



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109652853 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201910150899.8

(22)申请日 2019.02.28

(71)申请人 安徽工业大学

地址 243002 安徽省马鞍山市花山区湖东
中路59号

(72)发明人 何世伟 田荣荣 孙利 曹祚君
陈汉森 申曦

(74)专利代理机构 安徽知问律师事务所 34134
代理人 郭大美 闫飞

(51)Int.Cl.
C25F 3/08(2006.01)

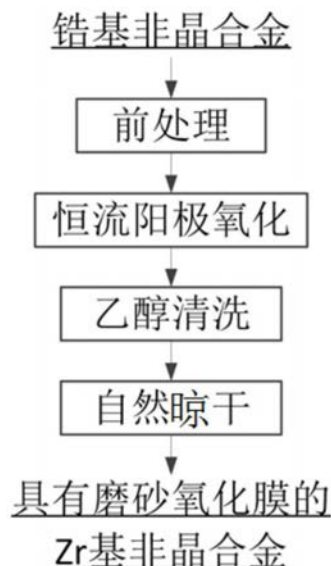
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法

(57)摘要

本发明公开了一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,属于非晶合金表面处理技术领域。具体方法为:将锆基非晶合金置于盛有电解液的电解槽中,以锆基非晶合金为阳极,以石墨板或铂片为阴极,在恒流条件下进行电腐蚀;其中,所述的电解液中含有氟化盐,所述的锆基非晶合金中Zr元素的含量>50%,其他元素为Cu、Ni、Ti、Al、Be中的3~4种。本发明通过电腐蚀的方式,能在锆基非晶合金上制备出结构致密、磨砂均匀、呈浅灰色的磨砂氧化膜。



1. 一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,其特征在于:将锆基非晶合金置于盛有电解液的电解槽中,以锆基非晶合金为阳极,以石墨板或铂片为阴极,在恒流条件下进行电腐蚀;其中,所述的电解液中含有氟化盐,所述的锆基非晶合金中Zr元素的含量 $> 50\%$,其他元素为Cu、Ni、Ti、Al、Be中的3~4种。

2. 根据权利要求1所述的一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,其特征在于:所述的电解液为 NH_4F 和 Na_2SO_4 的水溶液。

3. 根据权利要求2所述的一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,其特征在于:所述电解液中 F^- 的浓度为 $0.4\sim 0.6\text{mol/L}$, NH_4F 与 Na_2SO_4 摩尔比为 $(2\sim 3):10$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,其特征在于:所述电解液的工作温度为: $20\sim 25^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,其特征在于:恒流阳极氧化的电流密度为 $8\sim 14\text{mA/cm}^2$,时间为 $25\sim 30\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,其特征在于:所述阴极面积为阳极面积的 $1\sim 1.5$ 倍。

一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法

技术领域

[0001] 本发明属于非晶合金表面处理技术领域,具体地说,涉及一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法。

背景技术

[0002] 非晶合金又称金属玻璃,是通过极高冷却速度来使合金材料原子没有足够时间进行重排,不出现结晶而形成的一种处于亚稳态状态的材料。其原子在三维空间呈拓扑无序排列,具备独特的长程无序、短程有序的结构,因而表现出优异的物理、化学及力学性能。在非晶合金中,以Zr为主要元素的锆基非晶合金具有强大的玻璃形成能力(GFA)和宽大的过冷液相区,可以利用不太复杂的设备较为容易的制备出性能优异、尺寸较大、易于成型的块体非晶合金。因此,锆基非晶合金自被发现以来一直是非晶合金研究的重点和热点,在航空航天、军工、电子器件、生物医药、体育用品等领域受到广泛关注。

[0003] 但是,锆基非晶合金的表面处理技术发展时间较短,目前已知通过喷砂的方式可以使锆基非晶合金获得磨砂表面结构,例如,中国专利申请号为:201110421437.9,公开日为2012年5月2日的专利文献,公开了一种非晶合金表面处理工艺,该处理工艺利用金属颗粒和非金属颗粒对非晶合金表面进行喷射处理;其中,金属颗粒为钢丸、铁丸、钢砂、铁砂中一种或多种,非金属颗粒为陶瓷、玻璃的丸料或砂料中的一种或多种。该方法得到的非晶合金表面具有一定的粗糙度,但该工艺易导致非晶合金的局部出现弛豫晶化现象,同时会引入杂质元素。

