



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108587449 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201810394851.7

C09D 7/62(2018.01)

(22)申请日 2018.04.27

B01J 13/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B22F 9/14(2006.01)

申请公布号 CN 108587449 A

B22F 1/00(2006.01)

B22F 1/02(2006.01)

(43)申请公布日 2018.09.28

审查员 徐艾清

(73)专利权人 上海大学

地址 201900 上海市宝山区上大路99号

(72)发明人 钟庆东 陈串 罗均 鲁雄刚

孙中渠 蒲华燕 汪小帆 彭艳

谢少荣

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 刘奇

(51)Int.Cl.

C09D 183/04(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

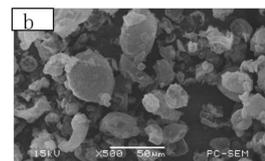
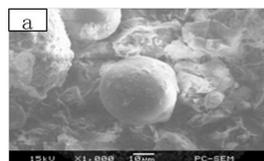
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊及其制备方法和一种凝胶涂层高强钢

(57)摘要

本发明选用可以提高金属耐蚀性的Cr、TiO₂作为芯材,阳极牺牲材料ZnO作为壁材,利用水解沉积法制备得到了Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊。本发明提供的Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊中耐蚀性优异的Cr、TiO₂与阳极牺牲材料ZnO协同作用,对腐蚀粒子具有良好的阻隔作用,将所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊对凝胶进行改性,所得Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶形成的凝胶涂层与高强钢基体结合性良好,利用Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊优异的耐蚀性能与凝胶本身致密的结构,所述凝胶涂层能够有效保护高强钢基体,使其具有优异的力学性能和耐腐蚀性能,适用于海洋环境下的恶劣条件。



1. 一种Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的制备方法,包括以下步骤:

将铬粉和锌粉混合后得到的铬锌混合物作为阳极材料,采用直流电弧等离子体法制备Cr@ZnO纳米粉前驱体;所述铬粉和锌粉的质量比为95:(4.5~5.5);所述直流电弧等离子体法的操作条件为:氩气与氢气的体积比为(2~3):1,电流为130~160A,电压为20~30V;

在氩气气氛中,将所述Cr@ZnO纳米粉前驱体进行钝化,得到Cr@ZnO纳米粉;所述钝化的时间为8~12h;

将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水混合,得到悬浊液;所述Cr@ZnO纳米粉、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的质量比为(1~3):(1~3):1:(95~105);

向所述悬浊液中加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液,进行水解沉积,得到Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊;所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯与聚乙烯醇的质量比为(3~4):1;所述Cr@ZnO纳米粉与所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯的质量比为1:(2~3);所述水解沉积的时间为18~22h。

2. 权利要求1所述制备方法制备得到的Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊。

3. 一种凝胶涂层高强度钢,包括高强度钢和涂覆在所述高强度钢表面的凝胶涂层,所述凝胶涂层由权利要求2所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶形成;所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶的制备方法,包括以下步骤:

将正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯混合,调节所得混合物料的pH值为2~3,得到第一溶胶;所述正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯的体积比为1:(1.4~1.6);

将丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水混合后进行水解,得到第二溶胶;所述丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水的摩尔比为1.5:(3.8~4.2):(2.4~2.6);所述水解的温度为30~50℃,水解的时间为3~5h;

将所述第一溶胶和第二溶胶混合后进行第一陈化,得到凝胶;所述第一溶胶和第二溶胶的体积比为1:(1~2.5);所述第一陈化的时间为1.5~2.5h;

将所述凝胶与Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊混合后进行第二陈化,得到Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶;所述凝胶与Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的质量比为(3~8):1;所述第二陈化的温度为60~65℃,第二陈化的时间为18~24h。

一种Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊及其制备方法和一种凝胶涂层高强度钢

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面涂层技术领域,具体涉及一种Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊及其制备方法和一种凝胶涂层高强度钢。

