



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0004465

(51) **C25D 5/14; C25D 3/22**
2024.01

(13) **Y**

(21) 2-2025-00382

(22) 24/10/2022

(67) 1-2022-06891

(45) 25/11/2025 452

(43) 26/12/2022 417A

(73) 1. Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Hồ Chí Minh (VN)

244, đường Điện Biên Phủ, phường Xuân Hòa, thành phố Hồ Chí Minh

2. VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG
NGHỆ VIỆT NAM (VN)

Nhà A2, số 18, đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thị Thanh Hương (VN); Lê Bá Thắng (VN); Trần Đại Lâm (VN); Lê Đức
Bảo (VN); Ưông Văn Vỹ (VN); Trương Thị Nam (VN).

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO MÀNG PHỦ ĐA LỚP HỆ KỀM ĐƯỢC TẠO LỚP THỤ
ĐỘNG MÀU CẦU VÒNG TRÊN NỀN THÉP**

(21) 2-2025-00382

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu cầu vồng trên nền thép, trong đó bằng việc lần lượt tạo lớp mạ ZnNi phủ trên bề mặt thép nền, tạo lớp mạ ZnNiSiO₂ nano phủ lên lớp mạ ZnNi, tạo lớp mạ Zn phủ lên lớp mạ ZnNiSiO₂ trước khi tạo màng thụ động màu cầu vồng bằng trên nền thép mạ đa lớp này để thu được lớp màng phủ đa lớp có màu cầu vồng bền màu và tăng cường hiệu quả chống ăn mòn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực vật liệu và chống ăn mòn kim loại, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm được tạo lớp phủ thụ động màu cầu vòng trên nền thép.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện tượng ăn mòn kim loại là vấn đề thường thấy khi kim loại tiếp xúc trực tiếp với môi trường, đặc biệt là môi trường ăn mòn, gây tổn hại lớn đến nền kinh tế các quốc gia. Một trong các biện pháp khắc phục ăn mòn hiệu quả nhất đó là tạo ra các lớp phủ có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao và có độ chịu mài mòn lớn. Nhằm hạn chế quá trình ăn mòn, kéo dài thời gian sử dụng của vật liệu kim loại, rất nhiều công nghệ đã được nghiên cứu và đưa ra ứng dụng như: thay thế vật liệu nền từ kim loại thông thường thành hợp kim; tạo ra một lớp mạ trên bề mặt vật liệu nền; hay phủ lên trên bề mặt một lớp màng hữu cơ bảo vệ. Trong số tất cả các hợp kim mạ điện thông thường, Zn-Ni là hợp kim được ứng dụng bảo vệ chống ăn mòn trong điều kiện môi trường khắc nghiệt. Đã có nhiều báo cáo đánh giá hiệu quả chống ăn mòn của lớp phủ hợp kim Zn-Ni. Tuy nhiên, đó chỉ là các lớp mạ hợp kim ZnNi đơn lớp.

Trong lĩnh vực này cũng đã biết các lớp phủ đa lớp điều chỉnh thành phần (composition modulated multilayer CMM) đang trở nên hấp dẫn hơn do cải thiện nhiều lần về bảo vệ chống ăn mòn, mặc dù hàm lượng Ni trong các lớp phủ ít, chẳng hạn như các công bố: Pedroza et al., Influence of formic acid on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings by electrodeposition, Surface & Coatings Technology 258 (2014) 232–239; Soroor Ghaziof et al., Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath, Applied Surface Science 311 (2014) 635–642; Walsh et al., A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying Technology, Transactions of the IMF, 92(2) (2014), 83-98; Tolumoye J Tuaweri, et al., Evaluation of the wear resistance behavior of Zn-Ni and Zn-Ni/SiO₂ composite coatings, International Journal of Research in Engineering and Technology,

3 (11) (2014), 2319-1163; Tolumoye J Tuaweri et al., Corrosion resistance characteristics of Zn-Ni-SiO₂ composite coatings, *International Journal of Advances in Materials Science and Engineering*, 3 (2) (2014), 1-12. DOI: 0.14810/ijamse.2014.3201; Hany M. ABD EL-LATEEF et al., Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn-Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 2807–2816; Moonjae Kwon et al., Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings, *Surface & Coatings Technology* 288 (2016) 163–170.

Lớp phủ (Compositionally Modulated Multilayer Alloy CMMA) có thể được chế tạo bằng cách điều chỉnh thích hợp mật độ dòng mạ catốt định kỳ trong điều kiện tối ưu từ cùng một bể mạ. Lớp phủ CMM chứa nhiều lớp kim loại/hợp kim xen kẽ mỏng có thành phần khác nhau và mỗi lớp đó đóng vai trò quan trọng để đạt được hiệu năng mong muốn đối với ăn mòn. Bản chất chống ăn mòn được tăng cường của lớp phủ đa lớp so với các lớp phủ đơn lớp được quy cho là sự hình thành các bề mặt mới, cho phép sự lan rộng của chất ăn mòn sang bên cạnh thay vì xâm nhập trực tiếp vào nền đã được nghiên cứu trong các công bố của Sadananda Rashmi và các cộng sự trong bài báo “Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Volume 20, Issue 3, June 2017, Pages 1227-1232. Sự lan rộng môi trường ăn mòn sang bên cạnh dẫn đến làm chậm tốc độ ăn mòn trong lớp phủ đa lớp, trong khi nó có thể xâm nhập trực tiếp tới nền trong lớp phủ đơn lớp, như được thể hiện và giải thích trong Hình 1. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ hợp kim đơn lớp có thể tăng lên gấp nhiều lần bằng kỹ thuật đa lớp. Hiệu quả chống ăn mòn của lớp phủ đơn lớp được cải thiện nhiều lần thông qua phương pháp lớp phủ đa lớp. Để nâng cao hơn nữa độ bền ăn mòn của lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn cho kim loại việc nghiên cứu kết hợp các lớp mạ đơn lớp xen kẽ nhau tăng độ bền ăn mòn cho hệ phủ đa lớp là rất cần thiết. Hơn nữa, sự ăn mòn của lớp phủ đa lớp cho phép sự lan rộng của chất ăn mòn sang bên cạnh thay vì xâm nhập trực tiếp vào nền. Sự lan rộng môi trường ăn mòn sang bên cạnh dẫn đến làm chậm tốc độ ăn mòn trong lớp phủ đa lớp, trong khi nó có thể xâm nhập trực tiếp tới nền trong lớp phủ đơn lớp. Do đó, thời gian cần thiết để môi trường

