



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106046980 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201610489625.8

C09D 7/62(2018.01)

(22)申请日 2016.06.28

C09D 7/63(2018.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106046980 A

(56)对比文件

CN 102898885 A,2013.01.30,说明书全文.

CN 105349036 A,2016.02.24,说明书全文.

CN 101143989 A,2008.03.19,说明书全文.

(43)申请公布日 2016.10.26

(73)专利权人 山东科技大学

地址 266590 山东省青岛市经济技术开发区前湾港路579号

审查员 赵同音

(72)发明人 王力 赵欢 周圣文

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 谈杰

(51)Int.Cl.

C09D 133/00(2006.01)

C09D 5/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种不锈钢材料表面处理及防污方法

(57)摘要

本发明公开了一种不锈钢材料表面处理及防污方法,通过制备微米级二氧化硅粉体,利用掺杂有氨基化改性微米级二氧化硅的水性丙烯酸复合涂层在基体表面构筑形成微/纳米形貌,而不破坏基体材料表面,将复合涂层进一步与硬脂酸反应强化形成微/纳米分级结构,使表面具有超疏水性能,制得的不锈钢片涂层表面接触角可达到 152.8° ,滚动角为 8° ,呈现出优异的防污性能。本发明方法简单实用,原料来源广泛,价格便宜,具有广泛的工业应用价值。

1. 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:纳米二氧化硅的改性

1.1将干燥纳米二氧化硅粉体置于无水乙醇中,超声分散30min,制得分散液a;

1.2将硅烷偶联剂KH-550加入到乙醇和水的混合溶液中,用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;

1.3将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至70℃,回流反应6h,用无水乙醇洗涤3次,于110℃烘箱内干燥2h后研磨,将研磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于110℃烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体;

步骤二:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散

2.1在水性丙烯酸涂料中加入蒸馏水进行稀释,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;

2.2将改性微米级二氧化硅添加到稀释液中,超声分散30min,使其充分分散;

2.3将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将

丙烯酸和微米级二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在50℃下固化2h,制得不锈钢片涂层样品;

步骤三:硬脂酸溶液的自组装反应

将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间为3h,反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥。

2. 根据权利要求1所述的一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,步骤1.1中所述的二氧化硅粉体与无水乙醇的质量体积比为1:4g/ml。

3. 根据权利要求1所述的一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,步骤1.2中所述的硅烷偶联剂KH-550的质量分数为二氧化硅粉体的10%。

4. 根据权利要求1所述的一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,步骤1.2中所述的乙醇和水的混合溶液中按体积比为3:1配置。

5. 根据权利要求1所述的一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,步骤2.1中所述的水性丙烯酸涂料与蒸馏水的质量比为10:1。

6. 根据权利要求1所述的一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,步骤2.2中所述的改性微米级二氧化硅以1.2%的质量比添加到稀释液中。

7. 根据权利要求1所述的一种不锈钢材料表面处理及防污方法,其特征在于,步骤三中所述的硬脂酸乙醇溶液浓度为10%。

一种不锈钢材料表面处理及防污方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属表面处理和改性技术领域,具体涉及一种不锈钢材料表面处理及防污方法。

背景技术

[0002] 在化学工业、石油化工、原子能等工业中,金属腐蚀不仅造成惊人的经济损失,还可能危害人民的健康,有的甚至会长期造成严重的后果。金属腐蚀是金属受到周围介质的作用发生化学变化,其中主要的介质就是水。因此,赋予金属表面超疏水性能将会有效减缓金属的腐蚀。在日常生活中超疏水现象明显表现在植物表面和一些动物和昆虫的身体上,如荷叶、水稻叶片、蚊子的眼睛、蝴蝶的翅膀、水龟的腿、飞蛾的眼睛等等。受自然界中生物体超疏水性能的启发,人造超疏水表面的设计和发展一直备受关注,而金属超疏水表面除了有防腐蚀性能外,还具有自清洁、减阻、防结冰等特性。随着金属材料在工农产业中的广泛应用,金属基体超疏水表面也在基础研究和工业应用中被广泛开展起来。

[0003] 早在1997年,Barthlott和Neinhuis调查了200多种疏水植物物种的表面特征,结果表明,“荷叶效应”起源于微/纳米复合材料的结构与低表面能的疏水性蜡的结合。受此启发,近年来制备超疏水表面的技术方法可以简单划分为两类:一类是通过在具有低表面能的基材上构筑粗糙结构;另一类是通过用低表面能材料修饰粗糙表面。对大多数金属基材比如镁、铝、铁及其合金等而言,它们平滑的表面是亲水的。因此,要赋予金属基底超疏水性,一方面必须在表面构筑粗糙结构,另一方面还要用低表面能物质进行表面修饰。这两方面既可以同时进行,也可以分多步进行。

