



(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) 
1-0021913

(51)⁷ **C25D 9/10**

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2014-01778 | (22) | 30.11.2011 | | |
| (86) | PCT/JP2011/077639 | 30.11.2011 | (87) | WO2013/080325 | 06.06.2013 |
| (30) | PCT/JP2011/077639 | 30.11.2011 | JP | | |
| (45) | 25.10.2019 | 379 | (43) | 25.09.2014 | 318 |
| (73) | Nihon Parkerizing Co., Ltd. (JP)
1-15-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0027, Japan | | | | |
| (72) | Yuta YOSHIDA (JP), Hiroki SUNADA (JP), Shigeki YAMAMOTO (JP), Hidehiro YAMAGUCHI (JP) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Hải Hàn (HAI HAN IP CO., LTD.) | | | | |
-

(54) **CHẤT BỔ SUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT TẤM THÉP ĐƯỢC XỬ LÝ BỀ MẶT**

(57) Sáng chế đề cập đến chất bổ sung, mà có khả năng cung cấp các ion Zr cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại, trong khi ngăn chặn sự tăng nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại, sao cho lớp màng phủ chuyển hóa hóa học có thể được tạo thành một cách liên tục trên tấm thép bằng cách điện phân. Chất bổ sung theo sáng chế là chất bổ sung, mà được sử dụng nhằm mục đích cung cấp các ion ziricon cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại, mà chứa các ion ziricon và các ion flo, và chất bổ sung này chứa (A) axit ziricon hydrofloric hoặc muối của nó và/hoặc (B) axit flohydric hoặc muối của nó và (C) hợp chất ziricon không chứa flo. Tổng nồng độ (g/l) của các ion ziricon thu được từ các thành phần (A) và (C) là bằng 20 hoặc cao hơn, và tỷ lệ của tổng lượng mol (M_F) của các ion flo thu được từ các thành phần (A) và (B) so với tổng lượng mol (M_{Zr}) của các ion ziricon thu được từ các thành phần (A) và (C), cụ thể là M_F/M_{Zr} là bằng 0,01 hoặc cao hơn nhưng nhỏ hơn 4,00.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất bổ sung và phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt.

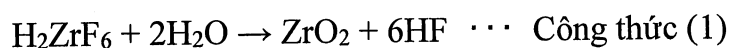
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong các sản phẩm tấm thép, lớp phủ cromat thường được tạo thành trên bề mặt của tấm thép hoặc bề mặt của lớp phủ chứa Sn, Zn, Ni hoặc lớp phủ khác được tạo thành bằng cách mạ trên tấm thép để đảm bảo tạo ra các đặc tính như độ bền chịu mài mòn, khả năng chống gỉ và độ kết dính của vật liệu lớp phủ.

Tuy nhiên, trong những năm gần đây, những quy định về việc hạn chế sử dụng crom hóa trị sáu đã được xem xét với nhiều sự quan tâm về mặt môi trường và đã có đề xuất việc sử dụng lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa hợp chất Zr làm lớp phủ mới thay thế lớp phủ cromat. Cụ thể hơn, lớp phủ chuyển hóa hóa học trên cơ sở Zr có chất lượng tốt có thể thu được bằng cách thực hiện xử lý bằng điện phân (ví dụ, xử lý bằng điện phân catot) trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất ziricon (Zr).

Trong phương pháp xử lý chuyển hóa hóa học, sản phẩm kế tiếp của lớp phủ chuyển hóa hóa học làm giảm nồng độ các ion Zr trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất Zr. Để giải quyết vấn đề này, tài liệu sáng chế 1 đề xuất phương pháp cung cấp các ion Zr cho việc kết dính một cách chắc chắn lớp phủ chuyển hóa hóa học trên cơ sở Zr vào bề mặt của tấm thép trên dây chuyền mạ điện liên tục.

Cụ thể hơn, do kết quả của việc xử lý bằng điện phân trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất Zr, các ion hydro hoặc các ion tương tự bị giảm trong vùng lân cận của điện cực catot làm tăng độ pH của dung dịch trong vùng lân cận của tấm thép được mạ, nhờ đó lớp phủ chứa hợp chất Zr như ziricon oxit được tạo thành trên tấm thép. Ví dụ, trong trường hợp nơi mà H_2ZrF_6 được sử dụng, phản ứng sau xảy ra:



Như được thể hiện trong công thức (1) trên đây, phản ứng này tạo ra HF dưới dạng sản phẩm phụ. Bởi vì HF không được chứa trong lớp phủ, nên HF còn lại trong

dung dịch xử lý bề mặt kim loại và nồng độ của nó tăng lên. Bởi vì HF ở bên vế phải của công thức (1), nên sự tăng về lượng của HF làm cản trở phản ứng, làm cho lớp phủ khó kết tủa. Sau đó, cho đến nay đã có nỗ lực được thực hiện để giữ nồng độ HF ở mức không đổi nhờ sự xả tự động của dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Tuy nhiên, trên quan điểm môi trường và kinh tế, việc xả nước chứa lượng lớn các ion Zr, HF và những chất tương tự trong mọi thời điểm là không mong muốn.

Tiếp theo, tài liệu sáng chế 1 đề xuất rằng hợp chất Zr không chứa flo nên được sử dụng với lượng xác định trước để cung cấp các ion Zr cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại sao cho vấn đề được nêu trên có thể được giải quyết.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2009-84623 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Như được mô tả trên đây, sự thủy phân của hợp chất Zr như H_2ZrF_6 bị gây ra bởi sự tăng độ pH trong vùng lân cận của điện cực catot là phản ứng chính trong sự tạo thành của lớp phủ chuyển hóa hóa học. Tức là, độ pH của dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất Zr có ảnh hưởng lớn đến khả năng phản ứng.

Nói chung, độ pH xử lý của dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất Zr như H_2ZrF_6 trong nhiều trường hợp được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,0 để làm cải thiện các đặc tính lắng phủ của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Ngược lại, các hợp chất Zr không chứa flo như ziricon nitrat và ziricon sulfat mà không chứa flo thường có độ pH cân bằng kết tủa khoảng bằng 2, và Zr được lắng phủ và được kết tủa ngay lập tức khi hợp chất Zr không chứa flo được cung cấp vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại có độ pH nằm trong khoảng nêu trên. Theo một cách khác, theo phương pháp trong tài liệu sáng chế 1, các ion Zr không thể được cung cấp vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa hợp chất Zr phụ thuộc vào loại dung dịch xử lý.

Hợp chất được hòa tan bằng chất tạo chelat hữu cơ cũng đã được biết đến dưới

dạng hợp chất Zr. Tuy nhiên, hằng số ổn định chelat của chất tạo chelat hữu cơ thông thường có độ ổn định ở khoảng pH cao. Lớp phủ chuyển hóa hóa học không được lắng phủ một cách dễ dàng ở độ pH tăng cao và tác nhân chelat hóa được duy trì trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại theo cách tương tự như HF. Do đó, khi được bổ sung liên tục vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại, hợp chất này tích tụ trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại để làm giảm các đặc tính kết tủa của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Ngoài ra, mặc dù mong muốn điều chế dung dịch chứa nồng độ các ion Zr cao làm chất bổ sung, nhưng dung dịch chứa nồng độ các ion flo thấp và nồng độ các ion Zr cao là khó điều chế và dung dịch này không được sản xuất theo kỹ thuật thông thường.