ăn mòn chậm tới nền bằng cách xuyên qua các lớp phủ đơn lớp (ít thời gian hơn) và đa lớp (nhiều thời gian hơn yêu cầu đối với đơn lớp) là khác nhau, và do đó hiệu quả chống ăn mòn cũng khác nhau.

Để tăng tính thẩm mỹ và đa dạng về màu sắc cũng như độ bền ăn mòn cho hệ bảo vệ đa lớp phương pháp xử lý bề mặt tạo màng thụ động Cr(III) từ các dung dịch thụ chứa ion Cr(III) nâng cao độ bền chống ăn mòn, có khả năng tạo nhiều màu sắc khác nhau (trắng, cầu vồng, đen, ôliu) cũng được nghiên cứu và đã có những sản phẩm công nghiệp được các hãng sản xuất ô tô trên thế giới chấp nhận.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là tạo ra hệ phủ đa lớp cải thiện độ bền ăn mòn và được phủ lớp phụ động có màu cầu vồng.

Để đạt được các mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm được tạo lớp thụ động màu cầu vồng trên nền thép, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tạo ra lớp mạ ZnNi phủ trên bề mặt thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ bao gồm $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l thu thép được phủ lớp mạ ZnNi;

b) tạo ra lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phủ lên lớp mạ ZnNi bằng cách chuyển thép được phủ lớp mạ ZnNi vào mạ trong dung dịch mạ bao gồm $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 75 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng 2 g/l thu thép được phủ thêm lớp mạ ZnNiSiO_2 ;

c) tạo ra lớp mạ Zn phủ lên lớp mạ ZnNiSiO_2 bằng cách chuyển thép được phủ thêm lớp mạ ZnNiSiO_2 vào mạ trong dung dịch mạ bao gồm ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, phụ gia AZA với lượng 30 ml/l, phụ gia AZB với lượng 1,5 ml/l thu được thép mạ đa lớp với lớp phủ Zn ngoài cùng; và

d) tạo màng thụ động màu cầu vồng trên thép mạ đa lớp bằng cách chuyển thép mạ đa lớp thu được vào dung dịch thụ động chứa nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l, pH=2 và thời gian thụ động là 30 giây tạo ra thép được phủ đa lớp với lớp thụ động màu cầu vồng bên ngoài.

Theo một phương án thực hiện, trong đó nguồn Cr^{3+} được dùng để tạo màng thụ động cầu vòng là $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Theo một phương án thực hiện, trong đó trước khi tạo màng thụ động màu cầu vòng, thép đã được mạ lớp mạ ZnNiSiO_2 còn được rửa lại bằng nước và hoạt hóa lớp mạ ZnNiSiO_2 này trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây trước khi tạo màng thụ động.

Theo một phương án thực hiện, trong đó lớp mạ ZnNi được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 2 A/dm^2 trong thời gian 10 phút, lớp mạ ZnNiSiO_2 được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 3 A/dm^2 trong thời gian 10 phút, lớp mạ ZnNi được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 2 A/dm^2 trong thời gian 10 phút.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ cơ chế ăn mòn trong các lớp phủ hợp kim đa lớp và đơn lớp.

Hình 2 là ảnh chụp bề mặt lớp mạ với (A) ảnh chụp bề mặt lớp mạ ZnNi ; (B) ảnh chụp bề mặt lớp mạ ZnNi/ZnNiSiO_2 ; (C) ảnh chụp bề mặt lớp mạ $\text{ZnNi/ZnNiSiO}_2/\text{Zn}$; và (D) ảnh chụp bề mặt màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vòng trên lớp mạ $\text{ZnNi/ZnNiSiO}_2/\text{Zn}$

Hình 3 là ảnh chụp các mẫu phun muối trong các thời gian khác nhau.

Hình 4 là giản đồ EDX của $\text{ZnNi/ZnNiSiO}_2/\text{Zn}$ /màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vòng.

