



(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) 
2-0002014

(51)⁷ **C23C 22/06, 22/53**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00088

(22) 23.12.2015

(67) 1-2015-04916

(45) 27.05.2019 374

(43) 25.01.2016 337

(73) **CÔNG TY TNHH VIỆT NHẤT 3 (VN)**

Thửa đất 469, đường DT 747B, tổ 6, khu phố Khánh Vân, xã Khánh Bình, huyện Tân Uyên, tỉnh Bình Dương

(72) **Kỷ Minh Du (VN), Ngô Thị Mỹ Thanh (VN)**

(74) **Công ty TNHH Tư vấn ALIATLEGAL (ALIATLEGAL CO., LTD.)**

(54) **CHẾ PHẨM LỎNG ĐẬM ĐẶC DÙNG ĐỂ TẠO RA LỚP PHỦ CHỨA CROM (III)
VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA LỚP PHỦ CHỨA CROM (III) TRÊN BỀ MẶT LỚP
MẠ KẼM**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm, chế phẩm này chứa: các ion crom (III) có nồng độ nằm trong khoảng từ 8 đến 12 mol/l; tác nhân tạo phức với các ion crom (III) có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2 mol/l, trong đó các ion crom (III) có mặt ở dạng phức tan trong nước với ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị hoặc muối của chúng; tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc có nồng độ nằm trong khoảng từ 2,5 đến 3,5 mol/l; các anion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat có tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 10 đến 13 mol/l; ít nhất một ion kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban và mangan có tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,15 mol/l; axit boric có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,15 mol/l; một hoặc nhiều hợp chất silicat có hàm lượng tính theo silic nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4 g/l; và nước. Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề cập đến phương pháp tạo ra lớp phủ chứa crom (III).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến chế phẩm lỏng đậm đặc, chế phẩm lỏng này có thể được dùng để tạo ra lớp phủ nhiều màu, không chứa thành phần crom (VI) trên bề mặt lớp mạ kẽm axit, mạ kẽm zincat, lớp mạ kẽm nhúng nóng, và lớp mạ hợp kim kẽm, lớp phủ này vừa có vai trò trang trí, vừa có vai trò làm tăng khả năng chống ăn mòn cho các chi tiết mạ kẽm, hợp kim kẽm và đặc biệt là mạ kẽm nhúng nóng. Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề cập đến phương pháp tạo ra lớp phủ chứa crom (III) từ chế phẩm lỏng này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mạ kẽm là một phương pháp đã được sử dụng rất phổ biến trong công nghiệp nhằm ngăn chặn sự ăn mòn bề mặt của kim loại. Tuy nhiên, mạ vẫn chưa phải là biện pháp tối ưu, nên sau khi mạ người ta thường dùng các biện pháp hoàn thiện khác để làm tăng khả năng chống ăn mòn của lớp mạ. Trong đó, phương pháp thụ động hóa bề mặt lớp mạ kẽm bằng lớp phủ chứa crom (VI) hay còn gọi là phương pháp cromat hóa đã được sử dụng rất rộng rãi, lớp phủ này vừa có vai trò làm tăng khả năng chống ăn mòn, vừa tạo tính trang trí cho các chi tiết mạ với các màu khác nhau từ không màu, màu xanh, màu vàng, màu xanh ô liu đến màu đen.

Tuy nhiên, các hợp chất crom (VI) đều có độc tính cao đối với con người và môi trường, nên hiện nay các nước trên thế giới nhất là các quốc gia có nền kỹ thuật phát triển cao đã loại bỏ chúng khỏi quá trình sản xuất và thay thế chúng bởi các hợp chất crom (III) ít độc hơn. Cụ thể, Nghị viện châu Âu đã ban hành các điều luật nhằm hạn chế việc sử dụng các hợp chất có độc tính cao trong quá trình sản xuất. Quy định RoHS (2002/98/EC) quy định về việc hạn chế chất nguy hại trong sản phẩm điện và điện tử, đã bắt đầu có hiệu lực áp dụng tại các nước thuộc Liên minh châu Âu từ tháng 7 năm 2006. Quy định REACH (2006/1907/EC) quy định về việc đăng ký, đánh giá và cấp phép sử dụng đối với các loại hóa chất. Theo đó, hợp chất crom (VI) là một trong những chất được liệt kê vào hai quy định nêu trên do khả năng gây ung thư cao của nó.

Do đó, phương pháp thụ động hóa lớp mạ kẽm hay hợp kim kẽm sử dụng hợp chất crom (VI) đã và đang dần bị loại bỏ và thay bằng những sản phẩm an toàn hơn.