背景技术

[0002] 高强度钢作为海军舰艇发展的重要基础材料,其耐腐蚀性是海军舰艇先进性和安全性的决定性因素之一。

[0003] 目前,金属的防腐蚀方法主要有改变金属内部组织结构法、保护涂层法、电化学保护法等。保护涂层法中的溶胶法凭借着操作简单、环境友好、成本低廉等特点被广泛应用,它是在一定的条件下,以盐溶液为反应原料,通过水解缩聚反应生成溶胶溶液,待陈化一定时间变成凝胶后,用一定方法将溶胶涂覆在需要防护的金属基体上,最后经过干燥、热处理,使得表面的涂层固化致密以达到保护基体的作用。上述方法形成的涂层虽然一定程度上延缓了腐蚀的进行,但是效果并不明显。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊及其制备方法和一种凝胶涂层高强度钢,本发明提供的Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊对腐蚀粒子具有良好的阻隔作用。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 将铬粉和锌粉混合后得到的铬锌混合物作为阳极材料,采用直流电弧等离子体法制备Cr@ZnO纳米粉前驱体;

[0007] 在氩气气氛中,将所述Cr@ZnO纳米粉前驱体进行钝化,得到Cr@ZnO纳米粉;

[0008] 将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水混合,得到悬浊液;

[0009] 向所述悬浊液中加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液,进行水解沉积,得到Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊。

[0010] 优选地,所述铬粉和锌粉的质量比为95:(4.5~5.5)。

[0011] 优选地,所述直流电弧等离子体法的操作条件为:氩气与氢气的体积比为(2~3):1,电流为130~160A,电压为20~30V。

[0012] 优选地,所述钝化的时间为8~12h。

[0013] 优选地,所述Cr@ZnO纳米粉、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的质量比为(1~3):(1~3):1:(95~105)。

[0014] 优选地,所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯与聚乙烯醇的质量比为(3~4):1。

[0015] 优选地,所述Cr@ZnO纳米粉与所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯的质量比为1:(2~3)。

[0016] 优选地,所述水解沉积的时间为18~22h。

[0017] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。

[0018] 本发明提供了一种凝胶涂层高强钢,包括高强钢和涂覆在所述高强钢表面的凝胶涂层,所述凝胶涂层由上述技术方案所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶形成。

[0019] 本发明提供了一种Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊的制备方法,将铬粉和锌粉混合后得到的铬锌混合物作为阳极材料,采用直流电弧等离子体法制备Cr@ZnO纳米粉前驱体;在氩气氛中,将所述Cr@ZnO纳米粉前驱体进行钝化,得到Cr@ZnO纳米粉;将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水混合,得到悬浊液;向所述悬浊液中加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液,进行水解沉积,得到Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。本发明选用可以提高金属耐蚀性的Cr、TiO作为芯材,阳极牺牲材料ZnO作为壁材,利用水解沉积法制备得到了Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。本发明提供的Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊中耐蚀性优异的Cr、TiO与阳极牺牲材料ZnO协同作用,对腐蚀粒子具有优异的阻隔作用,将所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊对凝胶进行改性,所得Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶形成的凝胶涂层与高强钢基体结合性良好,利用Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊优异的耐蚀性能与凝胶本身致密的结构,所述凝胶涂层能够有效保护高强钢基体,使其具有优异的力学性能和耐腐蚀性能,适用于海洋环境下的恶劣条件。实施例的实验结果表明,本发明提供的凝胶涂层高强钢的粗糙度为0.275~0.314 μm ,显微硬度为238~253HV,腐蚀电流密度为5.58~7.13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,腐蚀电位为-0.559~-0.646V。

附图说明

[0020] 图1为实施例1制备的Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶中Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊的SEM图。

具体实施方式

[0021] 本发明提供了一种Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 将铬粉和锌粉混合后得到的铬锌混合物作为阳极材料,采用直流电弧等离子体法制备Cr@ZnO纳米粉前驱体;

[0023] 在氩气氛中,将所述Cr@ZnO纳米粉前驱体进行钝化,得到Cr@ZnO纳米粉;

[0024] 将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水混合,得到悬浊液;

[0025] 向所述悬浊液中加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液,进行水解沉积,得到Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。

[0026] 在本发明中,若无特殊说明,所有的原料组分均为本领域技术人员熟知的市售商品。

[0027] 本发明将铬粉和锌粉混合后得到的铬锌混合物作为阳极材料,采用直流电弧等离子体法制备Cr@ZnO纳米粉前驱体。在本发明中,所述铬粉和锌粉的质量比优选为95:(4.5~5.5),更优选为95:5。在本发明中,所述铬粉的粒径优选为50~80nm;所述锌粉的粒径优选为60~100nm。在本发明中,所述铬粉和锌粉优选为分析纯。