Hình 5 là ảnh chụp thử nghiệm sốc nhiệt, (A) là ảnh mẫu trước thử nghiệm; (B) ảnh mẫu sau 3 chu kỳ sốc nhiệt

Hình 6 là ảnh SEM $\text{ZnNi/ZnNiSiO}_2/\text{Zn}$ /màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vòng ở các độ phóng đại khác nhau.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết với các phương án và ví dụ thực hiện, tuy nhiên các phương án và ví dụ thực hiện này không làm giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm được tạo lớp thụ động màu cầu vồng trên nền thép bao gồm các bước:

a) tạo ra lớp mạ ZnNi phủ trên bề mặt thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ bao gồm $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l thu thép được phủ lớp mạ ZnNi;

b) tạo ra lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phủ lên lớp mạ ZnNi bằng cách chuyển thép được phủ lớp mạ ZnNi vào mạ trong dung dịch mạ bao gồm $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 75 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng 2 g/l thu thép được phủ thêm lớp mạ ZnNiSiO_2 ;

c) tạo ra lớp mạ Zn phủ lên lớp mạ ZnNiSiO_2 bằng cách chuyển thép được phủ thêm lớp mạ ZnNiSiO_2 vào mạ trong dung dịch mạ bao gồm ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, phụ gia AZA với lượng 30 ml/l, phụ gia AZB với lượng 1,5 ml/l thu được thép mạ đa lớp với lớp phủ Zn ngoài cùng; và

d) tạo màng thụ động màu cầu vồng trên thép mạ đa lớp bằng cách chuyển thép mạ đa lớp thu được vào dung dịch thụ động chứa nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l, pH=2 và thời gian thụ động là 30 giây tạo ra thép được phủ đa lớp với lớp thụ động màu cầu vồng bên ngoài.

Quy trình được mô tả chi tiết theo cơ chế và các điều kiện thực hiện cụ thể. Trước khi mạ, các mẫu thép được tẩy dầu mỡ bằng dung dịch chứa 60 g/L Udyprep-110EC (Enthone), ở nhiệt độ trong khoảng từ 50 đến 80°C, trong thời gian từ 5 đến 10 phút. Sau đó mẫu thép được tẩy gỉ trong dung dịch HCl 10% thể tích có chứa chất ức chế urotropin 3,5 g/L, ở nhiệt độ phòng, trong thời gian 2 ÷ 5 phút. Các công đoạn này là các công đoạn thông thường cần chuẩn bị trong quá trình mạ phủ, với mục đích là làm sạch bề mặt thép để tăng hiệu quả bám dính của lớp phủ lên bề mặt thép và tránh các khuyết tật bề mặt do các tạp chất (từ dầu mỡ, vảy gỉ) trên bề mặt thép làm ảnh hưởng đến độ bám dính của lớp phủ.

Sau các công đoạn làm sạch bề mặt, tấm thép được phủ lớp phủ ZnNi bằng dung dịch phủ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l. Dung dịch này được chuẩn bị bằng cách như sau: hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl_2 với nước rồi

cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi .

Tấm thép được phủ lớp phủ ZnNiSiO_2 bằng dung dịch phủ chứa các thành phần sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 75 g/l, ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250g/l, H_3BO_3 với lượng 20g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 3 g/l. Dung dịch mạ này được chuẩn bị bằng cách như sau: Phân tán nano silica trong nước bằng cách: pha dung dịch nước có môi trường $\text{pH} = 9$, phân tán nano silica có kích thước hạt 12 nm vào dung dịch nước bằng cách cho từ từ nano silica vào dung dịch nước đang được khuấy bằng máy khuấy từ và tiến hành rung siêu âm hệ phân tán bằng máy rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nêu trên trong nước (dung dịch A); Tiếp theo hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C , hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi (dung dịch B); Rót dung dịch A vào dung dịch B và khuấy, rồi bổ sung nước để thu được dung dịch mạ ZnNiSiO_2 . Silic oxit có kích thước hạt nano là sản phẩm đã được bán trên thị trường, chẳng hạn, sản phẩm Aerosil 200 có xuất xứ từ Bỉ với kích thước hạt 12 nm. Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNi như sau: mật độ dòng mạ: 2 A/dm^2 , thời gian mạ 10 phút.

Tấm thép được phủ lớp phủ Zn bằng dung dịch phủ chứa các thành phần sau: ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, phụ gia AZA với lượng 30 mL/l, phụ gia AZB với lượng 1,5 mL/l. Dung dịch này được chuẩn bị bằng cách như sau: hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C , hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, sau đó cho lượng phụ gia AZA và phụ gia AZB vào dung dịch trên và thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ Zn.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bể mạ Zn để tạo lớp mạ Zn. Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ Zn : mật độ dòng mạ: 2 A/dm^2 , thời gian mạ 10 phút. Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C). Vật mạ

catốt được đung đưa dọc theo trục song song với hai anôt. Khoảng cách giữa catốt và anôt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bước tạo màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vồng.

Thụ động tạo màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vồng: mẫu mạ kẽm được hoạt hóa trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây, sau đó được thụ động trong thời gian 50 giây trong dung dịch có thành phần cơ bản như sau:

Cr^{3+} (ở dạng $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	5 g/l;
Chất tạo phức	6 g/l;
CH_3COOH	6 ml/l;
pH	2
Nhiệt độ	30 °C
Thời gian thụ động	50 giây

pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HNO_3 hoặc NH_4OH .

Sau khi thụ động, mẫu được rửa bằng nước, sấy khô bằng máy sấy và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80 °C trong thời gian 30 phút.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Tạo màng phủ đa lớp có lớp thụ động màu cầu vồng trên nền thép

Các tấm thép cacbon thấp có thành phần sau được sử dụng làm vật mạ trong các ví dụ và thử nghiệm.

Bảng 1: Thành phần các nguyên tố trong mẫu thép cacbon thấp

Nguyên tố	Fe	C	Mn	Si	S	P
Hàm lượng, %	99,21	0,25	0,36	0,07	0,011	0,003

Chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi bằng cách: hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi. Nồng độ của

dung dịch mạ như sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l.

