

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年1月28日(28.01.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/012627 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 29/12 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C23C 24/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/000140
- (22) 国际申请日: 2020年6月17日(17.06.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910660775.4 2019年7月22日(22.07.2019) CN
- (71) 申请人: 中国航发北京航空材料研究院
(AECC BEIJING INSTITUTE OF AERONAUTICAL
MATERIALS) [CN/CN]; 中国北京市海淀区温
泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。

- (72) 发明人: 田浩亮(TIAN, Haoliang); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。于洋(YU, Yang); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。王长亮(WANG, Changliang); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。郭孟秋(GUO, Mengqiu); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。周子民(ZHOU, Zimin); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。汤智慧(TANG, Zhihui); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。张昂(ZHANG, Ang); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。崔永静(CUI, Yongjing); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。王天颖(WANG, Tianying); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。高俊国(GAO, Junguo); 中国北京市海淀区温泉镇环山村, Beijing 100095 (CN)。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR WEAR-RESISTANT COATING ON CYLINDRICAL INNER WALL SURFACE OF ALUMINUM ALLOY

(54) 发明名称: 一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法

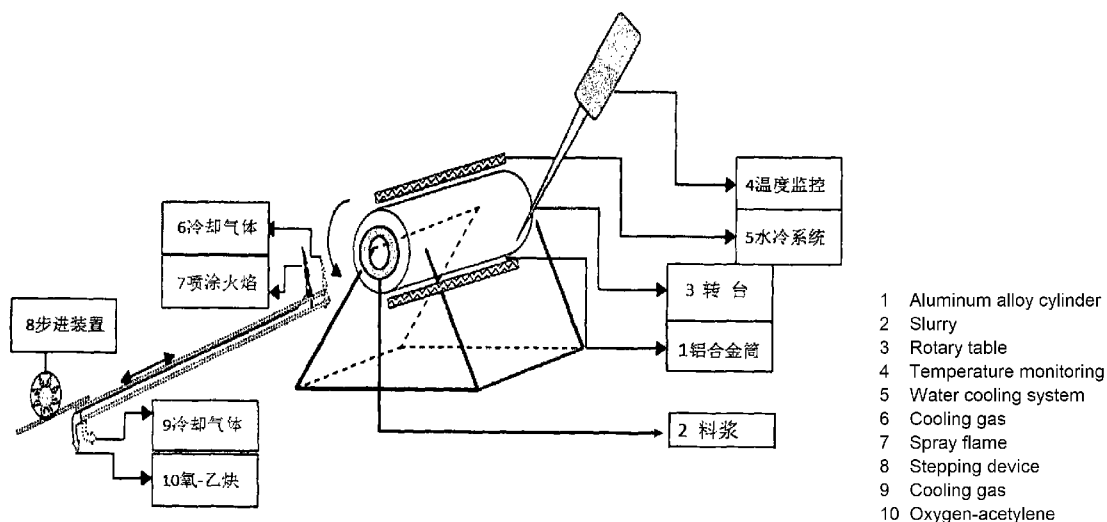


图1

(57) Abstract: A preparation method for a wear-resistant coating on a cylindrical inner wall surface of an aluminum alloy. The preparation method comprises the following steps: firstly preparing graphene powder, Al powder and the like to obtain a mixed powder; uniformly mixing and heating the mixed powder and a polyvinyl alcohol liquid, and then carrying out spray granulation to obtain a low-temperature self-propagating composite material; stirring and mixing the low-temperature self-propagating composite material and water glass to obtain a slurry; injecting the slurry into a cylindrical inner cavity of an aluminum alloy workpiece, mounting the aluminum alloy workpiece on a horizontal rotary table to rotate, and heating the aluminum alloy workpiece during the rotation process, such that the slurry is uniformly solidified on the inner wall surface of the cylindrical inner cavity; and after the slurry is uniformly solidified, continuing to rotate same while fusing the solidified slurry using an oxygen acetylene flame, such that the solidified slurry reacts to

(74) 代理人: 中国航空专利中心 (AVIC PATENT OFFICE); 中国北京市朝阳区小关东里14号中航大厦B座415, Beijing 100029 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

generate a coating. According to the preparation method, the reaction process is relatively low in temperature, and the compactness and the bonding strength of the coating are improved.

