

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102296339 A

(43) 申请公布日 2011.12.28

(21) 申请号 201110214166.X

(22) 申请日 2011.07.28

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 王志江 姜兆华

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 韩末洙

(51) Int. Cl.

C25D 11/04 (2006.01)

C25D 11/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

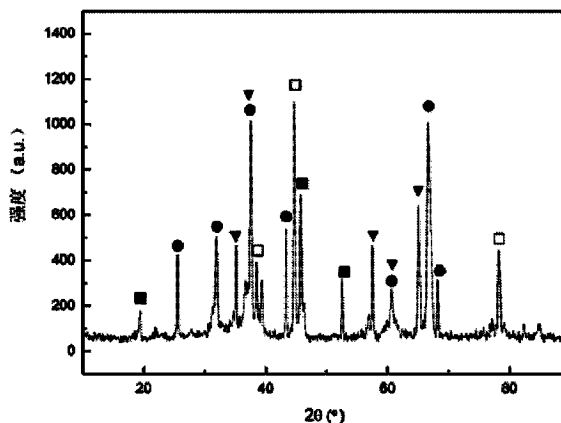
## (54) 发明名称

铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法

## (57) 摘要

铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,涉及一种在铝合金及铝基复合材料制备蓝色陶瓷膜层的方法。解决现有微弧氧化方法不能在铝合金及铝基复合材料表面制备得到颜色均匀的蓝色陶瓷膜层,及用于制备蓝色陶瓷膜的电解液失效快、不能反复多次使用的问题。

1. 配制电解液,电解液中至少包含主成膜剂和着色添加剂,主成膜剂为磷酸、硫酸和柠檬酸中的一种或其中几种的组合物;2. 将清洗过的铝基材固定置于电解液中,启动电源,氧化即可。在铝基材表面得到的蓝色陶瓷膜层中均匀分布着呈现蓝色的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,蓝色均匀美观。陶瓷膜层与铝基材结合强度高,具有优异的耐磨、耐腐蚀、耐热性能。实现了装饰性和结构性涂层一体化的制备。



1. 铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其是通过以下步骤实现的:一、清洗铝基材表面,除去表面油污和杂质,所述铝基材为铝合金或者铝基复合材料;二、配制电解液:按主成膜剂浓度为 $1\text{g/L} \sim 50\text{g/L}$ 、着色添加剂浓度为 $1\text{g/L} \sim 50\text{g/L}$ 、辅助成膜剂浓度为 $0\text{g/L} \sim 40\text{g/L}$ 和络合剂浓度为 $0\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水,配制得电解液,其中,主成膜剂为磷酸、硫酸和柠檬酸中的一种或其中几种的组合物,着色添加剂为含钴元素的无机盐或者有机盐;三、将经步骤一处理后的铝基材固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液中,然后以铝基材为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用直流电源或单向脉冲电源,在电流密度为 $0.01\text{A/cm}^2 \sim 0.20\text{A/cm}^2$ 条件下氧化 $10 \sim 180\text{min}$ ;四、将经步骤三处理后的铝基材取出,冲洗后自然干燥或在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下烘干,在铝基材表面得到蓝色陶瓷膜层,完成铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

2. 根据权利要求1所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤一中铝基材为牌号为LY12、LF3、LD11、LC4、Z1101或L3的铝合金,或者为以碳化硅、硼酸铝、硼酸镁或者氧化铝为增强体增强的铝基复合材料。

3. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤二中按主成膜剂浓度为 $4\text{g/L} \sim 30\text{g/L}$ 、着色添加剂浓度为 $3\text{g/L} \sim 30\text{g/L}$ 、辅助成膜剂浓度为 $0.5\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ 和络合剂浓度为 $0.5\text{g/L} \sim 5\text{g/L}$ 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。

4. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤二中按主成膜剂浓度为 $8\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ 、着色添加剂浓度为 $8\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ 、辅助成膜剂浓度为 $1\text{g/L} \sim 10\text{g/L}$ 和络合剂浓度为 $0.8\text{g/L} \sim 2\text{g/L}$ 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。

5. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤二中按主成膜剂浓度为 $8\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ 、着色添加剂浓度为 $8\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ 分别称取主成膜剂、着色添加剂和水。

6. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤二中着色添加剂为硫酸钴、醋酸钴、氯化钴或者硝酸钴。

7. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤三三中在电流密度为 $0.04\text{A/cm}^2 \sim 0.12\text{A/cm}^2$ 条件下氧化 $90 \sim 150\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤三三中在电流密度为 $0.05\text{A/cm}^2 \sim 0.08\text{A/cm}^2$ 条件下氧化 $100 \sim 140\text{min}$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于步骤三采用以下步骤代替:将经步骤一处理后的铝基材固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液中,然后以铝基材为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用双相脉冲交流电源,调整峰值电压范围在 $-200 \sim 600\text{V}$ 之间,正、负相电流密度值为 $0.01\text{A/cm}^2 \sim 0.16\text{A/cm}^2$ ,频率为 $10 \sim 2000\text{Hz}$ ,正、负相占空比为 $0.1 \sim 0.45$ ,恒流条件下氧化 $10 \sim 180\text{min}$ 。

10. 根据权利要求9所述的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其特征在于正、负相电流密度值为 $0.05\text{A/cm}^2 \sim 0.09\text{A/cm}^2$ ,频率为 $200 \sim 500\text{Hz}$ ,正、负相占空比为 $0.3 \sim 0.45$ ,恒流条件下氧化 $80 \sim 100\text{min}$ 。

## 铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在铝合金及铝基复合材料制备蓝色陶瓷膜层的方法。

### 背景技术

[0002] 铝质材料是用量仅次于钢铁的一类重要金属材料,在航空航天、交通运输、印刷、建筑等领域被广泛应用。但是铝质材料存在外观单一、质地软和在潮湿大气中易于腐蚀的缺点,很难满足航天工业、航海工业、汽车工业和建筑工业对铝质材料装饰性和强耐侯性的要求。为了提高铝质材料的装饰效果、增强抗腐蚀性及延长使用寿命,铝质材料一般都要进行表面处理。表面蓝色装饰的铝质材料一般采用阳极氧化 / 化学染色技术,该种制备工艺首先对铝质材料进行阳极氧化,使材料的表面生成多孔的氧化膜,然后将蓝色染料浸渍进多孔氧化膜的内部,从而获得蓝色装饰的铝质材料。这种技术虽然实现了铝质材料蓝色装饰的效果,但是采用该工艺得到的材料耐磨性较差;染料与基底结合差,在雨水冲刷和日光照射,染料会被冲走和发生氧化,使铝质材料丧失蓝色,或导致蓝色呈斑点状不均匀分布在铝质材料表面,使装饰作用大大丧失。开发一种能够使铝质材料表面生成一层强耐侯性、耐磨损、抗腐蚀蓝色陶瓷膜层的改性方法具有重要意义。

[0003] 液相等离子体氧化是一项在金属表面原位生长陶瓷膜的新技术。微等离子体氧化过程中产生的放电是对金属表面局部微区的作用,放电通道温度高达 4000 ~ 8000℃ (但电解液温度为室温),压力可达 100MPa 以上,等离子体氧化过程中电解质溶液和阳极材料均参与反应,陶瓷膜是在基体上原位生长,陶瓷膜均匀性好,与基体结合强度高,陶瓷膜层具有优异的耐磨、耐腐蚀、耐热性能。利用微等离子体氧化技术可以同时大量形状复杂的零件进行全方位的处理,不受基体尺寸形状的限制,这是其它表面改性技术所难以达到的。