Cũng tương tự như lớp phủ được hình thành từ các hợp chất crom (VI), độ dày và độ bám của lớp phủ được hình thành từ các hợp chất crom (III) vào bề mặt lớp mạ kẽm hay lớp mạ hợp kim kẽm đóng vai trò quan trọng nhất trong việc kiểm tra và đánh giá khả năng chống ăn mòn thông qua phương pháp kiểm tra bằng cách phun muối. Tùy theo sự thay đổi độ dày của lớp phủ mà màu sắc tạo thành sẽ thay đổi tương ứng từ màu xanh đến màu vàng hoặc màu ngũ sắc, mà thường gọi là bảy màu. Nói chung, tùy theo nhu cầu thực tế khác nhau mà lựa chọn màu sắc mong muốn, nhưng phải đảm bảo bề mặt sản phẩm sáng, màu sắc rõ ràng, độ bám dính tốt, lớp phủ phải không dễ dàng bị loại bỏ bằng các tác động cơ học thông thường như lau chùi và đạt được khả năng chống ăn mòn yêu cầu.

Đã biết các patent Mỹ số 6,287,704 và 6,946,201 đề xuất phương pháp để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) có màu ngũ sắc. Theo đó, lớp phủ được hình thành bằng cách sử dụng hợp chất phức chứa crom (III), quá trình này phải thực hiện ở nhiệt độ cao, tốt hơn là trên 140°F (60°C).

Hợp chất phức của crom (III) với tác nhân tạo phức là axit oxalic với tỷ lệ mol phù hợp được nêu trong patent Mỹ số 6,858,098 cũng tạo ra được lớp phủ có tác dụng chống ăn mòn.

Các patent Mỹ số 4,263,059; 4,578,122 và 7,029,541 đề cập đến việc tạo ra lớp phủ màu xanh chứa crom (III), lớp phủ này mỏng và chỉ đáp ứng được khả năng chống ăn mòn tối thiểu, mặt khác các patent này không đề cập đến biện pháp xử lý sau thụ động, điều này là không an toàn cho lớp phủ mỏng dưới tác động cơ học bên ngoài, hoặc vị trí bất kỳ không hoàn hảo của lớp phủ sẽ làm cho bề mặt đã được thụ động nhanh chóng bị ăn mòn sớm.

Các patent Mỹ số 4,349,392; 4,359,345; 4,359,346; 4,359,348; và 4,384,902 đề cập đến dung dịch có tính axit và phương pháp để xử lý bề mặt kim loại, dung dịch này chứa ion crom (III), ion hydro để tạo ra độ pH nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,5, tác nhân oxy hóa, và bổ sung ít nhất một ion kim loại khác.

Patent Mỹ số 4,384,902 đề cập đến dung dịch có tính axit và phương pháp để xử lý bề mặt kim loại, dung dịch này chứa ion crom (III), ion hydro để tạo ra độ pH

nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,5, tác nhân oxy hóa, hợp chất silicat để tăng khả năng chống ăn mòn và ít nhất một ion kim loại bổ sung. Dung dịch này chứa xeri (III) và cho lớp phủ có màu vàng, điều này được cho là chủ yếu nhờ các ion xeri (IV) được tạo ra từ quá trình oxy hóa xeri (III) thành xeri (IV) khi pH tăng cao tại bề mặt kẽm tiếp xúc với dung dịch. Tuy nhiên, xeri (IV) lại có tính oxy hóa mạnh hơn cả crom (VI), điều này có thể là nguyên nhân tạo ra lượng các ion crom (VI) không mong muốn do crom (III) bị oxy hóa thành crom (VI) bởi xeri (IV). Cuối cùng, crom (VI) có khả năng tạo màu vàng rất mạnh và chúng có vai trò như một chất chống ăn mòn. Như vậy, dung dịch tạo ra lớp phủ trên bề mặt lớp mạ kẽm hay lớp mạ hợp kim kẽm được đề cập trong sáng chế này vẫn không phải là dung dịch không chứa crom (VI).

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2014017409 đề cập đến chất oxy hóa chống ăn mòn và phương pháp sản xuất nó, chất oxy hóa này chứa ion crom (III) có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01 mol đến 0,22 mol, axit hữu cơ và ion flo, khả năng chống ăn mòn được cải thiện bằng cách sử dụng lớp phủ bên ngoài hoặc chất trám kín.