(57) 摘要: 一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法, 包括如下步骤: 先将石墨烯粉末、Al粉末等混合均匀得到混合粉末; 将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热, 然后进行喷雾造粒, 得到低温自蔓延复合材料; 将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合得到浆料; 将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中, 并将铝合金工件安装在水平转台上旋转, 在旋转过程中对铝合金工件进行加热, 使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上; 在浆料均匀固化后, 保持旋转的同时, 用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料, 使得固化后的浆料反应生成涂层。该制备方法反应过程温度较低, 能够提高涂层的致密性和结合强度。

一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法

技术领域

本发明属于一种低温自蔓延工艺制备石墨烯自润滑耐磨涂层的技术领域，具体涉及一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法。

背景技术

铝合金具有密度小、强度高、成型加工性能好等优点，广泛应用于制造各种筒类部件。但其硬度偏低耐磨性差，耐腐蚀性差限制了其应用。通过不同的表面改性的方法，可使铝合金这些缺点得以改善。目前国内外改性铝合金表面处理的方法主要有：电镀、阳极化、热喷涂、激光熔覆、微弧氧化等方法。而其中电镀、阳极化、微弧氧化是针对筒类件内壁耐磨涂层防护较为合适的技术，热喷涂及激光熔覆等对铝合金筒内壁耐磨涂层制备存在受内径尺寸（直径35~100mm）限制、对铝合金基体（铝合金承温能力小于660℃）热损伤热影响其力学性能及强度的局限性。

自蔓延高温合成涂层技术，其本质是利用反应体系的放热反应对体系的自加热以及在体系中的自传导作用来合成材料的一种技术。反应体系中的反应物一旦被外部热源引燃，反应体系中就会以燃烧波的方式由反应区迅速的向未发生反应的区域蔓延。与常规喷涂制备技术相比，自蔓延高温合成涂层技术在小尺寸筒类件内壁制备涂层散热快、不需喷涂粒子加速、点火装置结构简单，产生烟尘少等特点。

高温自蔓延技术可针对不同内径尺寸筒类件进行耐磨涂层制备，但局限性是反映体系温度过高，Al和Fe₂O₃是高温自蔓延合成涂层的基本成分，二者反应生成的Fe与Al₂O₃润湿性不好，反应最高绝热温度可达3509K，不但高于铝

合金氧化物或 Al_2O_3 的熔点 (2313K), 且远高于 Al 的沸点 (2723K), 反应过程中 Al 会大量蒸发, 不但在涂层中形成大量气孔, 而且引起反应产物配比失衡。针对铝合金筒基体其熔点较低, 铝合金在高于 660°C 即发生严重的力学性能下降, 因此有必要对现有高温自蔓延涂层成型技术进行改进。

发明内容

本发明的目的是: 提供适用于在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层。

本发明的技术方案是:

提供一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法, 包括如下步骤:

步骤 1、先将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀, 所述石墨烯的为片层结构, 石墨烯与 Al 的质量百分比为(0.1~0.5):(99.5~99.9); 优选地, 片层厚度为 1~5nm;

在加入 Fe_2O_3 粉末、ZnO 粉末、 SiO_2 粉末、 B_2O_3 粉末和 Cu-Ti 合金粉末混合均匀得到混合粉末, 其中 Cu 和 Ti 的质量百分比为 95: 5;

混合粉末中各组分的质量百分比为(12~18)的石墨烯和 Al:(62~65)的 Fe_2O_3 : (7~9) 的 ZnO: (1~3) 的 SiO_2 : (1~3) 的 B_2O_3 : (2~17) 的 Cu-Ti;

步骤 2、将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热, 加热温度为 $82\sim 85^\circ\text{C}$, 然后进行喷雾造粒, 得到低温自蔓延复合材料;

步骤 3、将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合, 得到浆料;

步骤 4、将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中, 并将铝合金工件安装在水平转台上旋转, 在旋转过程中对铝合金工件进行加热, 加热温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$, 使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上;

步骤 5、在浆料均匀固化后, 保持旋转的同时, 用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料, 使得固化后的浆料反应生成涂层。

进一步的，所述氧乙炔火焰温度为 300~500℃。

进一步的，铝合金工件的转速为 40~80rpm/s，用氧乙炔火焰烧熔时在铝合金工件外壁采用压缩空气进行同步冷却处理。优选地，压缩空气压力为 0.1~0.2MPa，压缩空气温度为 15~20℃。

进一步的，将步骤 1 中将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀后于液态介质（例如，酒精）中球磨混合，球磨转速 5~9rpm/s，混合时间 7~10 小时。更进一步的，球磨后在 20~25Hz 频率下超声处理 2~3 小时，然后于 60~90℃ 下烘干处理 2~3 小时。

