfuric loãng, và rửa nước, theo trình tự. Đối với mỗi tấm thép, tấm thép làm lon (tấm nền T4) được sử dụng, có hàm lượng Cr theo

% theo khối lượng của mỗi giá trị được trình bày trên các Bảng 2 và 4 và độ dày là 0,22 mm.

(Quá trình xử lý điện phân catot)

Sau đó, mỗi tấm thép sau tiên xử lý được đưa vào xử lý điện phân catot trong mỗi điều kiện được trình bày trên các Bảng 2 và 4. Mỗi chất điện phân trong xử lý điện phân catot được duy trì tại mỗi độ pH và nhiệt độ được trình bày trên Bảng 1. Mật độ dòng điện trong quá trình xử lý điện phân catot được đặt là 40 A/dm², và thời gian điện phân và số lần đi qua được biến đổi thích hợp. Anot không hòa tan thu được bằng cách phủ Ti làm chất nền bằng iridi oxit được sử dụng làm anot trong quá trình xử lý điện phân catot. Sau khi thực hiện xử lý điện phân catot, mỗi tấm thép được đưa vào xử lý rửa nước và sau đó được sấy khô ở nhiệt độ phòng sử dụng máy thổi.

(Quá trình rửa nước)

Tiếp theo, mỗi tấm thép sau xử lý điện phân catot phía trên được đưa vào xử lý rửa nước. Xử lý rửa nước được thực hiện một đến năm lần trong mỗi điều kiện được trình bày trên các Bảng 2 và 4. Phương pháp của mỗi lần rửa nước và độ dẫn điện của nước được sử dụng được trình bày trên các Bảng 2 và 4.

Đối với mỗi trong số các tấm thép được xử lý bề mặt thu được, độ dày của lớp oxit Cr, độ dày của lớp Cr kim loại, góc tiếp xúc với nước, tỷ lệ nguyên tử của nguyên tố được hấp phụ, và tỷ lệ nguyên tử Fe được đo bằng các quy trình sau đây. Các kết quả đo được trình bày trên các Bảng 3 và 5.

(Độ dày của lớp oxit Cr)

Độ dày của lớp oxit Cr đã được đo bằng XPS. Cụ thể, phổ hẹp Cr2p được tách thành ba đỉnh, mỗi đỉnh tương ứng với Cr kim loại, oxit Cr, và Cr hydroxit từ năng lượng liên kết thấp nhất, để tính tỷ lệ cường độ tích hợp. Phép đo được tiến hành mỗi 2 nm từ lớp trên cùng cho đến khi tổng các cường độ tích hợp của đỉnh oxit Cr và đỉnh Cr hydroxit trở nên nhỏ hơn cường độ tích hợp của đỉnh Cr kim loại. Mỗi quan hệ giữa cường độ tích hợp của đỉnh Cr kim loại/(cường độ tích hợp của đỉnh oxit Cr + cường độ tích hợp của đỉnh Cr hydroxit) đối với độ sâu từ lớp trên cùng được xấp xỉ tuyến tính sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu. Sau đó, độ sâu từ lớp trên cùng trong đó cường độ tích hợp của đỉnh Cr kim loại/(cường độ tích hợp của

đỉnh oxit Cr + cường độ tích hợp của đỉnh Cr hydroxit) là 1 được xác định là độ dày của lớp oxit Cr.

Phổ hẹp Cr2p có thể bao gồm các đỉnh tương ứng với năng lượng liên kết của C và Cr cùng lắng đọng trong lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr. Tuy nhiên, hoàn toàn có thể bỏ qua các đỉnh tương ứng với năng lượng liên kết của C và Cr và tách phổ hẹp Cr2p thành ba đỉnh phía trên để tính từng độ dày của lớp Cr kim loại và lớp oxit Cr.