Như vậy, các patent nêu trên cũng đã đề cập đến giải pháp để tạo ra được lớp phủ trên bề mặt lớp mạ kẽm và hợp kim kẽm chứa các ion crom (III). Tuy nhiên, vấn đề gặp phải là sự xuất hiện crom (VI) trong lớp phủ, sự ổn định của màu sắc của lớp phủ và điều kiện thực hiện để tạo ra lớp phủ cần đến sự gia nhiệt để tăng tốc quá trình. Việc sử dụng lớp phủ bên ngoài hoặc chất trám kín để phủ trên lớp phủ crom (III) sẽ ảnh hưởng rất nhiều đến vẻ bên ngoài, và màu sắc thật của lớp phủ crom (III) bị thay đổi hoàn toàn mặc dù có sự cải thiện về khả năng chống ăn mòn.

Mặt khác, một vấn đề khác chưa được đề cập trong các patent nêu trên đó là độ ổn định của chế phẩm khi cần tạo ra chế phẩm lỏng đậm đặc. Các sáng chế nêu trên không thể tạo ra được chế phẩm lỏng đậm đặc do chế phẩm không đạt được sự ổn định khi mà tất cả các thành phần trong chế phẩm ở giới hạn nồng độ cao, dẫn đến chỉ có thể tạo ra lớp phủ ngay sau khi pha hoặc chỉ có thể tạo ra lớp phủ trực tiếp từ chế phẩm có nồng độ rất thấp. Khi không có tác nhân làm ổn định, lớp phủ tạo thành hoàn toàn không đạt về độ bóng, màu sắc và khả năng chống ăn mòn.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là tạo ra chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm. Lớp phủ tạo ra

đảm bảo tăng khả năng chống ăn mòn cho các chi tiết được xử lý khi kiểm tra bằng cách phun muối theo tiêu chuẩn ASTM B117, không chứa crom (VI) khi kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM D6492-99, và có màu sắc ổn định, bền theo thời gian.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là tạo ra chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm. Chế phẩm lỏng đậm đặc này hoàn toàn không chứa tác nhân oxy hóa và đảm bảo sự ổn định bằng tác nhân làm ổn định. Từ chế phẩm này, có thể pha loãng bằng nước để tạo ra được những dung dịch phủ có nồng độ loãng hơn, điều này góp phần rất quan trọng trong ứng dụng vào sản xuất công nghiệp thực tế. Dung dịch phủ có nồng độ loãng hơn trong đó sự tương tác giữa các ion tự do trong dung dịch với nhau, sự tương tác giữa các ion tự do với hợp chất phức tạo thành trong dung dịch, pH của dung dịch, tất cả những yếu tố này, với nồng độ thấp phù hợp, không ảnh hưởng đến độ bền của hợp chất phức tạo thành và dung dịch đảm bảo ổn định nên có thể sử dụng trực tiếp ngay sau khi pha. Tuy nhiên, việc kiểm soát, điều chỉnh và duy trì nồng độ của tất cả các chất trong dung dịch phủ sau một thời gian sử dụng là hoàn toàn không đơn giản. Bằng chế phẩm lỏng đậm đặc được đảm bảo sự ổn định thì vừa đáp ứng được chất lượng lớp phủ crom (III) tạo thành, vừa thuận tiện trong việc sử dụng và duy trì nồng độ các chất trong dung dịch phủ loãng bằng một phương pháp rất đơn giản là bổ sung thêm chế phẩm lỏng đậm đặc vào dung dịch đang sử dụng đã bị tiêu hao.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là tạo ra chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm. Chế phẩm lỏng đậm đặc này chứa axit boric có vai trò như chất tăng tốc cho quá trình phản ứng hình thành lớp phủ trên bề mặt các chi tiết được xử lý với nồng độ phù hợp để quá trình này chỉ cần thực hiện ở điều kiện nhiệt độ thường, phù hợp với điều kiện sản xuất thực tế, nhiệt độ dung dịch tạo ra lớp phủ tốt nhất là 28°C đến 32°C.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là tạo ra chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm, chế phẩm lỏng này có thể được dùng để tạo ra lớp phủ có màu sắc thay đổi từ màu xanh nhạt, màu vàng nhạt, màu ngũ sắc hoặc màu bảy màu tương tự màu cầu vồng. Chế phẩm lỏng đậm đặc này cũng có thể tạo ra lớp phủ trên bề mặt lớp mạ kẽm zincat màu vàng hoặc màu cầu vồng có thể so sánh được với lớp phủ được hình thành từ dung dịch có chứa ion crom (VI).

Dung dịch phủ được pha loãng từ chế phẩm lỏng đậm đặc theo giải pháp hữu ích có khả năng chịu được tạp chất sắt và tạp chất kẽm cao, hay nói cách khác, dung dịch này có tuổi thọ cao.