[0004] 因此,开发新的在锆基非晶合金表面构建磨砂结构的方法具有重要意义。经检索,中国专利申请号为:201110179302.6,公开日为:2013年1月2日的专利文献,公开了一种锆基非晶合金复合材料,该复合材料包括锆基非晶合金基体,以及附着在所述锆基非晶合金基体表面上的陶瓷膜层,所述陶瓷膜层通过将锆基非晶合金基体置于盛有电解液(含有硫酸盐、硝酸盐、草酸盐中的一种或多种的水溶液,pH值为6~7)的电解槽中,以锆基非晶合金基体为阳极,以不锈钢板为阴极,在等离子体氧化的条件下形成,所述陶瓷膜层含有ZrO₂。该陶瓷膜层的硬度高、耐腐蚀性和耐磨性能好,并且与锆基非晶合金基体的附着力好,但是该工艺采用等离子体氧化方法,能耗较高,而且该方法仅能获得普通致密的陶瓷膜,无法获得磨砂结构膜层。

发明内容

[0005] 1. 要解决的问题

[0006] 针对现有在锆基非晶合金上制备磨砂表面层的方法容易导致非晶合金出现弛豫晶化现象,破坏基体性能,以及可能引入杂质的问题,本发明提供一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,该方法通过电腐蚀的方式,能在锆基非晶合金上制备出结构致密、磨砂均匀、呈浅灰色的磨砂氧化膜。

[0007] 2. 技术方案

[0008] 为了解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0009] 一种Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法,将锆基非晶合金置于盛有电解液的电解槽中,以锆基非晶合金为阳极,以石墨板或铂片为阴极,在恒流条件下进行电腐蚀;其中,所述的电解液中含有氟化盐;所述的锆基非晶合金中Zr元素的含量 $>50\%$,其他元素为Cu、Ni、Ti、Al、Be中的3~4种。

[0010] 优选地,所述的电解液为 NH_4F 和 Na_2SO_4 的水溶液,其中, Na_2SO_4 作为支持电解质主要起到增加电解液的电导率的作用。

[0011] 优选地,所述电解液中 F^- 的浓度为 $0.4\sim 0.6\text{mol/L}$, NH_4F 与 Na_2SO_4 摩尔比为(2~3):10。

[0012] 优选地,所述电解液的工作温度为: $20\sim 25^\circ\text{C}$ 。

[0013] 优选地,恒流阳极氧化的电流密度为 $8\sim 14\text{mA/cm}^2$,时间为 $25\sim 30\text{min}$ 。

[0014] 优选地,所述阴极面积为阳极面积的 $1\sim 1.5$ 倍,以减少阳极样品的尖端放电。

[0015] 3.有益效果

[0016] 相比于现有技术,本发明的有益效果为:

[0017] (1) 本发明Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法所用电解液中的 F^- 对于锆基非晶合金具有独特的刻蚀作用,其在较低的电位下就可以与Zr反应生成 ZrF_6^{2-} 离子,从而锆基非晶合金在 F^- 的腐蚀下形成孔洞,另一方面基体中Zr、Ti、Al三种阀型金属则钝化形成氧化膜,在腐蚀和氧化成膜的协同作用下,通过电化学阳极氧化能够构建磨砂表面,且制备得到的表面氧化膜结构致密、磨砂均匀、呈灰色,非晶合金的耐腐蚀性也得到了提高;

[0018] (2) 本发明Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法 F^- 的浓度过高会导致腐蚀速率过大,无法形成氧化膜; F^- 浓度过低则会腐蚀速率不够,可以形成氧化膜但难以形成磨砂表面;而电流密度过大可以形成氧化膜,但难以形成磨砂表面,电流密度过小,则难以形成氧化膜;发明人通过大量的试验和分析,得到 F^- 的浓度优选 $0.4\sim 0.6\text{mol/L}$,电流密度优选 $8\sim 14\text{mA/cm}^2$ 时,腐蚀和氧化成膜的协同作用较好,从而能够形成磨砂表面;

