



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

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

(11) 
1-0020879

(51)⁷ **C25D 3/56**

(13) **B**

(21) 1-2016-02328

(22) 24.06.2016

(45) 27.05.2019 374

(43) 25.08.2016 341

(73) **TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI (VN)**

Số 1 Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội, Việt Nam

(72) **Hoàng Thị Bích Thủy (VN), Mai Thanh Tùng (VN)**

(54) **QUY TRÌNH MẠ ĐIỆN TẠO LỚP PHỦ HỢP KIM NIKEN CỨNG**

(57) Sáng chế đề xuất quy trình mạ điện tạo lớp phủ hợp kim niken cứng (NiP với hàm lượng p tối thiểu là 10,5%) để chống ăn mòn cho các kết cấu, thiết bị khai mỏ, đặc trưng ở chỗ, dung dịch mạ gồm có muối chứa ion niken, chất khử chứa ion phospho, chất tăng tốc, chất đệm để giữ pH ổn định, phụ gia làm bóng, chống rỉ. Lớp mạ hợp kim NiP được tạo thành tại nhiệt độ 55 đến 65°C, mật độ dòng catốt trong khoảng 1-2 A/dm². Lớp mạ hợp kim NiP thu được có thể tăng tính chống ăn mòn cho kết cấu nhưng vẫn chịu được lực va đập trong môi trường hầm lò.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến công nghệ mạ điện tạo lớp mạ hợp kim niken cứng có độ bền ăn mòn, mài mòn cao ứng dụng cho các chi tiết cơ khí trong môi trường hầm lò ngành khai mỏ như kết cấu cột chống thủy lực.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cột chống thủy lực cho khai thác trong hầm lò được chế tạo từ thép và được phủ kim loại hoặc hợp kim bên ngoài. Lớp phủ cho các cột chống ngoài yêu cầu phải đảm bảo tính chống ăn mòn cao, còn phải chịu được các tác động cơ học trong quá trình khai thác than.

Lớp phủ kim loại trên cột chống lò được tạo ra bằng phương pháp mạ. Trước đây, công nghệ mạ thông dụng ở Việt Nam được áp dụng cho các cột chống lò là mạ kẽm, mạ kẽm-niken (như được bộc lộ trong tài liệu sáng chế CN 1042738A) và mạ crom cứng. Lớp phủ hợp kim NiP tạo bằng công nghệ mạ điện có độ bền ăn mòn cao, độ cứng và độ chịu mài mòn cao phù hợp dùng để bảo vệ cho các kết cấu làm việc trong môi trường mỏ hầm lò vừa phải chịu ăn mòn, vừa chịu tác động cơ học.

Đã có một số Bằng độc quyền sáng chế bộc lộ các công nghệ tạo lớp phủ NiP bằng mạ hóa học hoặc mạ điện hóa.

Tài liệu EP 1424407B1 mô tả phương pháp tạo lớp phủ bền ăn mòn NiP bằng mạ điện để ứng dụng cho mạ bảng mạch điện tử trên lớp nền dẫn điện. Bề mạ được cấu thành từ niken sunphamat, có thể tạo được lớp mạ với hàm lượng phospho từ 2-30% với độ nhám bề mặt không quá $3,5\mu\text{m}$.

Tài liệu US 2004/0031694A1 mô tả quy trình mạ điện niken phospho với việc tiền xử lý bề trước khi mạ để nâng cao sự ổn định của dung dịch mạ và cải thiện sự tạo thành phức của cation niken. Thành phần lớp mạ NiP thu được có hàm lượng phospho từ 8-9% khối lượng khi mạ không khuấy trộn và hàm lượng phospho trong lớp mạ đạt tới 11-12% khi có sự khuấy trộn trong quá trình mạ.

