



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111663166 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 202010424733.3

C25D 5/36 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.19

C25D 5/38 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00 (2011.01)

申请公布号 CN 111663166 A

审查员 张竞赛

(43) 申请公布日 2020.09.15

(73) 专利权人 暨南大学

地址 510632 广东省广州市天河区黄埔大道西601号

(72) 发明人 张鹏 曹琳 王启伟 李双建

王永喆

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

代理人 饶周全

(51) Int. Cl.

C25D 15/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种氮化硅纳米银复合电沉积涂层及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于氮化硅纳米复合表面涂层制备技术领域,具体公开了一种 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层及其制备方法与应用。步骤为:(1)将壳聚糖溶液与其他阳离子分散剂混合均匀,然后依次加入 Si_3N_4 粉和纳米银得到混合溶液;(2)将所得混合溶液经剪切分散得到纳米悬浮液,然后调节pH至中性;(3)将阴极和阳极电极材料放入所得纳米悬浮溶液中;并通入直流电,沉积得到 Si_3N_4 纳米银复合涂层;本发明提供的 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层,可以代替电镀铬涂层。该涂层制备简单快捷,环保无污染,且制备涂层对于基底材料有良好的保护作用,提高材料耐磨性能,解决特异构件镀层问题。

1. 一种 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将阳离子分散剂A与阳离子分散剂B混合均匀,然后依次加入 Si_3N_4 粉和纳米银得到混合溶液;

(2) 将步骤(1)所得混合溶液经剪切分散得到纳米悬浮液,然后调节pH至中性;

(3) 将阴极和阳极电极材料放入步骤(2)所得纳米悬浮溶液中;并通入直流电,沉积得到 Si_3N_4 纳米银复合涂层;

其中步骤(1)所述阳离子分散剂A为壳聚糖溶液,阳离子分散剂B为十六烷基三甲基溴化铵、聚醚酰亚胺和烷基二甲基苄基氯化铵中的至少一种;所述阳离子分散剂B与阳离子分散剂A的质量体积比为0.02g:20~25mL;

步骤(3)所述直流电的施加电压范围为10-60V,电流密度为0.01-0.5mA/cm²;

步骤(1)所述壳聚糖溶液的浓度为0.1%~0.4%wt。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

步骤(1)所述混合溶液中 Si_3N_4 粉的浓度为10-20g/L,纳米银的浓度为1-2g/L。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述混合溶液中 Si_3N_4 粉的粒径为0.5~3微米;纳米银的粒径为50-100 nm。

4. 根据权利要求1或2或3所述的方法,其特征在于:步骤(2)所述剪切分散在剪切分散机中进行,剪切分散的条件为:剪切分散机转速为300-500r/min,剪切分散5-10min后调整转速1500-2000r/min,再剪切分散10-15min。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述阴极与阳极在纳米悬浮溶液中的间距为1-2cm。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述沉积时间为1-5min。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述阴极材料为钛合金、纯钛或不锈钢;所述阳极材料为石墨或铂片。

8. 一种 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层通过权利要求1~7任一项所述方法制备得到。

9. 根据权利要求8所述 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层在耐摩擦防腐蚀部件中的应用。

一种氮化硅纳米银复合电沉积涂层及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于氮化硅(Si_3N_4)纳米复合表面涂层制备技术领域,特别涉及一种 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 电镀铬涂层因光洁度好、硬度高、耐磨耐蚀性强等优势,国内许多重要工业领域仍大量应用。但电镀铬工艺引发的环境污染、危害健康等问题,已成为制约我国建设环境友好型社会的顽疾。替代电镀铬的绿色表面处理技术为解决上述难题提供了突破口,但目前国内在车辆交通、钢铁、矿山等重大行业诸多典型部件仍缺失该类绿色技术。

发明内容

[0003] 为了克服上述现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层的制备方法。

[0004] 本发明另一目的在于提供上述方法制备得到的 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层。

[0005] 本发明再一目的在于提供上述 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层在耐摩擦防腐蚀部件中的应用。

[0006] 本发明的目的通过下述方案实现:

[0007] 一种 Si_3N_4 纳米银复合电沉积涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将阳离子分散剂A与阳离子分散剂B混合均匀,然后依次加入 Si_3N_4 粉和纳米银得到混合溶液;

[0009] (2) 将步骤(1)所得混合溶液经剪切分散得到纳米悬浮液,然后调节pH至中性;

[0010] (3) 将阴极和阳极电极材料放入步骤(2)所得纳米悬浮溶液中;并通入直流电,沉积得到 Si_3N_4 纳米银复合涂层;

[0011] 其中步骤(1)所述阳离子分散剂A为壳聚糖溶液,阳离子分散剂B为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚醚酰亚胺(PEI)和烷基二甲基苄基氯化铵(ADBAC)中的至少一种;