[0019] (3) 本发明Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法所涉及的阳极氧化工艺,在常温下即可完成,合成温度低,不会使非晶基体产生晶化或弛豫现象而导致非晶合金性能遭到破坏;且阳极氧化是处在表面的基体金属直接同选定介质中的阴离子反应,使之形成自身转化的产物,实际上是受控金属的腐蚀过程,原位构建结合力强、重现性好。

附图说明

[0020] 图1为本发明Zr基大块非晶合金上制备磨砂表面的方法的流程图;

[0021] 图2为制备磨砂表面层前的锆基非晶合金片;

[0022] 图3为制备磨砂表面层后的锆基非晶合金片;

[0023] 图4为制备磨砂表面层前的锆基非晶合金片的扫描电镜照片;

[0024] 图5为制备磨砂表面层后的锆基非晶合金片的扫描电镜照片;

[0025] 图6为制备磨砂表面层前后锆基非晶合金片的XRD图谱。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[0027] 实施例1

[0028] 如图1所示,经过前处理后的锆基非晶合金片(如图2所示)作为阳极,阴极为铂片,将阴阳极置于电解液中,在温度为20℃、电流密度为14mA/cm²、电解时间为30分钟条件下进行阳极氧化,取出阳极合金片经乙醇清洗后自然晾干,能在锆基非晶合金上制备磨砂表面(如图3所示)。其中,铂片阴极面积为合金片阳极面积的1.5倍,所用电解液由NH₄F和Na₂SO₄溶解于水中制得,NH₄F与Na₂SO₄溶解后的摩尔比为2:10,F⁻的浓度为0.4mol/L。

[0029] 本实施例制备得到的锆基非晶合金表面呈磨砂结构,且氧化膜层结构致密、磨砂均匀、表面呈浅灰色。在扫描电镜下观察,阳极氧化后表面出现大量的晶粒,晶粒均匀分布,且结晶致密。从XRD图谱可看出,阳极氧化后锆基非晶合金表面出现了晶态ZrO₂和Al₂O₃的衍射峰。

[0030] 实施例2

[0031] 如图1所示,经过前处理后的锆基非晶合金片作为阳极,阴极为石墨板,将阴阳极置于电解液中,在温度为25℃、电流密度为14mA/cm²、电解时间为30分钟条件下进行阳极氧化,取出阳极合金片经乙醇清洗后自然晾干,能在锆基非晶合金上制备磨砂表面。其中,石墨阴极面积与合金片阳极面积相等,所用电解液由NH₄F和Na₂SO₄溶解于水中制得,NH₄F与Na₂SO₄溶解后的摩尔比为2:10,F⁻的浓度为0.5mol/L。

[0032] 本实施例制备得到的锆基非晶合金表面呈磨砂结构,且氧化膜层结构致密、磨砂均匀、表面呈浅灰色。

[0033] 实施例3

[0034] 如图1所示,经过前处理后的锆基非晶合金片作为阳极,阴极为铂片,将阴阳极置于电解液中,在温度为20℃、电流密度为8mA/cm²、电解时间为25分钟条件下进行阳极氧化,取出阳极合金片经乙醇清洗后自然晾干,能在锆基非晶合金上制备磨砂表面。其中,铂片阴极面积为合金片阳极面积的1.5倍,所用电解液由NH₄F和Na₂SO₄溶解于水中制得,NH₄F与Na₂SO₄溶解后的摩尔比为3:10,F⁻的浓度为0.6mol/L。

[0035] 本实施例制备得到的锆基非晶合金表面呈磨砂结构,且氧化膜层结构致密、磨砂均匀、表面呈浅灰色。

[0036] 实施例4

[0037] 如图1所示,经过前处理后的锆基非晶合金片作为阳极,阴极为石墨板,将阴阳极置于电解液中,在温度为20℃、电流密度为8mA/cm²、电解时间为30分钟条件下进行阳极氧化,取出阳极合金片经乙醇清洗后自然晾干,能在锆基非晶合金上制备磨砂表面。其中,石墨阴极面积与合金片阳极面积相等,所用电解液由NH₄F和Na₂SO₄溶解于水中制得,NH₄F与Na₂SO₄溶解后的摩尔比为3:10,F⁻的浓度为0.6mol/L。

