

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102000661 B

(45) 授权公告日 2013.03.13

(21) 申请号 200910194899.4

(22) 申请日 2009.09.01

(73) 专利权人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区牡丹江路 1813 号南楼

(72) 发明人 张宇军 张俊宝 宋洪伟 梁永立 史弼

(74) 专利代理机构 上海三和万国知识产权代理 事务所 31230

代理人 刘立平

(51) Int. Cl.

B05D 7/26 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

B05D 3/10 (2006.01)

B05D 3/12 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1582505 A, 2005.02.16, 权利要求 1-20.

JP 特表 2008-528660 A, 2008.07.31, 权利要求 1-7.

CN 101001912 A, 2007.07.18, 说明书第 5 页第 3 段至说明书第 6 页第 1 段, 说明书第 13 页倒数第 1 段至说明书第 14 页第 1 段, 说明书第 23 页倒数第 1 段至说明书第 24 页倒数第 2 段, 说明书第 26 页第 2 段至说明书第 31 页倒数第 2 段.

Shigeru Deguchi et al.. "Stable Dispersions of Fullerenes, C60 and C70, in Water. Preparation and Characterization". 《Langmuir》. 2001, 第 17 卷 (第 19 期), 第 6013-6017 页.

黄成 等. "纳米富勒烯颗粒水悬液的制备与生物学效应". 《材料导报》. 2007, 第 21 卷 (第 5 期), 第 65-68 页.

审查员 李关云

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

钢铁表面富勒烯薄膜的粘附制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种钢铁表面富勒烯薄膜的粘附制备方法, 包括以下步骤: (1) 钢铁表面去油处理; (2) 制备富勒烯的有机溶液或水溶液的分散液; (3) 氨基偶联剂处理钢铁表面; (4) 将步骤 (3) 处理后的钢铁材料浸入步骤 (2) 所得富勒烯的分散液成膜; (5) 表面后处理: 清洗、烘干。本发明所述的在钢铁基体上制备富勒烯薄膜的方法可用于钢材表面改性处理, 尤其利用富勒烯材料的优异特性可衍生出新型表面镀膜钢铁材料, 从而制备出全新的钢铁产品。

CN 102000661 B

1. 一种钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 钢铁表面去油处理;
 - (2) 制备富勒烯的在水溶液的分散液;
所述制备富勒烯在水溶液中的分散液,包括以下步骤:
 - i. 将富勒烯加入四氢呋喃溶液中,搅拌并添加 Zn 粉,添加量为 $45\text{mgZn}/1\text{gC}_{60} \sim 5\text{gZn}/1\text{gC}_{60}$,通氩气除去四氢呋喃中的氧后超声振荡;
 - ii. 添加含 NaOH 成分的水溶液,并超声振荡一定时间以避免富勒烯的再聚沉,其中,NaOH 的添加量为 $0.5\text{gNaOH}/1\text{gC}_{60} \sim 5\text{gNaOH}/1\text{gC}_{60}$;
 - iii. 采用过滤方法去除混合溶液中的杂质,通氩气去除溶液中的四氢呋喃,得到富勒烯的水溶液分散液;
 - (3) 氨基偶联剂处理钢铁表面;
 - (4) 将步骤 (3) 处理后的钢铁材料浸入步骤 (2) 所得富勒烯的分散液成膜;
 - (5) 表面后处理:清洗、烘干。
2. 如权利要求 1 所述的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,在所述步骤 (1) 中,将所述钢铁浸泡在乙醇或丙酮溶剂中超声清洗 5 ~ 60 分钟,再用水将所述钢铁表面冲洗干净。
3. 如权利要求 1 所述的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,在所述步骤 (3) 中,将甲醇与乙酸、去离子水和硅烷偶联剂混溶,然后将所述钢铁浸入其中进行表面处理,时间为 30 秒~ 1 小时。
4. 如权利要求 3 所述的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,所述硅烷偶联剂为 3-氨基丙烷基三乙氧基硅烷。
5. 如权利要求 1 所述的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,在所述步骤 (4) 中,将步骤 (3) 所得表面已经氨基化的钢铁材料浸入步骤 (2) 所得富勒烯的分散液,时间为 30 秒~ 60 分钟。
6. 如权利要求 1 所述的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,在所述步骤 (5) 中,所述清洗为用清水冲洗 1 分钟以上,所述烘干温度为 50 ~ 100℃,时间大于 15 分钟。