[0004] 金属超疏水表面具有很多宝贵的特性,在基础研究和工业应用方面取得了一定的进展,但是用来制备超疏水金属表面的方法都或多或少的存在着缺陷和不足,而且这些缺陷在一定程度上限制了其在工业中的应用,要将金属超疏水表面成功应用于工业生产中,还需从以下几点进行探索:

[0005] 1) 优化超疏水表面的制备工艺:理论上制备超疏水表面应该尽量工艺简单、环保、成本低廉。喷涂法操作简单,成本效益高,制备条件要求不苛刻,但在实际应用方面需要复杂的准备工作。除此之外,蚀刻过程通常会持续几分钟到几天,工艺过程复杂。

[0006] 2) 超疏水表面薄层耐久性和稳定性能有待提高:表面耐久性和稳定性的不足也是大多数超疏水表面的一个共同的弱点,因而限制了其在户外的应用前景。许多金属超疏水表面暴露于恶劣环境特别是有机溶剂和热的液体后容易失去超疏水性,说明其化学稳定性差;大多数报道称喷涂生产的超疏水涂层对基底粘附性较差,可能是由硬颗粒的松动和彼此之间的独立引起的。目前用来提高喷涂涂料与基底之间粘附性的方法大致有两种:一种是在喷涂涂层后添加一种粘结剂,这种方法可以提高涂层的物理稳定性,但会导致疏水性的下降,另一种方法是首先用所选材料和粘合剂构成混合物,然后喷涂到基板上,这种方法最近的一些研究中已得到良好的效果。

[0007] 3) 金属表面处理工艺易于大规模生产且便于施工:金属被用于工业生产的方方面

面,结构复杂,体积庞大,给超疏水表面的具体施工过程带来不小的挑战,部分技术如电化学工艺对施工设备要求较高,不适合大面积操作;金属构件表面易于修复且施工过程不能对基体造成永久性损坏。化学腐蚀法和等离子体处理技术很容易对金属基材产生永久性的损坏。

[0008] 4) 进一步拓展金属表面处理工艺对不同金属基底的广泛适用性:要求金属表面制备工艺适用性能强,对不同的金属基底具有广泛适用性。现阶段所制备的超疏水金属表面大多只适用于一种或有限的几种金属基底,适用性较弱;已制备成功的超疏水性的金属表面在被组装和改造后仍不失其超疏水性能。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于针对现有技术存在的不足,提出一种不锈钢材料表面处理及防污方法,利用超疏水性表面进行防污处理。

[0010] 本发明具体通过以下技术方案进行:

[0011] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,具体包括以下步骤:

[0012] 步骤一:纳米二氧化硅的改性

[0013] 1.1将干燥纳米二氧化硅粉体置于无水乙醇中,超声分散30min,制得分散液a;

[0014] 1.2将硅烷偶联剂KH-550加入到乙醇和水的混合溶液中,用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;

[0015] 1.3将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至70℃,回流反应6h,用无水乙醇洗涤3次,于110℃烘箱内干燥2h后研磨,将研磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于110℃烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体。

[0016] 步骤二:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散

[0017] 2.1在水性丙烯酸涂料中加入蒸馏水进行稀释,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;

[0018] 2.2将改性微米级二氧化硅添加到稀释液中,超声分散30min,使其充分分散;

[0019] 2.3将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将丙烯酸/微米二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在50℃下固化2h,制得不锈钢片涂层样品。

[0020] 步骤三:硬脂酸溶液的自组装反应

[0021] 将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间为3h,反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥。

[0022] 进一步的:

[0023] 本发明步骤1.1中所述的二氧化硅粉体与无水乙醇的质量体积比为1:4g/ml。

[0024] 本发明步骤1.2中所述的硅烷偶联剂KH-550的质量分数为二氧化硅粉体的10%。

[0025] 本发明步骤1.2中所述的乙醇和水的混合溶液中按体积比为3:1配置。

[0026] 本发明步骤2.1中所述的水性丙烯酸涂料与蒸馏水的质量比为10:1。

[0027] 本发明步骤2.2中所述的改性微米级二氧化硅以1.2%的质量比添加到稀释液中。

[0028] 本发明步骤三所述的硬脂酸乙醇溶液浓度为10%。

[0029] 本发明的有益效果:本发明技术方案利用掺杂有氨基化改性微米级二氧化硅的水性丙烯酸复合涂层在基体表面构筑形成微/纳米形貌,而不破坏基体材料表面,将复合涂层

进一步与硬脂酸反应强化形成微/纳米分级结构,使表面具有超疏水性能,制得的不锈钢片涂层表面接触角可达到 152.8° ,滚动角为 8° ,呈现出优异的防污性能。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明,以下所述,仅是对本发明的较佳实施例而已,并非对本发明做其他形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更为同等变化的等效实施例。凡是未脱离本发明方案内容,依据本发明的技术实质对以下实施例所做的任何简单修改或等同变化,均落在本发明的保护范围内。