进一步的，步骤 1 中的 Fe_2O_3 粉末粒度为 1~3 μm ，ZnO 粉末粒度为 1 μm ， SiO_2 粉末粒度为 1~2 μm B_2O_3 粉末粒度为 1~2 μm ，Cu-Ti 合金粉末粒度为 1 μm 。

进一步的，将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 82~85℃，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；步骤 2 中，聚乙烯醇液体为粘结剂，混合后聚乙烯醇的质量比为 5~8%。

进一步的，铝合金工件内壁采用喷砂粗糙化处理，喷砂为 60~80 目的 Al_2O_3 砂粒，喷砂压力 0.3~0.4 MPa。特别的，圆柱形内腔的内径为 35~100mm。

进一步的，步骤 3 中低温自蔓延复合材料与水玻璃的质量比为 (85~90):(10~15)。

进一步的，所述转台为离心机，铝合金工件的转速为 120~150rpm/s，离心过程中烘干处理采用加热空气，加热空气的温度为 80~100℃，离心旋转时间为 30~60min。

本发明的优点是：

1) 相比高温自蔓延合成涂层技术，本发明提出添加 Cu+5%Ti 与 Al_2O_3 可以

进行润湿，提高涂层致密性和结合强度。 SiO_2 、 B_2O_3 熔点较低，在涂层熔化冷凝过程中与其它氧化物生成硅酸盐结构，呈玻璃或釉质状态，降低涂层孔隙率。 ZnO 是一种助熔剂，可以降低反应体系的熔融温度，提高其在铝合金基体界面流动性及铺展润湿性，石墨烯作为纳米薄层的新型碳质固体润滑材料，利用其对纳米铝粉进行改性，既可以起到提高纳米铝粉与 Fe_2O_3 的反应接触面积和反应放热能量，也可以发挥石墨烯在涂层中弥散分布摩擦过程形成碳质自润滑膜的特性，降低涂层摩擦系数，降低磨损率。

2) 本发明采用氧乙炔火焰对预置涂料层进行点燃，相比传统高温自蔓延涂层合成技术，反应过程温度较低，同时采用外壁压缩空气同步冷却，两方面保证了涂层在熔融、冷凝过程中铝合金基体不过热。

附图说明

图 1 是铝合金工件旋转加热示意图；

其中：1-铝合金工件、2-料浆、3-转台、4-温度监控、5-水冷系统、6-冷却气体、7-喷涂火焰、8-步进装置、9-冷却气体、10-氧-乙炔。

具体实施方式

下面对本发明做进一步详细说明。

下面将结合实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例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。

实施例 1：

步骤 1、先将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀，所述石墨烯的为片层结构，

石墨烯与 Al 的质量百分比为 0.1: 99.9; 优选地, 片层厚度为 1nm;

在加入 Fe_2O_3 粉末、 ZnO 粉末、 SiO_2 粉末、 B_2O_3 粉末和 Cu-Ti 合金粉末混合均匀得到混合粉末, 其中 Cu 和 Ti 的质量百分比为 95: 5;

混合粉末中各组分的质量百分比为 12 的石墨烯和 Al: 62 的 Fe_2O_3 : 7 的 ZnO : 1 的 SiO_2 : 1 的 B_2O_3 : 17 的 Cu-Ti;

步骤 2、将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热, 加热温度为 82~85℃, 然后进行喷雾造粒, 得到低温自蔓延复合材料;

步骤 3、将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合, 得到浆料;

步骤 4、将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中, 并将铝合金工件安装在水平转台上旋转, 在旋转过程中对铝合金工件进行加热, 加热温度为 80~100℃, 使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上;

步骤 5、在浆料均匀固化后, 保持旋转的同时, 用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料, 使得固化后的浆料反应生成涂层。

进一步的, 所述氧乙炔火焰温度为 300℃。

进一步的, 铝合金工件的转速为 40rpm/s, 用氧乙炔火焰烧熔时在铝合金工件外壁采用压缩空气进行同步冷却处理。优选地, 压缩空气压力为 0.12MPa, 压缩空气温度为 15℃。

进一步的, 将步骤 1 中将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀后于液态介质 (例如, 酒精) 中球磨混合, 球磨转速 5rpm/s, 混合时间 7 小时。更进一步的, 球磨后在 20Hz 频率下超声处理 2 小时, 然后于 60℃ 下烘干处理 2 小时。