Chuẩn bị dung dịch mạ ZnNiSiO_2 bằng cách phân tán nano silica trong nước bằng cách: pha dung dịch nước có môi trường pH = 9, phân tán nano silica có kích thước hạt 12 nm vào dung dịch nước bằng cách cho từ từ nano silica vào dung dịch nước đang được khuấy bằng máy khuấy từ và tiến hành rung siêu âm hệ phân tán bằng máy rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nêu trên trong nước (dung dịch A); Tiếp theo hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, hòa tan NiCl_2 với nước, hòa tan H_3BO_3 riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên, thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi (dung dịch B). Rót dung dịch A vào dung dịch B và khuấy, rồi bổ sung nước để thu được dung dịch mạ ZnNiSiO_2 . Nồng độ của dung dịch mạ như sau: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 75 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l, nanosilica với lượng 2 g/l.

Chuẩn bị dung dịch mạ Zn bằng cách hòa tan NH_4Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl_2 với nước rồi cho vào dung dịch NH_4Cl nóng, khuấy cho tan hết, sau đó cho lượng phụ gia AZA và phụ gia AZB vào dung dịch trên và thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ Zn; Nồng độ của dung dịch mạ như sau: ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, phụ gia AZA với lượng 30 mL/l, phụ gia AZB với lượng 1,5 mL/l.

Vật mạ là các tấm thép cacbon thấp có kích thước $100 \times 50 \times 1,2$ mm được đánh bóng bằng giấy ráp đến cỡ 600. Trước khi mạ, các mẫu thép được tẩy dầu mỡ bằng dung dịch chứa 60 g/L Udyprep-110EC (Enthone), ở nhiệt độ $50 \div 80^\circ\text{C}$, trong thời gian $5 \div 10$ phút. Sau đó mẫu thép được tẩy gỉ trong dung dịch HCl 10% thể tích có chứa chất ức chế urotropin 3,5 g/L, ở nhiệt độ phòng, trong thời gian $2 \div 5$ phút.

Trước khi mạ, mẫu thép được hoạt hóa trong dung dịch HCl 5% thể tích trong 5 giây và treo vào trong bể mạ. Dung dịch mạ cũng được khuấy trộn trong 15 phút trước khi mạ. Mỗi lần mạ tiếp theo, dung dịch mạ được khuấy trộn 5 phút.

Để tạo lớp mạ ZnNi mẫu được mạ trong dung dịch ZnNi

Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNi:

- Mật độ dòng mạ: 2 A/dm^2
- Thời gian mạ 10 phút.
- Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C).
- Vật mạ catốt được đựng đưa dọc theo trục song song với hai anốt.
- Khoảng cách giữa catốt và anốt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bể mạ ZnNiSiO_2 để tạo lớp mạ ZnNiSiO_2 .

Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ ZnNiSiO_2 :

- Mật độ dòng mạ: 3 A/dm^2
- Thời gian mạ 10 phút.
- Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C).
- Vật mạ catốt được đựng đưa dọc theo trục song song với hai anốt.
- Khoảng cách giữa catốt và anốt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bể mạ Zn để tạo lớp mạ Zn.

Các thông số chế độ mạ tạo lớp mạ Zn:

- Mật độ dòng mạ: 2 A/dm^2
- Thời gian mạ 10 phút.
- Nhiệt độ phòng (khoảng 30°C).
- Vật mạ catốt được đựng đưa dọc theo trục song song với hai anốt.
- Khoảng cách giữa catốt và anốt tối thiểu là 10 cm.

Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm. Sau đó mẫu mạ được rửa sạch bằng nước cất và chuyển sang bước tạo màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vồng.

Thụ động tạo màng thụ động Cr^{3+} màu cầu vồng: mẫu mạ kẽm được hoạt hóa trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây, sau đó được thụ động ở các thời gian khác nhau trong dung dịch có thành phần cơ bản như sau:

Dung dịch thụ động:

Cr^{3+} (ở dạng $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5 g/l;

Chất tạo phức 6 g/l;

CH_3COOH 6 ml/l;

pH 2

Nhiệt độ 30 °C

Thời gian thụ động 30 giây

pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HNO_3 hoặc NH_4OH .

Sau khi thụ động, mẫu được rửa bằng nước, sấy khô bằng máy sấy và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 30 phút thu được thép được mạ đa lớp với lớp thụ động màu cầu vồng.

Ví dụ 2. Đánh giá đặc tính của lớp màng phủ

Mẫu thu được từ Ví dụ 1 được để trong bình hút ẩm trong 48 giờ để màng thụ động ổn định trước khi tiến hành các phép đo, phân tích.

Sản phẩm mạ được kiểm tra theo các chỉ tiêu bao gồm phân tích hình thái bề mặt SEM, thử nghiệm mù muối, độ bám dính được xác định theo phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.4, độ bền màu: phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.5 (Thực hiện ở 80°C trong 30 phút), đo chiều dày lớp mạ.

Chi tiết các thử nghiệm được nêu chi tiết dưới đây:

+ Thử nghiệm mù muối

Điều kiện thử nghiệm phun muối trung tính:

- pH dung dịch: 6,5 ÷ 7,2
- Nồng độ NaCl: 5%
- Áp suất phun: 1,0 Atm
- Nhiệt độ kiểm tra: 35 ÷ 37 °C
- Nhiệt độ bồn bão hòa: 47 ÷ 49 °C
- Tốc độ phun: 2 ml /giờ/80 cm²

Đánh giá mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn JIS 8502:1999.