Đối với vấn đề như được mô tả trên đây, sáng chế đề xuất chất bổ sung có khả năng cung cấp các ion Zr cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại trong khi ngăn chặn sự tăng nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại để lớp phủ chuyển hóa hóa học có thể được tạo thành một cách liên tục trên tấm thép bằng cách xử lý bằng điện phân.

Một đối tượng khác theo sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt bằng cách sử dụng chất bổ sung này.

Giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu mở rộng, và kết quả thấy rằng vấn đề được mô tả trên đây có thể được giải quyết bằng sử dụng chất bổ sung chứa nồng độ các ion Zr cao, mà thu được với việc sử dụng hợp chất được xác định trước.

Do đó, các tác giả sáng chế đã thấy rằng vấn đề này có thể được giải quyết bằng các dấu hiệu cụ thể như được mô tả dưới đây.

(1) Chất bổ sung để cung cấp các ion ziricon vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại, mà chứa các ion ziricon và các ion flo và được sử dụng để tạo thành, trên bề mặt của tấm thép, lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa ziricon thông qua việc xử lý bằng điện phân, bao gồm:

(A) axit hexaflozirconic hoặc muối của nó; và/hoặc (B) axit flohydric hoặc muối của nó; và (C) hợp chất ziricon không chứa flo,

trong đó tổng nồng độ (g/L) của các ion ziricon thu được từ axit hexaflozirconic hoặc muối của nó (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C) ít nhất là

20, và

trong đó tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của tổng lượng mol của các ion flo (M_F) thu được từ axit hexaflorizirconic hoặc muối của nó (A) và axit flohydric hoặc muối của nó (B) so với tổng lượng mol của các ion ziricon (M_{Zr}) thu được từ axit hexaflorizirconic hoặc muối của nó (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C) là bằng 0,01 hoặc cao hơn nhưng nhỏ hơn 4,00.

(2) Chất bổ sung theo (1), trong đó chất bổ sung này có độ pH ít nhất là bằng 0 nhưng nhỏ hơn 4,0.

(3) Chất bổ sung theo (1) hoặc (2), trong đó hợp chất ziricon không chứa flo (C) ít nhất là một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxynitrat, ziricon oxysulfat, ziricon axetat, ziricon hydroxit, và ziricon cacbonat bazơ.

(4) phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt bao gồm: bước điện phân liên tục tấm thép trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa các ion ziricon và các ion flo để tạo thành lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa ziricon trên tấm thép này,

trong đó chất bổ sung này theo chất bất kỳ trong số các chất từ (1) đến (3) được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại để cung cấp các ion ziricon.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất bổ sung theo phương án này được mô tả dưới đây.

Chất bổ sung theo phương án này chứa các ion ziricon (dưới đây còn được gọi là "Zr") với nồng độ cao và tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của tổng lượng mol của các ion flo (M_F) so với tổng lượng mol của các ion ziricon (M_{Zr}) là rất nhỏ. Theo cách khác, chất bổ sung này chứa các ion Zr với nồng độ cao hơn so với các ion flo. Do đó, trong trường hợp, nơi mà chất bổ sung này được trộn với dung dịch xử lý bề mặt kim loại, lượng lớn của các ion Zr có thể được cung cấp trong khi ngăn chặn sự tăng của HF. Kết quả là, tấm thép có thể được đưa sang xử lý chuyển hóa hóa học một cách liên tục mà không phải xả dung dịch tự động một cách thường xuyên.

Chất bổ sung theo phương án này có thể được sản xuất với năng suất cao bằng phương pháp sản xuất, mà liên quan đến việc xử lý nhiệt được mô tả sau đây và việc mô tả này sử dụng (A) axit hexaflorizirconic hoặc muối của nó và/hoặc (B) axit flohydric hoặc muối của nó và (C) hợp chất ziricon không chứa flo.

Chất bổ sung theo phương án này được mô tả lần đầu chi tiết dưới đây và phương pháp sản xuất tấm thép có sử dụng chất bổ sung này và liên quan đến việc xử lý chuyển hóa hóa học sau đó được mô tả chi tiết.

Chất bổ sung

Chất bổ sung được sử dụng chủ yếu để cung cấp các ion Zr cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại, mà chứa các ion Zr và các ion flo và được sử dụng để tạo thành, trên bề mặt của tấm thép, lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa ziricon là thành phần chính của nó thông qua việc xử lý bằng điện phân.

Nhiều chất khác nhau được chứa trong chất bổ sung này được mô tả lần đầu một cách chi tiết và phương pháp sản xuất chất bổ sung này sau đó được mô tả chi tiết.

Axit hexaflozirconic hoặc muối của nó (A)

Axit hexaflozirconic hoặc muối của nó (A) (sau đây cũng được gọi một cách đơn giản là "axit hexaflozirconic (A)") là hợp chất chứa ziricon được đặc trưng bởi H_2ZrF_6 hoặc muối axit kim loại (ví dụ, muối natri, muối kali, muối lithi hoặc muối amoni) như được minh họa bởi Na_2ZrF_6 . Theo cách khác, axit hexaflozirconic (A) ít nhất là một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm axit hexaflozirconic và muối của nó. Hợp chất này cung cấp các ion Zr và các ion F cho chất bổ sung. Axit hexaflozirconic có thể được sử dụng với sự kết hợp với muối của nó.

Axit flohydric hoặc muối của nó (B)

Axit flohydric hoặc muối của nó (B) (sau đây cũng được gọi một cách đơn giản là "axit flohydric (B)") là hợp chất được đặc trưng bởi HF hoặc muối của nó. Theo cách khác, axit flohydric (B) ít nhất là một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm axit flohydric và muối của nó. Muối được lấy làm ví dụ của axit flohydric bao gồm muối thu được từ axit flohydric và bazơ (ví dụ, hợp chất amin), tốt hơn, nếu không chứa kim loại. Hợp chất này cung cấp các ion F cho chất bổ sung. Axit flohydric có thể được sử dụng với sự kết hợp với muối của nó.

Chất bổ sung này chứa ít nhất một trong số các axit hexaflozirconic (A) và axit flohydric (B). Chất bổ sung có thể chứa cả hai chất này.

Hợp chất ziricon không chứa flo (C)

Hợp chất ziricon không chứa flo (C) là hợp chất, mà không chứa nguyên tử flo

nhưng chứa nguyên tử Zr. Hợp chất này cung cấp các ion Zr cho chất bổ sung.

Loại hợp chất ziricon không chứa flo (C) là không bị giới hạn một cách đặc biệt, và ví dụ của nó bao gồm ziricon oxynitrat, ziricon oxysulfat, ziricon axetat, ziricon hydroxit, ziricon cacbonat bazơ (amoni ziricon cacbonat, liti ziricon cacbonat, natri ziricon cacbonat, kali ziricon cacbonat, ziricon hydroxit) và ziricon oxyclozua. Trong số những chất này, ziricon oxysulfat, ziricon axetat, ziricon hydroxit và ziricon cacbonat bazơ là những chất được ưu tiên nhờ sự ổn định hơn trong thời gian dài của chất bổ sung này.