[0028] 本发明优选将所述铬锌混合物进行压制后作为阳极材料。本发明对于所述压制没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的压制的技术方案即可。本发明优选采用压力机将所述铬锌混合物压制成圆柱形的阳极材料;本发明对于所述阳极材料的尺寸没有特殊的

限定,采用本领域技术人员熟知的尺寸即可。

[0029] 在本发明中,所述直流电弧等离子体法的操作条件优选为:氩气与氢气的体积比为(2~3):1,电流为130~160A,电压为20~30V。本发明对于所述直流电弧等离子体法的具体操作步骤没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的直流电弧等离子体法的操作步骤即可;在本发明的实施例中,具体是放置好铬锌混合物压制成的阳极材料后,利用纯度99.9%的氩气清洗设备管道并将设备抽真空至 3×10^{-3} Pa,然后按氩气与氢气的体积比为(2~3):1通入氩气与氢气,调节电流为130~160A,电压为20~30V,制备Cr@ZnO纳米粉前驱体。

[0030] 在本发明中,在直流放电环境里面电离产生等离子体使铬粉和锌粉熔化并形成蒸汽,所述蒸汽与氩气或氢气碰撞,最终凝固形成纳米粉体;由于氧化锌与铬的熔点不同,所述蒸汽凝固时会形成包覆型的纳米粉体。

[0031] 得到Cr@ZnO纳米粉前驱体后,本发明在氩气气氛中,将所述Cr@ZnO纳米粉前驱体进行钝化,得到Cr@ZnO纳米粉。在本发明中,所述钝化的时间优选为8~12h,更优选为10h;所述钝化的温度优选为20~30℃,具体可以为室温。本发明对于所述钝化的具体方法没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的钝化的技术方案即可。

[0032] 在本发明中,所述Cr@ZnO纳米粉的粒径优选为60~80nm。

[0033] 在本发明中,所述Cr@ZnO纳米粉前驱体粒度小、比表面积大,具有相当大的表面能,表面效应十分明显,属于热力学不稳定体系,非常容易发生粒子凝并、团聚现象,从而失去其应有的物性和功能;本发明通过在氩气气氛中对所述Cr@ZnO纳米粉前驱体进行钝化,能够降低其表面较强的表面能,解决了所述Cr@ZnO纳米粉前驱体的团聚问题。

[0034] 得到Cr@ZnO纳米粉后,本发明将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水混合,得到悬浊液。在本发明中,所述Cr@ZnO纳米粉、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的质量比优选为(1~3):(1~3):1:(95~105),更优选为2:2:1:100。在本发明中,所述聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯醇为水溶性高分子化合物,是作为乳化剂和粘合剂,具有成膜性、粘结性凝聚作用,为Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的形成提供粘合保护作用及相分离作用。

[0035] 在本发明中,所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的混合优选在超声条件下进行。本发明对于所述超声没有特殊的限定,能够将各物料混合分散均匀即可;在本发明中,所述超声的时间优选为50~70min,更优选为60min。本发明对于所述混合时各物料的加料顺序没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的加料顺序即可;在本发明的实施例中,具体是将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮混合,然后将所得混合物料加入到聚乙烯醇的水溶液中。

[0036] 得到悬浊液后,本发明向所述悬浊液中加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液,进行水解沉积,得到Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊。得到悬浊液后,本发明优选将所述悬浊液进行搅拌,然后加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液。在本发明中,所述搅拌的速率优选为2500~3500rpm,更优选为3000rpm;所述搅拌的时间优选为2.5~3.5h,更优选为3h。在本发明中,所述搅拌能够使悬浊液更好地与钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液混合,加快水解沉积速度与水解的均匀性。

[0037] 在本发明中,所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯与聚乙烯醇的质量比优选为(3~4):1,更优选为3.5:1。在本发明中,所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液的加入方

式优选为滴加;本发明对于所述滴加的速率没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的滴加速率即可,具体如逐滴加入。

[0038] 在本发明中,所述Cr@ZnO纳米粉与所述钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯的质量比优选为1:(2~3),更优选为1:2.5。