+ Kính hiển vi điện tử quét SEM

Kính hiển vi điện tử quét SEM có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt mẫu.

Kính hiển vi điện tử quét được sử dụng để phân tích hình thái bề mặt của lớp mạ (thiết bị tại Trung tâm Đánh giá hư hỏng vật liệu COMFA, Viện Khoa học Vật liệu).

+ Kiểm tra độ bám dính và độ bền màu của lớp phủ

Độ bám dính: Phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.4.

Độ bền màu: Phương pháp kiểm tra và phương pháp đánh giá theo HES D6001 mục 4.5 (Thực hiện ở 80°C trong 30 phút).

Bảng 2. Thành phần các dung dịch mạ

	Lớp mạ ZnNi	Lớp mạ ZnNiSiO ₂	Lớp mạ Zn
Thành phần	Dung dịch mạ ZnNi	Dung dịch mạ ZnNiSiO ₂	Dung dịch mạ Zn
NiCl ₂ .6H ₂ O	110 g/l	75 g/l	0 g/l
ZnCl ₂	60 g/l	60 g/l	60 g/l
NH ₄ Cl	250 g/l	250 g/l	250 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l	20 g/l	
Nanosilica		2 g/l	
Phụ gia AZA			30 ml/l
Phụ gia AZB			1,5 ml/l

+ Kết quả đánh giá gia tốc phun muối đánh giá độ bền ăn mòn của lớp phủ:

Sau thời gian phun muối 1000 giờ, kết quả theo dõi được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3: Tỷ lệ gỉ trắng và gỉ đỏ trên ZnNi/ZnNiSiO₂/Zn/màng thụ động Cr màu cầu vồng

Thời gian giờ	72	120	1000
ZnNi/ZnNiSiO ₂ /Zn/màng thụ động Cr màu cầu vồng	gỉ trắng 0%	gỉ trắng 3%	gỉ trắng 50% không xuất hiện gỉ đỏ

Các mẫu mạ ZnNi/ZnNiSiO₂/Zn/Màng thụ động Cr màu cầu vồng sau khi mạ và thụ động và để ổn định màng sau 48 giờ trong bình hút ẩm được tiến hành thử nghiệm muối theo tiêu chuẩn JIS H 8502. Phương pháp thử nghiệm phun muối trung tính

(pH 6,5 đến 7,2) được sử dụng để đánh giá các mẫu mạ. Mẫu thử nghiệm được đặt vào trong buồng kín có chứa môi trường sương mù được tạo ra và duy trì bằng cách phun ổn định liên tục dung dịch NaCl 5% ở nhiệt độ 35°C. Kết quả thử nghiệm mù muối của các mẫu được trình bày trong bảng 3 và hình 3.

Độ bền ăn mòn của ZnNi/ZnNiSiO₂/Zn/màng thụ động Cr màu cầu vồng được thử nghiệm trong tủ thử nghiệm gia tốc phun muối trung tính NaCl 5% bởi việc theo dõi sự xuất hiện gỉ trắng và gỉ đỏ theo các chu kỳ phun muối.

Tiến hành đánh giá sự xuất hiện gỉ trắng của các mẫu sau 72 giờ; 120 giờ và 1000 giờ.

Màng phủ CCCs có màu cầu vồng CCCs ingride/Zn/ZnNiSi/ZnNi đạt độ bền phun muối trung tính 72 giờ (gỉ trắng 0%) và 1000 giờ (gỉ trắng 50%) không xuất hiện gỉ đỏ,

Từ ví dụ theo Giải pháp hữu ích nêu trên cho thấy rằng, quy trình theo Giải pháp hữu ích tạo ra lớp mạ có độ bền ăn mòn phun muối 1000 giờ (chưa xuất hiện gỉ đỏ). Tiếp theo, các tính chất của lớp mạ thu được theo giải pháp hữu ích sẽ được khảo sát chi tiết hơn nữa ở các mục dưới đây.

+ Kết quả phân tích giản đồ tán xạ năng lượng tia X (EDX).

Màng thụ động Cr³⁺ màu cầu vồng/Zn/ZnNiSiO₂/ZnNi được đo giản đồ tán xạ năng lượng tia X nhằm mục đích xác định thành phần hóa học của lớp phủ. Giản đồ thu được trình bày trên Hình 4 và thành phần hóa học của lớp màng thụ động Cr³⁺ màu cầu vồng/Zn/ZnNiSiO₂/ZnNi được trình bày trong Bảng 4 và dưới đây.

Bảng 4. Thành phần hóa học của ZnNi/ZnNiSiO₂/Zn/màng thụ động Cr³⁺ màu cầu vồng

Nguyên tố	O	S	Cr	Ni	Zn	Total (Mass%)
Giản đồ 1	19,21	1,32	4,11	2,02	73,34	100

Từ giản đồ EDX CCCs ingride/Zn/ZnNiSi/ZnNi cho thấy Zn chiếm tỉ lệ phần trăm khối lượng (73,34 %) và tỉ lệ phần trăm khối lượng của Cr (4,11 %), Nguyên tố Ni chiếm tỉ lệ phần trăm khối lượng (2,02 %).

+ Kết quả độ bám dính và độ bền màu ZnNi/ZnNiSiO₂/Zn/màng thụ động Cr màu cầu vồng

Độ bám dính được kiểm tra và đánh giá theo HES D6001 mục 4.4.