钢铁表面富勒烯薄膜的粘附制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米技术领域,具体地说,本发明涉及一种在钢铁表面粘附制备富勒烯薄膜的方法。

背景技术

[0002] 富勒烯作为碳的新的同素异形体于 1985 年被英国科学家 Kroto 和美国科学家 Curl、Smalley 共同发现。类似足球外形的笼状结构使其具有较好的化学稳定性、耐磨及抗蚀等多项优异性能,从上世纪 80 年代起,对富勒烯的研究和应用已经逐步形成了一个科研分支领域。

[0003] 目前,对富勒烯的探索主要集中在超导技术、光电转换材料、自身表面修饰、分子滚珠、贮氢贮氧材料及新型催化剂等方面,其在钢铁行业中的应用研究十分有限,其中富勒烯在钢材表面的镀制技术在国内外尚无先例。基于富勒烯本身的优异性能,如果可以与钢材表面形成稳定的键合,预期将大大提高现有钢材耐磨、耐腐蚀、自润滑性等诸多表面性能,是极具前沿性和新颖性的纳米科技研究方向。

[0004] 关于富勒烯在钢铁中应用的专利文献很少,现有专利文献的研究对象多是碳纳米管和碳粉等,例如除了物理气相沉积和化学气相沉积等方法以外,中国专利文献 02115095.8 公开的方法直接在经过清洗的不锈钢表面通入乙炔气体来制备碳纳米管薄膜,但该薄膜的制备必须在高温下进行,而富勒烯缺乏热稳定性,所以不适用。美国专利文献 6783745 公开了一种对碳粉(含 C_{60} 或单壁碳纳米管)采用高温高压工艺制备与钢铁材料硬度相似的新型碳材料的方法,并可利用粉末冶金技术制成圆柱、杆、管等任意形状,且该新材料易于掺杂和转化为金刚石。中国专利文献 200420052200.3 公开了一种静电喷涂方法,将纳米粉末喷涂在铁艺组件上,使其耐蚀性能提高 5 倍。中国专利文献 01812239.6、01812313.9 公开了一种超薄保护涂层的制备方法,其通过粒子流发生器在磁盘表面形成单层富勒烯涂层,用作磁盘用的磁性器件。另外,富勒烯在半导体器件上也得到了初步应用,如中国专利文献 01822518.7 公开了一种在半导体外工艺设备部件表面沉积富勒烯形成耐腐蚀层的方法,所沉积的富勒烯厚度为 0.001 ~ 0.050 英寸。除此之外,含富勒烯涂层还可以作为发光器件,参见中国专利文献 200480011554.6。

[0005] 综上所述,迄今为止,富勒烯在钢材表面的镀制技术尚未见到文献报道。因此,本发明的目的在于提供一种富勒烯材料在钢材表面的粘附镀制技术。

发明内容

[0006] 本发明提供一种钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- [0007] (1) 钢铁表面去油处理;
- [0008] (2) 制备富勒烯的有机溶液或水溶液的分散液;
- [0009] (3) 氨基偶联剂处理钢铁表面;
- [0010] (4) 将步骤 (3) 处理后的钢铁材料浸入步骤 (2) 所得富勒烯的分散液成膜;

[0011] (5) 表面后处理 :清洗、烘干。

[0012] 根据本发明的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,优选的是,在所述步骤(1)中,将所述钢板浸泡在乙醇或丙酮溶剂中超声清洗 5 ~ 60 分钟,再用水将所述钢板表面冲洗干净。

[0013] 根据本发明的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,优选的是,在所述步骤(2)中,所述有机溶液为二甲基甲酰胺、四氢呋喃或乙醇,将富勒烯加入其中,不停搅拌,并超声振荡直至均匀分散。

