



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106801239 B

(45)授权公告日 2019.02.01

(21)申请号 201710035678.7

B05D 7/14(2006.01)

(22)申请日 2017.01.18

审查员 李淑娟

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106801239 A

(43)申请公布日 2017.06.06

(73)专利权人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁区东南大  
学路2号

(72)发明人 储成林 赵莉 李旋

(74)专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所

(普通合伙) 32249

代理人 杨晓玲

(51)Int.Cl.

G25D 3/66(2006.01)

G25D 5/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种超疏水镁合金涂层的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种超疏水镁合金涂层的制备方法,是以镁合金为基体,其表面分别经过前处理、低氟活化、离子溶液电沉积处理后制备厚度为10-50 μm的铝膜,再用提拉法在铝膜表面涂覆具有超疏水功能的直径为5-50nm的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒。其中,采用的前处理酸洗及低氟活化,能够在镁合金的基体表面形成一层活化膜,可有效改善基体在溶液中的耐蚀性,酸洗活化液的pH值最好控制在3.5~5的范围内。经处理后镁合金表面耐蚀性提高2-4倍,耐磨性提高3-5倍。该发明属于表面技术、材料制备领域,其结果能广泛应用于电子工业、汽车工业、民用等多个领域。

1. 一种超疏水镁合金涂层的制备方法,其特征在于:所述超疏水镁合金涂层是以镁合金为基体,其表面分别经过前处理、低氟活化、离子溶液电沉积处理后制备厚度为10-50 $\mu\text{m}$ 的铝膜,再用提拉法在铝膜表面涂覆具有超疏水功能的直径为5-50nm的纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒,其制备包括如下步骤:

1) 前处理:用200 ~2000#砂纸或砂轮机打磨镁合金表面,超声清洗及除油去脂,酸洗处理,酸洗配方: $\text{HNO}_3$  30~40ml/L, $\text{H}_3\text{PO}_4$  20~30 ml/L,去除表面的氧化膜等残余物;

2) 低氟活化:活化液配方: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  85~90 g/L, $\text{NH}_4\text{F}$  25~40g/L;将已经进行前处理的镁合金浸入活化液6~15min,取出、清洗、烘干;

3) 离子溶液电沉积铝镀膜:配制 $\text{AlCl}_3$ -咪唑类离子溶液,离子溶液电沉积实验在氮气真空室内进行,控制压强为 $7\sim 8\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,水分 3~5 ppm 以下,过程中镁合金作为工作电极,铝线或铝箔作为对电极和参比电极,采用室温恒电流,电流密度15~25 $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,镀膜时间为4.5~10h;

4) 超疏水涂层制备:称取0.3~0.5g直径为5-50nm的纳米颗粒 $\text{SiO}_2$ ,加入乙酸乙酯,搅拌均匀后添加PDMS及其固化剂,固化剂与 PDMS 质量比为10:1,搅拌均匀后,将镁镀铝涂层通过提拉法反复浸入溶液中进行提拉、干燥,重复10次以上,再经过200~350 $^\circ\text{C}$ 热处理,即可制备超疏水镁合金涂层。

2. 根据权利要求1所述的超疏水镁合金涂层的制备方法,其特征是所述离子溶液组成为:1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、无水三氯化铝与稀释剂的摩尔比1:2:5至1:2:4,无水氯化铝添加经 4A 分子筛处理的 $\rho=0.787\text{g}/\text{mL}$ 的苯或 $\rho=0.856\text{g}/\text{mL}$ 的甲苯。

## 一种超疏水镁合金涂层的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种超疏水镁合金涂层的制备方法,该发明属于表面技术、材料制备领域。具体为一种能提高镁合金的耐蚀性、增加超疏水性的涂层制备方法。

### 背景技术

[0002] 镁在所有结构用金属及其合金材料中,属于密度最低的,还具有很多的性能优势,比如:比强度、比刚度高,弹性模量大,密度接近人骨,优异的加工性能,减振性、电磁屏蔽性和抗辐射能力良好,易回收,在自然界中储量较大等。镁及其合金被誉为“21世纪新型材料”的模范,在汽车、电器、交通、医药和国防军事领域有着极其重要的应用价值和前景。但是镁及其合金的耐腐蚀性很差,制约着镁及其合金在各个领域中的应用。镁及其合金的电位很负,标准电位为-2.36V,与其他金属材料接触极易构成电偶腐蚀,在电路中,镁总会作为阳极牺牲而加速镁的腐蚀进程。镁的活泼性很强,在室温下,可与空气中的氧易形成MgO膜层,膜层的致密系数仅为0.79,疏松而多孔,因而不能阻止镁基体的进一步腐蚀。镁合金的腐蚀与防护研究,对于镁合金及其相关的应用研究来说具有至关重要的意义。