(Độ dày lớp Cr kim loại)

Độ dày của lớp Cr kim loại cũng được đo bằng XPS, tương tự như lớp oxit Cr. Cụ thể, các tỷ lệ nguyên tử được định lượng bằng phương pháp hệ số độ nhạy tương đối từ cường độ tích hợp của phổ hẹp Cr2p và Fe2p, và sau đó phép đo được thực hiện mỗi 2 nm từ lớp trên cùng cho đến khi tỷ lệ nguyên tử Cr trở thành nhỏ hơn tỷ lệ nguyên tử Fe. Mối quan hệ của tỷ lệ nguyên tử Fe/tỷ lệ nguyên tử Cr đối với độ sâu từ lớp trên cùng được xấp xỉ bằng công thức lập phương sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu. Sau đó, giá trị thu được bằng cách lấy độ sâu từ lớp trên cùng trừ độ dày của lớp oxit Cr trong đó tỷ lệ nguyên tử Fe/tỷ lệ nguyên tử Cr bằng 1 được xác định là độ dày của lớp Cr kim loại. Trường hợp độ sâu từ lớp trên cùng trong đó tỷ lệ nguyên tử Fe/Cr phía trên bằng 1 nhỏ hơn độ dày lớp oxit Cr phía trên nghĩa là không có lớp Cr kim loại, trong trường hợp đó, khả năng chống ăn mòn đầy đủ là không thể thu được.

Đối với phép đo độ dày của lớp oxit Cr và độ dày của lớp Cr kim loại phía trên, máy quang phổ kế quang điện tử tia X quét PHI X-tool được sản xuất bởi ULVAC-PHI đã được sử dụng. Nguồn tia X là tia AlK α đơn sắc, điện áp là 15 kV, đường kính chùm tia là 100 μm , và góc chiết là 45°. Các điều kiện phún xạ là các ion Ar ở điện áp gia tốc 1 kV, và tốc độ phún xạ là 1,50 nm/phút tính theo SiO₂. Để tách thành ba đỉnh tương ứng với Cr kim loại, oxit Cr, và Cr hydroxit, phần mềm phân tích MultiPak được sản xuất bởi ULVAC-PHI đã được sử dụng, gia công nền bằng phương pháp IntrratedShirley đã được thực hiện, và khớp đỉnh bằng chức năng Gauss-Lorentz đã được thực hiện. Trong khớp đỉnh, Vị trí, FWHM (toàn độ rộng ở nửa cực đại - Full Width at Half Maximum, FWHM), và %Gauss được nhập cho mỗi đỉnh để vừa với phổ để thực hiện khớp tự động. Nếu khớp tự

động không hội tụ, các giá trị phía trên sẽ được biến đổi cho đến khi khớp tự động hội tụ.

(Góc tiếp xúc với nước)

Góc tiếp xúc với nước được đo sử dụng máy đo góc tiếp xúc tự động kiểu CA-VP được sản xuất bởi Kyowa Surfaces & Technologies. Nhiệt độ bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt được đặt là $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, và nước cất ở $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ được sử dụng làm nước. Nước cất được nhỏ giọt lên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt trong 2-μl thể tích. Sau 1 giây, góc tiếp xúc được đo bằng phương pháp $\theta/2$. Giá trị trung bình số học của góc tiếp xúc trong năm giọt được xác định là góc tiếp xúc với nước.

(Tỷ lệ nguyên tử của nguyên tố được hấp phụ)

Tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt Cr đã được đo bằng XPS. Không có phún xạ được thực hiện trong phép đo. Các tỷ lệ nguyên tử được định lượng bằng phương pháp hệ số độ nhạy tương đối từ cường độ tích hợp của phổ hẹp của K2p, Na1s, Ca2p, Mg1s, Cr2p ở bề mặt trên cùng của mẫu để tính (tỷ lệ nguyên tử K + tỷ lệ nguyên tử Na + tỷ lệ nguyên tử Ca + tỷ lệ nguyên tử Mg)/tỷ lệ nguyên tử Cr. Đối với phép đo XPS, máy quang phổ kế quang điện tử tia X quét PHI X-tool được sản xuất bởi ULVAC-PHI được sử dụng. Nguồn tia X là tia AlK α đơn sắc, điện áp là 15 kV, đường kính chùm tia là 100 μmφ, và góc chiết là 45°.