Hàm lượng của các thành phần khác nhau

Tổng nồng độ (g/L) của các ion ziricon (Zr) thu được từ axit hexafloziriconic (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C) trong chất bổ sung này ít nhất là bằng 20. Khi tổng nồng độ nằm trong khoảng trên đây, lớp phủ chuyển hóa hóa học có thể được tạo thành một cách liên tục và đồng nhất. Đặc biệt là, tổng nồng độ các ion Zr (g/L) tốt hơn, nếu ít nhất là bằng 25 và tốt hơn, nếu ít nhất là bằng 40 bởi vì lượng hóa chất được sử dụng là nhỏ và kinh tế hơn. Giới hạn trên là không bị giới hạn một cách cụ thể nhưng là bằng 80 hoặc thấp hơn trong nhiều trường hợp đối với độ hòa tan của axit hexafloziriconic (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C).

Khi tổng nồng độ các ion Zr (g/L) nhỏ hơn 20, thì do nồng độ thấp của chất bổ sung, nước dư được cấp do sự cung cấp của chất bổ sung, mà làm tăng thể tích của dung dịch xử lý bề mặt kim loại và sự xả tự động diễn ra sau đó của dung dịch xử lý bề mặt kim loại là cần thiết để thực hiện xử lý bằng điện phân dưới dạng một quy trình liên tục và do đó, có thể thu được đối tượng theo sáng chế.

Tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của tổng lượng mol của các ion flo (M_F) thu được từ axit hexafloziriconic (A) và axit flohydric (B) so với tổng lượng mol của các ion ziricon (M_{Zr}) thu được từ axit hexafloziriconic (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C) là 0,01 hoặc cao hơn nhưng nhỏ hơn 4,00. Khi tỷ lệ này nằm trong khoảng trên đây, lớp phủ chuyển hóa hóa học có thể được tạo thành theo cách xác định mà không làm tăng nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Đặc biệt là trong dây chuyền sản xuất băng thép liên tục trong đó lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển là nhỏ so với lượng trong dây chuyền xử lý theo nhịp để xử lý vật dụng gia công được tạo hình, điều quan trọng là còn làm giảm lượng các ion flo được cấp. Trên quan điểm

này, tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) tốt hơn, nếu ít nhất là bằng 1,9 nhưng nhỏ hơn 4,00 và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2,8 đến 3,2.

Ở tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) nhỏ hơn 0,01, sẽ là cần thiết để độ pH của chất bổ sung được giữ ở mức rất thấp để hòa tan lượng lớn các ion Zr, và do kết quả của việc trộn chất bổ sung với dung dịch xử lý, bề mặt kim loại có độ pH cao hơn so với chất bổ sung này, các ion Zr trong chất bổ sung không hòa tan trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại nhưng tạo thành lượng lớn chất lắng phủ, nhờ đó các ion Zr bổ sung trong lượng tương ứng với các ion Zr được tiêu thụ và bị giảm từ dung dịch xử lý bề mặt kim loại không thể được cấp. Ở tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) bằng 4,00 hoặc cao hơn, việc sử dụng liên tục chất bổ sung làm tăng nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại và do đó, việc xả tự động là cần thiết để tạo thành lớp phủ chuyển hóa hóa học theo cách xác định và có thể thu được đối tượng theo sáng chế như nêu trên đây.

Hàm lượng của axit hexafluorizonic (A) trong chất bổ sung tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 80 phần theo khối lượng và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 75 phần theo khối lượng so với 100 phần theo khối lượng của hợp chất ziricon không chứa flo (C) đối với hiệu quả lắng phủ tốt hơn của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Hàm lượng của axit flohydric (B) trong chất bổ sung này tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 60 phần theo khối lượng và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 7 đến 50 phần theo khối lượng so với 100 phần theo khối lượng của hợp chất ziricon không chứa flo (C) đối với hiệu quả lắng phủ tốt hơn của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Độ pH của chất bổ sung này là không bị giới hạn một cách cụ thể và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 4,0 và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 1,5 đối với sự ổn định tốt của chất bổ sung này.

Chất bổ sung này có thể tùy ý chứa dung môi. Loại dung môi được sử dụng là không bị giới hạn một cách cụ thể và nước và/hoặc dung môi hữu cơ có thể được sử dụng.

Ví dụ của dung môi hữu cơ bao gồm dung môi rượu. Hàm lượng của dung môi hữu cơ nên nằm trong khoảng mà sự ổn định của chất bổ sung và sự ổn định của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp với chất bổ sung này không bị ảnh hưởng và dung môi hữu cơ tốt hơn, nếu không được sử dụng đối với môi trường làm việc.

Trong trường hợp mà chất bổ sung chứa dung môi, tổng khối lượng của axit hexaflorizirconic (A), axit flohydric (B) và hợp chất zircon không chứa flo (C) tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 90 phần trăm theo khối lượng và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 80 phần trăm theo khối lượng đối với tổng lượng của chất bổ sung này đối với hiệu quả lắng phủ tốt hơn của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Phương pháp sản xuất chất bổ sung

Phương pháp sản xuất chất bổ sung là không bị giới hạn một cách cụ thể miễn là chất bổ sung theo phương án được mô tả trên đây có thể thu được, và phương pháp sản xuất mà thực hiện các bước sau, tốt hơn, nếu đối với năng suất tốt hơn của chất bổ sung chứa các ion Zr ở nồng độ cao.

- (1) Bước mà bao gồm trộn hợp chất zircon không chứa flo (C), dung môi và thành phần axit để điều chế dung dịch X;
- (2) Bước mà bao gồm trộn dung dịch X với thành phần kiềm để điều chế dung dịch Y chứa chất lắng phủ; và
- (3) Bước mà bao gồm trộn dung dịch Y với axit hexaflorizirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B), và sau đó đưa hỗn hợp thu được sang xử lý nhiệt để thu được chất bổ sung.

Trình tự của mỗi bước được mô tả chi tiết dưới đây.

Bước (1)

Bước (1) là bước mà bao gồm trộn hợp chất zircon không chứa flo (C), dung môi và thành phần axit để điều chế dung dịch X. Hợp chất zircon không chứa flo (C) được sử dụng là như được mô tả trên đây. Nước đô thị hoặc nước được khử ion thường được sử dụng như dung môi sử dụng cho bước này.

Hợp chất zircon không chứa flo (C) được bổ sung vào dung môi và được khuấy, và thành phần axit (ví dụ, axit hydrochloric, axit sulfuric hoặc axit nitric) được bổ sung thêm để tạo độ pH có tính axit. Dung dịch X tốt hơn, nếu có độ pH lên đến mức 4,0 và tốt hơn, nếu là đến mức 1,5 bởi vì hợp chất zircon không chứa flo (C) sau đó có độ hòa tan cao hơn.

Hàm lượng của hợp chất zircon không chứa flo (C) trong dung dịch X là không bị giới hạn một cách cụ thể và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 85 phần

trăm theo khối lượng và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 80 phần trăm theo khối lượng đối với tổng lượng của dung dịch X xem xét trên sự ổn định về độ pH của chất bổ sung.