[0003] 在现有的防腐蚀技术中,镁合金的表面改性技术应用尤为广泛,主要采用以下手段:化学转化、阳极氧化、微弧氧化、金属覆层、气相沉积以及涂装等。由于镁合金化学活性极高,至今未开发出单一能解决镁合金在苛刻条件下防腐蚀的方法。因此,国内外通常采用两种或两种以上表面处理技术,制备高耐蚀性的复合涂层。

[0004] 离子溶液,在室温或近室温下呈液态,因其具有很多独特性能,可以通过调节阴阳离子,获得所需要的理化性质,被称为“绿色”溶剂,广泛使用。离子液体具有宽的液体范围,使得离子液体中的许多反应具有优良的动力学可控性。离子液体的熔点大都在0~100℃范围内,阳离子结构的对称性越低,离子间相互作用越弱,阳离子电荷分布均匀,则熔点越低,阴离子体积越大,也会促进熔点降低。离子溶液的热稳定性分别受碳-杂键和氢键作用力的影响,一般高于200℃仍然具有良好的热稳定性。稀释剂对离子液体的电导率也有一定的影响,小分子不仅可以隔开阴阳离子,减弱两者的相互作用;另一方面可以起到“润滑”的作用,给阴阳离子的移动通过帮助,从而使得离子液体的电导率提高。

[0005] 氯铝酸系离子溶液具有可控的酸碱性,各种离子液体均有很高的催化活性,转化率在短时间内达到90%以上,催化活性显著提高,生成的乙酸乙酯易于分离,催化剂可重复使用。但是它对水和空气不稳定、重复使用性差,应用受到限制。耐水系离子溶液,以氟硼酸盐为代表,合成简便,催化活性强,除水后可重复使用。

[0006] 在镁合金表面电镀铝的工艺在不断得到完善,镁合金电镀铝的优势体现在以下几个方面:(1)铝及其合金的耐蚀性比镁要好,镁镀铝可以改善镁合金的耐蚀性,而且镁、铝都为轻合金,密度都较低,因此不会显著增加密度。(2)为改善镁铝的界面结合力,可以通过合适的热处理工艺改善Mg-Al物相形式。(3)镁表面镀铝构件回收容易,可以直接回收合成AZ系列的合金。虽然镁及其合金在离子液体中电沉积铝存在一些优点,但是目前相关的文献报道相对较少。一方面由于镁的标准电极电位比铝的更负,镁上镀覆铝镀层如果不致密完

整,形成电偶腐蚀时,电极电位更负的金属优先腐蚀,那么这种不致密的铝镀层更加加速了镁的腐蚀,所以只有镀覆一定厚度、膜层致密完整的铝镀层才能对镁起到保护作用,而目前离子液体中电沉积铝理论和工艺还不成熟,目前多集中于基体较惰性的材料上进行研究。另一方面,镁是一种在空气中比较活泼的金属,容易在空气中氧化生成一层不致密不导电的氧化膜,这些氧化膜夹杂在镀层之间对镀层与基体的结合力有很大的影响。针对这种问题目前主要是在真空惰性条件下前处理和电沉积,或者对镁基体进行一定的前处理,形成适合电沉积铝的前处理表面。电沉积法制备铝,可以获得高质量且组成确定的物质,同时可以制成任意厚度且连续的膜,晶粒的大小和结构很容易通过改变电参数而实现。由于在非水溶液体系电镀铝,避免金属氢脆。操作温度较低,对基材无破坏且对形状和材质无限制。

[0007] 为改善镁镀铝膜层的缺陷及不致密的问题,采用超疏水的涂覆方法进行完善。当水滴滴在一个平整的固体表面时,其会自然铺展,当其不再铺展,达到固-液-气三相平衡时,在三相交界处沿液滴界面做切线,此切线与固体之间的夹角称之为接触 $\theta$ ,当 $\theta$ 小于 $90^\circ$ 时固体表面表现为亲水性,当 $\theta$ 大于 $90^\circ$ 时为疏水性,当 $\theta$ 大于 $150^\circ$ 时则称其为超疏水。超疏水表面的形貌特征主要又其粗糙度所决定,提高其接触角可以通过制备特殊结构的表面获得。目前超疏水表面制备方法有:刻蚀法、气相沉积法、模板法、电纺法、溶胶-凝胶法、相分离法等,本专利采用简单的填充式涂覆法,此方法操作简单,可行性强。