[0014] 根据本发明的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,优选的是,在所述步骤(2)中,制备富勒烯在水溶液中的分散液包括以下步骤:

[0015] i. 将富勒烯加入四氢呋喃溶液中,搅拌并添加 Zn 粉,添加量为 $45\text{mgZn}/1\text{gC}_{60} \sim 5\text{gZn}/1\text{gC}_{60}$,通氩气除去四氢呋喃中的氧后超声振荡;

[0016] ii. 添加含 NaOH 成分的水溶液,并超声振荡到一定时间以避免富勒烯的再聚沉,其中,NaOH 的添加量为 $0.5\text{gNaOH}/1\text{gC}_{60} \sim 5\text{g NaOH}/1\text{g C}_6$;

[0017] iii. 采用过滤方法去除混合溶液中的杂质,通氩气去除溶液中的四氢呋喃,得到富勒烯的水溶液分散液。

[0018] 根据本发明的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,优选的是,在所述步骤(3)中,将甲醇与乙酸、去离子水和硅烷偶联剂混溶,然后将所述钢板浸入其中进行表面处理,时间为 30 秒~1 小时;更优的是,所述硅烷偶联剂为 3-氨基丙烷基三乙氧基硅烷。

[0019] 根据本发明的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,优选的是,在所述步骤(4)中,将步骤(3)所得表面已经氨基化的钢铁材料浸入步骤(2)所得富勒烯的分散液,时间为 30 秒~60 分钟。

[0020] 根据本发明的钢铁表面富勒烯薄膜的制备方法,优选的是,在所述步骤(5)中,所述清洗为用清水冲洗 1 分钟以上,所述烘干温度为 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,时间大于 15 分钟。

[0021] 本发明的原理为:利用硅烷偶联剂与金属表面相互作用能形成氨基化表面的特性,将电镀锌无处理板与复合硅烷溶液做浸泡处理,以生成氨基化的金属表面,再与富勒烯分散液发生作用以粘附富勒烯原子团簇(参见图 1)。

[0022] 在钢材表面制备富勒烯薄膜,大致分为以下几个步骤进行:①钢板表面前处理;②制备富勒烯分散液;③硅烷偶联剂处理钢板表面;④富勒烯成膜;⑤表面后处理等。

[0023] 1、钢板表面前处理

[0024] 前处理工艺主要是钢板表面的去油污处理,将钢板浸泡在乙醇或丙酮溶剂中进行超声清洗,再用一定压力的水进行冲洗,直至将钢板表面清洗干净。

[0025] 2、制备富勒烯的分散液

[0026] (1) 制备富勒烯的有机溶剂分散液:将富勒烯加入到有机溶剂(二甲基甲酰胺、四氢呋喃或乙醇)中,不停搅拌,并超声振荡直至富勒烯完全均匀分散。实验表明,适当加热的条件下,有机溶剂中富勒烯的分散量亦随之增大。

[0027] (2) 制备富勒烯在水溶液中的分散液:基本原理是首先应用富勒烯在有机溶液中的分散技术,将其制备成有机溶剂分散液,再通过混溶方法添加至水溶液中,最后再将有机成分去除。其工艺步骤为:

[0028] i. 将富勒烯加入有机溶剂中,搅拌并添加 Zn 粉,添加量为 $45\text{mgZn}/1\text{gC}_{60} \sim$

5gZn/1gC₆₀,通氩气除去有机溶剂中的氧后超声振荡。

[0029] ii. 添加含 NaOH 成分的水溶液,并超声振荡到一定时间以避免富勒烯的再聚沉,其中,NaOH 的添加量为 0.5gNaOH/1gC₆₀ ~ 5g NaOH/1g C₆₀。

[0030] iii. 采用过滤方法去除混合溶液中的杂质,通氩气去除溶液中的有机溶剂,得到富勒烯的水溶液分散液。

[0031] 3、硅烷偶联剂处理钢板表面

[0032] 首先配制表面氨基化处理溶液,采用如下方法,将甲醇与乙酸、去离子水和硅烷偶联剂混溶。然后将钢板浸入新配制的溶液中进行表面处理,并持续 30 秒~1 小时。