(Tỷ lệ nguyên tử Fe)

Tỷ lệ nguyên tử của Fe so với Cr trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt được đo bằng XPS. Không có phún xạ được thực hiện trong phép đo. Các tỷ lệ nguyên tử được định lượng bằng phương pháp hệ số độ nhạy tương đối từ cường độ tích hợp của phổ hẹp Fe2p và Cr2p ở bề mặt mẫu để tính tỷ lệ nguyên tử Fe/tỷ lệ nguyên tử Cr. Đối với phép đo XPS, máy quang phổ kế quang điện tử tia X quét PHI X-tool được sản xuất bởi ULVAC-PHI được sử dụng. Nguồn tia X là tia AlK α đơn sắc, điện áp là 15 kV, đường kính chùm tia là 100 μmφ, và góc chiết là 45°.

Hơn nữa, các tấm thép được xử lý bề mặt thu được được đánh giá về khả năng chống ăn mòn khi có màng, khả năng chống ăn mòn khi được phủ, độ bám dính ướt vào màng, và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ bằng các

phương pháp sau. Các kết quả đánh giá được trình bày trên các Bảng 3 và 5.

(Chuẩn bị mẫu)

Các tấm thép phủ ép lớp mỏng là các mẫu được sử dụng để đánh giá khả năng chống ăn mòn khi có màng và độ bám dính ướt vào màng được chuẩn bị theo quy trình sau đây.

Mỗi tấm thép được xử lý bề mặt thu được được phủ ép lớp mỏng trên cả hai bề mặt với màng polyetylen terephthalat đồng trùng hợp axit isophthalic với tỷ lệ co giãn là $3,1 \times 3,1$, độ dày $25 \mu\text{m}$; tỷ lệ đồng trùng hợp là 12 % theo mol, và nhiệt độ nóng chảy là 224°C để sản xuất tấm thép phủ ép lớp mỏng. Việc phủ ép lớp mỏng được thực hiện trong các điều kiện trong đó độ kết tinh của màng nhựa là 10 % hoặc nhỏ hơn, cụ thể, tốc độ nạp của tấm thép: 40 m/phút, chiều dài mép của trục lăn cao su: 17 mm, và thời gian từ khi ép dập đến khi làm mát bằng nước: 1 giây. Độ kết tinh của màng nhựa được xác định bằng phương pháp ống gradient mật độ theo JIS K7112. Chiều dài mép là chiều dài theo hướng vận chuyển của vùng trong đó trục lăn cao su tiếp xúc với tấm thép.

Các tấm thép được phủ là các mẫu được sử dụng để đánh giá khả năng chống ăn mòn khi được phủ và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ được chuẩn bị theo quy trình sau đây.

Bề mặt của mỗi tấm thép được xử lý bề mặt thu được được phủ với vật liệu phủ gốc epoxy phenolic và được nung ở 210°C trong 10 phút để sản xuất tấm thép được phủ. Khối lượng lớp phủ là 50 mg/dm^2 .

(Khả năng chống ăn mòn khi có màng, khả năng chống ăn mòn khi được phủ)

Các vết cắt chéo được thực hiện trên bề mặt màng của tấm thép phủ ép lớp mỏng được sản xuất và bề mặt phủ của tấm thép được phủ sử dụng máy cắt đến độ sâu chạm tới nền thép (tấm thép). Tấm thép phủ ép lớp mỏng và tấm thép được phủ có các vết cắt được nhúng trong dung dịch thử nghiệm ở 55°C gồm dung dịch nước hỗn hợp chứa 1,5 % theo khối lượng axit xitric và 1,5 % theo khối lượng muối trong 96 giờ. Sau khi nhúng, việc rửa và sấy khô được thực hiện. Sau đó, việc bóc dải được thực hiện bằng cách dán dải keo màng trong suốt lên bề mặt màng của tấm thép phủ ép lớp mỏng và bề mặt phủ của tấm thép được phủ và sau đó bóc nó ra. Đối với khả năng chống

