



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104213112 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201410455019. 5

(22) 申请日 2014. 09. 09

(71) 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街 174 号

(72) 发明人 雷惊雷 李凌杰 许雯婷 何建新

邹茂华 潘复生

(74) 专利代理机构 重庆博凯知识产权代理有限

公司 50212

代理人 张先芸

(51) Int. Cl.

C23C 22/40 (2006. 01)

C23F 11/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法,包括钼酸盐溶液浸泡处理和植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理 2 个步骤;其中钼酸盐溶液浸泡处理可以在金属表面形成具有特定微 / 纳粗糙结构、且具有较好防护作用的由金属氧化物、氧化钼、金属钼酸盐组成的复合膜,进而植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理可以在膜层中引入高效绿色植物缓蚀剂显著增强防护效果,而且由于低表面能物质对膜层的疏水化作用使膜层具有自清洁功能,从而可以避免污染、降低金属材料与腐蚀介质直接接触的机会,进一步增强膜层的防护效果。本发明方法具有绿色环保、工艺简单、操作方便、易于大规模工业化生产等特点。

1. 一种金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

①钼酸盐溶液浸泡处理:将清洁的金属工件浸没于70~90°C的钼酸盐水溶液中1~3小时,然后取出工件、清洗吹干;

②植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理:将步骤①处理后的工件置于室温下的修饰处理液中浸泡1~2小时,取出后于60~90°C下烘干1~2小时,即得金属表面自清洁、高防护膜层;

所述钼酸盐为钼酸钠或钼酸铵,含量为1~5 g/L;

所述修饰处理液由植物缓蚀剂和低表面能物质溶解于乙醇溶液中配置而成;

所述植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,含量为0.2~0.8 g/L;

所述低表面能物质为十八烷酸,含量为5~10 g/L。

2. 根据权利要求1所述的金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法,其特征在于,所述植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末的制备工序为:取蔷薇科、苹果属植物林檎的新鲜叶片洗净、阴干、剪碎,加入其重量的10~15倍水于90~95°C进行超声波辅助浸取2~3小时,冷却、静止、过滤,将滤液在60~80°C下干燥5~6小时,干燥后粉碎,即得植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末。

3. 根据权利要求1所述的金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法,其特征在于,所述金属为锌、铜、铝或钢铁材料。

## 一种金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属材料表面处理技术领域,具体涉及一种金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法。

[0002]

### 背景技术

[0003] 锌、铜、铝、钢铁等金属及合金在很多领域都具有广泛的应用,但由于它们化学性质比较活泼,因此在应用时易于发生腐蚀。为有效抑制这些金属的腐蚀、延长其使用寿命,通常需要对它们进行一定的表面处理,如化学转化、阳极氧化等都是常用的金属表面处理方法,可以在金属表面形成防护膜从而对金属基体提供保护作用并且还可有效提高涂层与合金表面的附着力。但在环境较为恶劣的应用场合,金属表面会有雨水及尘土的大量沉积且不易及时清洁除去,混有尘土的雨水会成为腐蚀性很强的介质对金属进行腐蚀破坏而引发重大事故。如果金属表面膜层具有自清洁功能,则由于自清洁表面的污染物或灰尘能在雨水等外力作用下自动脱落,因而可以有效防止雨水及尘土的大量沉积对金属造成的腐蚀破坏。并且,具有自清洁功能的膜层通常超疏水(即与水的接触角大于  $150^\circ$ ),因此可以降低金属材料与水、溶液等介质直接接触的机会,对于改善金属材料的防护性能具有促进作用。因此,发展兼具自清洁功能和高防护功能的膜层对于金属的应用具有重要意义。