Tài liệu US 20130153432 mô tả phương pháp tạo lớp mạ điện hợp kim niken

phospho vô định hình trên các thiết bị dạng ống, thanh dùng trong công nghiệp dầu khí để chống ăn mòn cho thiết bị. Thành phần bề mạ gồm có các thành phần mạ niken dạng bề Watt có thêm axit hypophosphoric, nhiệt độ dung dịch mạ được duy trì ở 120 - 170 °F (49 - 77 °C), điều chỉnh pH của bề mạ từ 1 - 3 bằng axit sunphuric, mật độ dòng catốt từ 10 - 100A/ft² (1 - 10 A/dm²). Có thể sử dụng thép cacbon mạ hợp kim niken- phospho để thay thế cho các kết cấu bằng thép không gỉ hoặc hợp kim niken bằng để giảm giá thành.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục tiêu của sáng chế này là cung cấp một quy trình mạ điện để tạo ra lớp màng mỏng hợp kim NiP trên bề mặt kim loại. Lớp mạ hợp kim NiP phân bố đều, bóng sáng, có độ bền ăn mòn, cứng, bảo vệ cho kim loại nền (thép) khỏi bị ăn mòn, thích hợp dùng để chống ăn mòn cho các kết cấu trong môi trường hầm lò. Lớp mạ hợp kim NiP có thể được dùng kết hợp với các lớp mạ lót đồng, mạ niken để tăng tính chống ăn mòn cho kết cấu nhưng vẫn chịu được lực va đập trong môi trường hầm lò.

Nhằm mục đích này, sáng chế đề xuất quy trình mạ điện tạo lớp phủ hợp kim niken cứng (NiP với hàm lượng P tối thiểu là 10,5%) để chống ăn mòn cho các kết cấu, thiết bị khai mỏ, đặc trưng ở chỗ, dung dịch mạ gồm có muối chứa ion niken, chất khử chứa ion phospho, chất tăng tốc, chất đệm để giữ pH ổn định, phụ gia làm bóng, chống rỉ. Lớp mạ hợp kim NiP được tạo thành tại nhiệt độ 55 đến 65°C, mật độ dòng catốt trong khoảng 1 - 2 A/dm².

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình mạ điện tạo lớp phủ hợp kim niken cứng (NiP với hàm lượng P tối thiểu là 10,5%) để chống ăn mòn cho các kết cấu, thiết bị khai mỏ, đặc trưng ở chỗ, muối chứa ion niken với nồng độ 10-20g/l; chất khử chứa ion phospho với nồng độ 10-25g/l; chất tăng tốc là natri clorua với nồng độ 40-50g/l; chất đệm để giữ pH ổn định trong khoảng 1,5-3,5; phụ gia làm bóng và chống rỉ với nồng độ trong khoảng 0,08 - 0,12g/l; và lớp mạ hợp kim NiP được tạo thành tại nhiệt độ 55 đến 65°C, mật độ dòng catốt trong khoảng 1 - 2 A/dm²..

Thành phần bề mạ và chế độ mạ theo các phương án như sau.

Theo một phương án, muối niken - nguồn cung cấp ion niken ở dạng muối sunphat và muối clorua, hoặc riêng muối sunphat, hoặc riêng muối clorua đảm bảo nồng độ 10 -

20g/l ion niken trong dung dịch.

Theo một phương án một chất khử - nguồn cấp ion phospho (natri hypophosphit) với nồng độ trong khoảng 10-25 g/l.

Theo một phương án, chất tăng tốc natri clorua với nồng độ trong khoảng 40-50g/l.

Theo một phương án, chất tạo môi trường axit và đệm (axit boric) với nồng độ 20-30 g/l.

Theo một phương án, phụ gia làm bóng, chống rỉ có chứa lưu huỳnh, không chứa ion kim loại nặng với nồng độ 0,08 - 0,12 g/l, chẳng hạn như saccharin hoặc thioure.

Theo một phương án, pH của dung dịch mạ được điều chỉnh bằng axit sunphuric hoặc axit phosphoric đạt 1,5 - 3,5, nhiệt độ mạ từ 40 đến 80°C, mật độ dòng điện catốt trong khoảng 0,5 - 3 A/dm².

Lớp mạ hợp kim tạo thành có chứa niken và phospho đồng kết tủa trong lớp mạ với tỉ lệ phospho từ 10,5% lên đến 15%. Sau khi mạ, tiến hành xử lý nhiệt lớp mạ ở nhiệt độ từ 150 đến 550°C, tốt hơn là từ 200 đến 500°C, tốt hơn nữa là từ 200 đến 400 °C với thời gian trong 60-120 phút, tốt hơn là từ 60 đến 90 phút để đạt được độ cứng lên tới 1000HV. Lớp mạ hợp kim NiP có thể mạ trực tiếp lên nền kết cấu thép hoặc mạ sau khi đã mạ lót đồng và/hoặc niken để tăng tính chống ăn mòn cho kết cấu.