Bước (2)

Bước (2) là bước mà bao gồm trộn dung dịch X với thành phần kiềm để điều chế dung dịch Y chứa chất lắng phủ. Qua bước này, các ion Zr được hòa tan trong dung dịch X được lắng phủ với thành phần kiềm. Loại thành phần kiềm mà có thể được sử dụng là không bị giới hạn một cách cụ thể và ví dụ của nó bao gồm hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit; hydroxit kim loại kiềm thổ như canxi hydroxit và magiê hydroxit; amoniac và amin hữu cơ như, monoetanolamin, dietanolamin và trietanolamin.

Không có giới hạn cụ thể nào đối với phương pháp trộn dung dịch X với thành phần kiềm và phương pháp minh họa bao gồm phương pháp mà liên quan đến bổ sung thành phần kiềm vào dung dịch X và khuấy hỗn hợp thu được, và phương pháp mà liên quan đến hòa tan thành phần kiềm trong dung môi và bổ sung dung dịch X vào hỗn hợp đó.

Lượng thành phần kiềm được trộn với dung dịch X là không bị giới hạn một cách cụ thể và thành phần kiềm được sử dụng cho đến khi chất lắng phủ chứa Zr xuất hiện. Cụ thể hơn, dung dịch Y (dung dịch thu được bằng cách trộn dung dịch X với thành phần kiềm) tốt hơn, nếu có độ pH ít nhất là bằng 5 và tốt hơn, nếu ít nhất là bằng 7 trong đó chất lắng phủ chứa Zr có thể được lắng phủ hiệu quả hơn. Giới hạn trên là không bị giới hạn một cách cụ thể và thường là lên đến 8 trong nhiều trường hợp trong việc xem xét phương diện kinh tế và sự lắng đọng của thành phần kiềm. Bước (2) có thể được bỏ qua nếu sự trộn ổn định với axit hexaflozirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B) trong Bước (3) là có thể.

Bước (3)

Bước (3) là bước mà bao gồm trộn dung dịch Y (hoặc dung dịch X) với axit hexaflozirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B), và sau đó đưa hỗn hợp thu được đi xử lý nhiệt. Qua bước này, chất lắng phủ tạo được tạo thành trong Bước (2) hòa tan lại trong dung dịch, nhờ đó chất bổ sung này chứa nồng độ các ion Zr cao có thể thu được.

Phương án của axit hexaflozirconic (A) và axit flohydric (B) được sử dụng là như được mô tả trên đây. Axit hexaflozirconic (A) và axit flohydric (B) được sử dụng ở lượng mà các nồng độ khác nhau trong chất bổ sung được mô tả trên đây là thu được.

Không có giới hạn cụ thể nào đối với phương pháp trộn dung dịch Y với axit hexaflozirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B) và phương pháp minh họa bao gồm phương pháp mà liên quan đến việc bổ sung axit hexaflozirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B) vào dung dịch Y và khuấy hỗn hợp thu được, và phương pháp mà liên quan đến hòa tan axit hexaflozirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B) trong dung môi và bổ sung dung dịch Y vào hỗn hợp đó.

Điều kiện làm nóng trong quá trình xử lý nhiệt không bị giới hạn một cách cụ thể và bao gồm nhiệt độ làm nóng tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 40 đến 70°C và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C đối với độ hòa tan cao hơn.

Thời gian làm nóng tốt hơn, nếu từ 30 phút đến 2 giờ, và tốt hơn, nếu từ 30 phút đến 1 giờ để có năng suất tốt hơn của chất bổ sung này.

Thành phần axit hoặc thành phần kiềm có thể tùy ý được bổ sung sau việc xử lý nhiệt được mô tả trên đây để điều chỉnh độ pH của chất bổ sung thu được. Khoảng độ pH là như được mô tả trên đây.

Ví dụ, trong trường hợp nơi mà ziricon cacbonat bazơ được sử dụng như hợp chất ziricon không chứa flo (C), một phương pháp minh họa sản xuất chất bổ sung khác bao gồm phương pháp mà liên quan đến điều chế dung dịch chứa ziricon cacbonat bazơ, trộn dung dịch với axit hexaflozirconic (A) và/hoặc axit flohydric (B), bổ sung thành phần axit (ví dụ, axit hydrochloric, axit sulfuric hoặc axit nitric) để thực hiện việc xử lý nhiệt được mô tả trên đây.

Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt

Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt với việc sử dụng chất bổ sung được mô tả chi tiết dưới đây.

Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt là phương pháp mà bao gồm điện phân liên tục tấm thép trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa các ion ziricon và các ion flo để tạo thành lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa ziricon (màng

được tạo thành bằng cách điện phân) trên tấm thép.

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại mà có thể được sử dụng trong phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt được mô tả lần đầu chi tiết và sự mô tả chi tiết được đưa ra nhằm sử dụng chất bổ sung trong phương pháp sản xuất.

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại mà có thể được sử dụng trong phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt chứa các ion ziricon và các ion flo. Các ion ziricon (các ion Zr) trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại đề cập đến cả (1) các ion florua ziricon phức được đặc trưng bởi $ZrF_n^{(4-n)}$ trong đó 1 đến 6 mol flo được kết hợp với 1 mol ziricon và (2) các ion ziricon hoặc các ion zirconyl thu được từ ziricon hoặc zirconyl của axit hữu cơ như zirconyl nitrat hoặc zirconyl sulfat hoặc từ ziricon hoặc zirconyl của axit hữu cơ như ziricon axetat hoặc zirconyl axetat. Các ion flo trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại đề cập đến cả các ion flo (F^-) có mặt trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại và flo trong các ion phức chứa flo như các ion florua ziricon phức, nồng độ flo tổng được đề cập dưới đây đề cập đến tổng lượng của các ion flo và flo trong các ion phức chứa flo, và nồng độ flo tự do đề cập đến tổng lượng của các ion flo (F^-).

Hàm lượng của các ion Zr trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại là không bị giới hạn một cách cụ thể và giá trị thích hợp được chọn một cách phù hợp phụ thuộc vào loại tấm thép được sử dụng và các đặc tính của lớp phủ chuyển hóa hóa học được tạo thành. Đặc biệt là, hàm lượng các ion Zr tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,500 đến 10,000g/L và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 1,000 đến 2,000g/L đối với sự ổn định tốt hơn của dung dịch xử lý bề mặt kim loại và cũng đối với hiệu quả lắng phủ tốt của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Nguồn cung cấp minh họa của các ion Zr bao gồm axit hexafloroziriconic (A) được mô tả trên đây và hợp chất ziricon không chứa flo (C).

Hàm lượng flo trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại là không bị giới hạn một cách cụ thể và giá trị thích hợp được chọn một cách phù hợp phụ thuộc vào loại tấm thép được sử dụng và các đặc tính của lớp phủ điện phân được tạo thành. Đặc biệt là, nồng độ flo tổng tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,500 đến 10,000g/L và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 1,000 đến 3,000g/L đối với sự ổn định tốt hơn của dung dịch

xử lý bề mặt kim loại và cũng đối với hiệu quả lắng phủ tốt của lớp phủ chuyển hóa hóa học. Nồng độ các ion flo tự do tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 50mg/L đến 400mg/L và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 75 đến 250mg/L.