ăn mòn khi có màng, chiều rộng bóc màng (tổng chiều rộng của các mặt bên trái và bên phải kéo dài từ phần cắt) được đo tại bốn vị trí tùy ý tại phần vết cắt của tấm thép phủ ép lớp mỏng, và giá trị trung bình của bốn vị trí được xác định và được coi là chiều rộng ăn mòn. Đối với khả năng chống ăn mòn khi được phủ, chiều rộng bóc của lớp phủ (tổng chiều rộng của các mặt bên trái và bên phải kéo dài từ phần cắt) được đo tại bốn vị trí tùy ý tại phần vết cắt của tấm thép được phủ, và giá trị trung bình của bốn vị trí được xác định và được coi là chiều rộng ăn mòn. Khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được phủ được đánh giá dựa vào các tiêu chí sau đây. Để sử dụng thực tế, kết quả của $\odot$, $\circ$, hoặc Δ có thể được đánh giá là có khả năng chống ăn mòn ưu việt.

$\odot$: Chiều rộng ăn mòn nhỏ hơn 0,3 mm

$\circ$: Chiều rộng ăn mòn 0,3 mm hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 0,5 mm

Δ : Chiều rộng ăn mòn 0,5 mm hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 1,0 mm

$\times$: Chiều rộng ăn mòn 1,0 mm hoặc lớn hơn

(Độ bám dính ướt vào màng)

Mỗi độ bám dính ướt vào màng được đánh giá bằng thử nghiệm bóc 180° trong môi trường chung cất ở nhiệt độ 130 °C và độ ẩm tương đối 100 % sử dụng các tấm thép phủ ép lớp mỏng phía trên. Quy trình cụ thể như sau đây.

Thứ nhất, tổng sáu mẫu thử được cắt từ mỗi trong số các tấm thép phủ ép lớp mỏng phía trên, ba mẫu thử có bề mặt phía trước là bề mặt mục tiêu và ba mẫu thử có bề mặt phía sau là bề mặt mục tiêu. Kích thước của mỗi mẫu thử là chiều rộng 30 mm và chiều dài 100 mm. Tiếp theo, tại 15 mm từ đỉnh của mỗi mẫu thử theo hướng chiều dài, màng ở mặt đối diện với mặt mục tiêu và tấm thép được cắt để lại màng trên mặt mục tiêu. Đối với mẫu thử sau khi cắt, phần từ đáy lên 15 mm theo hướng chiều dài của mẫu thử được cố định sao cho tấm thép vuông góc với mặt đất, và phần có chiều rộng 30 mm và chiều dài 15 mm phía trên vị trí vết cắt được treo rủ xuống được kết nối bằng màng trên bề mặt mục tiêu. Sau đó, khối lượng 100 g được gắn vào phần treo có chiều rộng 30 mm và chiều dài 15 mm.

Các mẫu thử trong trạng thái này được để trong môi trường chung cất với nhiệt độ 130 °C và độ ẩm tương đối 100 % trong 30 phút và sau đó mở ra

ngoài không khí. Chiều dài của màng trên bề mặt mục tiêu được bóc ra khỏi tấm thép được xử lý bề mặt được xác định là chiều dài bóc màng, và giá trị trung bình của các chiều dài bóc màng của sáu mẫu thử được xác định cho mỗi tấm thép phủ ép lớp mỏng. Giá trị trung bình đã xác định của các chiều dài bóc màng được sử dụng để đánh giá độ bám dính ướt vào màng theo các tiêu chí đánh giá sau đây. Để sử dụng thực tế, kết quả của $\odot$, $\circ$, hoặc Δ có thể được đánh giá là có độ bám dính ướt vào màng ưu việt.