[0004] 对于在铝合金基体上蓝色微弧氧化陶瓷膜层的制备虽有文献报道,但是已报道的膜层是在碱性电解液体系制备的,Co<sup>2+</sup> 离子在碱性体系中极不稳定,很快形成沉淀,沉降下来,这就导致电解液很快失效,不能反复多次使用,而且由于反应过程中 Co<sup>2+</sup> 离子在溶液中的含量是不稳定的,制备的蓝色膜层颜色不均匀,美观性极差。因此,发展一种可制备颜色分布均匀的蓝色膜层技术具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有微弧氧化方法不能在铝合金及铝基复合材料表面制备得到颜色均匀的蓝色陶瓷膜层,及用于制备蓝色陶瓷膜的电解液失效快、不能反复多次使用的问题,本发明提供了一种铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0006] 本发明的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法是通过以下步骤实现的:一、清洗铝基材表面,除去表面油污和杂质,所述铝基材为铝合金或者铝基复合材料;二、配制电解液:按主成膜剂浓度为 1g/L ~ 50g/L、着色添加剂浓度为 1g/L ~ 50g/L、辅助成膜剂浓度为 0g/L ~ 40g/L 和络合剂浓度为 0g/L ~ 20g/L 分别称取主成膜剂、着

色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水,配制得电解液,其中,主成膜剂为磷酸、硫酸和柠檬酸中的一种或其中几种的组合物,着色添加剂为含钴元素的无机盐或者有机盐;三、将经步骤一处理后的铝基材固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液中,然后以铝基材为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用直流电源或单向脉冲电源,在电流密度为  $0.01\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.20\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化  $10 \sim 180\text{min}$ ;四、将经步骤三处理后的铝基材取出,冲洗后自然干燥或在  $80 \sim 100^\circ\text{C}$  下烘干,在铝基材表面得到蓝色陶瓷膜层,完成铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0007] 本发明步骤三中还可以采用以下步骤代替:将经步骤一处理后的铝基材固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液中,然后以铝基材为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用双相脉冲交流电源,调整峰值电压范围在  $-200 \sim 600\text{V}$  之间,正、负相电流密度值为  $0.01\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.16\text{A}/\text{cm}^2$ ,频率为  $10 \sim 2000\text{Hz}$ ,正、负相占空比为  $0.1 \sim 0.45$ ,恒流条件下氧化  $10 \sim 180\text{min}$ 。

[0008] 本发明步骤二中的辅助成膜剂为硼酸、硼砂和磷酸钠中的一种或其中的几种按任意比的组合。步骤二中的络合剂为乙二胺四乙酸和酒石酸中的一种或两种的按任意比的组合。步骤二中的着色添加剂具体为硫酸钴、醋酸钴、氯化钴或者硝酸钴。

[0009] 本发明采用酸性电解液体系,含钴元素的无机盐或者有机盐的着色添加剂在酸性电解液体系中稳定的以  $\text{Co}^{2+}$  离子形式存在,不会形成沉淀,因此,在氧化过程中,电解液稳定,能反复使用十次以上。在电解液中有  $\text{Co}^{2+}$  离子稳定存在,在等离子体氧化过程中,在铝基材的表面会生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  组分,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  呈现蓝色,该组分均匀分布在陶瓷膜层的表面,根据其在膜层含量的多少决定了膜层的颜色为深蓝还是浅蓝。通过调节电流密度和着色添加剂浓度的方式实现  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  在膜层中含量的变化。

[0010] 利用本发明的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,在铝基材(铝合金及铝基复合材料)表面得到的蓝色陶瓷膜层的蓝色均匀,美观。而且原位生长的蓝色陶瓷膜层与铝基材(铝合金及铝基复合材料)结合强度高,具有优异的耐磨、耐腐蚀、耐热性能。实现了装饰性和结构性涂层一体化的制备。

[0011] 本发明在铝合金及铝基复合材料表面原位生长得到的蓝色陶瓷膜层采用 GCr15 轴承钢球进行摩擦磨损性能测试,耐磨性高,180N 高载荷  $150\text{rev.}/\text{min}$  的转速下磨损,失重率最优仅为  $8\text{mg}/\text{min}$ 。