Để đạt được các mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm, chế phẩm này chứa:

- (i) các ion crom (III) có nồng độ nằm trong khoảng từ 8 mol/l đến 12 mol/l;
- (ii) tác nhân tạo phức với các ion crom (III) là ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị hoặc muối của chúng có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,8 mol/l đến 1,2 mol/l, trong đó các ion crom (III) có mặt ở dạng phức tan trong nước với ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị hoặc muối của chúng;
- (iii) tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc có nồng độ nằm trong khoảng từ 2,5 mol/l đến 3,5 mol/l, tác nhân làm ổn định này được hòa trộn vào chế phẩm ngay trong giai đoạn tạo phức giữa các ion crom (III) và tác nhân tạo phức với chúng;
- (iv) các anion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat có tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 10 mol/l đến 13 mol/l;
- (v) ít nhất một ion kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban và mangan có tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 mol/l đến 0,15 mol/l;
- (vi) axit boric là chất xúc tác cho quá trình tạo lớp phủ xảy ra nhanh chóng ở điều kiện nhiệt độ thường có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 mol/l đến 0,15 mol/l;
- (vii) một hoặc nhiều hợp chất silicat có hàm lượng tính theo silic nằm trong khoảng từ 2,5 g/l đến 4 g/l; và
- (viii) nước;

trong đó lớp phủ tạo ra đáp ứng được khả năng chống ăn mòn khi kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM B 117 và không chứa crom (VI) khi kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM D6492-99.

Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề xuất phương pháp tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt chi tiết được mạ kẽm axit, mạ kẽm zincat, lớp mạ kẽm nhúng nóng hoặc lớp mạ hợp kim kẽm, bao gồm các bước:

- (i) pha loãng chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) nêu trên bằng nước để tạo thành dung dịch phủ có nồng độ nằm trong khoảng từ 5,0 % đến 15 % thể tích;

(ii) điều chỉnh độ pH của dung dịch phủ này nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,5;

(iii) nhúng chi tiết cần được phủ bề mặt vào dung dịch phủ thu được ở bước (ii) ở nhiệt độ dung dịch nằm trong khoảng từ 20°C đến 40°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 10 giây đến 120 giây;

(iv) sấy các chi tiết sau khi xử lý ở bước (ii) bằng không khí nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 85°C đến 95°C, thu được chi tiết được tạo lớp phủ chứa crom (III).

Trong phương pháp nêu trên, độ pH của dung dịch phủ tốt nhất là được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2 và nhiệt độ của dung dịch phủ tốt nhất là nằm trong khoảng từ 25°C đến 32°C.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Theo một khía cạnh, giải pháp hữu ích đề cập đến chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm, chế phẩm này chứa:

(i) các ion crom (III);

(ii) tác nhân tạo phức với các ion crom (III) là ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị hoặc muối của chúng;

(iii) tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc, tác nhân làm ổn định này được hòa trộn vào chế phẩm ngay trong giai đoạn tạo phức giữa các ion crom (III) và tác nhân tạo phức với chúng;

(iv) các anion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat;

(v) ít nhất một ion kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban và mangan;

(vi) axit boric là chất xúc tác cho quá trình tạo lớp phủ xảy ra nhanh chóng ở điều kiện nhiệt độ thường;

(vii) một hoặc nhiều hợp chất silicat có hàm lượng tính theo silic; và

(viii) nước.