Như được thể hiện trên các Hình 5A và Hình 5B, trước thử nghiệm bề mặt mẫu đồng đều, không nếp gấp, không bong tróc, không phòng rộp, không rỉ, không bị châm kim, không vết nứt.

Sau 03 chu kỳ sốc nhiệt bề mặt mẫu đồng đều, không bong tróc, không phòng rộp, không vết nứt. Độ bền màu được kiểm tra và đánh giá theo HES D6001 mục 4.5. Mẫu được để trong tủ sấy ở nhiệt 80°C trong 30 phút. Kết quả không thấy sự biến đổi màu của mẫu sau thời gian thử nghiệm.

+ Kết quả hình thái bề mặt ZnNi/ZnNiSiO₂/Zn/màng thụ động Cr³⁺ màu cầu vồng

Như được thể hiện trên các hình 6, màng thụ động CCCs ingride/Zn/ZnNiSi/ZnNi mịn, trên bề mặt của màng có xuất hiện vết nứt rộng 1 µm.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu cầu vồng trên nền thép theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra lớp mạ đa lớp bao gồm lớp mạ ZnNi, lớp mạ ZnNiSiO₂, lớp mạ Zn được phủ lớp màng thụ động màu cầu vồng bền, màu đồng đều, không bong tróc, không phòng rộp, không vết nứt sau 03 chu kỳ sốc nhiệt. Lớp màng cho phép chịu được thử nghiệm phun muối tới 1000 giờ, không xuất hiện gỉ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo màng phủ đa lớp hệ kẽm niken nano silic oxit được tạo lớp thụ động màu cầu vồng trên nền thép, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tạo ra lớp mạ ZnNi phủ trên bề mặt thép nền bằng cách mạ thép nền trong dung dịch mạ bao gồm $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 110 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l thu thép được phủ lớp mạ ZnNi;

b) tạo ra lớp mạ ZnNiSiO_2 nano phủ lên lớp mạ ZnNi bằng cách chuyển thép được phủ lớp mạ ZnNi vào mạ trong dung dịch mạ bao gồm $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với lượng 75 g/l, ZnCl_2 với lượng 60 g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, H_3BO_3 với lượng 20 g/l, và silic oxit cỡ hạt nano met với lượng 2 g/l thu thép được phủ thêm lớp mạ ZnNiSiO_2 ;

c) tạo ra lớp mạ Zn phủ lên lớp mạ ZnNiSiO_2 bằng cách chuyển thép được phủ thêm lớp mạ ZnNiSiO_2 vào mạ trong dung dịch mạ bao gồm ZnCl_2 với lượng 60g/l, NH_4Cl với lượng 250 g/l, phụ gia AZA với lượng 30 ml/l, phụ gia AZB với lượng 1,5 ml/l thu được thép mạ đa lớp với lớp phủ Zn ngoài cùng; và

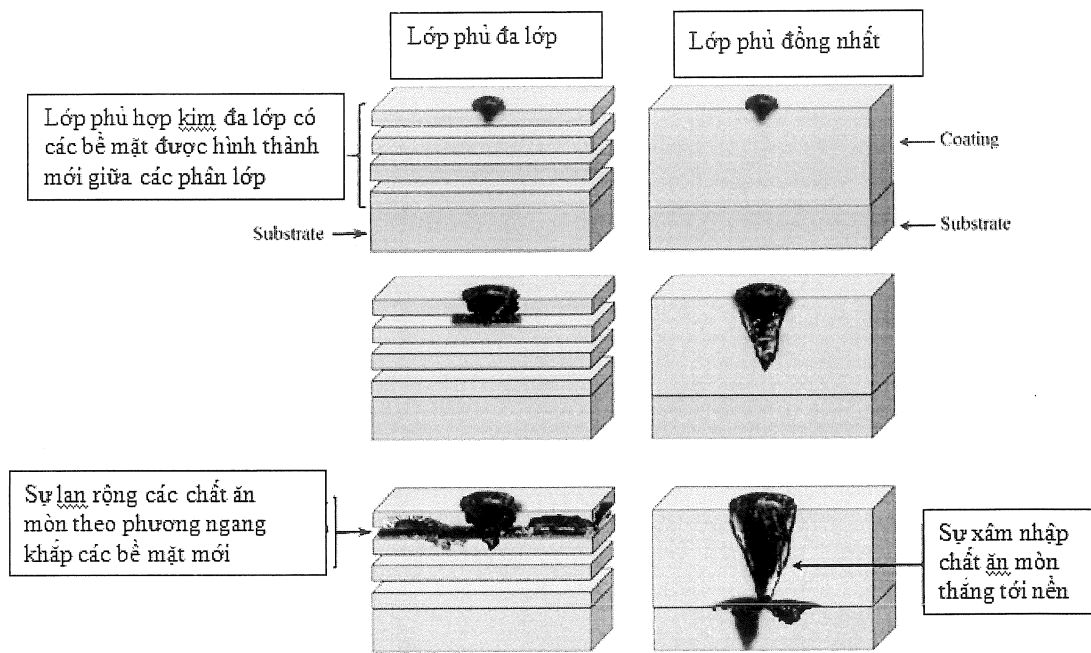
d) tạo màng thụ động màu cầu vồng trên thép mạ đa lớp bằng cách chuyển thép mạ đa lớp thu được vào dung dịch thụ động chứa nguồn Cr^{3+} với lượng 5 g/l, chất tạo phức với lượng 6 g/l, axit axetic với lượng 6 ml/l, pH=2 và thời gian thụ động là 30 giây tạo ra thép được phủ đa lớp với lớp thụ động màu cầu vồng bên ngoài.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn Cr^{3+} được dùng để tạo màng thụ động cầu vồng là $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