[0012] 本发明利用蓝色陶瓷膜层在 3.5% 的 NaCl 溶液中的 Tafel 曲线来评价陶瓷膜的耐腐蚀性能,测试得,极化电阻由 LY12 铝合金的  $0.08 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$  最优地提高到  $1.90 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ ,耐腐蚀性能大幅度提高。

[0013] 本发明的在铝合金及铝基复合材料表面原位生长得到的蓝色陶瓷膜层经热震实验测试得经过 120 次循环,膜层颜色无变化、无膜层脱落或起皮现象发生。

## 附图说明

[0014] 图 1 是具体实施方式二十六在 LY12 铝合金表面得到蓝色陶瓷膜层的 X-射线衍射谱图。

## 具体实施方式

[0015] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的

任意组合。

[0016] 具体实施方式一：本实施方式为铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法，其是通过以下步骤实现的：一、清洗铝基材表面，除去表面油污和杂质，所述铝基材为铝合金或者铝基复合材料；二、配制电解液：按主成膜剂浓度为 1g/L ~ 50g/L、着色添加剂浓度为 1g/L ~ 50g/L、辅助成膜剂浓度为 0g/L ~ 40g/L 和络合剂浓度为 0g/L ~ 20g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水，配制得电解液，其中，主成膜剂为磷酸、硫酸和柠檬酸中的一种或其中几种的组合物，着色添加剂为含钴元素的无机盐或者有机盐；三、将经步骤一处理后的铝基材固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液中，然后以铝基材为阳极，不锈钢槽体为阴极，采用直流电源或单向脉冲电源，在电流密度为  $0.01\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.20\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化 10 ~ 180min；四、将经步骤三处理后的铝基材取出，冲洗后自然干燥或在 80 ~ 100℃ 下烘干，在铝基材表面得到蓝色陶瓷膜层，完成铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0017] 本实施方式中主成膜剂为磷酸、硫酸和柠檬酸中的几种的组合物时，以任意比组合。

[0018] 本实施方式采用酸性电解液体系，含钴元素的无机盐或者有机盐的着色添加剂在酸性电解液体系中稳定的以  $\text{Co}^{2+}$  离子形式存在，不会形成沉淀，因此，在氧化过程中，电解液稳定，能反复使用十次以上。在电解液中有  $\text{Co}^{2+}$  离子稳定存在，在等离子体氧化过程中，在铝基材的表面会生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  组分， $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  呈现蓝色，该组分均匀分布在陶瓷膜层的表面，根据其在膜层含量的多少决定了膜层的颜色为深蓝还是浅蓝。本实施方式通过调节电流密度和着色添加剂浓度的方式实现  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  在膜层中的含量达 1% ~ 77%。

[0019] 利用本实施方式的铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法，在铝基材（铝合金及铝基复合材料）表面得到的蓝色陶瓷膜层的蓝色均匀，美观。而且原位生长的蓝色陶瓷膜层与铝基材（铝合金及铝基复合材料）结合强度高，具有优异的耐磨、耐腐蚀、耐热性能。实现了装饰性和结构性涂层一体化的制备。

[0020] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中清洗铝基材表面的具体方法为：将铝基材置于乙醇或丙酮中，将铝基材表面油污和杂质清洗除去，再打磨去掉氧化膜即可。其它步骤及参数与具体实施方式一相同。

[0021] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是步骤一中铝基材为牌号为 LY12、LF3、LD11、LC4、Z1101 或 L3 的铝合金，或者为以碳化硅、硼酸铝、硼酸镁或者氧化铝为增强体增强的铝基复合材料。其它步骤及参数与具体实施方式一或二相同。

[0022] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一、二或三不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 1g/L ~ 50g/L、着色添加剂浓度为 1g/L ~ 50g/L、辅助成膜剂浓度为 0.1g/L ~ 40g/L 和络合剂浓度为 0.1g/L ~ 20g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一、二或三相同。

