



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109072473 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201680084961.2

(22) 申请日 2016.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109072473 A

(43) 申请公布日 2018.12.21

(30) 优先权数据
PA201600250 2016.04.27 DK

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/061383 2016.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2017/186315 EN 2017.11.02

(73) 专利权人 邦及奥卢夫森公司
地址 丹麦斯楚厄

(72) 发明人 I·康斯塔德 F·延森
R·安巴特 K·博尔多 (续)

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 吴小瑛 吕锋锋

(51) Int.Cl.

G25D 11/02 (2006.01) (续)

(56) 对比文件

CN 1670263 A, 2005.09.21

JP S4916636 A, 1974.02.14

CN 105492662 A, 2016.04.13

WO 2012076467 A2, 2012.06.14

CN 104428454 A, 2015.03.18

US 2015090598 A1, 2015.04.02

CN 103014808 A, 2013.04.03

US 5112449 A, 1992.05.12

CN 102834551 A, 2012.12.19

CN 101392397 A, 2009.03.25

WO 2015065572 A1, 2015.05.07 (续)

审查员 徐晶

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

具有定制的漫反射和镜面反射水平的高反
射的阳极化的Al表面

(57) 摘要

本发明涉及在物体上获得反射性的阳极化
铝表面的方法。本发明特别涉及获得具有白色外
观的反射性的阳极化铝表面的方法。



[接上页]

(72) 发明人 V·C·古德拉

(51) Int.Cl.

G25D 11/10 (2006.01)

G25D 11/14 (2006.01)

G23C 24/00 (2006.01)

G22F 1/04 (2006.01)

(56) 对比文件

Visweswara Chakravarthy Gudla等.High frequency anodising of aluminium-TiO₂ surface composites: Anodising behaviour and optical appearance.《Surface &

Coatings Technology》.2015,第277卷

Visweswara Chakravarthy Gudla等.High frequency anodising of aluminium-TiO₂ surface composites: Anodising behaviour and optical appearance.《Surface & Coatings Technology》.2015,第277卷

V .C .Gudla等.Effect of High Frequency Pulsing on the Interfacial Structure of Anodized Aluminium-TiO₂.《Journal of The Electrochemical Society》.2015,第162卷(第7期),第303-310页.

1. 在物体上获得反射性的阳极化铝表面的方法,该方法包括以下步骤:

a. 提供具有包含铝或铝合金的顶层的物体,该顶层包含嵌入的钛或氧化钛的离散粒子;

b. 随后阳极化所述顶层以形成反射性的阳极化铝表面,使得所述反射性的阳极化铝表面获得白色外观;

其中步骤b的所述阳极化在施加时变信号的有机酸水溶液中进行,所述有机酸选自草酸、甲酸和柠檬酸组成的组;所述时变信号包括方波信号形式的具有500Hz至5kHz的频率的高频信号;所述方波信号具有-5V至100V的振幅;所述方波信号包括脉冲持续时间的0至15%的上升和/或下降时间。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述嵌入的离散粒子的粒度为100-500nm。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述铝或铝合金包含至少95重量%的铝。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述钛或氧化钛的离散粒子通过固态过程嵌入。

5. 如权利要求4所述的方法,其中所述固态过程是选自摩擦搅拌处理(FSP)、增材摩擦搅拌处理(AFSP)和粉末冶金组成的组中的过程。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述钛或氧化钛的离散粒子通过液态过程嵌入。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述钛或氧化钛的离散粒子通过气态过程嵌入。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其还包括浸渍所述阳极化氧化铝层的步骤。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述浸渍通过浸渍物质来进行,所述浸渍物质选自硅酸盐、漆和溶胶凝胶物质组成的组。

具有定制的漫反射和镜面反射水平的高反射的阳极化的Al 表面

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在物体上获得反射性的阳极化铝表面的方法。本发明特别涉及一种获得具有白色外观的反射性的阳极化铝表面的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 虽然大多数颜色可以通过吸收产生,但是白色并非如此,因为它是所有可见波长的光的组合。铝的白色外观不能视为类似于染色铝的彩色外观,因为其在概念上非常不同。