[0031] 本发明公开了一种不锈钢材料表面处理及防污方法,利用掺杂有氨基化改性微米级二氧化硅的水性丙烯酸复合涂层在基体表面构筑形成微/纳米形貌,而不破坏基体材料表面,将复合涂层进一步与硬脂酸反应强化形成微/纳米分级结构,使表面具有超疏水性能。

[0032] 具体技术方案为:

[0033] 第一部分:纳米二氧化硅的改性。

[0034] 将一定质量的干燥纳米二氧化硅粉体置于无水乙醇中,二氧化硅粉体与无水乙醇的质量体积比为1:4g/ml,超声分散30min,制得分散液a;将硅烷偶联剂KH-550(质量分数为二氧化硅粉体的10%)加入到乙醇和水的混合溶液中(约12ml液体,体积比为3:1),用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至 70°C ,回流反应6h,后用无水乙醇洗涤3次,于 110°C 烘箱内干燥2h后研磨,将研磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于 110°C 烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体。

[0035] 第二部分:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散。

[0036] 在水性丙烯酸涂料中加入蒸馏水(质量分数为水性丙烯酸涂料的10%)进行稀释,水性丙烯酸涂料与蒸馏水的质量比为10:1,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;将改性微米级二氧化硅以0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%、2%的质量比添加到其中,超声分散30min,使其充分分散。将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将丙烯酸/微米级二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在 50°C 下固化2h,制得不锈钢片涂层样品。

[0037] 第三部分:硬脂酸溶液的自组装反应。

[0038] 将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为3%、5%、8%、10%、12%、15%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间分别为1h、2h、3h、5h、10h、15h、20h、24h、48h。反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥。

[0039] 实施例1

[0040] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,具体包括以下步骤:

[0041] 第一部分:纳米二氧化硅的改性。

[0042] 将一定质量(5g)的干燥纳米二氧化硅粉体置于20ml无水乙醇中,超声分散30min,制得分散液a;将硅烷偶联剂KH-550(质量分数为二氧化硅粉体的10%)加入到乙醇和水的混合溶液中(约12ml液体,体积比为3:1),用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至 70°C ,回流反应6h,后用无水乙醇洗涤3次,于 110°C 烘箱内干燥2h后研磨,将研

磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于110℃烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体。

[0043] 第二部分:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散。

[0044] 在5g水性丙烯酸涂料中加入0.5g蒸馏水(质量分数为水性丙烯酸涂料的10%)进行稀释,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;将改性微米级二氧化硅以1.2%的质量比添加到其中,超声分散30min,使其充分分散。将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将丙烯酸/微米级二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在50℃下固化2h,制得不锈钢片涂层样品。

[0045] 第三部分:硬脂酸溶液的自组装反应。

[0046] 将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为10%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间分别为3h。反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥即得。

[0047] 实施例2

[0048] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,具体包括以下步骤:

[0049] 第一部分:纳米二氧化硅的改性。

[0050] 将一定质量(10g)的干燥纳米二氧化硅粉体置于40ml无水乙醇中,超声分散30min,制得分散液a;将硅烷偶联剂KH-550(质量分数为二氧化硅粉体的10%)加入到乙醇和水的混合溶液中(约12ml液体,体积比为3:1),用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至70℃,回流反应6h,后用无水乙醇洗涤3次,于110℃烘箱内干燥2h后研磨,将研磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于110℃烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体。

[0051] 第二部分:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散。

[0052] 在10g水性丙烯酸涂料中加入1g蒸馏水(质量分数为水性丙烯酸涂料的10%)进行稀释,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;将改性微米级二氧化硅以1%的质量比添加到其中,超声分散30min,使其充分分散。将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将丙烯酸/微米级二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在50℃下固化2h,制得不锈钢片涂层样品。

[0053] 第三部分:硬脂酸溶液的自组装反应。

[0054] 将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为8%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间分别为2h。反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥即得。

[0055] 实施例3

[0056] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,具体包括以下步骤:

[0057] 第一部分:纳米二氧化硅的改性。

[0058] 将一定质量(5g)的干燥纳米二氧化硅粉体置于20ml无水乙醇中,超声分散30min,制得分散液a;将硅烷偶联剂KH-550(质量分数为二氧化硅粉体的10%)加入到乙醇和水的混合溶液中(约12ml液体,体积比为3:1),用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至70℃,回流反应6h,后用无水乙醇洗涤3次,于110℃烘箱内干燥2h后研磨,将研磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于110℃烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体。

[0059] 第二部分:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散。

[0060] 在5g水性丙烯酸涂料中加入0.5g蒸馏水(质量分数为水性丙烯酸涂料的10%)进行稀释,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;将改性微米级二氧化硅以1.5%的质量比添加到其中,超声分散30min,使其充分分散。将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将丙烯酸/微米级二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在50℃下固化2h,制得不锈钢片涂层样品。