[0039] 在本发明中,所述水解沉积的温度优选为20~30℃;所述水解沉积的时间优选为18~22h,更优选为20h。在本发明中,所述水解沉积优选是向所述悬浊液中加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液后,将所得物料进行静置。在本发明中,在所述水解沉积过程中,钛酸四丁酯在聚乙烯醇中水解生成Ti(OH)₄,脱水后形成TiO₂和TiO,部分TiO会掺杂进Cr@ZnO纳米粉的内部,形成以Cr和TiO为芯材、ZnO为壁材的Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。

[0040] 完成所述水解沉积后,本发明优选将得到的物料进行固液分离,将所得固体物料依次进行洗涤和干燥,得到Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。本发明对于所述固液分离的具体方式没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的固液分离的技术方案即可,具体如离心。本发明对于所述洗涤和干燥没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的洗涤和干燥的技术方案即可。

[0041] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊。在本发明中,所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊以Cr和TiO为芯材、ZnO为壁材。在本发明中,所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊的平均粒度优选为5~10μm。

[0042] 本发明提供了一种凝胶涂层高强钢,包括高强钢和涂覆在所述高强钢表面的凝胶涂层,所述凝胶涂层由上述技术方案所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶形成。在本发明中,所述高强钢优选包括以下组分:C 0.23wt%,Mn 1.26wt%,Nb 0.003wt%,Si 0.233wt%,Ti 0.035wt%,余量为Fe。在本发明中,所述凝胶涂层的厚度优选为50~100μm,更优选为60~90μm,最优选为70~80μm。

[0043] 在本发明中,所述凝胶涂层高强钢的制备方法优选包括以下步骤:

[0044] 将正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯混合,调节所得混合物料的pH值为2~3,得到第一溶胶;

[0045] 将丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水混合后进行水解,得到第二溶胶;

[0046] 将所述第一溶胶和第二溶胶混合后进行第一陈化,得到凝胶;

[0047] 将所述凝胶与Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊混合后进行第二陈化,得到Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶;

[0048] 将所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶涂覆在高强钢的表面,固化,得到凝胶涂层高强钢。

[0049] 本发明优选将正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯混合,调节所得混合物料的pH值为2~3,得到第一溶胶。在本发明中,所述正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯的体积比优选为1:(1.4~1.6),更优选为1:1.5。在本发明中,调节所述混合物料pH值所采用的试剂优选为盐酸;所述盐酸的质量浓度优选为0.8~1.2mol/L,更优选为1mol/L。在本发明中,调节所得混合物料的pH值为2~3,能够加速后续水解反应,起到水解催化剂的作用,并且具有解胶作用,防止过早沉淀。

[0050] 在本发明中,所述正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯的混合优选在超声条件下进行;所述超声的时间优选为25~35min。调节正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯的混合物料的pH值为2~3后,

本发明优选将所得物料继续超声25~35min,得到第一溶胶。

[0051] 在本发明中,所述正丙醇锆为前驱体;所述乙酰乙酸乙酯为螯合剂。

[0052] 本发明优选将丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水混合后进行水解,得到第二溶胶。在本发明中,所述丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水的摩尔比优选为1.5:(3.8~4.2):(2.4~2.6),更优选为1.5:4:2.5。在本发明中,所述丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水的混合优选在超声条件下进行;所述超声的时间优选为20~30min,更优选25min。

[0053] 在本发明中,所述水解的温度优选为30~50℃,更优选40℃;水解的时间优选为3~5h,更优选4h。

[0054] 得到第一溶胶和第二溶胶后,本发明优选将所述第一溶胶和第二溶胶混合后进行第一陈化,得到凝胶。在本发明中,所述第一溶胶和第二溶胶的体积比优选为1:(1~2.5),更优选为1:2。在本发明中,所述第一溶胶和第二溶胶的混合优选在超声条件下进行;所述超声的时间优选为1.5~2.5h。在本发明中,所述第一陈化的时间优选为1.5~2.5h,更优选为2h;本发明对于所述第一陈化的温度没有特殊的限定,具体如室温。