[0012] 所述阳离子分散剂B与阳离子分散剂A的质量体积比为0.02g:20~25mL。

[0013] 步骤(1)所述壳聚糖溶液的浓度为0.1%~0.4%wt;优选为0.2%wt。

[0014] 步骤(1)所述混合溶液中 Si_3N_4 粉的浓度为10-20g/L,粒径为0.5~3微米;纳米银的浓度为1-2g/L,粒径为50-100nm。

[0015] 步骤(2)所述剪切分散在剪切分散机中进行,剪切分散的条件为:剪切分散机转速为300-500r/min,剪切分散5-10min后调整转速1500-2000r/min,再剪切分散10-15min。

[0016] 步骤(2)所述条件pH至中性所用的试剂为本领域常用试剂,优选为NaOH、柠檬酸、柠檬酸钠、甲酸、尿素、草酸钠和溴化铵中的至少一种。

[0017] 步骤(3)所述阴极材料为钛合金、纯钛或不锈钢;优选地,在使用阴极材料前,先对其进行清洗,具体为抛光去油,然后用HF溶液擦拭表面。所述阳极材料为常用惰性电极,优选为石墨或铂片。

[0018] 步骤(3)所述阴极与阳极在纳米悬浮溶液中的间距为1-2cm。步骤(3)所述直流电的施加电压范围为10-60V,电流密度为0.01-0.5mA/cm²。

[0019] 步骤(3)所述沉积时间为1-5min。优选地,通入直流电进行沉积前,对纳米悬浮溶液搅拌10~30min。

[0020] 一种Si₃N₄纳米银复合电沉积涂层通过上述方法制备得到。

[0021] 所述Si₃N₄纳米银复合电沉积涂层在耐摩擦防腐蚀部件中的应用。

[0022] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及有益效果:

[0023] 本发明提供的Si₃N₄纳米银复合电沉积涂层,可以代替电镀铬涂层。该涂层制备简单快捷,环保无污染,且制备涂层对于基底材料有良好的保护作用,提高材料耐磨性能,解决特异构件镀层问题。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0025] 实施例中所用试剂如无特殊说明均可从市场常规购得。壳聚糖的脱乙酰度为85%-95%。

[0026] 实施例1-12中Si₃N₄纳米银复合涂层采用以下方法制得:

[0027] (1)壳聚糖溶液:将0.5g壳聚糖、0.25mL冰乙酸和247.5mL去离子水混合后,搅拌溶解7h以上,得到壳聚糖溶液。

[0028] (2)将上述壳聚糖溶液与0.02g阳离子分散剂混合均匀,然后加入1g Si₃N₄粉(1-2μm)和0.05g纳米银(50-100nm),再加入乙醇25mL得到混合溶液;

[0029] (3)将步骤(2)所得混合溶液放置在剪切分散机上,剪切分散机转速为300-500r/min,剪切分散5-10min后调整转速1500-2000r/min,继续剪切分散10-15min得到纳米悬浮液,然后调节pH至7.14;

[0030] (4)将阴极和阳极(Pt)电极材料放入步骤(3)所得pH=7.14的纳米悬浮溶液中,电极间距1-2cm;并通入直流电,施加电压40V,电流密度0.01-0.5mA/cm²,沉积1-5min得到Si₃N₄纳米银复合涂层。

[0031] 表1实施例1~12的条件参数及所得涂层的性能

[0032]

| | 壳聚糖 溶液 (mL) | CTAB (g) | PEI (g) | ADBAC (g) | 阴极 | 电流密度 (mA/cm ²) | 沉积时间 (min) | 涂层均 匀程度 | 摩擦 系数 |
|---|-------------------|-------------|------------|--------------|------|-------------------------------|---------------|------------|----------|
| 1 | 25 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 2 | 最好 | 0.26 |
| 2 | 25 | | 0.02 | | 纯 Ti | 0.16 | 2 | 好 | 0.29 |
| 3 | 25 | | | 0.02 | 纯 Ti | 0.17 | 2 | 好 | 0.27 |
| 4 | 25 | 0.02 | | | 不锈钢 | 0.16 | 2 | 最好 | 0.26 |
| 5 | 25 | 0.02 | | | 钛合金 | 0.15 | 2 | 最好 | 0.29 |

[0033]

| | | | | | | | | | |
|----|----|------|--|--|------|------|---|----|------|
| 6 | 25 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 1 | 最好 | 0.35 |
| 7 | 25 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 3 | 最好 | 0.25 |
| 8 | 25 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 4 | 最好 | 0.22 |
| 9 | 25 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 5 | 最好 | 0.26 |
| 10 | 20 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 2 | 好 | 0.41 |
| 11 | 10 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 2 | 一般 | 0.47 |
| 12 | 5 | 0.02 | | | 纯 Ti | 0.15 | 2 | 一般 | 0.53 |

[0034] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。