进一步的, 步骤 1 中的 Fe_2O_3 粉末粒度为 1 μm , ZnO 粉末粒度为 1 μm , SiO_2 粉末粒度为 1 μm , B_2O_3 粉末粒度为 1 μm , Cu-Ti 合金粉末粒度为 1 μm 。

进一步的，将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 82℃，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；步骤 2 中，聚乙烯醇液体为粘结剂，混合后聚乙烯醇的质量比为 5%。

进一步的，铝合金工件内壁采用喷砂粗糙化处理，喷砂为 60 目的 Al_2O_3 砂粒，喷砂压力 0.3MPa。特别的，圆柱形内腔的内径为 35mm。

进一步的，步骤 3 中低温自蔓延复合材料与水玻璃的质量比为 85: 15。

进一步的，所述转台为离心机，铝合金工件的转速为 120rpm/s，离心过程中烘干处理采用加热空气，加热空气的温度为 80℃，离心旋转时间为 30min。

实施例 2:

在上述实施例的基础上，本实施例步骤为：

步骤 1、先将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀，所述石墨烯的为片层结构，石墨烯与 Al 的质量百分比为 0.2: 99.8；优选地，片层厚度为 2nm；

在加入 Fe_2O_3 粉末、ZnO 粉末、 SiO_2 粉末、 B_2O_3 粉末和 Cu-Ti 合金粉末混合均匀得到混合粉末，其中 Cu 和 Ti 的质量百分比为 95: 5；

混合粉末中各组分的质量百分比为 14 的石墨烯和 Al: 63 的 Fe_2O_3 : 8 的 ZnO: 2 的 SiO_2 : 2 的 B_2O_3 : 11 的 Cu-Ti；

步骤 2、将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 83℃，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；

步骤 3、将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合，得到浆料；

步骤 4、将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中，并将铝合金工件安装在水平转台上旋转，在旋转过程中对铝合金工件进行加热，加热温度为 90℃，

使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上；

步骤 5、在浆料均匀固化后，保持旋转的同时，用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料，使得固化后的浆料反应生成涂层。

进一步的，所述氧乙炔火焰温度为 400℃。

进一步的，铝合金工件的转速为 50rpm/s，用氧乙炔火焰烧熔时在铝合金工件外壁采用压缩空气进行同步冷却处理。优选地，压缩空气压力为 0.1MPa，压缩空气温度为 18℃。

进一步的，将步骤 1 中将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀后于液态介质（例如，酒精）中球磨混合，球磨转速 6rpm/s，混合时间 8 小时。更进一步的，球磨后在 22Hz 频率下超声处理 2.5 小时，然后于 70℃ 下烘干处理 2.5 小时。

进一步的，步骤 1 中的 Fe₂O₃ 粉末粒度为 2μm，ZnO 粉末粒度为 1μm，SiO₂ 粉末粒度为 2μm B₂O₃ 粉末粒度为 2μm，Cu-Ti 合金粉末粒度为 1μm。

进一步的，将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 83℃，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；步骤 2 中，聚乙烯醇液体为粘结剂，混合后聚乙烯醇的质量比为 6%。

进一步的，铝合金工件内壁采用喷砂粗糙化处理，喷砂为 70 目的 Al₂O₃ 砂粒，喷砂压力 0.3MPa。特别的，圆柱形内腔的内径为 50mm。

进一步的，步骤 3 中低温自蔓延复合材料与水玻璃的质量比为 87: 13。

进一步的，所述转台为离心机，铝合金工件的转速为 130rpm/s，离心过程中烘干处理采用加热空气，加热空气的温度为 90℃，离心旋转时间为 40min。

实施例 3:

在上述实施例的基础上，本实施例步骤为：

步骤 1、先将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀，所述石墨烯的为片层结构，石墨烯与 Al 的质量百分比为 0.3：99.7；优选地，片层厚度为 3nm；

在加入 Fe_2O_3 粉末、ZnO 粉末、 SiO_2 粉末、 B_2O_3 粉末和 Cu-Ti 合金粉末混合均匀得到混合粉末，其中 Cu 和 Ti 的质量百分比为 95：5；

混合粉末中各组分的质量百分比为 15 的石墨烯和 Al：64 的 Fe_2O_3 ：8 的 ZnO：2 的 SiO_2 ：2 的 B_2O_3 ：9 的 Cu-Ti；

步骤 2、将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 84°C ，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；