$\odot$: Chiều dài bóc nhỏ hơn 20 mm

$\circ$: Chiều dài bóc 20 mm hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 40 mm

Δ : Chiều dài bóc 40 mm hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 60 mm

$\times$: Chiều dài bóc 60 mm hoặc lớn hơn

(Độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ)

Hai tấm thép được phủ được sản xuất trong cùng các điều kiện được phủ ép lớp mỏng sao cho các bề mặt được phủ đối diện với nhau bằng màng dính nylon ở giữa, và sau đó được xếp chồng lên nhau trong các điều kiện ép dập với áp suất $2,94 \times 10^5$ Pa, nhiệt độ 190 °C, và thời gian ép dập là 30 giây. Sau đó nó được chia thành các mẫu thử có chiều rộng 5 mm. Các mẫu thử đã chia được nhúng trong dung dịch thử nghiệm ở 55 °C bao gồm dung dịch nước hỗn hợp chứa 1,5 % theo khối lượng axit xitric và 1,5 % theo khối lượng muối trong 168 giờ. Sau khi nhúng, việc rửa và sấy khô được thực hiện. Sau đó, hai tấm thép của mẫu thử đã chia được kéo ra trong máy thử nghiệm kéo, và độ bền kéo khi kéo ra được đo. Giá trị trung bình của ba mẫu thử được đánh giá sử dụng các tiêu chí sau đây. Để sử dụng thực tế, kết quả của $\odot$, $\circ$, hoặc Δ có thể được đánh giá là có độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt.

$\odot$: 2,5 kgf hoặc lớn hơn

$\circ$: 2,0 kgf hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 2,5 kgf

Δ : 1,5 kgf hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 2,0 kgf

$\times$: Nhỏ hơn 1,5 kgf

Như rõ ràng từ các kết quả được trình bày trên các Bảng 3 và 5, các tấm thép được xử lý bề mặt đáp ứng các điều kiện của sáng chế đều có độ bám dính ướt vào màng và độ bám dính thứ cấp vào lớp phủ ưu việt, cũng như khả năng chống ăn mòn khi có màng và khả năng chống ăn mòn khi được

phủ cao, mặc dù chúng được sản xuất mà không sử dụng crom hóa trị sáu.

Bảng 1

Chất điện phân		A	B	C	D	E	F	<u>G</u>
Thành phần (mol/L)	$\text{Cr(OH)SO}_4 \bullet \text{Na}_2\text{SO}_4$	-	-	-	-	-	-	0,39
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,1	0,2	-	-	-	-	-
	CrCl_3	-	-	0,2	0,5	-	-	-
	$\text{Cr(NO}_3)_3$	-	-	-	-	0,2	0,5	-
	HCO_2H	4,2	-	0,4	-	4,8	-	-
	NH_4CHO_2	-	0,5	-	3,5	-	0,5	-
	HCO_2K	-	-	-	-	-	-	0,61
	NH_4Cl	1,1	1,4	0,7	-	1,5	-	-
	NH_4Br	-	0,3	0,6	0,4	0,2	1,3	-
	KCl	-	-	-	-	-	-	3,35
	KBr	-	-	-	-	-	-	0,13
Độ pH		5,0	5,7	5,1	4,3	6,8	5,8	<u>2,3</u>
Nhiệt độ (°C)		42	50	65	55	55	53	50
Ghi chú		Ví dụ	Ví dụ	Ví dụ	Ví dụ	Ví dụ	Ví dụ	Ví dụ so sánh