[0023] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一、二或三不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 2g/L ~ 40g/L、着色添加剂浓度为 1.5g/L ~ 40g/L、辅助成膜剂浓度为 0.2g/L ~ 30g/L 和络合剂浓度为 0.2g/L ~ 10g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一、二或三相同。

[0024] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一、二或三不同的是步骤二中按主

成膜剂浓度为 4g/L ~ 30g/L、着色添加剂浓度为 3g/L ~ 30g/L、辅助成膜剂浓度为 0.5g/L ~ 20g/L 和络合剂浓度为 0.5g/L ~ 5g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一、二或三相同。

[0025] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一、二或三不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 8g/L ~ 20g/L、着色添加剂浓度为 8g/L ~ 20g/L、辅助成膜剂浓度为 1g/L ~ 10g/L 和络合剂浓度为 0.8g/L ~ 2g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一、二或三相同。

[0026] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一、二或三不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 16g/L、着色添加剂浓度为 14g/L、辅助成膜剂浓度为 2g/L 和络合剂浓度为 1g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂、辅助成膜剂、络合剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一、二或三相同。

[0027] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 1g/L ~ 50g/L 和着色添加剂浓度为 1g/L ~ 50g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0028] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 2g/L ~ 40g/L、着色添加剂浓度为 1.5g/L ~ 40g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0029] 具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 4g/L ~ 30g/L、着色添加剂浓度为 3g/L ~ 30g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0030] 具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 8g/L ~ 20g/L、着色添加剂浓度为 8g/L ~ 20g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0031] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤二中按主成膜剂浓度为 14g/L、着色添加剂浓度为 16g/L 分别称取主成膜剂、着色添加剂和水。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0032] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式一至十三之一不同的是步骤二中着色添加剂为硫酸钴、醋酸钴、氯化钴或者硝酸钴。其它步骤及参数与具体实施方式一至十三之一相同。

[0033] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式一至十四之一不同的是步骤二中的辅助成膜剂为硼酸、硼砂和磷酸钠中的一种或其中的几种按任意比的组合。其它步骤及参数与具体实施方式一至十四之一相同。

[0034] 具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式一至十五之一不同的是步骤二中的络合剂为乙二胺四乙酸和酒石酸中的一种或两种的按任意比的组合。其它步骤及参数与具体实施方式一至十五之一相同。

[0035] 具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式一至十六之一不同的是步骤三中的电流密度为  $0.02\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.15\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化 60 ~ 160min。其它步骤及参数与具体实施方式一至十六之一相同。

[0036] 具体实施方式十八：本实施方式与具体实施方式一至十六之一不同的是步骤三中

在电流密度为  $0.04\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.12\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化  $90 \sim 150\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式一至十六之一相同。

[0037] 具体实施方式十九：本实施方式与具体实施方式一至十六之一不同的是步骤三中在电流密度为  $0.05\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.08\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化  $100 \sim 140\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式一至十六之一相同。

[0038] 具体实施方式二十：本实施方式与具体实施方式一至十六之一不同的是步骤三中在电流密度为  $0.06\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化  $120\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式一至十六之一相同。

[0039] 具体实施方式二十一：本实施方式与具体实施方式一至二十之一不同的是步骤三中还可以采用以下步骤代替：将经步骤一处理后的铝基材固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液中，然后以铝基材为阳极，不锈钢槽体为阴极，采用双相脉冲交流电源，调整峰值电压范围在  $-200 \sim 600\text{V}$  之间，正、负相电流密度值为  $0.01\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.16\text{A}/\text{cm}^2$ ，频率为  $10 \sim 2000\text{Hz}$ ，正、负相占空比为  $0.1 \sim 0.45$ ，恒流条件下氧化  $10 \sim 180\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式一至二十之一相同。

[0040] 本实施方式中正相电流密度与负相电流密度的比例是  $1 : 1$ 。

[0041] 具体实施方式二十二：本实施方式与具体实施方式二十一不同的是正、负相电流密度值为  $0.02\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.15\text{A}/\text{cm}^2$ ，频率为  $50 \sim 1500\text{Hz}$ ，正、负相占空比为  $0.15 \sim 0.45$ ，恒流条件下氧化  $20 \sim 150\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式二十一相同。