[0004] 白色表面在大量应用中无处不在(窗框、面板、门、灯等),虽然可以使用涂料或甚至白色塑料来获得白色表面,但白色耐磨铝表面常常是第一选择——如果可以获得此类表面的话。

[0005] 可以通过将二氧化钛(TiO_2)或其它白色颜料嵌入阳极膜来制造白色铝表面。白色颜料主要通过漫反射光来使该膜不透明。由于白色颜料强烈地使光发生散射或弯曲,所以发生这种反射。如果在阳极膜中存在足够的白色颜料,几乎所有与其撞击的可见光均被反射,该阳极膜将显得不透明、白色和明亮。

[0006] 阳极化表面的耐划伤性和耐紫外线性显著高于传统的涂漆表面。因此,当涉及实际应用和持久的装饰目的时,阳极化表面通常优于涂漆表面。因此,与白色涂漆铝相比,白色阳极化表面是优选的,并具有高价值。

[0007] 考虑到颜料的大小通常大于在阳极化过程中生成的纳米级孔隙,将白色颜料嵌入阳极膜并非一种简单的操作。由EP 2 649 224 B1已知通过以下方法获得在物体上的辐射散射表面修饰:提供具有包含铝或铝合金的顶层的物体,该顶层包含外加的不同于铝和第一合金的第二材料的离散夹杂物;随后阳极化所述顶层以形成阳极氧化物层,并由该夹杂物生成离散的辐射散射元件。在一个实施方案中,所述辐射散射元件选自钛、锡、锆、铁、氧化钛、氧化锡、氧化锆和氧化铁的粒子。所述方法将确保颜料(如白色颜料)嵌入阳极氧化铝膜,其一起提供最终产生被感知为白色的表面的散射机制。

[0008] 采用高频开关阳极化(HSA)的阳极化方法公开在“Anodizing method for aluminum alloy by using high-frequency switching electrolysis”(H.Tanaka, M.Fujita, T.Yamamoto, H.Muramatsu Suzuki Motor Corporation; H.Asoh, S.Ono, Kogakuin University)中。

[0009] 由V.C.Gudla, F.Jensen, A.Simar, R.Shabadi, R.Ambat在Friction stir processed Al- TiO_2 surface composites: Anodising behaviour and optical appearance, Appl.Surf.Sci.324 (2015) 554-562中公开了多道次摩擦搅拌处理(FSP)以使 TiO_2 粒子浸渍到铝合金表面中并随后在硫酸电解液中进行阳极化。

[0010] 由V.C.Gudla, F.Jensen, K.Bordo, A.Simar, R.Ambat在Effect of High Frequency Pulsing on the Interfacial Structure of Anodized Aluminium- TiO_2 , Journal of The Electrochemical Society, 162 (7) C303-C310 (2015)中公开了在硫酸浴中在固定频率下使用高频脉冲和脉冲反向脉冲技术对摩擦搅拌处理的Al- TiO_2 表面复合材

料进行高频阳极化。

[0011] 由V.C.Gudla,F.Jensen,S.Canulescu,A.Simar,R.Ambat在Friction stir processed Al-metal oxide surface composites:anodization and optical appearance,28th international conference on surface modification technologies,2014年6月16-18日,2014,Tampere University of Technology,Tampere,Finland中公开了多道次摩擦搅拌处理(FSP)以使金属氧化物(TiO_2 、 Y_2O_3 和 CeO_2)粒子浸渍到铝合金表面中并随后在硫酸电解液中进行阳极化。

[0012] US 2009/0236228 A1涉及阳极化方法与设备。

[0013] US 2006/0037866涉及阳极氧化物膜和阳极化方法。

[0014] US 2008/0087551涉及阳极化铝合金的方法和用于阳极化铝合金的电源。

[0015] JP2004-035930涉及铝合金材料及其阳极化处理方法。

[0016] JP2008-0085574涉及阳极化铝构件的方法。

[0017] JP2007-154301涉及铝合金阳极氧化方法和用于铝合金阳极氧化的电源。

[0018] 用于产生白色阳极膜的现有技术主要限于亚光表面。此外,现有技术依赖于由结构化表面提供的截然不同的光散射机制,所述结构化表面漫散射光,并且不能提供与通过本发明所获得的相同程度的白度。