[0055] 得到凝胶后,本发明优选将所述凝胶与Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊混合后进行第二陈化,得到Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶。在本发明中,所述凝胶与Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的质量比优选为(3~8):1,更优选为(4~7):1,最优选为(5~6):1。在本发明中,所述凝胶与Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的混合优选在超声条件下进行;所述超声的时间优选为8~12min。在本发明中,所述第二陈化的温度优选60~65℃,更优选为62~63℃;所述第二陈化的时间优选为18~24h,更优选为20~22h。

[0056] 在本发明中,所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶中Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊表面包裹有由第一溶胶和第二溶胶形成的高分子材料,粒度优选为20~50μm。

[0057] 得到Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶后,本发明优选将所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶涂覆在高强钢的表面,固化,得到凝胶涂层高强钢。在本发明中,所述高强钢在使用前优选进行表面预处理;本发明对于所述表面预处理的方法没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的表面预处理的技术方案即可。

[0058] 本发明对于所述涂覆的方法没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的涂覆方法即可;本发明优选采用浸涂。在本发明中,所述浸涂优选是将表面预处理后的高强钢浸入到所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶中,然后以均匀速度将高强钢平稳地提拉出来,在黏度和重力作用下,所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶会在高强钢的表面形成一层均匀的湿膜。本发明对于提拉所述高强钢的速度没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的速度即可。

[0059] 在本发明中,所述固化优选在保护气氛下进行;本发明对于提供所述保护气氛的保护气体的种类没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的保护气体即可,具体如氩气。在本发明中,所述固化的温度优选为80~100℃,更优选为85~95℃,最优选为90℃;所述固化的时间优选为2~4h,更优选为3h。在本发明中,升温至所述固化的温度的升温速率优选为10~15℃/min。

[0060] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属

于本发明保护的范围内。

[0061] 实施例1

[0062] 将分析纯铬粉和锌粉按质量比95:5混合,采用压力机将所得铬锌混合物压制成圆柱形的阳极材料,将所述阳极材料放置好后,利用纯度99.9%的氩气清洗设备管道并将设备抽真空至 3×10^{-3} Pa,然后按氩气与氢气的体积比为2.5:1通入氩气与氢气,调节电流为145A,电压为25V,采用直流电弧等离子体法制备得到Cr@ZnO纳米粉前驱体;

[0063] 在氩气气氛中,将所述Cr@ZnO纳米粉前驱体在室温下进行钝化10h,得到Cr@ZnO纳米粉;

[0064] 将所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水按质量比为1:1:1:100混合,超声1h,得到悬浊液;

[0065] 将所述悬浊液以3000rpm的转速搅拌3h,然后逐滴加入钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液(钛酸四丁酯与聚乙烯醇的质量比为3.5:1,钛酸四丁酯与Cr@ZnO纳米粉的质量比为2:1),于25℃下静置20h,将所得物料进行离心,将得到的固体物料依次进行洗涤和干燥,得到Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊;

[0066] 将正丙醇锆和乙酰乙酸乙酯按体积比1:1.5混合,超声30min,采用质量浓度为1mol/L的盐酸调节所得混合物料的pH值为2.5,超声30min,得到第一溶胶;将丙基三甲氧基硅烷、正丙醇和水按摩尔比1.5:4:2.5混合,超声20min,于30℃下进行水解4h,得到第二溶胶;将所述第一溶胶和第二溶胶按体积比1:1混合,超声2h,于室温下进行陈化2h,得到凝胶;

[0067] 将所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊与凝胶按质量比1:3混合,超声10min,于60℃下陈化20h,得到Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶;

[0068] 将高强钢(组成为C 0.23wt%,Mn 1.26wt%,Nb 0.003wt%,Si 0.233wt%,Ti 0.035wt%,余量为Fe。)进行表面预处理后浸入所述Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊改性的凝胶中,然后以均匀速度将高强钢平稳地提拉出来,在氩气保护下,以10℃/min的升温速率从室温升至90℃,保温进行固化3h,得到凝胶涂层高强钢。

[0069] 实施例2

[0070] 按照实施例1的方法制备凝胶涂层高强钢,不同之处在于,所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的质量比为2:2:1:100,钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯与聚乙烯醇的质量比为3:1,所述第一溶胶和第二溶胶的体积比为1:1.5,所述凝胶与Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊的质量比为3:1。