步骤 3、将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合，得到浆料；

步骤 4、将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中，并将铝合金工件安装在水平转台上旋转，在旋转过程中对铝合金工件进行加热，加热温度为 90°C ，使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上；

步骤 5、在浆料均匀固化后，保持旋转的同时，用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料，使得固化后的浆料反应生成涂层。

进一步的，所述氧乙炔火焰温度为 400°C 。

进一步的，铝合金工件的转速为 70rpm/s，用氧乙炔火焰烧熔时在铝合金工件外壁采用压缩空气进行同步冷却处理。优选地，压缩空气压力为 0.2MPa，压缩空气温度为 18°C 。

进一步的，将步骤 1 中将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀后于液态介质（例如，酒精）中球磨混合，球磨转速 8rpm/s，混合时间 9 小时。更进一步的，球磨后在 24Hz 频率下超声处理 2.5 小时，然后于 80°C 下烘干处理 2.5 小时。

进一步的，步骤 1 中的 Fe_2O_3 粉末粒度为 $2\mu\text{m}$ ， ZnO 粉末粒度为 $1\mu\text{m}$ ， SiO_2 粉末粒度为 $2\mu\text{m}$ ， B_2O_3 粉末粒度为 $2\mu\text{m}$ ， Cu-Ti 合金粉末粒度为 $1\mu\text{m}$ 。

进一步的，将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 84°C ，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；步骤 2 中，聚乙烯醇液体为粘结剂，混合后聚乙烯醇的质量比为 7%。

进一步的，铝合金工件内壁采用喷砂粗糙化处理，喷砂为 70 目的 Al_2O_3 砂粒，喷砂压力 0.3MPa 。特别的，圆柱形内腔的内径为 70mm 。

进一步的，步骤 3 中低温自蔓延复合材料与水玻璃的质量比为 88: 12。

进一步的，所述转台为离心机，铝合金工件的转速为 140rpm/s ，离心过程中烘干处理采用加热空气，加热空气的温度为 90°C ，离心旋转时间为 50min 。

实例 4:

在上述实施例的基础上，本实施例步骤为：

步骤 1、先将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀，所述石墨烯的为片层结构，石墨烯与 Al 的质量百分比为 0.5: 99.5；优选地，片层厚度为 5nm ；

在加入 Fe_2O_3 粉末、 ZnO 粉末、 SiO_2 粉末、 B_2O_3 粉末和 Cu-Ti 合金粉末混合均匀得到混合粉末，其中 Cu 和 Ti 的质量百分比为 95: 5；

混合粉末中各组分的质量百分比为 18 的石墨烯和 Al : 65 的 Fe_2O_3 : 9 的 ZnO : 3 的 SiO_2 : 3 的 B_2O_3 : 2 的 Cu-Ti ；

步骤 2、将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 85°C ，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；

步骤 3、将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合，得到浆料；

步骤 4、将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中，并将铝合金工件安装在水平转台上旋转，在旋转过程中对铝合金工件进行加热，加热温度为 100℃，使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上；

步骤 5、在浆料均匀固化后，保持旋转的同时，用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料，使得固化后的浆料反应生成涂层。

进一步的，所述氧乙炔火焰温度为 500℃。

进一步的，铝合金工件的转速为 80 rpm/s，用氧乙炔火焰烧熔时在铝合金工件外壁采用压缩空气进行同步冷却处理。优选地，压缩空气压力为 0.2 MPa，压缩空气温度为 20℃。

进一步的，将步骤 1 中将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀后于液态介质（例如，酒精）中球磨混合，球磨转速 9 rpm/s，混合时间 10 小时。更进一步的，球磨后在 25Hz 频率下超声处理 3 小时，然后于 90℃ 下烘干处理 3 小时。

进一步的，步骤 1 中的 Fe₂O₃ 粉末粒度为 3μm，ZnO 粉末粒度为 1μm，SiO₂ 粉末粒度为 2μm B₂O₃ 粉末粒度为 2μm，Cu-Ti 合金粉末粒度为 1μm。

进一步的，将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 85℃，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；步骤 2 中，聚乙烯醇液体为粘结剂，混合后聚乙烯醇的质量比为 8%。