Hợp chất chứa flo được biết đến (hợp chất chứa flo) được sử dụng như nguồn cung cấp các ion flo. Ví dụ của hợp chất chứa flo bao gồm axit flohydric và muối amoni và muối kim loại kiềm của nó; florua kim loại như florua thiếc, florua mangan, florua sắt II, florua sắt III, florua nhôm, florua kẽm, và florua vanadi; và florua axit như ôxit flo, florua axetyl và florua benzoyl.

Hợp chất có ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử Ti, Zr, Hf, Si, Al và B được dùng một cách có lợi như hợp chất chứa flo. Ví dụ cụ thể của nó bao gồm những phức trong đó 1 đến 3 nguyên tử hydro được bổ sung vào anion như $(\text{TiF}_6)^{2-}$, $(\text{ZrF}_6)^{2-}$, $(\text{HfF}_6)^{2-}$, $(\text{SiF}_6)^{2-}$, $(\text{AlF}_6)^{3-}$, và $(\text{BF}_4\text{OH})^-$, muối amoni của những anion này và muối kim loại của những anion này.

Hàm lượng (nồng độ) của các ion Zr và các ion flo trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại có thể được xác định bằng cách, ví dụ, phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, phép đo phổ phát xạ plasma cảm ứng hoặc phân tích sắc ký ion.

Độ pH của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được điều chỉnh một cách phù hợp phụ thuộc vào tấm thép được sử dụng và điều kiện xử lý bằng điện phân và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 2,5 đến khoảng 5,0 và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 3 đến khoảng 4 đối với đặc tính kết tủa tốt hơn của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Tấm thép

Loại tấm thép được sử dụng là không bị giới hạn một cách cụ thể và tấm thép được biết đến có thể được sử dụng. Tấm thép minh họa bao gồm vật liệu kim loại được biết đến phổ biến và tấm được mạ như tấm thép được cán nguội, tấm thép được cuộn nóng, tấm thép được mạ kẽm, tấm thép được tráng kẽm nhúng nóng, tấm thép được tráng kẽm bằng điện, tấm thép được tráng kẽm nhúng nóng được trộn hợp kim, tấm thép được mạ nhôm, tấm thép được mạ hợp kim nhôm kẽm, tấm thép không gỉ, tấm nhôm, tấm đồng, tấm titan, và tấm magiê.

Xử lý điện cực

Xử lý bằng điện phân (xử lý bằng điện phân anot, xử lý bằng điện phân catot)

sử dụng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được mô tả trên đây có thể được thực hiện dưới điều kiện được biết đến với việc sử dụng của thiết bị điện phân được biết đến.

Ví dụ, cường độ dòng điện tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0A/dm² và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5,0A/dm² đối với hiệu quả lắng phủ tốt hơn của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Trọng lượng lớp phủ của lớp phủ chuyển hóa hóa học được tạo thành được điều chỉnh một cách phù hợp nhưng thường trong khoảng từ 1 đến khoảng 30mg/m² trong nhiều trường hợp đối với đặc tính tốt hơn của lớp phủ chuyển hóa hóa học.

Cách sử dụng chất bổ sung

Trong trường hợp nơi mà phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt được mô tả trên đây được thực hiện, nồng độ của các ion Zr trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại giảm. Sau đó, chất bổ sung được mô tả trên đây được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại để bù cho sự giảm của các ion Zr.

Khoảng thời gian bổ sung chất bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại là không bị giới hạn một cách cụ thể và chất bổ sung này được bổ sung một cách phù hợp khi cần thiết. Trong nhiều trường hợp, tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của lượng mol của các ion flo (M_F) so với lượng mol của các ion ziricon (M_{Zr}) trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại được kiểm soát nằm trong khoảng từ 6,0 đến khoảng 15,0 để lắng phủ lớp phủ chuyển hóa hóa học được xác định trước trên tấm thép với hiệu quả cao. Sau đó, trong trường hợp nơi mà tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại nằm ngoài khoảng bên trên, chất bổ sung này tốt hơn, nếu được bổ sung để tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) có thể quay trở lại khoảng trên đây.

Khi chất bổ sung này được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại, lượng được xác định trước của chất bổ sung này có thể được bổ sung tất cả một lần hoặc trong một vài phần được phân chia.

Chất bổ sung này có thể được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại trong khoảng thời gian thực hiện phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt hoặc sau khi phương pháp sản xuất này được dừng lại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả dưới đây có dựa vào ví dụ cụ thể. Tuy nhiên, cần hiểu rằng sáng chế là không bị giới hạn bởi những ví dụ dưới đây.

Vật liệu thử nghiệm

Vật liệu được sử dụng làm vật liệu thử nghiệm là như sau:

- (1) Tấm thép được cán nguội (SPC) với chiều dày tấm là 0,8mm;
- (2) Tấm thép được mạ kẽm nhúng nóng (GI) với chiều dày tấm là 0,6mm;
- (3) Tấm thép được mạ kẽm (có xử lý chảy ngược) (ET) với chiều dày tấm là 0,3mm; và
- (4) Tấm thép được mạ điện niken (NI) với chiều dày tấm là 0,3mm.

Xử lý trước

Vật liệu thử nghiệm được tẩy nhờn bằng cách ngâm trong thời gian 2 phút trong chất khử kiềm (Máy làm sạch FINECLEANER-4386 được sản xuất bởi Công ty TNHH Nihon Parkerizing; nồng độ của dung dịch được điều chế: 2%; ở 60°C) và được rửa bằng nước tại vòi nước và nước trao đổi ion. Nước được tách nhờ các con lăn tách nước và vật liệu thử nghiệm được làm khô bằng máy sấy và được sử dụng.

Thử nghiệm so sánh 1

Làm nóng dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 1.500mg/L (nguồn cung cấp: H_2ZrF_6), nồng độ HF bằng 150mg/L và nồng độ HNO_3 bằng 8.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 2.025mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) đến 50°C, và sử dụng điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (1) lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân ở 0,5A/dm² trong vòng 5 giây (mẫu này được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Sau đó, không cần cung cấp Zr cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (1) được chuẩn bị và việc vận hành thực hiện xử lý bằng điện phân được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự xuất hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L được thể hiện trong Bảng 1.

Lượng nạp xử lý đề cập đến giá trị (A/B) thu được bằng cách phân chia giá trị tích hợp ($A \text{ m}^2$) của diện tích tổng của cả bề mặt chính của mẫu vật liệu thử nghiệm được xử lý bằng tổng lượng (BL) của dung dịch xử lý bề mặt kim loại và giá trị tăng lên này với số tăng thêm của mẫu vật liệu thử nghiệm được xử lý. Cụ thể hơn, trong trường hợp nơi mà ba mẫu vật liệu thử nghiệm mỗi mẫu có diện tích tổng của $A \text{ m}^2$ được chuẩn bị cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại có tổng lượng B L và việc xử lý bằng điện phân được mô tả trên đây được lặp lại ba lần, lượng nạp xử lý được tính toán bằng $\{(A/B) \times 3\}$.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (1) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi nước được điều chỉnh về 10mL/m^2 và 10mL/m^2 được cung cấp vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại mỗi lần lượng nạp xử lý tăng lên một lượng bằng $0,5\text{L/m}^2$ để duy trì lượng dung dịch.