[0004] 目前已经有一些金属表面自清洁防护膜的报道,如中国专利 CN 101440510A?? 用于金属防腐和自清洁功效的超疏水表面的制备方法??,即利用电化学沉积的方法在铜、锌、铝、镍、铁、钛、铜锌合金、铜镍合金、铁锡合金等金属或合金表面制备超疏水膜层从而在一定程度上实现金属的防腐蚀和自清洁;中国专利 CN 101935859A?? 一种在金属基体表面制备超疏水膜的简便方法?? 采用电化学方法在铜、锌、镁、铁或银等金属表面制备脂肪酸-金属络合物超疏水膜层从而具有一定的金属防腐和自清洁作用;中国专利 CN 103952732A?? 一种金属超疏水表面及其制备方法?? 采用第一步电镀镍镀层、进而在氟硅烷的乙醇溶液中热处理改性的方法在不锈钢、铜、铝合金或镁铝合金等导电金属表面制备自清洁和耐腐蚀的超疏水表面;等等。上述发明虽然能够在金属表面制备自清洁防护膜,但却存在以下缺陷:

(1) 膜层防护功能有限。超疏水膜层主要通过降低金属材料与腐蚀介质直接接触的机会来发挥防护作用,但膜层本身的防护能力较为有限;如果不采用另外的方法增加防护效果,则膜层很难提供持久的防护作用。而上述发明只利用超疏水膜层对腐蚀介质的隔离作用并没有其他增强膜层防护作用的措施,所以防护功能较为有限。

[0005] (2) 制备过程复杂,所需化学试剂多、有污染。上述发明在制备膜层时都采用了电化学方法,这就需要专用仪器设备如电源、电化学工作站等,并且由于需要通电因此还会对工件形状、尺寸等有较为严格的限制,这无疑增加了制备过程的复杂性。并且,制备过程中都使用了较多有机化学试剂,容易对环境造成污染。

[0006] 由此可见,发展绿色环保、简单方便的制备方法实现在金属表面制备自清洁、高防

护膜层具有重要意义。

[0007]

### 发明内容

[0008] 针对现有技术存在的困难和问题,本发明的目的是提供一种绿色环保、简单方便的制备方法,实现在金属表面制备自清洁、高防护膜层。

[0009] 本发明的目的是这样实现的:一种金属表面自清洁、高防护膜层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

①钼酸盐溶液浸泡处理:将清洁的金属工件浸没于 70~90° C 的钼酸盐水溶液中 1~3 小时,然后取出工件、清洗吹干;

②植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理:将步骤①处理后的工件置于室温下的修饰处理液中浸泡 1~2 小时,取出后于 60~90°C 下烘干 1~2 小时,即得金属表面自清洁、高防护膜层;

所述钼酸盐为钼酸钠或钼酸铵,含量为 1~5 g/L;

所述修饰处理液由植物缓蚀剂和低表面能物质溶解于乙醇溶液中配置而成;

所述植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,含量为 0.2~0.8 g/L;

所述低表面能物质为十八烷酸,含量为 5~10 g/L。

[0010] 进一步,所述植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末的制备工序为:取蔷薇科、苹果属植物林檎的新鲜叶片洗净、阴干、剪碎,加入其重量的 10~15 倍水于 90~95° C 进行超声波辅助浸取 2~3 小时,冷却、静止、过滤,将滤液在 60~80° C 下干燥 5~6 小时,干燥后粉碎,即得植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末。

[0011] 进一步,所述金属为锌、铜、铝或钢铁材料。

[0012] 相比现有技术,本发明具有下述优点:

1、本发明利用钼酸盐溶液浸泡处理在金属表面形成具有特定微/纳粗糙结构、且具有较好防护作用的由金属氧化物、氧化钼、金属钼酸盐组成的复合膜,进而通过植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理在膜层中引入高效绿色植物缓蚀剂显著增强防护效果,而且由于低表面能物质对膜层的疏水化作用使膜层具有自清洁功能,从而可以避免污染、降低金属材料与腐蚀介质直接接触的机会,进一步增强膜层的防护效果。

[0013] 2、本发明的植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,林檎是蔷薇科、苹果属植物,其叶片中含有黄酮类化合物、多元酚类、甙类及皂甙等成分,这些分子中含有大量的 O-H、N-H、C=O、C-N、C-O、C=C 以及环氧基、芳香环等官能团,可有效吸附在金属表面,对锌、铜、铝和钢铁等多种金属及合金的腐蚀具有高效抑制作用。