[0019] 由此,需要开发能够加工铝以产生在视觉上吸引人的、耐磨的白色氧化铝表面的加工技术。

[0020] 发明目的

[0021] 本发明的实施方案的目的是通过白色阳极化氧化铝表面层(Al_2O_3)提供具有新颖的光学外观的美观、耐磨的阳极化铝(Al)表面。此外,该表面的外观可以在亚光蚀刻白到非常明亮的光泽白范围内进行调节。

发明内容

[0022] 本发明人已经发现,通过提供具有包含铝或铝合金的顶层的物体,该顶层包含嵌入的金属或金属氧化物的离散粒子,所述金属不同于铝,并在施加时变信号(如方波脉冲的高频信号)的有机酸水溶液中来阳极化所述顶层,获得了在装饰性方面吸引人的、耐磨的白色氧化铝表面。

[0023] 因此,在第一方面,本发明涉及在物体上获得反射性阳极化铝表面的方法,包括以下步骤:

[0024] a.提供具有包含铝或铝合金的顶层的物体,该顶层包含嵌入的金属或金属氧化物的离散粒子,所述金属不同于铝;

[0025] b.随后阳极化所述顶层以形成阳极氧化物层;

[0026] 其中步骤b的所述阳极化在施加时变信号的有机酸水溶液中进行。

[0027] 附图概述

[0028] 图1(a)显示了DC形成的阳极孔隙几乎平行的生长,使其难以到达粒子下方的区域;

[0029] 图1(b)显示了在高频阳极化过程中形成的支化孔隙;和

[0030] 图2显示了实施例1中公开的方法。

[0031] 发明详述

[0032] 本发明的具体实施方案

[0033] 在本发明的一个实施方案中,嵌入的离散粒子选自钛、锡、锆、铁、氧化钛、氧化锡、氧化锆、氧化铅、氧化钇和氧化铁组成的组,优选氧化钛。

[0034] 二氧化钛(TiO_2)表现出与密封的阳极氧化铝大不相同光折射率,使其成为获得良好光散射的理想颜料。因此,可以使用具有其它化学组成的颜料,如果它们具有类似于二氧化钛的性质的话。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,嵌入的离散粒子的粒度为100–500nm、优选150–400nm,如200–300nm。 TiO_2 粒子的尺寸应优选为200–300nm以确保所有可见波长的光散射,以使该表面被感知为白色。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,该铝或铝合金包含至少95重量%的铝、优选至少96重量%的铝,如至少97重量%的铝,如至少98重量%的铝、更优选至少99重量%的铝。

[0037] 阳极膜需要纯铝合金以便尽可能地光学透明。必须将合金元素如Fe、Mn和Cu保持在绝对最小值,因为已知这些元素将产生一定程度的光吸收,这会损害阳极膜白度。已经证实使用具有等效于6060(或甚至更纯)的组成的合金获得了良好的结果。

[0038] 在本发明的一个实施方案中,通过固态过程嵌入金属或金属氧化物的离散粒子。

[0039] 固态过程的非限制性实例包括选自摩擦搅拌处理(FSP)、增材摩擦搅拌处理(AFSP)和粉末冶金固态过程。

[0040] 摩擦搅拌处理(FSP)是已知能够改变微观结构和提供具有改善的优于常规处理技术的性质的固态过程。开发摩擦搅拌处理(FSP)是基于摩擦搅拌焊接(FSW)技术。FSW通过将旋转工具插入两种材料的接头中并随后沿界面横穿旋转的工具来起作用。工具引起的摩擦将销周围的材料加热至低于熔点的温度。工具的旋转将材料“搅拌”在一起并获得两种材料的混合物。在FSP中,首先将特殊设计的旋转销插入到材料中以便以适当的工具倾斜角度进行处理,并随后沿着程序化路径移动。销产生摩擦和塑性形变,在加工区域中加热。当工具销移动时,迫使材料在销周围流动。材料流至该销的后部,在那里其在工具后面被挤出并锻造。显而易见的是,FSW和FSP共享相同的机制,但是在实际应用中具有完全不同的目的。FSW的目的是将两块板连接在一起,而FSP旨在改变单个或多个工件的微观结构。