Lượng (mL/m^2) của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển đề cập đến giá trị thu được bằng cách phân chia lượng (mL) của dung dịch được chuyển theo diện tích tổng của cả hai bề mặt chính của mẫu vật liệu thử nghiệm.

Bảng 1-1

Lượng nạp xử lý m^2/L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	10,1	9,7	11,3	10,9	9,6	9,6	10,3	9,6	9,8	9,4	9,2
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 1-2

Lượng nạp xử lý m^2/L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	8,8	2,7	1,9	3,1	3,1	2,4	1,3	2,2	3,1	2,0
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Thử nghiệm so sánh 2

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 1.500mg/L (nguồn

cung cấp: H_2ZrF_6), nồng độ HF bằng 150mg/L và nồng độ HNO_3 bằng 8.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 2.025mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (2) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong vòng 5 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, sau khi kết thúc xử lý bằng điện phân, H_2ZrF_6 được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại để cấp thêm để duy trì nồng độ các ion Zr (sau đây cũng được gọi như "nồng độ Zr"). Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (2) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự xuất hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L được thể hiện trong Bảng 2.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (2) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 10mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Bảng 2-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,2	10,6	8,5	2,1	1,8	1,4	1,7	2,0	1,5	0,9	1,1
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 2-2

Lượng nạp xử lý m^2/L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	1,2	0,8	0,7	0,7	1,0	0,8	0,5	0,9	0,5	0,7
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Thử nghiệm so sánh 3

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 1.500mg/L (nguồn cung cấp: H_2ZrF_6), nồng độ HF bằng 150mg/L và nồng độ HNO_3 bằng 8.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 2.025mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong vòng 5 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, sau khi kết thúc xử lý bằng điện phân, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự xuất hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) được thể hiện trong Bảng 3. Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 10mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Cũng trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (4), Bảng 3 thể hiện rằng trọng lượng lớp phủ Zr có xu hướng giảm với lượng nạp xử lý tăng thêm và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại có xu hướng mờ đục.

Bảng 3-1

Lượng nạp xử lý m^2/L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	9,8	10,2	10,7	10,4	10,4	10,8	10,7	9,2	8,4	4,1	2,5
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục

Bảng 3-2

Lượng nạp xử lý m^2/L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	3,2	0,7	1,2	0,5	0,2	0,0	0,5	0,1	0,2	0,4
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục

Thử nghiệm so sánh 4

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 1.500mg/L (nguồn cung cấp: H_2ZrF_6), nồng độ HF bằng 150mg/L và nồng độ HNO_3 bằng 8.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 2.025mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong vòng 5 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, nhờ tham khảo đến phương pháp được mô tả trong đoạn [0033] của Tài liệu sáng chế 1, tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại đầu tiên được điều chỉnh bằng H_2ZrF_6 và sau đó bằng Zr bị giảm trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại được bổ sung trong sự tạo thành của $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, nhờ đó sự cấp thêm được thực hiện để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) được thể hiện trong Bảng 4.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 10mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Cũng trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (4), Bảng 4 thể hiện rằng trọng lượng lớp phủ Zr có xu hướng giảm với lượng nạp xử lý tăng thêm và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại có xu hướng mờ đục.

Bảng 4-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,3	9,8	9,4	9,7	9,3	9,0	8,8	8,8	9,2	9,1	8,5
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục

Bảng 4-2

Lượng nạp xử lý m ² /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	4,8	5,4	3,9	3,1	3,7	3,6	3,6	2,7	3,2	4,0
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục	Mờ đục

Ví dụ thử nghiệm

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 1.500mg/L (nguồn cung cấp: H₂ZrF₆), nồng độ HF bằng 150mg/L và nồng độ H₂SO₄ bằng 8.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 2.025mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (1) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong vòng 5 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm H₂ZrF₆ và Zr₂(CO₃)(OH)₂O₂ và chứa nồng độ Zr bằng 25g/L và tỷ lệ

M_F/M_{Zr} bằng 3,1 (dung môi: nước) được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (1) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5 m²/L được thể hiện trong Bảng 5.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (1) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 5,5mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Chất bổ sung này được chuẩn bị qua các bước (1) và (3) trong phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả trên đây.

Bảng 5-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,1	10,4	9,7	10,5	9,6	9,4	10,2	10,3	10,2	9,6	9,9
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 5-2

Lượng nạp xử lý m ² /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,3	9,9	9,4	10,2	10,5	9,8	10,2	9,9	10,4	10,0
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Ví dụ thử nghiệm 2

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 500mg/L (nguồn cung cấp: H₂ZrF₆), nồng độ HF bằng 75mg/L và nồng độ HNO₃ bằng 4.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 700mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L)

được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (1) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong 7 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm H₂ZrF₆ và ZrO(NO₃)₂ và chứa nồng độ Zr bằng 20g/L và tỷ lệ M_F/M_{Zr} bằng 1,1 (dung môi: nước) được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (1) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L được thể hiện trong Bảng 6.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (1) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 3mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Chất bổ sung này được chuẩn bị qua các bước (1) đến (3) trong phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả trên đây.

Bảng 6-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	9,6	9,7	10,7	10,5	9,8	10,2	10,8	11,0	9,7	9,7	10,2
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 6-2

Lượng nạp xử lý m ² /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,1	9,8	10,6	10,0	10,1	10,8	10,8	10,6	10,7	10,5
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Ví dụ thử nghiệm 3

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 500mg/L (nguồn cung cấp: H_2ZrF_6), nồng độ HF bằng 75mg/L và nồng độ H_2SO_4 bằng 4.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 700mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (2) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong 7 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm H_2ZrF_6 và ZrOSO_4 và chứa nồng độ Zr bằng 30g/L và tỷ lệ M_F/M_{Zr} bằng 1,6 (dung môi: nước) được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (1) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L được thể hiện trong Bảng 7.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (2) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 5mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Chất bổ sung này được chuẩn bị qua các bước (1) đến (3) trong phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả trên đây.

Bảng 7-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,0	10,3	10,3	9,6	11,0	9,9	9,4	9,3	10,2	9,7	10,8
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 7-2

Lượng nạp xử lý m ² /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	9,3	11,0	10,6	9,5	9,6	10,7	9,1	9,4	10,0	9,4
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Ví dụ thử nghiệm 4

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 500mg/L (nguồn cung cấp: H₂ZrF₆), nồng độ HF bằng 75mg/L và nồng độ HNO₃ bằng 4.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 700mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (2) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong 7 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm H₂ZrF₆ và ZrO(C₂H₃O₂)₂ và chứa nồng độ Zr bằng 40g/L và tỷ lệ M_F/M_{Zr} bằng 2,1 (dung môi: nước) được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (2) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L được thể hiện trong Bảng 8.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (2) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 8mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Chất bổ sung này được chuẩn bị qua các bước (1) đến (3) trong phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả trên đây.