[0042] 具体实施方式二十三：本实施方式与具体实施方式二十一不同的是正、负相电流密度值为  $0.04\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.12\text{A}/\text{cm}^2$ ，频率为  $100 \sim 1000\text{Hz}$ ，正、负相占空比为  $0.2 \sim 0.45$ ，恒流条件下氧化  $50 \sim 120\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式二十一相同。

[0043] 具体实施方式二十四：本实施方式与具体实施方式二十一不同的是正、负相电流密度值为  $0.05\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.09\text{A}/\text{cm}^2$ ，频率为  $200 \sim 500\text{Hz}$ ，正、负相占空比为  $0.3 \sim 0.45$ ，恒流条件下氧化  $80 \sim 100\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式二十一相同。

[0044] 具体实施方式二十五：本实施方式与具体实施方式二十一不同的是正、负相电流密度值为  $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ ，频率为  $300\text{Hz}$ ，正、负相占空比为  $0.45$ ，恒流条件下氧化  $90\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式二十一相同。

[0045] 具体实施方式二十六：本实施方式为铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法，其是通过以下步骤实现的：一、用乙醇清洗铝基材表面，除去表面油污和杂质，所述铝基材为牌号为 LY12 的铝合金；二、配制电解液：按主成膜剂磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 浓度为  $16\text{g}/\text{L}$ 、着色添加剂醋酸钴浓度为  $14\text{g}/\text{L}$ 、辅助成膜剂硼酸浓度为  $2\text{g}/\text{L}$  和络合剂乙二胺四乙酸浓度为  $1\text{g}/\text{L}$  分别称取磷酸、醋酸钴、硼酸、乙二胺四乙酸和水，配制得电解液；三、将经步骤一处理后的 LY12 铝合金固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液（步骤二配制的）中，然后以 LY12 铝合金为阳极，不锈钢槽体为阴极，采用单向脉冲电源，在电流密度为  $0.06\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化  $120\text{min}$ ；四、将经步骤三处理后的 LY12 铝合金取出，冲洗后自然干燥，在 LY12 铝合金表面得到蓝色陶瓷膜层，完成 LY12 铝合金表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0046] 本实施方式在 LY12 铝合金表面得到蓝色陶瓷膜层中蓝色分布均匀，膜层美观。其 X-射线衍射谱图如图 1 所示，图中“▼”为  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ，“●”为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，“■”为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，“□”为 Al。可见，本实施方式的蓝色陶瓷膜层中含有  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  组分， $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  呈现蓝色，并且

CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组分均匀分布在陶瓷膜层。

[0047] 本实施方式在 LY12 铝合金表面原位生长得到的蓝色陶瓷膜层采用 GCr15 轴承钢球进行摩擦磨损性能测试,测试得在 180N 高载荷 150rev./min 的转速下磨损,失重率仅为 8mg/min,耐磨性高。

[0048] 本实施方式利用蓝色陶瓷膜层在 3.5% 的 NaCl 溶液中的 Tafel 曲线来评价陶瓷膜的耐腐蚀性能,测试软件为 CHI1140,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,测试面积为 1cm<sup>2</sup>,测试得,极化电阻由 LY12 铝合金的  $0.08 \times 10^7 \Omega / \text{cm}^2$  提高到  $1.90 \times 10^7 \Omega / \text{cm}^2$ ,耐腐蚀性能大幅度提高。