[0071] 实施例3

[0072] 按照实施例1的方法制备凝胶涂层高强钢,不同之处在于,所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的质量比为3:3:1:100,钛酸四丁酯与Cr@ZnO纳米粉的质量比为3:1,所述第一溶胶和第二溶胶的体积比为1:2.5,所述凝胶与Cr@ZnO@TiO纳米微胶囊的质量比为4:1。

[0073] 实施例4

[0074] 按照实施例1的方法制备凝胶涂层高强钢,不同之处在于,所述Cr@ZnO纳米粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和水的质量比为3:3:1:100,钛酸四丁酯与Cr@ZnO纳米粉的质量比为3:1,钛酸四丁酯的聚乙烯醇溶液中钛酸四丁酯与聚乙烯醇的质量比为3:1,所述第一溶

胶和第二溶胶的体积比为1:2,所述凝胶与Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的质量比为5:1。

[0075] 实施例5

[0076] 图1为实施例1制备的Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶中Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的SEM图,其中,图1a为图1b的放大图。由图1可知,所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊的粒径为20~50 μm 。

[0077] 在3.5wt.%NaCl环境中,对实施例1~4制备的凝胶涂层高强钢进行性能测试,并以未涂覆凝胶涂层的高强钢作为空白对照,具体如下:

[0078] 把凝胶涂层高强钢和未涂覆凝胶涂层的高强钢加工成1cm \times 1cm \times 1cm的试样,超声波清洗5min后干燥备用;将干燥后的试样一端用导电胶与铜导线连接,按照环氧树脂与固化剂质量比为3.5:1,将环氧树脂与固化剂混合,固封试样,待干燥后制备高强钢电极试样;采用上海辰华chi660电化学工作站进行电化学测试;

[0079] 按照GB/T1031-1995标准对凝胶涂层高强钢和未涂覆凝胶涂层的高强钢的粗糙度进行测试;

[0080] 按照ISO6507/1-82标准对凝胶涂层高强钢和未涂覆凝胶涂层的高强钢的显微硬度进行测试;

[0081] 结果见表1。

[0082] 表1实施例1~4制备的凝胶涂层高强钢的性能测试结果

[0083]

性能	空白对照样品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
粗糙度 (μm)	0.278	0.275	0.308	0.285	0.314
显微硬度 (HV)	245	238	258	246	253
腐蚀电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	7.52	7.13	6.37	6.11	5.58
腐蚀电位 (V)	-0.652	-0.646	-0.613	-0.585	-0.559

[0084] 由表1可知,本发明提供的Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊中耐蚀性优异的Cr、TiO₂与阳极牺牲材料ZnO协同作用,对腐蚀粒子具有良好的阻隔作用,将所述Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊对凝胶进行改性,所得Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊改性的凝胶形成的凝胶涂层与高强钢基体结合性良好,利用Cr@ZnO@TiO₂纳米微胶囊优异的耐蚀性能与凝胶本身致密的结构,所述凝胶涂层能够有效保护高强钢基体,使其具有优异的力学性能和耐腐蚀性能,适用于海洋环境下的恶劣条件。

[0085] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

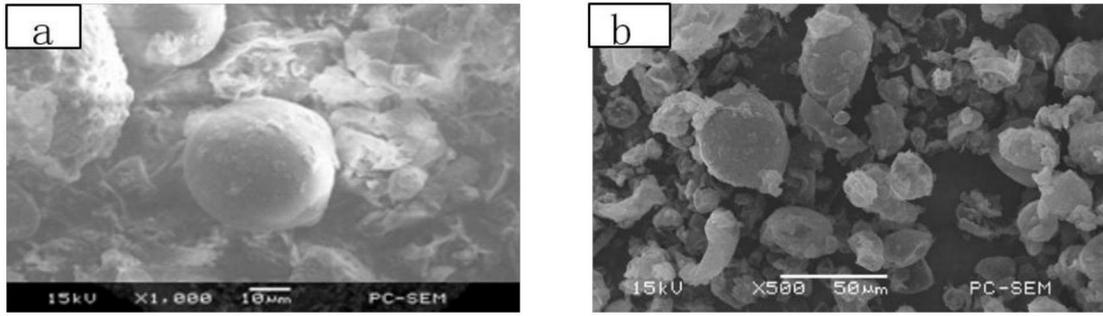


图1