[0041] 此外,FSP已经成为通过将第二相粒子嵌入基质来制造表面复合材料的先进工具。考虑到FSP过程具有以下所需优点,恰好是在本专利申请中使用的这一特征将白色颜料嵌入铝基质中:

[0042] i) 保持足够低的温度以避免颜料与铝之间的严重反应;

[0043] ii) 能够经由散热器除去过量的热,也避免了颜料与铝之间的反应;

[0044] iii) 确保颜料在铝介质中均匀和独立的分布;和

[0045] iv) 使颜料处于功能状态。

[0046] 虽然摩擦搅拌处理(FSP)是非常耗时的间歇过程,但是已经出现了增材摩擦搅拌处理(AFSP)以产生连续过程,其中通过中空的旋转工具将粒子进料到该材料中。这不仅是一种快得多(且非间歇式)的方法,其还允许高得多的粒子载量。

[0047] 尽管AFSP是将白色颜料嵌入铝基质的优选技术,其它技术也是可行的。固态加工的另一实例(路线2)是粉末冶金法,其中颜料机械合金化到铝粉末中。该复合粉末随后以常

规粉末金属路线如锻制、冷等静压 (CIP)、热等静压 (HIP)、直接型材挤出、片材直接轧制、冷喷涂、热喷涂等压制并成型。

[0048] 在本发明的另一实施方案中,金属或金属氧化物的离散粒子通过液态过程嵌入,例如搅拌铸造或熔模铸造。

[0049] 在本发明的另一实施方案中,金属或金属氧化物的离散粒子通过气相过程嵌入,例如物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD)。

[0050] 因此,可以使用任何上述主要加工路线,只要它们满足上述考虑因素。阳极化确保将铝转化为氧化铝。嵌入铝顶层的颜料将在阳极化之后变成嵌入到氧化铝中。

[0051] 阳极氧化物与白色颜料之间的折射率差异确保散射所有可见波长,最终令阳极化表面呈现白色。

[0052] 阳极膜传统上通过使直流电 (DC) 穿过电解液来形成,铝部件充当阳极,合适的材料充当阴极。但是,由于各单独颜料下方的区域,DC阳极化已经被证实在使前述复合材料合金阳极化方面存在问题。通过DC法形成的阳极孔隙几乎完全平行,不会到达颜料下方的区域。这留下了在嵌入颜料下方具有小区域的未被阳极化的铝的阳极膜。反过来,考虑到金属铝的光吸收特性,这是非常不幸的情况,其最终令整个阳极膜被感知为深色而非白色。

[0053] 由于孔隙的支化性质(其一直延伸到各单个颜料下方),与传统的DC阳极化相比,高频阳极化已经被证实要有利得多。如图1中所示,这将确保获得未阳极化的铝被完全耗尽的阳极膜。

[0054] 类似传统的硬质阳极化,白色阳极化必须在低温下和在低侵蚀性电解液中进行以降低孔壁侵蚀的程度。

[0055] 阳极化过程中使用的电解液传统上是水基的,并具有活性含量的酸。几乎所有弱和强的有机酸均可在根据本发明的方法的阳极化步骤中充当电解液。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,步骤b的阳极化在有机酸的水溶液中进行,所述有机酸选自草酸、琥珀酸、酒石酸、苹果酸、马来酸、甲酸、柠檬酸和乙酸组成的组。在本发明的一个优选实施方案中,步骤b的阳极化在选自草酸、甲酸和柠檬酸,优选草酸的有机酸的水溶液中进行。

[0057] 该高频信号(其为时变信号)可以包含具有脉冲的方波信号,其振幅在低时段中为-5V至+5V,在高时段中为+15V至100V。此外,脉冲的电压上升/下降时间可以为理想方波脉冲持续时间的0至15%。该方波信号的频率通常为大约1kHz。