Bảng 2

Các điều kiện sản xuất															
Số	Xử lý điện phân catot		Xử lý nửa nước										Ghi chú		
	Hàm lượng Cr [% theo khối lượng]	Chất điện phân	Mật độ dòng điện [C/dm ²]	Lần thử nhất		Lần thử hai		Lần thử ba		Lần thử tư		Lần thử năm			
				Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp		Độ dẫn điện [μS/m]	
1	0,04	A	120	Nhúng	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
2	0,04	C	240	Phun	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
3	0,04	F	300	Phun	250	Nhúng	9	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
4	0,04	B	60	Phun	40	Phun	12	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
5	0,04	E	100	Phun	5	Nhúng	83	Nhúng	7	-	-	-	-	-	Ví dụ
6	0,04	D	80	Nhúng	3	Nhúng	6	Phun	18	-	-	-	-	-	Ví dụ
7	0,04	A	660	Phun	93	Nhúng	5	Nhúng	125	Nhúng	2	-	-	-	Ví dụ
8	0,04	E	120	Nhúng	8	Nhúng	22	Phun	77	Phun	16	-	-	-	Ví dụ
9	0,04	D	160	Nhúng	23	Nhúng	15	Nhúng	276	Nhúng	52	Nhúng	26	-	Ví dụ
10	0,04	F	1000	Nhúng	211	Phun	165	Phun	132	Nhúng	144	Phun	8	-	Ví dụ
11	0,04	B	120	Nhúng	16	Nhúng	206	Phun	7	-	-	-	-	-	Ví dụ
12	0,04	C	80	Nhúng	120	Phun	114	Phun	24	-	-	-	-	-	Ví dụ
13	0,04	A	60	Nhúng	132	Nhúng	102	Nhúng	29	-	-	-	-	-	Ví dụ
14	0,04	A	48	Nhúng	98	Nhúng	83	Phun	15	-	-	-	-	-	Ví dụ
15	0,04	B	1200	Nhúng	132	Nhúng	102	Nhúng	29	-	-	-	-	-	Ví dụ
16	0,04	B	1400	Nhúng	98	Nhúng	83	Phun	15	-	-	-	-	-	Ví dụ
17	0,04	D	80	Nhúng	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
18	0,04	C	160	Phun	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
19	0,04	E	80	Nhúng	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
20	0,04	F	160	Phun	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
21	0,04	D	140	Nhúng	135	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
22	0,04	B	112	Phun	113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
23	0,04	A	90	Nhúng	10	Nhúng	33	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
24	0,04	F	100	Nhúng	12	Phun	43	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
25	0,04	D	90	Nhúng	10	Nhúng	55	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
26	0,04	E	100	Nhúng	12	Phun	82	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
27	0,04	C	80	Nhúng	60	Nhúng	102	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
28	0,04	B	120	Nhúng	25	Phun	122	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
29	0,04	A	150	Nhúng	30	Nhúng	33	Nhúng	33	-	-	-	-	-	Ví dụ
30	0,04	A	120	Phun	5	Nhúng	146	Phun	43	-	-	-	-	-	Ví dụ

Bảng 3

Số	Kết quả đo						Đánh giá				Ghi chú
	Lớp Cr		Góc tiếp xúc với nước [°]	Tỷ lệ nguyên tử của nguyên tố được hấp phụ *1 [%]	Tỷ lệ nguyên tử Fe *2 [%]	Khả năng chống ăn mòn khi có màng phủ	Khả năng chống ăn mòn khi được phủ	Độ bám dính ướt vào màng	Độ bám dính thử cấp vào lớp phủ		
	Độ dày [mm]	Độ dày [mm]									
1	8,2	1,3	22,5	0,3	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
2	17,5	3,5	19,3	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
3	22,3	0,5	43,0	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
4	5,1	2,4	31,2	0,0	2,1	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
5	7,8	15,0	10,1	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
6	6,2	0,6	11,3	0,0	7,3	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
7	50,3	0,9	29,3	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
8	9,2	5,0	14,2	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
9	12,1	1,0	35,6	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
10	78,2	11,3	41,3	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
11	10,2	0,7	30,3	0,0	0,0	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
12	6,8	8,2	16,5	0,2	2,2	◎	◎	◎	◎	Ví dụ	
13	4,6	4,3	23,0	0,1	5,3	○	○	◎	◎	Ví dụ	
14	3,2	3,5	18,3	0,0	8,2	△	△	◎	◎	Ví dụ	
15	85,6	4,5	46,5	0,1	0,0	◎	◎	○	○	Ví dụ	
16	98,6	3,2	49,2	0,0	0,0	◎	◎	△	△	Ví dụ	
17	6,6	2,2	31,3	1,8	1,2	○	○	○	○	Ví dụ	
18	12,1	0,6	19,8	2,6	0,0	○	○	△	△	Ví dụ	
19	6,6	2,2	16,3	4,2	1,6	△	△	△	△	Ví dụ	
20	12,1	2,1	26,5	3,5	0,0	△	△	△	△	Ví dụ	
21	10,5	1,5	20,0	7,2	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh	
22	8,3	1,4	24,3	6,2	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh	
23	6,7	0,5	22,5	1,9	0,0	○	○	○	○	Ví dụ	
24	7,3	4,8	14,5	2,9	0,3	○	○	○	○	Ví dụ	
25	6,7	9,6	23,3	3,6	1,1	△	△	△	△	Ví dụ	
26	7,3	4,8	13,2	3,7	1,2	△	△	△	△	Ví dụ	
27	6,2	4,5	11,5	5,6	0,9	×	×	×	×	Ví dụ so sánh	
28	8,9	2,5	21,3	6,7	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh	
29	11,2	7,3	13,9	2,6	0,0	○	○	○	○	Ví dụ	
30	9,3	2,9	15,3	1,2	0,0	○	○	○	○	Ví dụ	