进一步的，铝合金工件内壁采用喷砂粗糙化处理，喷砂为 80 目的 Al₂O₃ 砂粒，喷砂压力 0.4 MPa。特别的，圆柱形内腔的内径为 100mm。

进一步的，步骤 3 中低温自蔓延复合材料与水玻璃的质量比为 90：10。

进一步的，所述转台为离心机，铝合金工件的转速为 150rpm/s，离心过程中烘干处理采用加热空气，加热空气的温度为 100℃，离心旋转时间为 60min。

应当理解的是，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

权利要求书

1、一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、先将石墨烯粉末与 Al 粉末混合均匀，所述石墨烯的为片层结构，石墨烯与 Al 的质量百分比为(0.1~0.5):(99.5~99.9)；优选地，片层厚度为 1~5nm；

在加入 Fe₂O₃ 粉末、ZnO 粉末、SiO₂ 粉末、B₂O₃ 粉末和 Cu-Ti 合金粉末混合均匀得到混合粉末，其中 Cu 和 Ti 的质量百分比为 95: 5；

混合粉末中各组分的质量百分比为(12~18)的石墨烯和 Al:(62~65)的 Fe₂O₃: (7~9) 的 ZnO: (1~3) 的 SiO₂: (1~3) 的 B₂O₃: (2~17) 的 Cu-Ti；

步骤 2、将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热，加热温度为 82~85℃，然后进行喷雾造粒，得到低温自蔓延复合材料；

步骤 3、将低温自蔓延复合材料与水玻璃进行搅拌混合，得到浆料；

步骤 4、将所述浆料注入铝合金工件的圆柱形内腔中，并将铝合金工件安装在水平转台上旋转，在旋转过程中对铝合金工件进行加热，加热温度为 80~100℃，使得浆料均匀固化在所述圆柱形内腔的内壁面上；

步骤 5、在浆料均匀固化后，保持旋转的同时，用氧乙炔火焰烧熔固化后的浆料，使得固化后的浆料反应生成涂层。

2、如权利要求 1 所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法，其特征在于：所述氧乙炔火焰温度为 300~500℃。

3、如权利要求 1 所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法，其特征在于：铝合金工件的转速为 40~80rpm/s，用氧乙炔火焰烧熔时在铝合金工件外壁采用压缩空气进行同步冷却处理。

4、如权利要求 1 所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方

法,其特征在于:将步骤1中将石墨烯粉末与Al粉末混合均匀后于液态介质(例如,酒精)中球磨混合,球磨转速5~9rpm/s,混合时间7~10小时。

5、如权利要求1所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法,其特征在于:步骤1中的 Fe_2O_3 粉末粒度为1~3 μm , ZnO 粉末粒度为1 μm , SiO_2 粉末粒度为1~2 μm , B_2O_3 粉末粒度为1~2 μm ,Cu-Ti合金粉末粒度为1 μm 。

6、如权利要求1所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法,其特征在于:将上述的混合粉末与聚乙烯醇液体混合均匀并加热,加热温度为82~85 $^\circ\text{C}$,然后进行喷雾造粒,得到低温自蔓延复合材料;步骤2中,聚乙烯醇液体为粘结剂,混合后聚乙烯醇的质量比为5~8%。

7、如权利要求1所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法,其特征在于:铝合金工件内壁采用喷砂粗糙化处理,喷砂为60~80目的 Al_2O_3 砂粒,喷砂压力0.3~0.4MPa。

8、如权利要求1所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法,其特征在于:步骤3中低温自蔓延复合材料与水玻璃的质量比为(85~90):(10~15)。

9、如权利要求1所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法,其特征在于:所述转台为离心机,铝合金工件的转速为120~150rpm/s,离心过程中烘干处理采用加热空气,加热空气的温度为80~100 $^\circ\text{C}$,离心旋转时间为30~60min。