Lớp mạ kẽm thích hợp có thể được xử lý bằng chế phẩm lỏng đậm đặc theo giải pháp hữu ích bao gồm lớp mạ kẽm axit, mạ kẽm zincat, lớp mạ kẽm nhúng nóng hoặc lớp mạ hợp kim kẽm.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III), các ion crom (III) được cung cấp từ các hợp chất crom (III) được chọn từ nhóm bao gồm crom axetat, crom sunfat, crom clorua, crom nitrat và crom photphat. Các hợp chất nêu trên có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp. Nồng độ các ion crom (III) càng cao thì sẽ tạo ra được lớp phủ càng dày và góp phần tăng khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. Các ion crom (III) trong chế phẩm này có nồng độ nằm trong khoảng từ 8 mol/l đến 12 mol/l.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III), tác nhân tạo phức với các ion crom (III) có thể là axit hydroxycarboxylic, axit monocarboxylic, axit carboxylic đa hóa trị hoặc các muối của chúng. Trong chế phẩm lỏng, các ion crom (III) sẽ tạo thành phức tan trong nước với tác nhân tạo phức nêu trên. Ví dụ về axit hydroxycarboxylic là axit malic và các hợp chất tương tự. Tuy nhiên, axit hydroxycarboxylic không chỉ giới hạn ở ví dụ này. Ví dụ về các axit monocarboxylic bao gồm axit fomic, axit axetic và các hợp chất tương tự. Tuy nhiên, các axit monocarboxylic không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Ví dụ về các axit carboxylic đa hóa trị bao gồm các axit dicarboxylic như axit oxalic, axit malonic, axit suxinic, axit adipic và axit diglycolic; và các axit tricarboxylic như propantricarboxylic và các hợp chất tương tự. Tuy nhiên, các axit carboxylic đa hóa trị không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Trong các hợp chất trên, các axit carboxylic đa hóa trị là thích hợp hơn, và thích hợp hơn nữa là axit oxalic, axit malonic và axit suxinic. Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III), tác nhân tạo phức với các ion crom (III) có nồng độ mol nằm trong khoảng từ 0,8 mol/l đến 1,2 mol/l. Tốt hơn nếu tỷ lệ nồng độ mol/l của tác nhân tạo phức với các ion crom (III) trong chế phẩm lỏng là 1:10.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III), tác nhân làm ổn định được sử dụng là glyoxaline và các dẫn xuất của nó. Nồng độ của tác nhân làm ổn định trong chế phẩm lỏng đậm đặc nằm trong khoảng từ 2,5 mol/l đến 3,5 mol/l. Tốt hơn nếu tỷ lệ nồng độ mol/l của tác nhân làm ổn định với các ion crom (III) trong chế phẩm lỏng là 3:10. Tác nhân làm ổn định này có vai trò vô cùng quan trọng để đảm bảo tính ổn định của chế phẩm lỏng đậm đặc. Bằng tác nhân làm ổn định này, dung dịch phủ có nồng độ loãng được pha loãng từ chế phẩm lỏng đậm đặc có thể tạo ra lớp phủ chứa crom (III) đảm bảo độ sáng bóng, độ đồng đều màu, đạt màu sắc

mong muốn, không chứa crom (VI) và đạt khả năng chống ăn mòn. Tuổi thọ dung dịch loãng cao, vì thế dung dịch này có thể tiếp tục được sử dụng sau khi bổ sung chế phẩm lỏng đậm đặc. Tuy nhiên, tác nhân làm ổn định này phải được kiểm soát đúng tỷ lệ nồng độ so với nồng độ của các ion crom (III). Tác nhân này chỉ có tác dụng ổn định khi chúng được hòa trộn vào chế phẩm trong giai đoạn tạo phức giữa hợp chất crom (III) và các tác nhân tạo phức với chúng.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III), các ion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat được cung cấp từ nguồn axit vô cơ như axit clohydric, axit nitric và axit sunfuric hoặc từ các muối tương ứng của các axit này. Tuy nhiên, các axit vô cơ và các muối vô cơ không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Tổng nồng độ của các ion vô cơ trong chế phẩm lỏng nằm trong khoảng từ 10 mol/l đến 13 mol/l. Tốt hơn nếu tỷ lệ nồng độ mol/l của toàn bộ các ion vô cơ này với các ion crom (III) trong chế phẩm lỏng là 12:10.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III), các ion kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban, và mangan được cung cấp từ các muối sunfat, nitrat hoặc clorua tương ứng của chúng. Các ion kim loại chuyển tiếp này góp một phần vai trò vào việc xúc tác cho quá trình hình thành lớp phủ. Tốt nhất nếu chế phẩm lỏng chứa các ion coban. Nồng độ của các ion kim loại chuyển tiếp trong chế phẩm lỏng nằm trong khoảng từ 0,05 mol/l đến 0,15 mol/l. Tốt hơn nếu tỷ lệ nồng độ mol/l của toàn bộ các ion kim loại chuyển tiếp trong chế phẩm lỏng đậm đặc so với các ion crom (III) là 0,1:10.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ crom (III), axit boric có mặt với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 mol/l đến 0,15 mol/l. Tốt hơn nếu tỷ lệ nồng độ mol/l với các ion crom (III) là 0,1:10. Axit boric với hàm lượng nêu trên là thành phần cũng đóng vai trò là một trong những xúc tác nhằm tăng năng lượng hoạt hóa cho quá trình tạo lớp phủ được xảy ra nhanh chóng trong điều kiện nhiệt độ thường từ 28 °C đến 32 °C.