[0014] 3、本发明方法可以在多种金属及合金表面制备兼具优良的自清洁功能和三重高效防护功能的膜层,自清洁功能可使金属及合金表面的污染物或灰尘能在雨水等外力作用下自动脱落,因此可以有效防止雨水及尘土的大量沉积对金属造成的腐蚀破坏,并且还可以降低金属材料与水、溶液等介质直接接触的机会;三重高效防护功能使得金属及合金在使用过程中免于发生腐蚀破坏、可有效延长它们的服役寿命,因此可望在多个领域获得应用。

[0015] 4、本发明方法所用试剂只有钼酸盐、林檎叶、乙醇和十八烷酸,均无污染;且林檎

叶作为本发明的植物缓蚀剂原料、来源充足且变废为宝,十八烷酸作为本发明的低表面能物质、代替了传统的氟硅烷,成本低且无污染。因此,本发明方法具有成本低、绿色环保的特点,且工艺简单、操作方便、易于大规模工业化生产。

[0016]

### 具体实施方式

[0017] 将金属及合金加工成规格为 40mm×20mm×2.0mm 的工件,依次用 200#、400#、600#、800#、1200# 水砂纸打磨至表面光滑平整,用水冲洗后在丙酮中超声清洗 5 分钟,得到表面清洁的工件。

[0018] 实施例 1:

将表面清洁的纯锌工件依次进行以下处理:

①钼酸盐溶液浸泡处理:将清洁的纯锌工件浸没于 70°C 的钼酸钠水溶液中 2 小时,然后取出工件、清洗吹干;

②植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理:将步骤①处理后的工件置于室温下的修饰处理液中浸泡 1 小时,取出后于 60°C 下烘干 2 小时,即得纯锌表面自清洁、高保护膜层;

所述钼酸钠的含量为 2.5 g/L;

所述修饰处理液由植物缓蚀剂和低表面能物质溶解于乙醇溶液中配置而成;

所述植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,含量为 0.5 g/L;其制备工序为:取蔷薇科、苹果属植物林檎的新鲜叶片洗净、阴干、剪碎,加入其重量的 10 倍水于 90°C 进行超声波辅助浸取 2 小时,冷却、静止、过滤,将滤液在 70°C 下干燥 5 小时,干燥后粉碎,即得植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末;

所述低表面能物质为十八烷酸,含量为 6 g/L。

[0019] 膜层自清洁功能和防护功能的检验步骤如下(其他实施例同):

a. 自清洁功能检验 水滴在表面的静态接触角和滚动角是衡量表面自清洁功能的重要指标,静态接触角大于 150°、滚动角小于 10° 的超疏水表面被认为具有自清洁功能,且静态接触角越大、滚动角越小的表面自清洁效果越好。本发明采用德国 Dataphysics OCA20 视频光学接触角测量仪测量水滴在膜层表面的静态接触角和滚动角、用于评价膜层的自清洁功能。

[0020] b. 防护功能检验 按 ISO9227-90 标准,采用醋酸盐雾试验方法检验膜层防护功能。实验在 FDY/L-03 型盐雾腐蚀试验箱中进行,箱内温度控制为 35±2°C,雾液成分为:在 50±5g/L 的氯化钠溶液中加入适量冰醋酸调节其 pH 值为 3.2±0.1,试样暴露面积为 10cm<sup>2</sup>,平行试样 3 个,定期检查试样,记录试样表面腐蚀产生时间。

[0021] 膜层功能检验结果:水滴在膜层表面的静态接触角为 156°、滚动角为 3°,具备自清洁功能;醋酸盐雾实验 1200 小时无腐蚀发生,具备高防护功能。

[0022] 实施例 2:

将表面清洁的纯铜工件依次进行以下处理:

①钼酸盐溶液浸泡处理:将清洁的纯铜工件浸没于 90°C 的钼酸铵水溶液中 3 小时,然后取出工件、清洗吹干;