10、如权利要求7所述的一种在铝合金圆柱形内壁面生成耐磨涂层的制备方法,其特征在于:圆柱形内腔的内径为35~100mm。

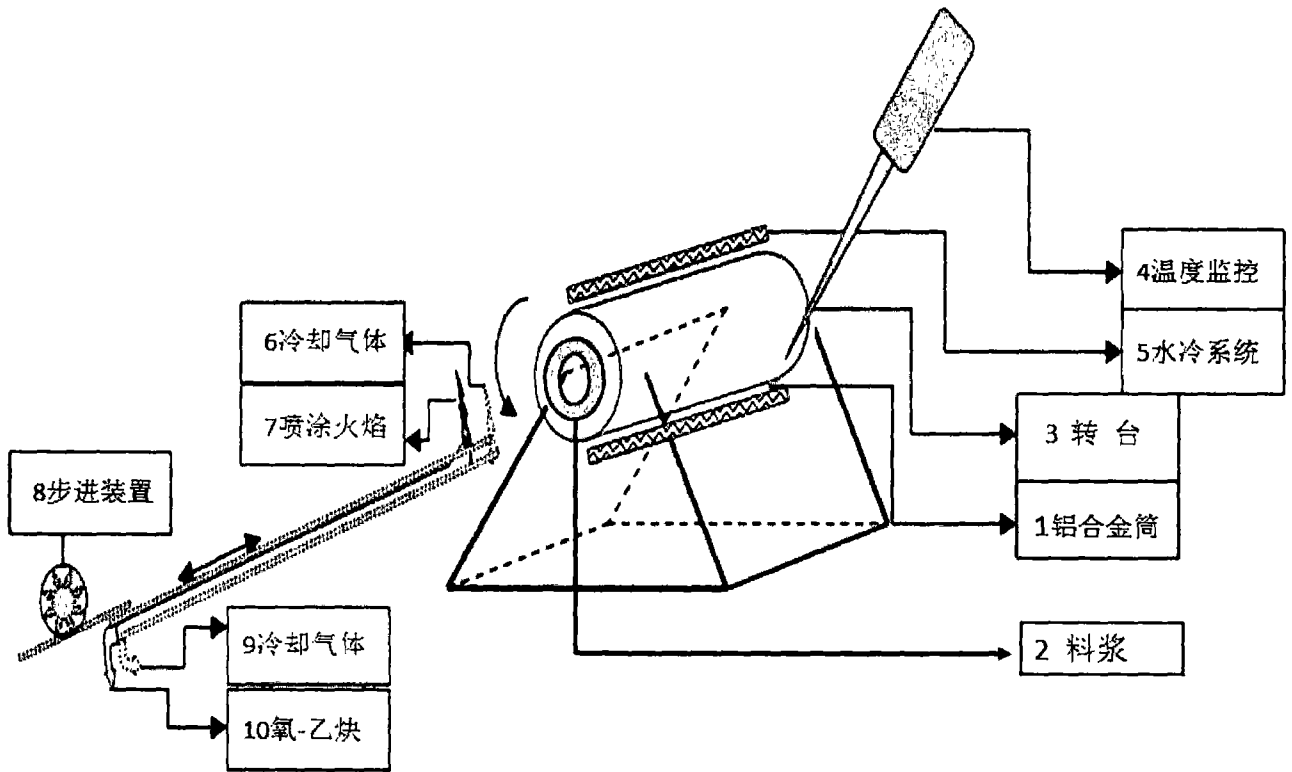


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/000140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C22C 29/12(2006.01)i; C23C 24/10(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C、C23C、B22F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, USTXT, CNKI; 涂层, 铝粉, 石墨烯, 氧化铁, 氧化锌, 二氧化硅, 三氧化二硼, 铜, 钛, 聚乙烯醇, 固化, 氧乙炔, coating, Al powder, Fe2O3, ZnO, SiO2, B2O3, copper, Cu, titanium, Ti, PVA, solidify, oxy-acetylene		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104556726 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 29 April 2015 (2015-04-29) claims 1 and 4-5	1-10
A	CN 104498938 A (FOSHAN MINGQIAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 April 2015 (2015-04-08) entire document	1-10
A	CN 107319948 A (JINGXIAN XINDA INDUSTRY AND TRADE CO., LTD.) 07 November 2017 (2017-11-07) entire document	1-10
A	CN 104313446 A (SUZHOU POLYMORE NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 January 2015 (2015-01-28) entire document	1-10
A	CN 106191613 A (FUZHOU UNIVERSITY) 07 December 2016 (2016-12-07) entire document	1-10
A	US 2004219344 A1 (ANDE, Stephanie et al.) 04 November 2004 (2004-11-04) entire document	1-10
A	US 2012161098 A1 (HIURA HIDEFUMI et al.) 28 June 2012 (2012-06-28) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 August 2020		Date of mailing of the international search report 01 September 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/000140

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110284039 A (AECC BEIJING INST AERONAUTICAL MAT) 27 September 2019 (2019-09-27) claims 1-10	1-10
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/000140