[0008] 目前镁合金表面改性技术多数致力于微弧氧化等技术,对离子溶液电沉积的表面改性技术研究较少。在离子溶液电沉积的过程中,要注意选择离子溶液体系、影响导电率的因素、电沉积的温度、离子溶液的静置时间等因素,这些均会对镀铝层的质量造成一定的影响。另外,镁合金的前处理结果会影响到铝镀层与镁基体的界面结合力,会容易造成铝镀层的脱落,或者铝镀层的致密性不好,镁合金基材在腐蚀介质的作用下会迅速蔓延,导致镁合金构件的失效,制备具有自修复功能的高性能涂层十分必要。

## 发明内容

[0009] 技术问题:本发明的目的是提供一种超疏水镁合金涂层的制备方法,所要解决的关键技术问题是如何在离子溶液中电沉积耐腐蚀性能较好的铝膜,又可以增加镁合金的超疏水性能。

[0010] 技术方案:为实现上述目的,本发明通过下述技术方案实现:

[0011] 1) 前处理:用200~2000#砂纸或砂轮机打磨镁合金表面,超声清洗及除油去脂,酸洗处理,酸洗配方: $\text{HNO}_3$  30~40ml/L, $\text{H}_3\text{PO}_4$  20~30ml/L,去除表面的氧化膜等残余物;

[0012] 2) 低氟活化:活化配方: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  85~90g/L, $\text{NH}_4\text{F}$  25~40g/L,将已经进行前处理的镁合金浸入活化液2~6min,取出、清洗、烘干;

[0013] 3) 离子溶液电沉积铝镀膜:配制 $\text{AlCl}_3$ -咪唑类离子溶液,离子溶液电沉积实验在氮气真空室内进行,控制压强为 $7\sim 8\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,水分3~5ppm以下,过程中镁合金作为工作电极,铝线或铝箔作为对电极和参比电极,采用室温恒电流,电流密度 $15\sim 25\text{mA}/\text{cm}^2$ ,镀膜时间为4.5~10h;

[0014] 4) 超疏水涂层制备:称取0.3~0.5g直径为5~50nm的纳米颗粒 $\text{SiO}_2$ ,加入85~95ml乙酸乙酯,搅拌均匀后添加1g PDMS及其固化剂,固化剂与PDMS质量比为10:1,搅拌均匀后,将镁镀铝涂层通过提拉法反复浸入溶液中进行提拉、干燥,重复8~12次,再经过200~350

℃热处理,即可制备超疏水镁合金涂层。

[0015] 有益效果:

[0016] (1)发明了一种环保型镁合金涂层的制备方法,通过机械打磨、无机酸 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 代替铬酐酸洗,并且用低氟活化,可防止基体过腐蚀,可在镁合金表面生成新膜层,保护基体,促进铝很好的沉积。离子溶液的配制简单,催化活性强,除水后可重复使用。

[0017] (2)本发明是一种耐磨镁合金镀层的制备方法,在镁合金表面镀铝,镁铝均为轻质合金,镀铝层不会显著增加整个构件的整体密度,可通过后续的热处理使得界面间的结合力更好,其所制得构件可回收做AZ系列合金,环保实用。在离子溶液中实现镀铝,也是秉承绿色化学的原则,在常温下镀铝,不会影响镁基材的力学性能,降低成本。

[0018] (3)本发明实现了超疏水又镁合金涂层制备方法,在镀铝层表面涂覆纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒,它将掩盖镁合金铝镀层的表面缺陷,降低表面粗糙度,结合了镀铝层的耐磨性和二氧化硅纳米颗粒的疏水性好的特点,完善了镁合金的耐蚀性能和轻质的特点,又不会增加环境的负荷,是一项环保又实用的发明。

## 具体实施方式

[0019] 实施例1

[0020] 选用AZ91D镁合金,离子溶液的配方为1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、无水三氯化铝与稀释剂的摩尔比1:2:5,制备过程如下:

[0021] 1)前处理:用200~2000#砂纸或砂轮机打磨镁合金表面,超声清洗及除油去脂,酸洗处理,酸洗配方: $\text{HNO}_3$  35ml/L, $\text{H}_3\text{PO}_4$  30ml/L,去除表面的氧化膜等残余物;