②植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理:将步骤①处理后的工件置于室温下的修

饰处理液中浸泡 1.5 小时,取出后于 90℃下烘干 1 小时,即得纯铜表面自清洁、高防护膜层;

所述钼酸铵的含量为 1 g/L;

所述修饰处理液由植物缓蚀剂和低表面能物质溶解于乙醇溶液中配置而成;

所述植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,含量为 0.2 g/L;其制备工序为:取蔷薇科、苹果属植物林檎的新鲜叶片洗净、阴干、剪碎,加入其重量的 15 倍水于 95℃进行超声波辅助浸取 3 小时,冷却、静止、过滤,将滤液在 80℃下干燥 6 小时,干燥后粉碎,即得植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末;

所述低表面能物质为十八烷酸,含量为 8 g/L。

[0023] 膜层功能检验结果:水滴在膜层表面的静态接触角为 161°、滚动角为 1°,具备自清洁功能;醋酸盐雾实验 1200 小时无腐蚀发生,具备高防护功能。

[0024] 实施例 3:

将表面清洁的 2024 铝合金工件依次进行以下处理:

①钼酸盐溶液浸泡处理:将清洁的 2024 铝合金工件浸没于 80℃的钼酸铵水溶液中 1 小时,然后取出工件、清洗吹干;

②植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理:将步骤①处理后的工件置于室温下的修饰处理液中浸泡 2 小时,取出后于 80℃下烘干 1.5 小时,即得 2024 铝合金表面自清洁、高防护膜层;

所述钼酸铵的含量为 5 g/L;

所述修饰处理液由植物缓蚀剂和低表面能物质溶解于乙醇溶液中配置而成;

所述植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,含量为 0.6 g/L;其制备工序为:取蔷薇科、苹果属植物林檎的新鲜叶片洗净、阴干、剪碎,加入其重量的 12 倍水于 92℃进行超声波辅助浸取 2.5 小时,冷却、静止、过滤,将滤液在 60℃下干燥 6 小时,干燥后粉碎,即得植物缓蚀剂林檎叶水提物粉末;

所述低表面能物质为十八烷酸,含量为 10 g/L。

[0025] 膜层功能检验结果:水滴在膜层表面的静态接触角为 158°、滚动角为 2°,具备自清洁功能;醋酸盐雾实验 1200 小时无腐蚀发生,具备高防护功能。

[0026] 实施例 4:

将表面清洁的 A3 钢工件依次进行以下处理:

①钼酸盐溶液浸泡处理:将清洁的 A3 钢工件浸没于 85℃的钼酸钠水溶液中 1.5 小时,然后取出工件、清洗吹干;

②植物缓蚀剂-低表面能物质协同修饰处理:将步骤①处理后的工件置于室温下的修饰处理液中浸泡 1.5 小时,取出后于 70℃下烘干 1.5 小时,即得 A3 钢表面自清洁、高防护膜层;

所述钼酸钠的含量为 4 g/L;

所述修饰处理液由植物缓蚀剂和低表面能物质溶解于乙醇溶液中配置而成;

所述植物缓蚀剂为林檎叶水提物粉末,含量为 0.8 g/L;其制备工序为:取蔷薇科、苹果属植物林檎的新鲜叶片洗净、阴干、剪碎,加入其重量的 13 倍水于 94℃进行超声波辅助浸取 2.5 小时,冷却、静止、过滤,将滤液在 75℃下干燥 5 小时,干燥后粉碎,即得植物缓蚀

剂林檎叶水提物粉末；

所述低表面能物质为十八烷酸,含量为 5 g/L。

[0027] 膜层功能检验结果:水滴在膜层表面的静态接触角为  $157^{\circ}$ 、滚动角为  $3^{\circ}$ ,具备自清洁功能;醋酸盐雾实验 1200 小时无腐蚀发生,具备高防护功能。

[0028] 以上实施例以纯锌、纯铜、2024 铝合金、A3 钢为处理对象,需要说明的是本发明同样适用于其他钢铁材料和锌、铜、铝的金属及合金。

[0029] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,其他依据本发明技术方案进行的修改或者等同替换,均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。