*1 Tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr

*2 Tỷ lệ nguyên tử của Fe trên bề mặt so với Cr

Bảng 4

Các điều kiện sản xuất														
Tẩm thép		Xử lý điện phân catot		Xử lý rửa nước								Ghi chú		
Số	Hàm lượng Cr [% theo khối lượng]	Chất điện phân	Mật độ dòng điện [C/dm ²]	Lần thứ nhất		Lần thứ hai		Lần thứ ba		Lần thứ tư			Lần thứ năm	
				Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]	Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]		Phương pháp	Độ dẫn điện [μS/m]
31	0.04	C	150	Nhúng	30	Nhúng	33	Nhúng	91	-	-	-	-	Ví dụ
32	0.04	D	120	Phun	5	Nhúng	146	Phun	77	-	-	-	-	Ví dụ
33	0.04	A	70	Nhúng	10	Phun	144	Nhúng	168	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
34	0.04	D	110	Nhúng	40	Nhúng	49	Phun	202	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
35	0.04	C	90	Nhúng	30	Nhúng	79	Phun	38	Nhúng	31	-	-	Ví dụ
36	0.04	F	80	Nhúng	22	Phun	51	Nhúng	105	Phun	35	-	-	Ví dụ
37	0.04	E	90	Nhúng	30	Nhúng	79	Phun	38	Nhúng	66	-	-	Ví dụ
38	0.04	F	80	Nhúng	22	Phun	51	Nhúng	105	Phun	72	-	-	Ví dụ
39	0.04	B	60	Nhúng	84	Nhúng	69	Phun	49	Nhúng	188	-	-	Ví dụ so sánh
40	0.04	D	180	Phun	51	Nhúng	78	Phun	11	Phun	164	-	-	Ví dụ so sánh
41	0.04	E	250	Nhúng	93	Phun	24	Phun	18	Nhúng	16	Nhúng	42	Ví dụ
42	0.04	A	440	Nhúng	166	Phun	6	Nhúng	45	Nhúng	9	Phun	45	Ví dụ
43	0.04	C	250	Nhúng	93	Phun	24	Phun	18	Nhúng	16	Nhúng	78	Ví dụ
44	0.04	B	440	Nhúng	166	Phun	6	Nhúng	45	Nhúng	9	Phun	89	Ví dụ
45	0.04	D	130	Nhúng	32	Nhúng	17	Phun	91	Nhúng	7	Nhúng	110	Ví dụ so sánh
46	0.04	A	150	Nhúng	12	Nhúng	48	Phun	44	Nhúng	120	Phun	195	Ví dụ so sánh
47	0.04	C	80	Không rửa nước		-	-	-	-	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
48	0.04	G	16	Nhúng	32	Nhúng	17	Phun	12	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
49	0.04	G	48	Nhúng	32	Nhúng	17	Phun	12	-	-	-	-	Ví dụ so sánh
50	0.09	B	60	Phun	40	Phun	12	-	-	-	-	-	-	Ví dụ
51	0.12	B	60	Phun	40	Phun	12	-	-	-	-	-	-	Ví dụ