Quy trình mạ theo sáng chế, lớp NiP được mạ trực tiếp trên nền kết cấu bằng thép hoặc lớp NiP được mạ trực tiếp trên nền kết cấu bằng đồng, hoặc được mạ trên nền kết cấu bằng thép đã được mạ đồng, hoặc được mạ trực tiếp trên nền kết cấu bằng đồng đã được mạ niken, hoặc được mạ trên nền kết cấu bằng thép đã được mạ đồng và mạ niken.

Lớp mạ hợp kim có chiều dày 10µm chịu được 480h phun muối liên tục theo tiêu chuẩn ASTM B117.

Lớp mạ hợp kim NiP có độ cứng đạt trên 500HV theo tiêu chuẩn ASTM E10.

Lớp mạ hợp kim NiP có chỉ số mài mòn nhỏ hơn 3,2 mg/ 1000 vòng quay sau 6000 vòng quay liên tục theo tiêu chuẩn ASTM B733.

Sau đây, sáng chế sẽ được minh họa qua các ví dụ thực hiện.

Quy trình mạ ở đây có ưu điểm là có thể mạ ở nhiệt độ thấp hơn mà vẫn cho lớp mạ bóng đẹp, phân bố tốt, ứng suất nội nhỏ nên lớp mạ dẻo, cho phép tạo lớp mạ bảo vệ tốt cho các kết cấu di chuyển như cột chống thủy lực, cụ thể là, với chất tăng tốc là natri clorua với nồng độ trong khoảng 40-50g/l, phụ gia làm bóng, chống rỉ với nồng độ trong khoảng 0,08 - 0,12g/l, mật độ dòng catốt trong khoảng 1 - 2 A/dm², và nhiệt độ dung dịch mạ được giữ trong khoảng 55 đến 65°C.

Nhược điểm lớn nhất của các bể mạ điện niken từ dung dịch axit là khả năng phân bố vĩ mô kém, vì hiệu suất dòng điện tại chỗ có mật độ dòng điện cao hay thấp đều rất lớn. Tại chỗ khe, lõm ... điện thế thường không đủ để ion kim loại phóng điện mà chỉ đủ cho các quá trình khác xảy ra như thoát hydro hay khử phụ gia. Để cải thiện khả năng phân bố cho bể mạ niken, người ta cần tăng pH dung dịch, tăng nhiệt độ và tăng nồng độ các ion (Ni²⁺, Cl⁻), sử dụng phụ gia.

Khi mạ niken trong bể không có phụ gia bóng sẽ chỉ thu được bề mặt lớp mạ mờ, kể cả khi bề mặt nền đã bóng, do tốc độ phát triển không giống nhau trên mỗi mặt của tinh thể bề mặt kim loại niken hoặc do phát triển thành hình tháp, hình tháp cụt, thành lớp đa nguyên tử trên bề mặt... Sự định hướng ưu tiên phát triển của tinh thể, sự tồn tại của các sai lệch mạng, các biên giới hạt, các chất lạ... càng làm trầm trọng hơn tình trạng trên. Trong giải pháp của sáng chế này, chúng tôi sử dụng phụ gia bóng để làm tăng mức độ san bằng bề mặt mà không gây giòn lớp mạ. Nồng độ phụ gia được chọn tối ưu để khi làm việc phụ gia luôn ở trong tình trạng không chế khuếch tán để cho lớp mạ có khả năng san bằng cao, dẫn đến độ phản xạ tăng và độ tán xạ giảm làm cho độ bóng sáng của bề mặt tăng lên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Lớp mạ hợp kim NiP được tạo ra trên nền thép theo chế độ sau:

NiSO ₄ .7H ₂ O	0,25 M
NaH ₂ PO ₂	0,25 M
NaCl	0,7 M

20879

H_3BO_3	0,4 M
pH	2,7
Mật độ dòng điện	1,5 A/dm ²
Nhiệt độ	55°C
Thời gian	50 phút
Anốt	Niken

Lớp mạ bóng mờ, đạt được độ cứng 574HV.

Ví dụ 2

Lớp mạ hợp kim NiP được tạo ra trên nền thép theo chế độ sau:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2 M
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1 M
NaH_2PO_2	0,25 M
NaCl	0,65 M
H_3BO_3	0,4 M
BKT16	0,1 g/l
pH	2,5
Mật độ dòng điện	1,5 A/dm ²
Nhiệt độ	60°C
Thời gian	50 phút
Anốt	Niken

Lớp mạ bóng sáng, độ cứng đo được là 567HV.