Trong chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ crom (III), một hoặc nhiều hợp chất silicat được lựa chọn từ natri silicat, kali silicat, keo silica và các hợp chất tương tự. Tuy nhiên, các hợp chất silicat không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Các hợp chất silicat nêu trên có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp. Hàm lượng của

các hợp chất silicat, tính theo silic, trong chế phẩm lỏng nằm trong khoảng từ 2,5 g/l đến 4 g/l. Tốt hơn nếu tỷ lệ giữa hàm lượng của các hợp chất silicat với nồng độ của các ion crom (III) trong chế phẩm lỏng là 3:10.

Chế phẩm lỏng đậm đặc thu được có các tính chất sau: chế phẩm có màu tím đậm, độ pH của chế phẩm nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,0.

Theo một phương án được ưu tiên, chế phẩm lỏng đậm đặc theo giải pháp hữu ích chứa:

- (i) các ion crom (III) có nồng độ là 10 mol/l;
- (ii) tác nhân tạo phức với các ion crom (III) có nồng độ là 1 mol/l;
- (iii) tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc có nồng độ là 3 mol/l;
- (iv) các anion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat có tổng nồng độ là 12 mol/l;
- (v) ít nhất một ion kim loại chuyển tiếp có tổng nồng độ là 0,1 mol/l;
- (vi) axit boric có nồng độ là 0,1 mol/l; và
- (vii) một hoặc nhiều hợp chất silicat có hàm lượng tính theo silic là 3 g/l.

Về phương pháp tạo lớp phủ crom (III) trên bề mặt các chi tiết đã được mạ kẽm và mạ hợp kim kẽm, có thể sử dụng phương pháp nhúng hoặc phun. Tuy nhiên, phương pháp nhúng được sử dụng phổ biến hơn và giải pháp hữu ích sẽ chỉ đề cập cụ thể về phương pháp này.

Phương pháp tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt chi tiết được mạ kẽm axit, mạ kẽm zincat, lớp mạ kẽm nhúng nóng hoặc lớp mạ hợp kim kẽm từ chế phẩm lỏng theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau:

(i) Pha loãng chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) bằng nước tạo thành dung dịch phủ có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 % đến 15 % thể tích.

(ii) Điều chỉnh độ pH của dung dịch phủ này nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,5, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2.

(iii) Nhúng chi tiết cần được phủ bề mặt vào dung dịch loãng thu được ở bước (ii) ở nhiệt độ dung dịch nằm trong khoảng từ 20°C đến 40°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 25°C đến 32°C, thời gian nhúng nằm trong khoảng từ 10 giây đến 120 giây. Thời gian nhúng khác nhau sẽ tạo màu sắc khác nhau.

(iv) Sấy các chi tiết sau khi xử lý ở bước (ii) bằng không khí nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 85°C đến 95°C.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Các ví dụ dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa giải pháp hữu ích và không có ý nghĩa làm giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Trong các ví dụ này, dung dịch phủ được tạo ra bằng cách pha loãng chế phẩm lỏng đậm đặc theo giải pháp hữu ích sẽ được sử dụng để thử trực tiếp trên các chi tiết sau:

Các chi tiết dạng ốc vít, các chi tiết này làm bằng sắt, được mạ kẽm bằng dung dịch mạ kẽm kiềm zincat theo cả hai hình thức mạ: mạ treo và mạ quay, độ dày lớp mạ tối thiểu tốt nhất là 8µm.

Các chi tiết dạng ốc vít, các chi tiết này làm bằng sắt, được mạ hợp kim kẽm-niken kiềm zincat theo cả hai hình thức mạ: mạ treo và mạ quay, độ dày lớp mạ kẽm-niken tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 µm đến 25 µm.

Chi tiết dạng ống hình trụ làm bằng thép, được mạ kẽm nhúng nóng, độ dày lớp mạ kẽm tối thiểu tốt nhất là 60 µm.

Các điều kiện mạ và xử lý các chi tiết nêu trên như sau:

Mạ kẽm kiềm zincat được thực hiện theo các bước sau:

1. Mạ kẽm;
2. Rửa nước;
3. Hoạt hóa bằng axit nitric 0,25 % đến 0,5 % trong 10 giây đến 30 giây;
4. Rửa nước;
5. Xử lý tạo lớp phủ;
6. Rửa nước; và
7. Sấy bằng không khí nóng ở nhiệt độ 85°C đến 95°C.

Mạ hợp kim kẽm-niken kiềm zincat được thực hiện theo các bước sau:

1. Mạ hợp kim kẽm-niken;
2. Rửa nước;

3. Hoạt hóa bằng axit clohydric pH 2,0 trong 10 giây đến 30 giây;
4. Rửa nước;
5. Xử lý tạo lớp phủ;
6. Rửa nước; và
7. Sấy bằng không khí nóng ở nhiệt độ 85 °C đến 95°C.