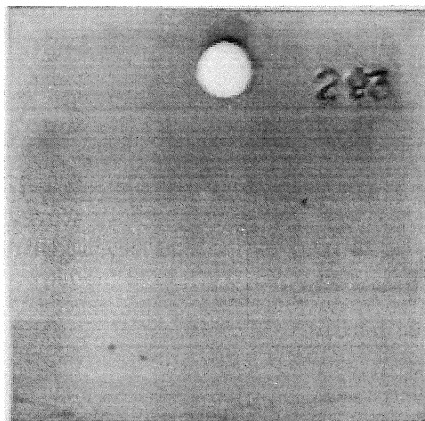
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó trước khi tạo màng thụ động màu cầu vồng, thép đã được mạ lớp mạ ZnNiSiO_2 còn được rửa lại bằng nước và hoạt hóa lớp mạ ZnNiSiO_2 này trong dung dịch HNO_3 0,5% thể tích trong 5 giây trước khi tạo màng thụ động.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó lớp mạ ZnNi được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 2 A/dm^2 trong thời gian 10 phút, lớp mạ ZnNiSiO_2 được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 3 A/dm^2 trong thời gian 10 phút, lớp mạ ZnNi được tạo ra khi mạ ở mật độ dòng điện 2 A/dm^2 trong thời gian 10 phút.

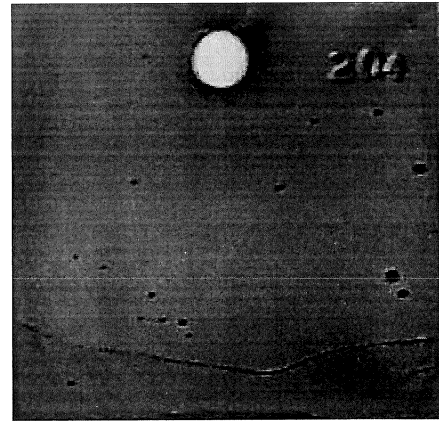
HÌNH 1



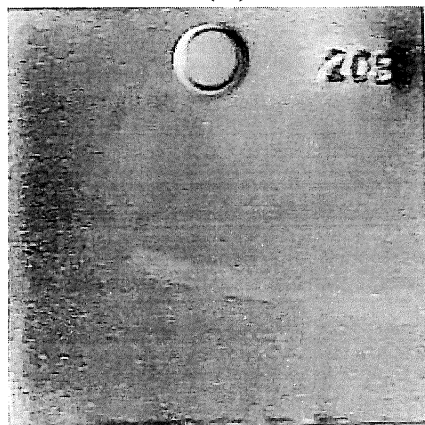
HÌNH 2



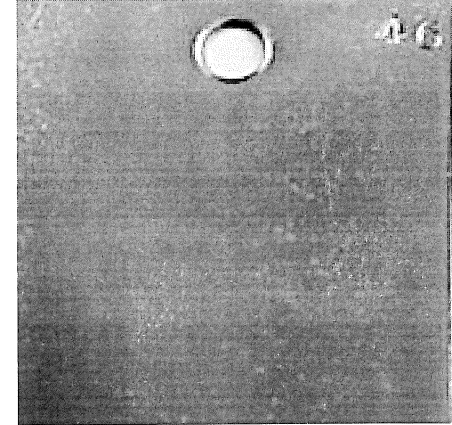
(A)



(B)