[0022] 2)低氟活化:活化配方: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  85g/L, $\text{NH}_4\text{F}$  30g/L。含氟的活化液能够进一步去除镁合金表面的氧化产物,可在表面形成难溶的薄膜。将已经进行前处理的镁合金浸入活化液4min,进行活化处理,清洗、烘干;

[0023] 3)离子溶液电沉积铝镀膜:配制 $\text{AlCl}_3$ -咪唑类离子溶液,离子溶液电沉积实验在氮气真空室内进行,控制压强为 $7.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,水分3ppm以下,镁合金作为工作电极,铝线作为对电极和参比电极,采用室温恒电流,电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ,镀膜时间为6.5h。

[0024] 4)超疏水涂层制备:称取0.3g直径为35nm的纳米颗粒 $\text{SiO}_2$ ,加入85ml乙酸乙酯,搅拌均匀后添加1g PDMS及其固化剂,固化剂与PDMS质量比为10:1,搅拌均匀后,将镁镀铝涂层通过提拉法反复浸入溶液中进行提拉、干燥,重复15次,再经过 $250^\circ\text{C}$ 热处理,即可制备超疏水镁合金涂层。

[0025] 得到的镁镀铝膜的颗粒大小在 $2.5\mu\text{m}$ ,厚度在 $15\mu\text{m}$ 的镀层,锉刀检测法,未见镁铝复合涂层有起皮脱落现象,其镀层均匀与基体结合紧密。疏水复合涂层表面粗糙度降低,与未加疏水涂层相比,表面粗糙度从 $6.795\mu\text{m}$ 变为 $6.073\mu\text{m}$ ,而经过改性后的复合涂层的接触角可达 $151.9^\circ$ ,表现为超疏水特性。

[0026] 实施例2

[0027] 选用AZ91D镁合金,离子溶液的配方为1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、无水三氯化铝与稀释剂的摩尔比1:2:4,制备过程如下:

[0028] 1)前处理:用200~2000#砂纸或砂轮机打磨镁合金表面,超声清洗及除油去脂,酸洗处理,酸洗配方: $\text{HNO}_3$  40ml/L, $\text{H}_3\text{PO}_4$  20ml/L,去除表面的氧化膜等残余物;

[0029] 2) 低氟活化:活化配方: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  90g/L, $\text{NH}_4\text{F}$  25g/L。含氟的活化液能够进一步去除镁合金表面的氧化产物,可在表面形成难溶的薄膜。将已经进行前处理的镁合金浸入活化液6min,进行活化处理,清洗、烘干;

[0030] 3) 离子溶液电沉积铝镀膜,配制 $\text{AlCl}_3$ -咪唑类离子溶液,离子溶液电沉积实验在氮气真空室内进行,控制压强为 $8 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,水分5ppm以下,镁合金作为工作电极,铝箔作为对电极和参比电极,采用室温恒电流,电流密度 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ ,镀膜时间为5h。

[0031] 4) 超疏水涂层制备:称取0.45g纳米颗粒 $\text{SiO}_2$ ,加入92ml乙酸乙酯,搅拌均匀后添加1g PDMS及其固化剂,固化剂与PDMS质量比为10:1,搅拌均匀后,将镁镀铝涂层通过提拉法反复浸入溶液中进行提拉、干燥,重复12次即可制备超疏水复合涂层。搅拌均匀后,将镁镀铝涂层通过提拉法反复浸入溶液中进行提拉、干燥,重复12次,再经过 $300^\circ\text{C}$ 热处理,即可制备超疏水镁合金涂层。

[0032] 得到的镁镀铝膜的颗粒大小在 $3\mu\text{m}$ ,厚度在 $28\mu\text{m}$ 的镀层,锉刀检测法,未见镁铝复合涂层有起皮脱落现象,其镀层均匀与基体结合紧密。疏水复合涂层表面粗糙度降低,与未加疏水涂层相比,表面粗糙度从 $6.795\mu\text{m}$ 变为 $6.157\mu\text{m}$ ,而经过改性后的复合涂层的接触角可达 $153.8^\circ$ ,表现为超疏水特性。

[0033] 上述实施方式只是本发明的几个实例,不是用来限制本发明的实施与权力范围,凡依据本发明申请专利保护范围所述的内容作出的等效变化和修饰,均应包括在本发明申请专利范围内。