Ví dụ 3

Lớp mạ hợp kim NiP được tạo ra trên nền thép theo chế độ sau:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2 M
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1 M

NaH ₂ PO ₂	0,25 M
NaCl	0,65 M
H ₃ BO ₃	0,4 M
pH	2,5
Mật độ dòng điện	1,5 A/dm ²
Nhiệt độ	60°C
Thời gian	90 phút
Anốt	Niken

Sau khi mạ xử lý nhiệt ở 300°C trong 60 phút cho lớp mạ hợp kim có độ cứng 760HV.

Ví dụ 4

Lớp mạ hợp kim NiP được tạo ra trên nền thép đã mạ lót đồng theo chế độ sau:

NiSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,1 M
NaH ₂ PO ₂	0,25 M
NaCl	0,65 M
H ₃ BO ₃	0,4 M
BKT16	0,1 g/l
pH	2,5
Mật độ dòng điện	1,5 A/dm ²
Nhiệt độ	60°C
Thời gian	50 phút
Anốt	Niken

Lớp mạ bóng sáng, phun mù muối liên tục trong 480 giờ chưa thấy có dấu hiệu gỉ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình mạ điện tạo lớp phủ hợp kim niken cứng để chống ăn mòn cho các kết cấu và thiết bị khai mỏ, trong đó dung dịch mạ bao gồm:

muối chứa ion niken với nồng độ 10-20g/l;

chất khử chứa ion phospho với nồng độ 10-25g/l;

chất tăng tốc là natri clorua với nồng độ 40-50g/l;

chất đệm để giữ pH ổn định trong khoảng 1,5-3,5;

phụ gia làm bóng và chống rỉ với nồng độ trong khoảng 0,08 - 0,12g/l; và

lớp mạ hợp kim NiP được tạo thành tại nhiệt độ 55 đến 65°C, mật độ dòng catốt nằm trong khoảng 1 - 2 A/dm².

2. Quy trình mạ theo điểm 1, trong đó muối chứa ion niken là muối sunphat và/hoặc muối clorua.

3. Quy trình mạ theo điểm 2, trong đó chất khử chứa ion phospho là natri hypophosphit.

4. Quy trình mạ theo điểm 3, trong đó chất đệm là axit sunphuric hoặc axit phosphoric.

5. Quy trình mạ theo điểm 4, trong đó phụ gia làm bóng và chống rỉ không chứa ion kim loại nặng.

6. Quy trình mạ theo điểm 4, trong đó phụ gia làm bóng và chống rỉ có chứa lưu huỳnh.

7. Quy trình mạ theo điểm 4, trong đó phụ gia làm bóng và chống rỉ có chứa lưu huỳnh là saccharin hoặc thioure.

8. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp NiP được mạ trực tiếp trên nền kết cấu bằng thép.

9. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp NiP được mạ trực tiếp trên nền kết cấu bằng đồng.

10. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp NiP được

mạ trên nền kết cấu bằng thép đã được mạ đồng.

11. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp NiP được mạ trực tiếp trên nền kết cấu bằng đồng đã được mạ niken.
12. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp NiP được mạ trên nền kết cấu bằng thép đã được mạ đồng và mạ niken.
13. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp mạ được xử lý nhiệt ở khoảng nhiệt độ từ 150 đến 550°C trong 60-120 phút.
14. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp mạ được xử lý nhiệt ở khoảng nhiệt độ từ 200 đến 400°C.
15. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp mạ được xử lý nhiệt ở khoảng thời gian từ 60 đến 90 phút.
16. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hàm lượng phospho trong lớp mạ tối thiểu là 10,5%.
17. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp mạ hợp kim có chiều dày 10µm chịu được 480h phun muối liên tục theo tiêu chuẩn ASTM B117.
18. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp mạ hợp kim NiP có độ cứng đạt trên 500HV theo tiêu chuẩn ASTM E10.
19. Quy trình mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lớp mạ hợp kim NiP có chỉ số mài mòn nhỏ hơn 3,2 mg/ 1000 vòng quay sau 6000 vòng quay liên tục theo tiêu chuẩn ASTM B733.