Bảng 5

Số	Kết quả đo					Đánh giá				Ghi chú
	Lớp Cr kim loại	Lớp oxit Cr	Góc tiếp xúc với nước [°]	Tỷ lệ nguyên tử của nguyên tố được hấp phụ #1 [%]	Tỷ lệ nguyên tử Fe #2 [%]	Khả năng chống ăn mòn khi có màng	Khả năng chống ăn mòn khi được phủ	Độ bám dính tướt vào màng	Độ bám dính thử cấp vào lớp phủ	
	Độ dày [mm]	Độ dày [mm]								
31	11,2	3,8	36,5	4,8	0,0	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ
32	9,3	2,9	15,3	4,4	0,0	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ
33	5,6	1,2	42,1	7,4	3,4	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
34	8,4	1,5	17,3	8,3	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
35	7,2	1,6	44,1	2,2	0,6	○	○	○	○	Ví dụ
36	6,3	2,8	13,3	1,1	2,6	○	○	○	○	Ví dụ
37	7,2	1,6	41,0	3,2	0,3	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ
38	6,3	2,8	13,2	3,9	5,3	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ
39	5,1	2,6	11,5	5,6	6,6	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
40	13,5	3,5	10,3	6,3	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
41	19,3	3,7	22,3	2,7	0,0	○	○	○	○	Ví dụ
42	33,5	3,9	12,1	2,8	0,0	○	○	○	○	Ví dụ
43	19,3	3,7	22,5	4,3	0,0	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ
44	33,5	3,9	12,3	4,5	0,0	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ
45	9,9	1,6	13,5	7,9	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
46	11,3	2,9	14,4	9,1	0,0	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
47	6,6	1,3	67,8	5,8	0,8	×	×	×	×	Ví dụ so sánh
48	-	-	72,3	2,4	0,0	×	×	○	○	Ví dụ so sánh
49	-	-	62,6	1,1	0,0	×	×	○	○	Ví dụ so sánh
50	5,0	2,6	28,3	0,0	12,3	○	○	○	○	Ví dụ
51	5,2	2,0	34,2	0,0	16,2	Δ	Δ	Δ	Δ	Ví dụ

*1 Tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr

*2 Tỷ lệ nguyên tử của Fe trên bề mặt so với Cr

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Tấm thép được xử lý bề mặt có: tấm thép; lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép; và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại, tấm thép được xử lý bề mặt có:

góc tiếp xúc với nước là 50° hoặc nhỏ hơn; và

tổng tỷ lệ nguyên tử của K, Na, Mg, và Ca được hấp phụ trên bề mặt so với Cr là 5 % hoặc nhỏ hơn.

2. Tấm thép được xử lý bề mặt theo điểm 1, trong đó lớp Cr kim loại có độ dày là 3 nm đến 100 nm.

3. Tấm thép được xử lý bề mặt theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó lớp oxit Cr có độ dày là 0,5 nm đến 15 nm.

4. Tấm thép được xử lý bề mặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, có tỷ lệ nguyên tử của Fe trên bề mặt của tấm thép được xử lý bề mặt so với Cr là 15 % hoặc nhỏ hơn.

5. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt có: tấm thép; lớp Cr kim loại được bố trí trên ít nhất một bề mặt của tấm thép; và lớp oxit Cr được bố trí trên lớp Cr kim loại, phương pháp gồm có:

quá trình điều chế chất điện phân để điều chế chất điện phân chứa các ion crom hóa trị ba;

quá trình xử lý điện phân catot để đưa tấm thép vào xử lý điện phân catot trong chất điện phân; và

quá trình rửa nước để đưa tấm thép sau xử lý điện phân catot vào để rửa nước ít nhất một lần;

trong đó, trong quá trình điều chế chất điện phân, chất điện phân được điều chế bằng cách:

trộn gốc ion crom hóa trị ba, hợp chất axit carboxylic, và nước; và

điều chỉnh độ pH thành từ 4,0 đến 7,0 và nhiệt độ thành từ 40

°C đến 70 °C, và

trong quá trình rửa nước,

ít nhất lần rửa nước cuối cùng sử dụng nước có độ dẫn điện là
100 $\mu\text{S}/\text{m}$ hoặc nhỏ hơn.