Bảng 8-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	10,2	9,2	9,5	10,5	10,7	9,5	10,5	9,3	9,1	9,9	9,1
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 8-2

Lượng nạp xử lý m ² /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	9,9	10,7	10,2	9,2	10,8	9,4	10,1	10,9	10,7	10,0
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Ví dụ thử nghiệm 5

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 500mg/L (nguồn cung cấp: H₂ZrF₆), nồng độ HF bằng 75mg/L và nồng độ HNO₃ bằng 4.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 700mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong 7 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm H₂ZrF₆ và Zr₂(CO₃)(OH)₂O₂ và chứa nồng độ Zr bằng 25g/L và tỷ lệ M_F/M_{Zr} bằng 3,0 (dung môi: nước) được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng 0,5m²/L trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) được thể hiện trong Bảng 9.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử

thí nghiệm (3) hoặc (4) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về 14mL/m² và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Chất bổ sung này được chuẩn bị qua các bước (1) và (3) trong phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả trên đây.

Cũng trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (4), trọng lượng lớp phủ Zr là hầu như không đổi thậm chí khi lượng nạp xử lý tăng và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại là cũng trong suốt, như trong Bảng 9.

Bảng 9-1

Lượng nạp xử lý m ² /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	9,7	9,2	9,8	10,1	9,1	10,7	10,7	9,6	10,6	9,6	9,4
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 9-2

Lượng nạp xử lý m ² /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m ²	9,9	9,8	10,0	10,1	10,2	9,3	9,0	10,0	9,7	9,4
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Ví dụ thử nghiệm 6

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 500mg/L (nguồn cung cấp: H₂ZrF₆), nồng độ HF bằng 75mg/L và nồng độ HNO₃ bằng 4.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 700mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,5A/dm² trong 7 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 10mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm

H_2ZrF_6 và $\text{Zr}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\text{O}_2$ và chứa nồng độ Zr bằng 25g/L và tỷ lệ M_F/M_{Zr} bằng 3,5 (dung môi: nước) được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, mẫu mới của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được chuẩn bị và một chuỗi các quy trình xử lý để thực hiện việc xử lý bằng điện phân được nêu trên đây và sự cấp thêm sau đó của nó được lặp lại. Trọng lượng lớp phủ Zr và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại đối với lượng nạp xử lý theo tỷ lệ tăng $0,5\text{m}^2/\text{L}$ trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) được thể hiện trong Bảng 10.

Lượng dung dịch xử lý bề mặt kim loại được chuyển khi mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được lấy khỏi dung dịch xử lý bề mặt kim loại sau khi xử lý bằng điện phân được thực hiện ngay khi được điều chỉnh về $20\text{mL}/\text{m}^2$ và chất bổ sung này và/hoặc nước được bổ sung để tổng lượng của dung dịch xử lý bề mặt kim loại được cấp thêm được giữ không đổi.

Chất bổ sung này được chuẩn bị qua các bước (1) và (3) trong phương pháp sản xuất chất bổ sung được mô tả trên đây.

Cũng trong trường hợp sử dụng mẫu của vật liệu thử nghiệm (4), trọng lượng lớp phủ Zr là hầu như không đổi thậm chí khi lượng nạp xử lý tăng và sự thể hiện của dung dịch xử lý bề mặt kim loại là cũng trong suốt, như trong Bảng 10.

Bảng 10-1

Lượng nạp xử lý m^2/L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	10,2	9,1	9,4	10,2	9,5	9,6	9,1	9,6	9,3	9,6	9,3
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Bảng 10-2

Lượng nạp xử lý m^2/L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Trọng lượng lớp phủ Zr mg/m^2	10,9	10,4	9,4	10,8	9,1	9,9	9,7	10,1	9,1	9,1
Sự thể hiện của dung dịch xử lý	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt

Như được thấy từ Bảng 1 thể hiện kết quả của Thử nghiệm so sánh 1, mà không có sự cấp thêm của dung dịch xử lý bề mặt kim loại, nồng độ Zr trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại giảm và HF được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ với sự lắng phủ của màng Zr và ổn định các ion Zr, mà ngăn chặn sự lắng phủ màng dưới điều kiện điện phân tương tự. Như được thấy từ Bảng 2 thể hiện kết quả của Thử nghiệm so sánh 2, do sự cung cấp H_2ZrF_6 cho Zr được tiêu thụ, nồng độ các ion Zr được giữ ở mức không đổi nhưng sự tăng nồng độ HF không thể được ngăn chặn, do đó dẫn đến sự biến chất đáng kể trong đặc tính lớp phủ Zr.

Mặc dù về mặt lý thuyết, có vẻ rằng $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ không chứa HF có thể cung cấp các ion Zr trong khi ngăn chặn sự tăng nồng độ HF, như được thấy từ Bảng 3 thể hiện kết quả của Thử nghiệm so sánh 3, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ có đặc tính lắng phủ tại độ pH khoảng 2,0 được lắng phủ ngay lập tức khi nó được đưa vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại tại độ pH bằng 3,5. Bởi vì không chỉ sự cung cấp các ion Zr mà cả sự giữ HF là không thể thực hiện, vật liệu này không hoạt động như chất bổ sung và do đó, đặc tính lớp phủ Zr không thể bị ngăn ngừa khỏi sự biến chất. Như được thấy từ Bảng 4 thể hiện kết quả của Thử nghiệm so sánh 4, thậm chí nếu HF và Zr được cấp một cách đơn giản trong sự tạo thành lần lượt của H_2ZrF_6 và $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, các ion Zr được cấp trong sự tạo thành của H_2ZrF_6 là chỉ hiệu quả và $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ được lắng phủ như trong Thử nghiệm so sánh 3. Do đó, những vật liệu này không hoạt động như chất bổ sung như nêu trên đây và không thể ngăn ngừa sự biến chất của đặc tính lớp phủ Zr. Điều này gợi ý rằng chất bổ sung này được mô tả trong đoạn [0033] của Tài liệu sáng chế 1 trong thực tế là không hiệu quả.

Ngược lại, như được thấy từ Bảng 5 đến Bảng 10 thể hiện kết quả của các ví dụ thử nghiệm từ 1 đến 6, được bộc lộ rằng chất bổ sung được sử dụng trong mỗi ví dụ thử nghiệm không có vấn đề gì đối với đặc tính lớp phủ Zr và sự xuất hiện của dung dịch xử lý, và sự cung cấp của các ion Zr và sự giữ HF mà trước đây chưa thể đạt được có thể được thực hiện đồng thời để duy trì dung dịch xử lý bề mặt kim loại ở mức đảm bảo mà không phải thực hiện việc xả. Trong những trường hợp này, thấy rằng bất kỳ loại hợp chất zircon không chứa flo nào có thể được sử dụng nếu nó được chọn từ trong số các vật liệu được mô tả trên đây.