Mạ kẽm nhúng nóng được thực hiện theo các bước sau:

1. Mạ kẽm nhúng nóng;
2. Xử lý tạo lớp phủ;
3. Rửa nước; và
4. Để khô tự nhiên.

Chuẩn bị chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) theo các công thức được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

	Công thức 1	Công thức 2	Công thức 3	Công thức 4	Công thức 5
Cr ³⁺ (mol)	10	10	10	10	10
Axit oxalic (mol)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Axit maloic (mol)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Glyoxaline (mol)	3	3	3	3	0
NO ₃ ⁻ (mol)	8	8	8	8	8
SO ₄ ²⁻ (mol)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cl ⁻ (mol)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Co ²⁺ (mol)	0	0,1	0,1	0,1	0,1
Axit boric (g)	0	0	0,1	0,1	0,1
Si (g)	0	0	0	3	3
Nước	Đủ 1000 ml				

Phương pháp pha chế và bảo quản chế phẩm lỏng đậm đặc:

Chuẩn bị dung dịch 1: Hòa tan muối Cr³⁺ bằng nước nóng ở 50⁰C. Sau đó cho từ từ muối Co²⁺ vào.

Chuẩn bị dung dịch 2: Hòa tan axit boric với nước nóng ở 60⁰C, sau đó thêm axit oxalic khuấy đều pha bằng nước nóng ở 50⁰C hòa tan trước, sau đó mới thêm axit maloic, khuấy đều cho hòa tan.

Sau đó trộn dung dịch 2 với dung dịch 1. Thêm lượng glyoxaline vào, khuấy đều hòa tan. Sau đó gia nhiệt tới 70⁰C đến 80⁰C, duy trì nhiệt độ 75 ⁰C ± 5⁰C (không được nhỏ hơn và lớn hơn vì nó ảnh hưởng tới quá trình phản ứng), thêm từ từ lượng NO₃⁻ và SO₄²⁻ (Lưu ý: thêm từng loại một không được bổ sung cùng 1 lúc). Khuấy liên tục và gia nhiệt trong 2 giờ, nhỏ từ từ lượng axit vào bổ sung Cl⁻ để chế phẩm phản ứng (Thời gian tính được bắt đầu khi nhiệt độ dung dịch đạt 70⁰C).

Sau 2 giờ bổ sung Si và khuấy đều trong 1 giờ và để nguội và định mức thành 1000ml bằng nước cất và bảo quản ở nhiệt độ thường.

Sau khi tạo ra chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ crom (III) theo các công thức trong Bảng 1, các chế phẩm lỏng này lần lượt được pha loãng thành dung dịch phủ có nồng độ 10% thể tích, sau đó được điều chỉnh độ pH và phủ theo các điều kiện tương ứng với các ví dụ được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Độ pH dung dịch phủ (được điều chỉnh bằng HNO ₃ hoặc NaOH)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Nhiệt độ dung (°C) dịch phủ	26	26	26	26	26
Thời gian (giây) nhúng	90	90	60	60	60

Nhiều chi tiết mạ kẽm và mạ hợp kim kẽm-niken thu được nêu trên được sử dụng để thử cho mỗi ví dụ. Sau đó, các chi tiết này được kiểm tra bằng cách phun muối theo tiêu chuẩn ASTM B 117 và kiểm tra định tính crom (VI) theo tiêu chuẩn ASTM D6492-99. Các kết quả kiểm tra được thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 3

Ví dụ	Lớp mạ kẽm	Vết bên ngoài	Thời gian xuất hiện $\leq 5\%$ gỉ trắng khi phun muối (giờ) (Theo ASTM B 117)	Định tính Cr (VI) (Theo ASTM D6492-99)
1	Kẽm zincat	Bảy màu, nhạt, đều màu, không bị ố màu	48	Không phát hiện
	Kẽm-niken	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu	72	Không phát hiện
2	Kẽm zincat	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu	96	Không phát hiện
	Kẽm-niken	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu	120	Không phát hiện
3	Kẽm zincat	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu	120	Không phát hiện
	Kẽm-niken	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu	260	Không phát hiện
4	Kẽm zincat	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu, không bị tróc màu	144	Không phát hiện
	Kẽm-niken	Bảy màu, đều màu, không bị ố màu	300	Không phát hiện
5	Kẽm zincat	Màu không xác định, không đều màu, nhiều mây đục	< 48	Không phát hiện
	Kẽm-niken	Màu không xác định, không đều màu, nhiều mây đục	< 48	Không phát hiện