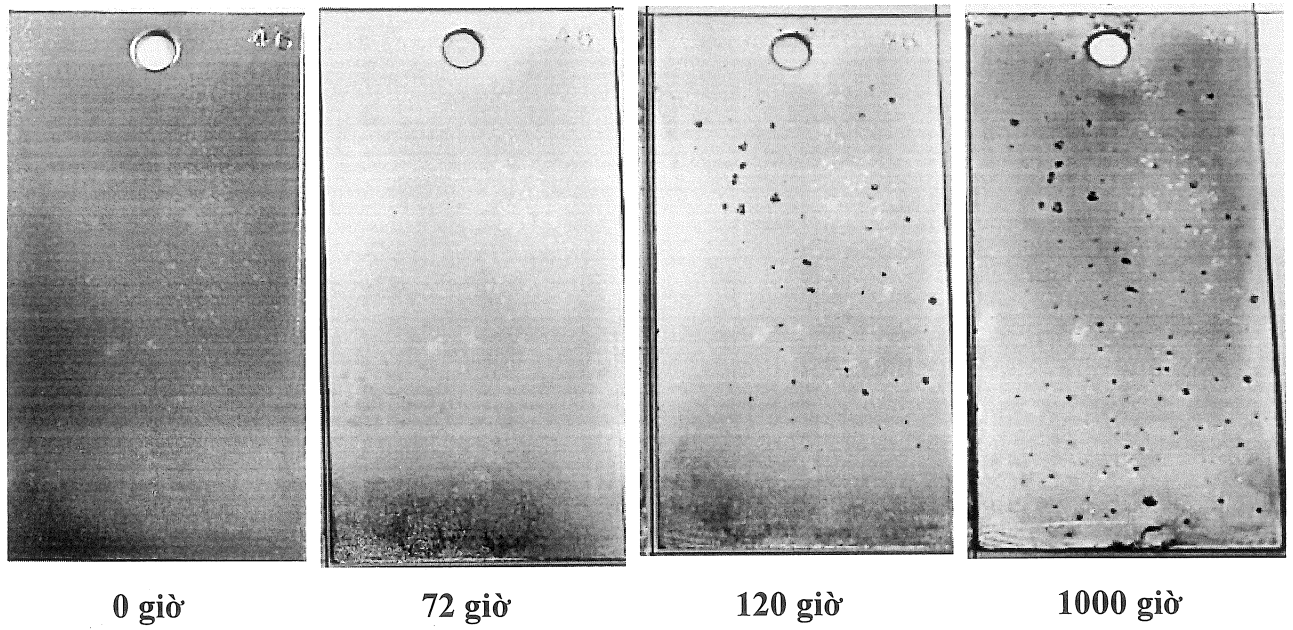


(C)

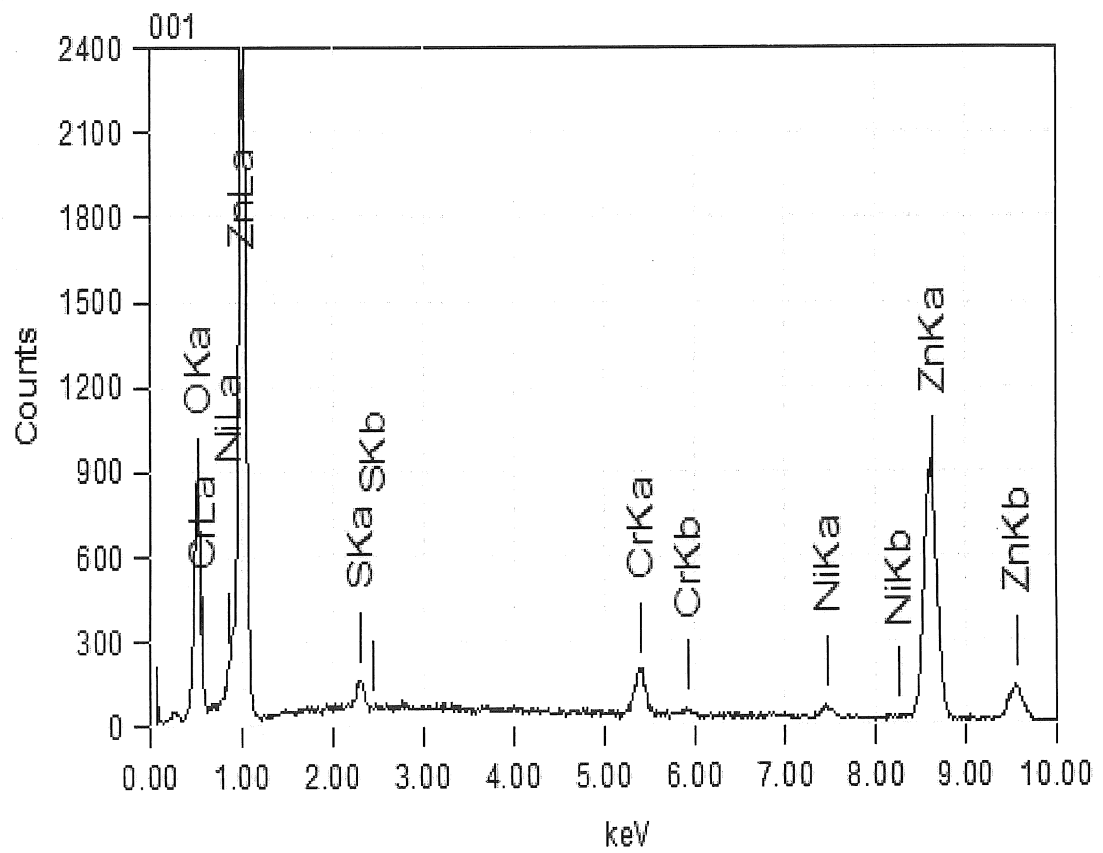


(D)

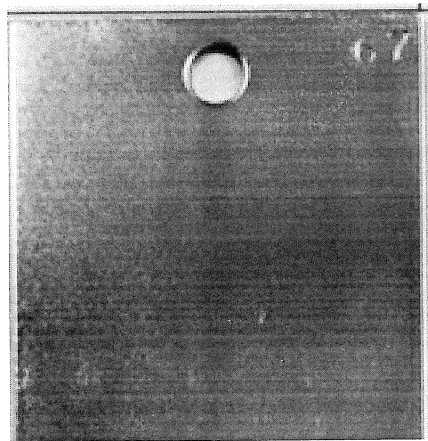
HÌNH 3



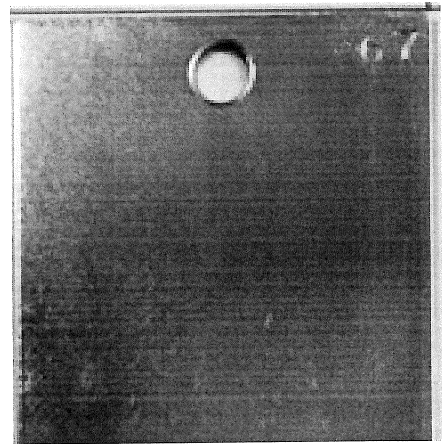
HÌNH 4



HÌNH 5



(A)



(B)

HÌNH 6