[0033] 4、富勒烯成膜

[0034] 室温下将上述钢板浸入富勒烯的分散液 30 秒~60 分钟,使已经氨基化的钢板粘附富勒烯以形成富勒烯薄膜。

[0035] 5、表面后处理

[0036] 表面膜制备结束以后用清水冲洗干净,送烘干炉烘干,烘干温度在 50 ~ 100℃之间。

[0037] 本发明的有益效果为:

[0038] 本发明方法成功地在钢铁基体上粘附制备了富勒烯薄膜,可用于钢材表面改性处理,尤其利用富勒烯材料的优异特性可衍生出新型表面镀膜钢铁材料,从而制备出全新的钢铁产品。

附图说明

[0039] 图 1 为本发明的原理示意图;

[0040] 图 2 为本发明实施例 1 中各种表面的 Raman 表征结果;

[0041] 图 3 为本发明实施例 2 中各种表面的 Raman 表征结果。

具体实施方式

[0042] 以下用实施例结合附图对本发明作更详细的描述。这些实施例仅仅是对本发明最佳实施方式的描述,并不对本发明的范围有任何限制。

[0043] 实施例 1:

[0044] 在电镀锌无处理基板表面制备富勒烯薄膜,步骤如下:

[0045] (1) 对电镀锌无处理基板进行表面预处理:将电镀锌无处理基板置于丙酮中超声分散 15 分钟,再用一定压力的水冲洗钢板表面 3 分钟,将表面油污清理干净;

[0046] (2) 制备富勒烯的二甲基甲酰胺 (DMF) 分散液:将 10mg 富勒烯添加到 50mlDMF 中并在室温下超声振荡;

[0047] (3) 制备氨基化偶联剂溶液,将 100ml 甲醇混溶 4ml 乙酸、10ml 去离子水和 4mlAPTES,将电镀锌无处理板浸入其中 30 分钟;

[0048] (4) 富勒烯成膜:将电镀锌无处理板浸入富勒烯的 DMF 分散液中,时间为 30 分钟;

[0049] (5) 表面后处理:清洗加 50℃烘干。

[0050] 图 2 是本实施例中各种表面的 Raman 表征结果。其中,曲线 A:采用本发明所述方法处理电镀锌无处理基板形成富勒烯薄膜的 Raman 谱图;曲线 B:先进行钝化处理 1 分钟,

再采用本发明所述方法处理电镀锌无处理基板的 Raman 表征谱图, 曲线 C : 无处理基板的 Raman 谱图。由图 2 可以观察得出, 经过本发明所述方法处理以后, 成功地在电镀锌无处理板上制备了富勒烯薄膜, 其中, 富勒烯 C_{60} 的特征峰非常明显, 这说明, 首先将无处理基板表面氨基化和从富勒烯的 DMF 分散液中吸附富勒烯都达到了预期结果。图 2 还说明, 经过钝化的无处理基板不易于粘附沉积富勒烯, 因此在未来的生产实践中, 应该在钝化工序前完成氨基化和富勒烯的吸附。

[0051] 实施例 2 :

[0052] 在 IF 钢板表面制备富勒烯薄膜, 步骤如下 :

[0053] (1) 对 IF 钢板进行表面前处理 : 将 IF 钢置于乙醇中超声分散 30 分钟, 再用一定压力的水冲洗钢板表面 3 分钟, 将表面油污清理干净 ;

[0054] (2) 制备富勒烯的二甲基甲酰胺 (DMF) 分散液 : 将 15mg 富勒烯添加到 50ml DMF 中并在室温下超声振荡 ;

[0055] (3) 制备氨基化偶联剂溶液, 将 100ml 甲醇混溶 5ml 乙酸、10ml 去离子水和 5ml APTES, 将 IF 钢板浸入其中 15 分钟 ;

[0056] (4) 富勒烯成膜 : 将 IF 钢板浸入富勒烯的 DMF 分散液中, 时间为 15 分钟 ;