Riêng với các chi tiết mạ kẽm nhúng nóng được sử dụng để thử trong dung dịch phủ với các điều kiện: pH = 4,5; thời gian 15 giây, tạo ra được lớp phủ không màu đến màu ánh xanh. Sau khi hoàn thành quy trình xử lý, đánh giá khả năng chống ăn mòn

2014

bằng cách đặt tất cả chúng ở môi trường không khí bình thường, kết quả không xuất hiện gì trắng sau thời gian 1 tháng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm, chế phẩm này chứa các thành phần sau:

- (i) các ion crom (III) có nồng độ nằm trong khoảng từ 8 đến 12 mol/l;
- (ii) tác nhân tạo phức với các ion crom (III) là ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị hoặc muối của chúng có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,8 mol/l đến 1,2 mol/l, trong đó các ion crom (III) có mặt ở dạng phức tan trong nước với ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị hoặc muối của chúng;
- (iii) tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc có nồng độ nằm trong khoảng từ 2,5 mol/l đến 3,5 mol/l, tác nhân làm ổn định này được hòa trộn vào chế phẩm ngay trong giai đoạn tạo phức giữa các ion crom (III) và tác nhân tạo phức với chúng;
- (iv) các anion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat có tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 10 mol/l đến 13 mol/l;
- (v) ít nhất một ion kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban và mangan có tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 mol/l đến 0,15 mol/l;
- (vi) axit boric có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 mol/l đến 0,15 mol/l;
- (vii) một hoặc nhiều hợp chất silicat có hàm lượng tính theo silic nằm trong khoảng từ 2,5 g/l đến 4 g/l; và
- (viii) nước;

trong đó lớp phủ tạo ra đáp ứng được khả năng chống ăn mòn khi kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM B 117 và không chứa crom (VI) khi kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM D6492-99.

2. Chế phẩm lỏng theo điểm 1, trong đó:

- (i) các ion crom (III) có nồng độ là 10 mol/l;
- (ii) tác nhân tạo phức với các ion crom (III) có nồng độ là 1 mol/l;
- (iii) tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc có nồng độ là 3 mol/l;
- (iv) các anion vô cơ dạng nitrat, clorua và sunfat có tổng nồng độ là 12 mol/l;
- (v) ít nhất một ion kim loại chuyển tiếp có tổng nồng độ là 0,1 mol/l;
- (vi) axit boric có nồng độ là 0,1 mol/l; và
- (vii) một hoặc nhiều hợp chất silicat có hàm lượng tính theo silic là 3 g/l.

3. Chế phẩm lỏng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm lỏng này được pha loãng bằng nước để tạo ra dung dịch phủ ổn định về thành phần và bền vững có nồng độ nằm

trong khoảng từ 5,0 % đến 15 % thể tích trước khi dùng để phủ lên bề mặt lớp mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm.

4. Chế phẩm lỏng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các ion crom (III) được cung cấp từ các hợp chất crom (III) được chọn từ nhóm bao gồm crom axetat, crom sunfat, crom clorua, crom nitrat và crom photphat hoặc kết hợp của chúng.

5. Chế phẩm lỏng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ít nhất một loại axit carboxylic đa hóa trị được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit malonic và axit succinic hoặc kết hợp của chúng.

6. Chế phẩm lỏng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tác nhân làm ổn định chế phẩm lỏng đậm đặc là glyoxaline và các dẫn xuất của nó.

7. Chế phẩm lỏng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ion kim loại chuyển tiếp được sử dụng là coban.

8. Phương pháp tạo ra lớp phủ chứa crom (III) trên bề mặt chi tiết được mạ kẽm hoặc hợp kim kẽm bao gồm các bước:

(i) pha loãng chế phẩm lỏng đậm đặc dùng để tạo ra lớp phủ chứa crom (III) theo điểm 1 bằng nước để tạo thành dung dịch phủ có nồng độ nằm trong khoảng từ 5,0 % đến 15 % thể tích;

(ii) điều chỉnh độ pH của dung dịch phủ này nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,5;

(iii) nhúng chi tiết cần được phủ bề mặt vào dung dịch phủ thu được ở bước (ii) ở nhiệt độ dung dịch nằm trong khoảng từ 20°C đến 40°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 10 giây đến 120 giây; và

(iv) sấy các chi tiết sau khi xử lý ở bước (ii) bằng không khí nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 85°C đến 95°C, để thu được chi tiết được phủ lớp phủ chứa crom (III).

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó độ pH của dung dịch phủ nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2.

10. Phương pháp theo điểm 8 hoặc 9, trong đó nhiệt độ của dung dịch phủ nằm trong khoảng từ 25°C đến 32°C.