[0061] 第三部分:硬脂酸溶液的自组装反应。

[0062] 将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为12%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间分别为5h。反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥即得。

[0063] 实施例4

[0064] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,具体包括以下步骤:

[0065] 第一部分:纳米二氧化硅的改性。

[0066] 将一定质量(5g)的干燥纳米二氧化硅粉体置于20ml无水乙醇中,超声分散30min,制得分散液a;将硅烷偶联剂KH-550(质量分数为二氧化硅粉体的10%)加入到乙醇和水的混合溶液中(约12ml液体,体积比为3:1),用稀盐酸调节pH至3-5之间,常温下磁力搅拌0.5h,制得水解液b;将水解液b逐滴加入到装有分散液a的三口烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中,升温至70℃,回流反应6h,后用无水乙醇洗涤3次,于110℃烘箱内干燥2h后研磨,将研磨后的粉末分散到蒸馏水中超声震动10min,取下层沉淀物于110℃烘箱内干燥6h后,研磨过400目筛得到改性的微米级二氧化硅粉体。

[0067] 第二部分:改性微米级二氧化硅在水性丙烯酸涂料中的分散。

[0068] 在5g水性丙烯酸涂料中加入0.5g蒸馏水(质量分数为水性丙烯酸涂料的10%)进行稀释,磁力搅拌10min得到均匀稀释液;将改性微米级二氧化硅以0.5%的质量比添加到其中,超声分散30min,使其充分分散。将不锈钢片表面打磨并用丙酮除油,无水乙醇去水,最后将丙烯酸/微米级二氧化硅涂层涂敷在薄片表面,在50℃下固化2h,制得不锈钢片涂层样品。

[0069] 第三部分:硬脂酸溶液的自组装反应。

[0070] 将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为3%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间分别为1h。反应完毕后再用乙醇和蒸馏水分别洗涤,常温下干燥即得。

[0071] 实施例5

[0072] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,制备过程同实施例4,不同之处在于将改性微米级二氧化硅以0.8%的质量比添加到丙烯酸涂料的稀释液中;将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为5%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间为2h。

[0073] 实施例6

[0074] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,制备过程同实施例2,不同之处在于将改性微米级二氧化硅以1.8%的质量比添加到丙烯酸涂料的稀释液中;将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为15%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间为10h。

[0075] 实施例7

[0076] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,制备过程同实施例2,不同之处在于将改性微米级二氧化硅以2%的质量比添加到丙烯酸涂料的稀释液中;将制备好的不锈钢片涂层

样品浸入到浓度为12%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间为15h。

[0077] 实施例8

[0078] 一种不锈钢材料表面处理及防污方法,制备过程同实施例2,不同之处在于将改性微米级二氧化硅以3%的质量比添加到丙烯酸涂料的稀释液中;将制备好的不锈钢片涂层样品浸入到浓度为10%的硬脂酸乙醇溶液中进行自组装反应,反应时间为20h。

[0079] 实施例9对比试验

[0080] 将影响本发明处理方法的因素:二氧化硅粒子的添加量、硬脂酸乙醇溶液浓度、自组装反应时间进行单因素分析,具体数据见表1~3。

[0081] 当硬脂酸浓度为10%,自组装反应时间为3h时,接触角随微米级二氧化硅粒子的添加量变化数据如下:

[0082] 表1接触角随微米级二氧化硅粒子的添加量变化

[0083]

添加量	0.5%	0.8%	1%	1.2%	1.5%	1.8%	2%	3%
接触角	106.1°	138.2°	144.6°	152.8°	140.2°	133.3°	120.3°	115.1

[0084] 当微米级二氧化硅粒子的添加量为1.2%,自组装反应时间为3h时,接触角随硬脂酸乙醇溶液浓度变化数据如下:

[0085] 表2接触角随硬脂酸乙醇溶液浓度变化

[0086]

浓度	3%	5%	8%	10%	12%	15%
接触角	130.2°	138.2°	141.5°	152.8°	120.3°	118.9°

[0087] 当硬脂酸浓度为10%,微米级二氧化硅粒子的添加量为1.2%,接触角随自组装反应时间变化的数据如下:

[0088] 表3接触角随自组装反应时间变化

[0089]

时间	1h	2h	3h	5h	10h	15h	20h	24h	48h
接触角	135.5°	144.8°	152.8°	130.2°	100.6°	99.9°	96.1°	98.7°	94.0°

[0090] 由表1~3数据综合考虑,本发明的最佳条件为本改性微米级二氧化硅以1.2%的质量比添加到稀释液中;硬脂酸乙醇溶液浓度为10%;自组装浸泡反应时间为3h。