[0049] 本实施方式对在 LY12 铝合金表面原位生长得到的蓝色陶瓷膜层进行热震实验,热震实验具体操作如下:使用可控硅高温电炉作为加热装置,先将电炉加热到 300℃,将试样放进电炉中,保温 8min 后迅速取出并投入到冷水中,观察试样表面形态,膜层不起泡、不出现片状剥落等与基体分离的现象,说明膜基结合良好,如果试样经一次热冲击后无任何变化,应按上述方法继续进行热冲击直到陶瓷膜遭到破坏为止,记录热冲击循环次数。按上述方法进行热震实验后,本实施方式的在 LY12 铝合金表面原位生长得到的蓝色陶瓷膜层经过 120 次循环,膜层颜色无变化、无膜层脱落或起皮现象发生。

[0050] 可见,本实施方式的方法原位生长的蓝色陶瓷膜层与 LY12 铝合金结合强度高,具有优异的耐磨、耐腐蚀、耐热性能。实现了装饰性和结构性涂层一体化的制备。

[0051] 具体实施方式二十七:本实施方式为为铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其是通过以下步骤实现的:一、用乙醇清洗铝基材表面,除去表面油污和杂质,所述铝基材为牌号为 LY12 的铝合金;二、将经步骤一处理后的 LY12 铝合金固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液(此电解液为具体实施方式二十七使用过的电解液)中,然后以 LY12 铝合金为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用单向脉冲电源,在电流密度为  $0.06\text{A}/\text{cm}^2$  条件下氧化 120min;四、将经步骤三处理后的 LY12 铝合金取出,冲洗后自然干燥,在 LY12 铝合金表面得到蓝色陶瓷膜层,完成 LY12 铝合金表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0052] 本实施方式经过步骤四将 LY12 铝合金取出后,再取新的 LY12 的铝合金基材,重复利用电解液进行在 LY12 铝合金表面原生生长蓝色陶瓷膜层,如此重复利用旧电解液,得到 12 个在 LY12 铝合金表面得到的蓝色陶瓷膜层。

[0053] 观察上述 12 个在 LY12 铝合金表面得到的蓝色陶瓷膜层,蓝色均匀,膜层美观。具有与具体实施方式二十六中的蓝色陶瓷膜层相同的耐磨、耐腐蚀、耐热性能。实现了装饰性和结构性涂层一体化的制备。

[0054] 具体实施方式二十八:本实施方式为铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其是通过以下步骤实现的:一、用乙醇清洗铝基材表面,除去表面油污和杂质,所述铝基材为牌号为 LY12 的铝合金;二、配制电解液:按主成膜剂磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)浓度为 16g/L、着色添加剂醋酸钴浓度为 14g/L、辅助成膜剂硼酸浓度为 2g/L 和络合剂乙二胺四乙酸浓度为 1g/L 分别称取磷酸、醋酸钴、硼酸、乙二胺四乙酸和水,配制得电解液;三、将经步骤一处理后的 LY12 铝合金固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液(步骤二配制的)中,然后以 LY12 铝合金为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用双相脉冲交流电源,调整峰值电压范围在 -200 ~ 600V 之间,正、负相电流密度值为  $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ ,频率为 300Hz,正、负相占空比为 0.45,恒流条件下氧化 90min;四、将经步骤三处理后的 LY12 铝合金取出,冲洗后在 80 ~



100℃下烘干,在 LY12 铝合金表面得到蓝色陶瓷膜层,完成 LY12 铝合金表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0055] 本实施方式步骤三中正相电流密度与负相电流密度相等。

[0056] 本实施方式在 LY12 铝合金表面得到的蓝色陶瓷膜层,蓝色均匀,膜层美观。

[0057] 按照具体实施方式二十六中记载的测试方法,对本实施方式的蓝色陶瓷膜层进行耐磨、耐腐蚀、耐热性能测试,测试得到的蓝色陶瓷膜层的耐磨、耐腐蚀、耐热性能与具体实施方式二十六所述的陶瓷膜层的性能相近。