[0058] 阳极化膜的厚度决定了表面看起来有多白。为了确保可见光谱中的总白光散射效果,通常需要大约100 μm 的氧化物。由此,在本发明的一个实施方案中,阳极化膜的厚度为50-300 μm ,如大约75-200 μm ,优选为100-150 μm ,如80-130 μm 。

[0059] 颜料浓度决定了表面看起来有多白。由此,在本发明的一个实施方案中,颜料浓度为2-25重量%,如大约5-20重量%,优选10-15重量%。

[0060] 阳极化参数将决定阳极化膜的品质。由此,可以通过标准分光光度计来表征光学性质,其中测量反射光的程度。

[0061] 可以用标准显微硬度测试装置测量硬度,其中将金刚石压头压入表面。所得压痕的对角线(在维氏硬度测试的情况下)给出了表面硬度的状况。

[0062] 摩擦性能可以通过标准化的磨损测试仪如球盘式设置找到。

[0063] 由于长时间暴露于酸性电解液,上面获得的厚阳极膜在上部可能略微溶解,这种现象称为“孔壁侵蚀”。

[0064] 该多孔氧化物可以通过用填充该阳极孔隙的试剂浸渍来稳定。

[0065] 由此,在本发明的方法的实施方案中,该方法包括浸渍阳极化氧化铝层的附加步骤。

[0066] 在本发明的一个实施方案中,通过选自硅酸盐、漆和溶胶凝胶物质组成的组中的浸渍物质来进行所述浸渍。漆和溶胶凝胶物质的非限制性实例包括丙烯酸树脂、硅烷和基于硅烷的溶胶凝胶。

[0067] 实施例1

[0068] 尺寸为200mm×60mm×6mm的铝板用于FSP试验。使用金红石相的市售TiO₂粉末。粉末粒子的中值直径为210nm。使用配备有肩部直径为20mm、销长度为1.5mm以及m6螺纹的钢制工具的hermle铣床进行FSP工艺的加工。该工具的向后倾斜角度保持在1°。在Al板中的0.5mm深、10mm宽和180mm长的沟槽用TiO₂粉末进行压实填充。填充的板随后用轧制至0.25mm厚度的相同Al片材覆盖以防止初次FSP道次过程中TiO₂粉末的损失。工具的旋转速度为1000rpm,第一道次的前进速度为200mm/min,在接下来的六个道次中为1000mm/min,以确保该沟槽的正确闭合。对每个道次加工175mm长×20mm宽的表面,总加工时间为大约2分钟。所有七个道次一个接一个地进行,没有任何位移。样品随后进行机械抛光,打磨至镜面光洁度,随后在60℃下在温和的碱性溶液中脱脂。随后通过将其浸在稀释的HNO₃中并随后用脱矿质水冲洗来使样品去污。在保持在10℃下的饱和草酸浴中进行阳极化。施加在0至40V下的1kHz的方波高频信号,控制上升/下降的持续时间,其对应于脉冲持续时间的10%。该过程持续进行,直到膜厚度生长至大约100μm。在阳极化之后,表面呈现白色,同时具有镜面反射和漫反射。冲洗该样品并转移到热水密封罐中以封闭该开孔阳极结构。该过程显示在图2中。