[0057] (5) 表面后处理 : 清洗加 60°C 烘干。

[0058] 图 3 是本实施例中 Raman 表征曲线对比图。其中, 曲线 A : 富勒烯粉末样品的 Raman 谱图, 曲线 B : IF 钢板上仅进行偶联剂处理后的 Raman 谱图, 曲线 C : 采用本发明所述方法, 对 IF 钢板先进行氨基化偶联剂处理, 再进行富勒烯成膜处理后的 Raman 谱图。从图中可知, 对 IF 钢板的氨基化处理未改变 Raman 特征峰, 而在本发明所述方法处理基板之后, IF 钢板上得到了富勒烯的显著特征峰, 即成功的将富勒烯粘附制备在了钢板表面。

[0059] 实施例 3 :

[0060] 在低碳钢钢板表面制备富勒烯薄膜, 步骤如下 :

[0061] (1) 对低碳钢钢板进行表面前处理 : 将低碳钢置于丙酮中超声分散 25 分钟, 再用一定压力的水冲洗钢板表面 6 分钟, 将表面油污清理干净 ;

[0062] (2) 制备富勒烯在水中的分散液 : 将 0.9g 富勒烯加入 300ml 四氢呋喃 (THF) 溶液中, 搅拌并添加 3.2g Zn 粉, 通氩气除去四氢呋喃中的氧后超声振荡 15 分钟 ; 添加含 0.66g NaOH 成分的水溶液 (120ml 蒸馏水), 并超声振荡到 15 分钟以避免富勒烯的再聚沉 ; 采用过滤方法去除混合溶液中的杂质, 通氩气去除溶液中的四氢呋喃, 得到富勒烯的水溶液分散液 ;

[0063] (3) 制备氨基化偶联剂溶液, 将 90ml 甲醇混溶 6ml 乙酸、10ml 去离子水和 6ml APTES, 将低碳钢钢板浸入其中 15 分钟 ;

[0064] (4) 富勒烯成膜 : 将低碳钢钢板浸入富勒烯的水溶液分散液中, 时间为 30 分钟 ;

[0065] (5) 表面后处理 : 清洗加 80°C 烘干。

[0066] 对所得钢板进行物理表征, 表征结果证实采用本发明方法处理之后, 低碳钢表面得到了富勒烯的特征峰。

[0067] 实施例 4 :

[0068] 在 IF 钢板表面制备富勒烯薄膜, 步骤如下 :

[0069] (1) 对 IF 钢板进行表面前处理 : 将 IF 钢置于乙醇中超声分散 20 分钟, 再用一定

压力的水冲洗钢板表面 5 分钟,将表面油污清理干净;

[0070] (2) 制备富勒烯的乙醇分散液:将 6mg 富勒烯添加到 50ml 乙醇中并在室温下超声振荡;

[0071] (3) 制备氨基化偶联剂溶液,将 100ml 甲醇混溶 4ml 乙酸、10ml 去离子水和 4mlAPTES,将 IF 钢板浸入其中 15 分钟;

[0072] (4) 富勒烯成膜:将 IF 钢板浸入富勒烯的乙醇分散液中,时间为 20 分钟;