[0058] 具体实施方式二十九:本实施方式为铝合金及铝基复合材料表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法,其是通过以下步骤实现的:一、用丙酮清洗铝基材表面,除去表面油污和杂质,再打磨去表层氧化膜,所述铝基材为牌号为 LY12 的铝合金;二、配制电解液:按主成膜剂磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 浓度为 14g/L 和着色添加剂醋酸钴浓度为 16g/L 分别称取磷酸、醋酸钴和水,配制得电解液;三、将经步骤一处理后的 LY12 铝合金固定置于盛在不锈钢槽体中的电解液(步骤二配制的)中,然后以 LY12 铝合金为阳极,不锈钢槽体为阴极,采用单向脉冲电源,在电流密度为  $0.06A/cm^2$  条件下氧化 120min;四、将经步骤三处理后的 LY12 铝合金取出,冲洗后自然干燥,在 LY12 铝合金表面得到蓝色陶瓷膜层,完成 LY12 铝合金表面原位生长蓝色陶瓷膜层的方法。

[0059] 本实施方式在 LY12 铝合金表面得到的蓝色陶瓷膜层,蓝色均匀,膜层美观。

[0060] 按照具体实施方式二十六中记载的测试方法,对本实施方式的蓝色陶瓷膜层进行耐磨、耐腐蚀、耐热性能测试,测试得到的蓝色陶瓷膜层的耐磨、耐腐蚀、耐热性能与具体实施方式二十六所述的陶瓷膜层的性能相近。

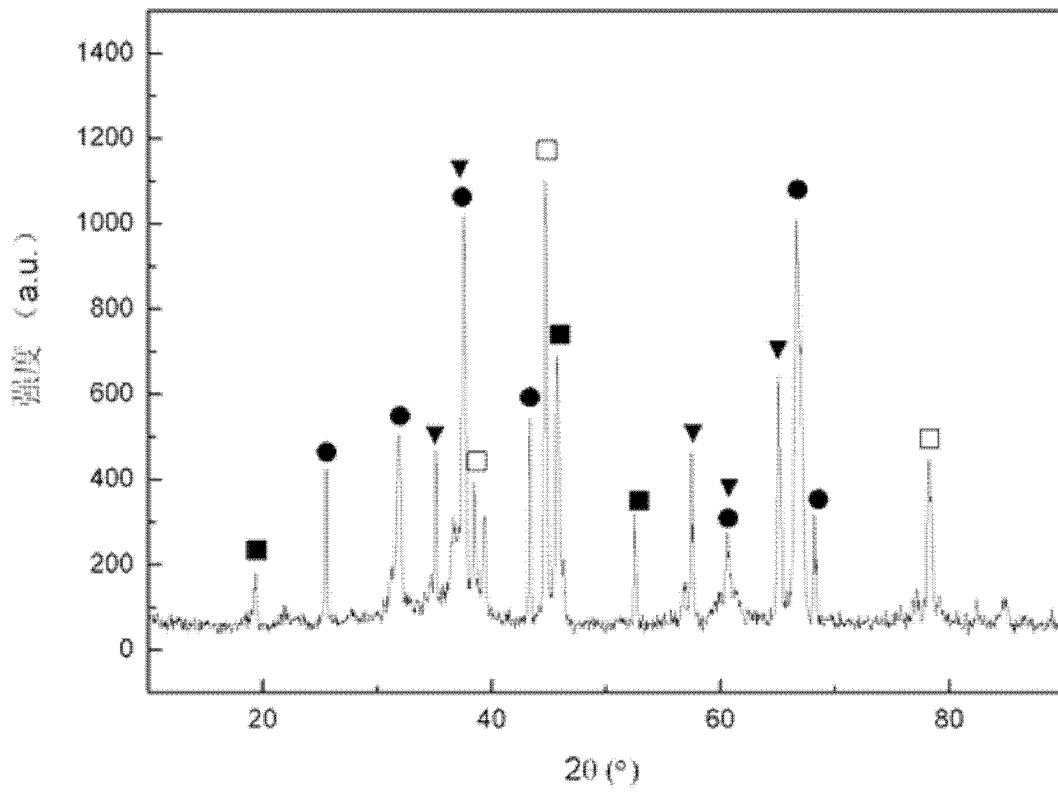


图 1