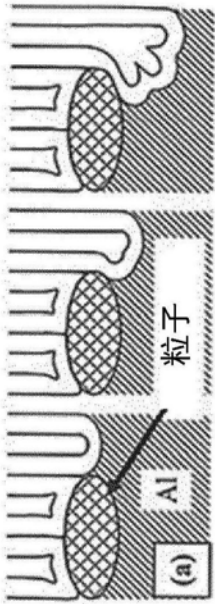


图1a

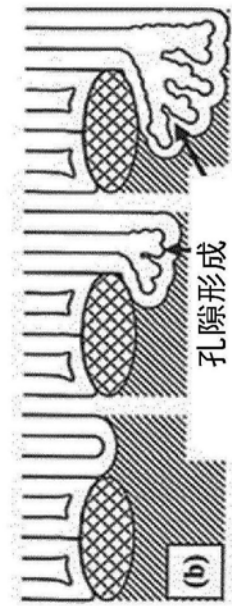


图1b

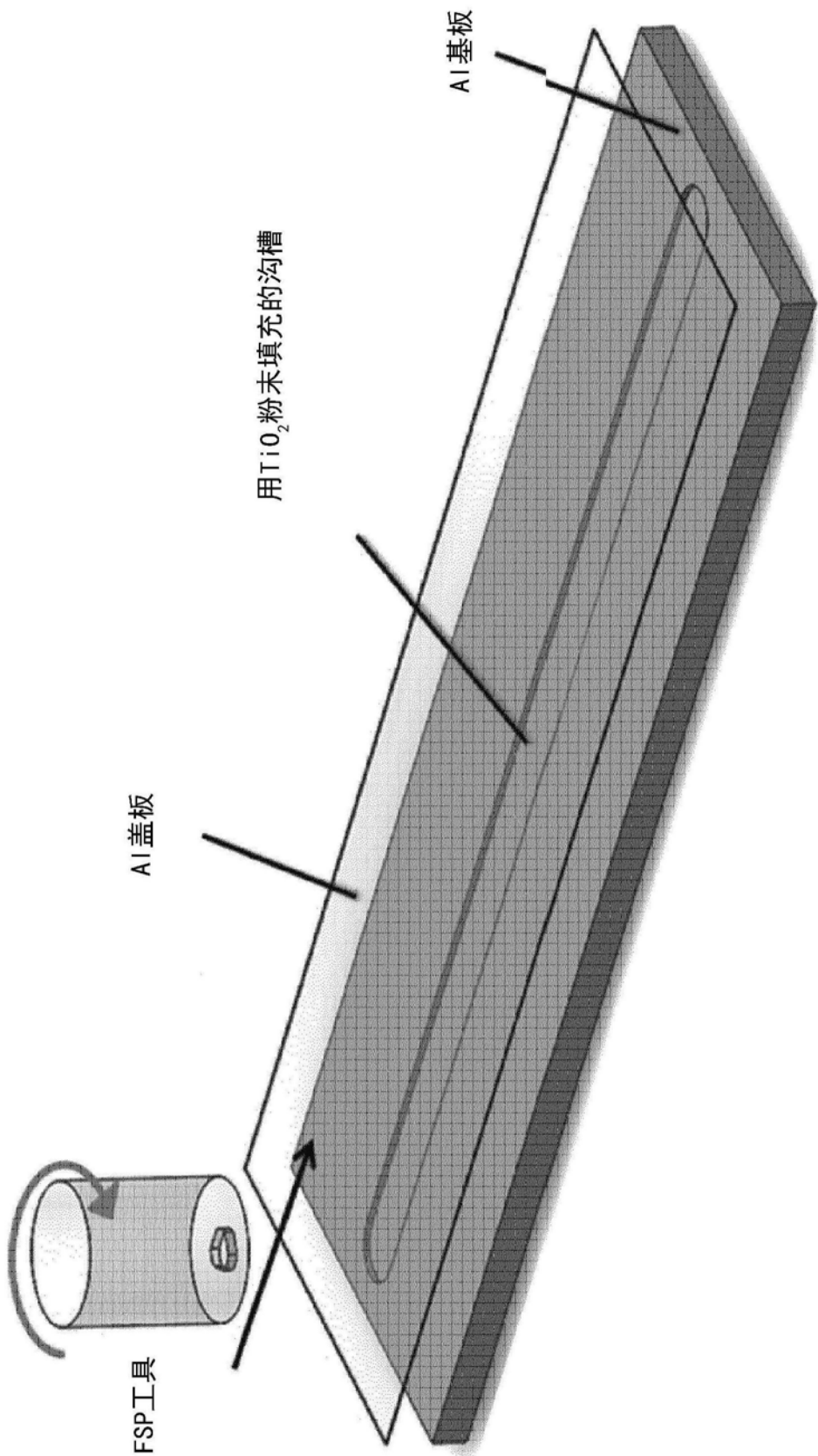


图2