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104556726	A	29 April 2015	DE	102013227205	A1	23 April 2015
				DE	102013227205	B4	12 September 2019
				KR	101510806	B1	08 April 2015
				US	2015111045	A1	23 April 2015
				US	9540525	B2	10 January 2017
CN	104498938	A	08 April 2015	None			
CN	107319948	A	07 November 2017	None			
CN	104313446	A	28 January 2015	CN	104313446	B	30 November 2016
CN	106191613	A	07 December 2016	CN	106191613	B	08 December 2017
US	2004219344	A1	04 November 2004	EP	1270684	A3	08 January 2003
				EP	1270684	A2	02 January 2003
				DE	10128491	A1	19 December 2002
				JP	2003113330	A	18 April 2003
				US	2003008120	A1	09 January 2003
US	2012161098	A1	28 June 2012	JP	WO2011021715	A1	24 January 2013
				WO	2011021715	A1	24 February 2011
CN	110284039	A	27 September 2019	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22C 29/12(2006.01)i; C23C 24/10(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C22C、C23C、B22F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS、CNTXT、SIPOABS、DWPI、USTXT、CNKI; 涂层、铝粉、石墨烯、氧化铁、氧化锌、二氧化硅、三氧化二硼、铜、钛、聚乙烯醇、固化、氧乙炔、coating、Al powder、Fe2O3、ZnO、SiO2、B2O3、copper、Cu、titanium、Ti、PVA、solidify、oxy-acetylene</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104556726 A (现代自动车株式会社 等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 权利要求1、4-5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104498938 A (佛山铭乾科技有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107319948 A (泾县信达工贸有限公司) 2017年 11月 7日 (2017 - 11 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104313446 A (苏州博利迈新材料科技有限公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106191613 A (福州大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2004219344 A1 (ANDE, Stephanie et al.) 2004年 11月 4日 (2004 - 11 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012161098 A1 (HIURA HIDEFUMI et al.) 2012年 6月 28日 (2012 - 06 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104556726 A (现代自动车株式会社 等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 权利要求1、4-5	1-10	A	CN 104498938 A (佛山铭乾科技有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-10	A	CN 107319948 A (泾县信达工贸有限公司) 2017年 11月 7日 (2017 - 11 - 07) 全文	1-10	A	CN 104313446 A (苏州博利迈新材料科技有限公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文	1-10	A	CN 106191613 A (福州大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文	1-10	A	US 2004219344 A1 (ANDE, Stephanie et al.) 2004年 11月 4日 (2004 - 11 - 04) 全文	1-10	A	US 2012161098 A1 (HIURA HIDEFUMI et al.) 2012年 6月 28日 (2012 - 06 - 28) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
A	CN 104556726 A (现代自动车株式会社 等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 权利要求1、4-5	1-10																								
A	CN 104498938 A (佛山铭乾科技有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-10																								
A	CN 107319948 A (泾县信达工贸有限公司) 2017年 11月 7日 (2017 - 11 - 07) 全文	1-10																								
A	CN 104313446 A (苏州博利迈新材料科技有限公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文	1-10																								
A	CN 106191613 A (福州大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文	1-10																								
A	US 2004219344 A1 (ANDE, Stephanie et al.) 2004年 11月 4日 (2004 - 11 - 04) 全文	1-10																								
A	US 2012161098 A1 (HIURA HIDEFUMI et al.) 2012年 6月 28日 (2012 - 06 - 28) 全文	1-10																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 8月 14日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 9月 1日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>张艳艳</p> <p>电话号码 86-(10)-53962938</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110284039 A (中国航发北京航空材料研究院) 2019年 9月 27日 (2019 - 09 - 27) 权利要求1-10	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/000140

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104556726	A	2015年 4月 29日	DE	102013227205	A1	2015年 4月 23日
				DE	102013227205	B4	2019年 9月 12日
				KR	101510806	B1	2015年 4月 8日
				US	2015111045	A1	2015年 4月 23日
				US	9540525	B2	2017年 1月 10日
CN	104498938	A	2015年 4月 8日	无			
CN	107319948	A	2017年 11月 7日	无			
CN	104313446	A	2015年 1月 28日	CN	104313446	B	2016年 11月 30日
CN	106191613	A	2016年 12月 7日	CN	106191613	B	2017年 12月 8日
US	2004219344	A1	2004年 11月 4日	EP	1270684	A3	2003年 1月 8日
				EP	1270684	A2	2003年 1月 2日
				DE	10128491	A1	2002年 12月 19日
				JP	2003113330	A	2003年 4月 18日
				US	2003008120	A1	2003年 1月 9日
US	2012161098	A1	2012年 6月 28日	JP	W02011021715	A1	2013年 1月 24日
				WO	2011021715	A1	2011年 2月 24日
CN	110284039	A	2019年 9月 27日	无			