[0073] (5) 表面后处理:清洗加 70℃烘干。

[0074] 对所得钢板进行物理表征,表征结果证实采用本发明方法处理之后,IF 钢表面得到了富勒烯的特征峰。

[0075] 实施例和附图清楚说明了本发明成功实现了富勒烯在钢铁材料表面的粘附,验证了本发明方法在制备富勒烯薄膜工艺中的可行性。

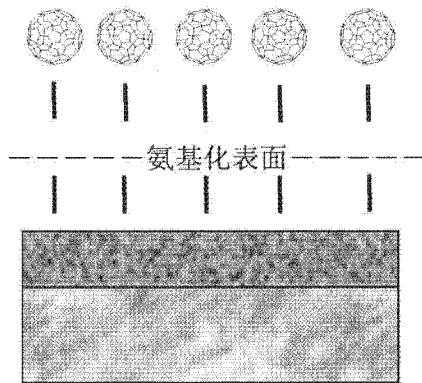


图 1

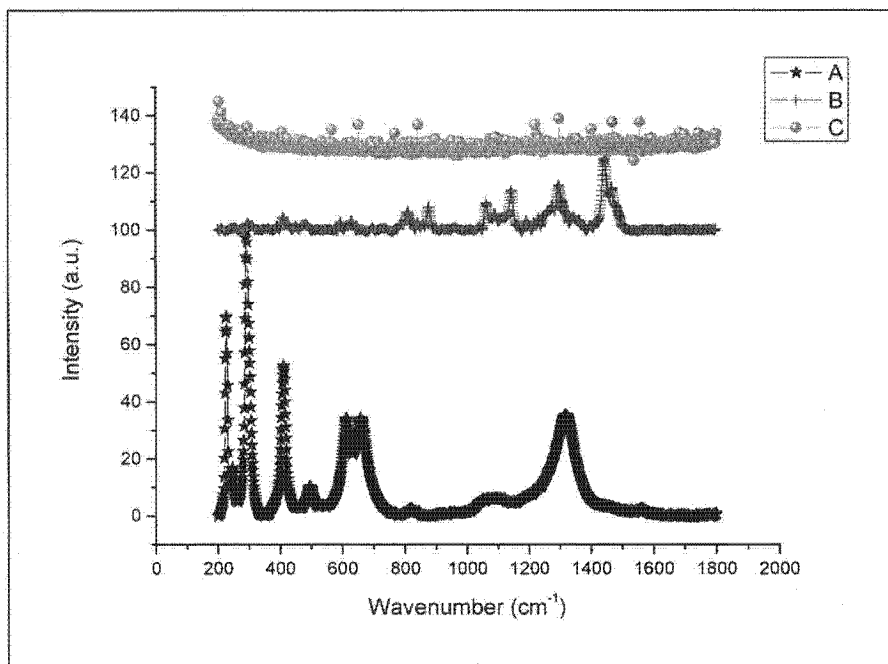


图 2

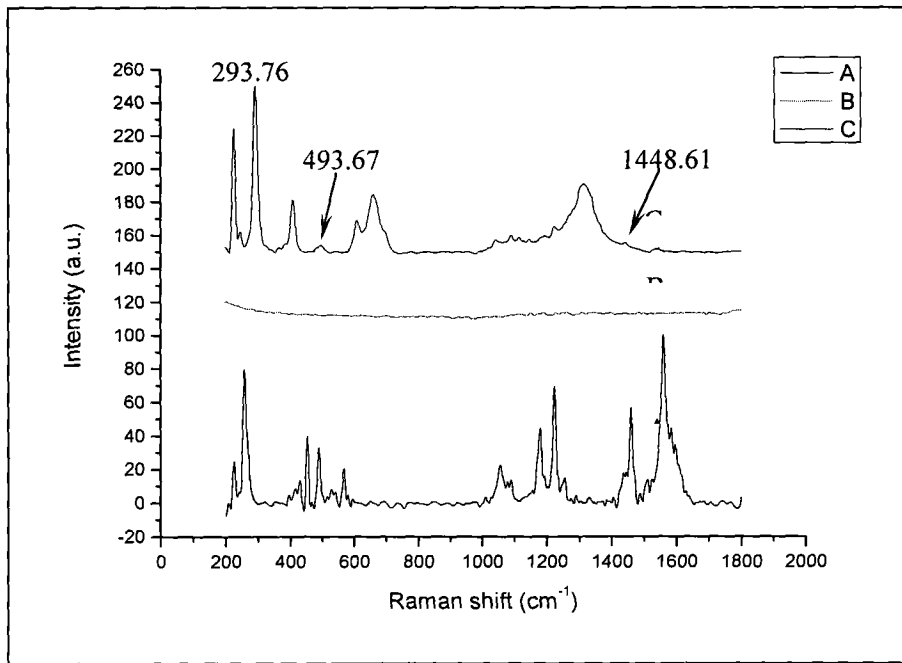


图 3