Thử nghiệm

Dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa nồng độ Zr bằng 1.500mg/L (nguồn cung cấp: H_2ZrF_6), nồng độ HF bằng 120mg/L và nồng độ HNO_3 bằng 8.000mg/L (tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại: 1.995mg/L; độ pH: 3,5; tổng lượng: 10L) được làm nóng đến 50°C, và điện cực Ti/Pt và mẫu của vật liệu thử nghiệm (3) hoặc (4) được sử dụng lần lượt làm anot và catot, để thực hiện xử lý bằng điện phân tại 0,7A/dm² trong 3 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) nhờ đó thu được tấm thép được xử lý bề mặt trong đó lớp phủ chuyển hóa hóa học có trọng lượng lớp phủ Zr khoảng 8mg/m² được tạo thành. Tiếp theo, chất bổ sung bao gồm H_2ZrF_6 và $\text{Zr}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\text{O}_2$, chứa nồng độ Zr bằng 25g/L và cũng có tỷ lệ M_F/M_{Zr} biến đổi như được thể hiện trong Bảng 11 (dung môi: nước) được chuẩn bị và một trong số các chất bổ sung được sử dụng để cấp thêm để duy trì nồng độ Zr và tổng nồng độ F trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại. Sau đó, chuỗi các quy trình xử lý bao gồm việc xử lý bằng điện phân được mô tả trên đây và sự cấp thêm được lặp lại và sự biến thiên thành phần trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại tại lượng nạp xử lý cuối cùng bằng 2.500m²/L được kiểm tra. Sự cấp thêm được thực hiện mỗi lần lượng nạp xử lý được biến đổi một lượng bằng 100m²/L.

Bảng 11 thể hiện kết quả sử dụng mẫu vật liệu thử nghiệm (3). Kết quả tương tự như trong Bảng 11 thu được cũng trong trường hợp sử dụng mẫu vật liệu thử nghiệm (4).

Đánh giá

Nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại được đo bằng máy đo ion flo để kiểm tra sự biến thiên thành phần. Xử lý bằng điện phân được thực hiện tại 0,7A/dm² trong 3 giây (mẫu được ngâm trong pin khi dòng điện được đưa vào) và trọng lượng lớp phủ Zr được đo. Từ quan điểm thực nghiệm, không có mẫu nào được đánh giá là "kém".

Tiêu chuẩn đánh giá

Rất tốt: Nồng độ HF biến thiên trong khoảng $\pm 10\%$ của nồng độ HF trong dung dịch xử lý ban đầu, trọng lượng lớp phủ Zr hầu như không thay đổi so với nồng độ trong xử lý bằng điện phân đầu tiên, và dung dịch xử lý bề mặt kim loại là trong suốt.

Tốt: Nồng độ HF biến thiên trong khoảng vượt quá $\pm 10\%$ nhưng trong phạm vi $\pm 30\%$ của nồng độ HF trong dung dịch xử lý ban đầu, trọng lượng lớp phủ Zr hầu như không thay đổi so với nồng độ trong xử lý bằng điện phân đầu tiên, và dung dịch xử lý bề mặt kim loại là trong suốt.

Trung bình: Nồng độ HF biến thiên trong khoảng vượt quá $\pm 30\%$ nồng độ HF trong dung dịch xử lý ban đầu nhưng trọng lượng lớp phủ Zr hầu như không thay đổi so với nồng độ trong xử lý bằng điện phân đầu tiên và dung dịch xử lý bề mặt kim loại là trong suốt.

Kém: Trọng lượng lớp phủ Zr không thể được giữ ở mức đặc trưng hoặc dung dịch xử lý mờ đục.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 11. Bảng 11 cho thấy rằng chất bổ sung là tốt với trọng lượng lớp phủ Zr và sự ổn định dung dịch xử lý với tỷ lệ M_F/M_{Zr} nhỏ hơn hoặc bằng 4,0. Cũng thể hiện rằng có thể làm cho nồng độ HF trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại không đổi và để thu được trọng lượng lớp phủ Zr đầy đủ với tỷ lệ M_F/M_{Zr} nằm trong khoảng từ 2,8 đến 3,2.

Do dung dịch được trộn của axit hexafluorozirconic và zircon nitrat như được mô tả trong đoạn [0033] của tài liệu sáng chế 1 (JP 2009-84623 A) có tỷ lệ M_F/M_{Zr} bằng 4,0, chất bổ sung này không thu được tác dụng mong muốn như được thể hiện trong Bảng 11.

Bảng 11

M_F/M_{Zr}	1,60	1,90	2,40	2,80	3,00	3,20	3,40	3,64	3,80	4,00	4,30
Đánh giá	Trung bình	Tốt	Tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém

Từ các kết quả trên đây, thấy rằng, bằng cách sử dụng chất bổ sung theo sáng chế, sự biến đổi về thành phần của dung dịch xử lý bề mặt kim loại có thể được ngăn chặn mà không phải thực hiện việc xả trong khi duy trì được đặc tính lớp phủ Zr và sự thể hiện các đặc tính của dung dịch xử lý bề mặt kim loại.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đề xuất chất bổ sung có khả năng cung cấp các ion Zr cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại trong khi ngăn chặn sự tăng nồng độ HF trong dung dịch xử lý

bề mặt kim loại để lớp phủ chuyển hóa hóa học có thể được tạo thành liên tục trên tấm thép bằng cách xử lý bằng điện phân.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt bằng cách sử dụng chất bổ sung này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất bổ sung để cung cấp các ion ziricon cho dung dịch xử lý bề mặt kim loại, mà chứa các ion ziricon và các ion flo và được sử dụng để tạo thành, trên bề mặt của tấm thép, lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa ziricon thông qua việc xử lý bằng điện phân, bao gồm:

(A) axit hexaflozirconic hoặc muối của nó; và/hoặc (B) axit flohydric hoặc muối của nó; và (C) hợp chất ziricon không chứa flo,

trong đó tổng nồng độ (g/L) của các ion ziricon thu được từ axit hexaflozirconic hoặc muối của nó (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C) ít nhất là bằng 20, và

trong đó tỷ lệ (M_F/M_{Zr}) của tổng lượng mol của các ion flo (M_F) thu được từ axit hexaflozirconic hoặc muối của nó (A) và axit flohydric hoặc muối của nó (B) so với tổng lượng mol của các ion ziricon (M_{Zr}) thu được từ axit hexaflozirconic hoặc muối của nó (A) và hợp chất ziricon không chứa flo (C) là bằng 0,01 hoặc cao hơn nhưng nhỏ hơn 4,00.

2. Chất bổ sung theo điểm 1, trong đó chất bổ sung này có độ pH ít nhất là bằng 0 nhưng nhỏ hơn 4,0.

3. Chất bổ sung theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất ziricon không chứa flo (C) ít nhất là một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxynitrat, ziricon oxysulfat, ziricon axetat, ziricon hydroxit, và ziricon cacbonat bazơ.

4. Phương pháp sản xuất tấm thép được xử lý bề mặt bao gồm: bước điện phân liên tục tấm thép trong dung dịch xử lý bề mặt kim loại chứa các ion ziricon và các ion flo để tạo thành lớp phủ chuyển hóa hóa học chứa ziricon trên tấm thép,

trong đó chất bổ sung theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 được bổ sung vào dung dịch xử lý bề mặt kim loại để cung cấp các ion ziricon.