[0038] 本实施例制备得到的锆基非晶合金表面呈磨砂结构,且氧化膜层结构致密、磨砂均匀、表面呈浅灰色。

[0039] 实施例5

[0040] 如图1所示,经过前处理后的锆基非晶合金片作为阳极,阴极为铂片,将阴阳极置于电解液中,在温度为25℃、电流密度为14mA/cm²、电解时间为25分钟条件下进行阳极氧化,取出阳极合金片经乙醇清洗后自然晾干,能在锆基非晶合金上制备磨砂表面。其中,铂片阴极面积为合金片阳极面积的1.5倍,所用电解液由NH₄F和Na₂SO₄溶解于水中制得,NH₄F

与 Na_2SO_4 溶解后的摩尔比为3:10,F⁻的浓度为0.5mol/L。

[0041] 本实施例制备得到的锆基非晶合金表面呈磨砂结构,且氧化膜层结构致密、磨砂均匀、表面呈浅灰色。

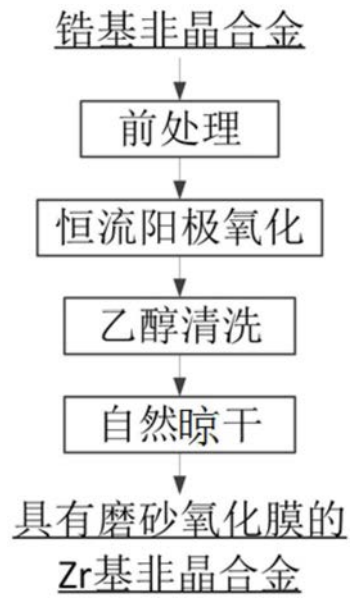


图1



图2

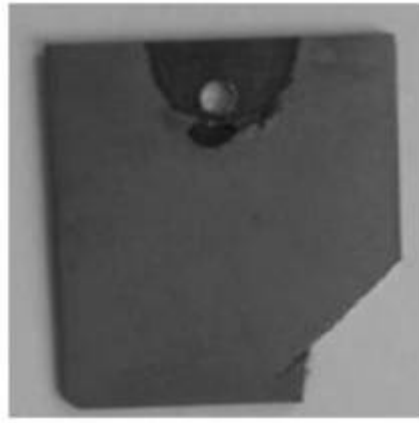


图3

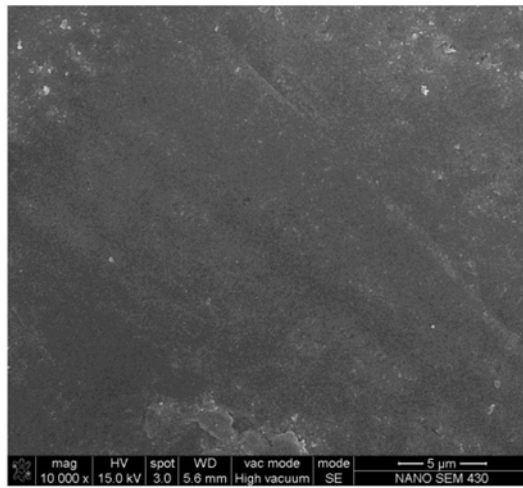


图4

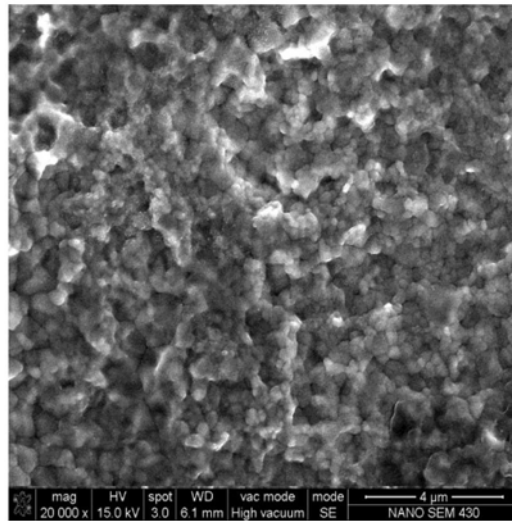


图5

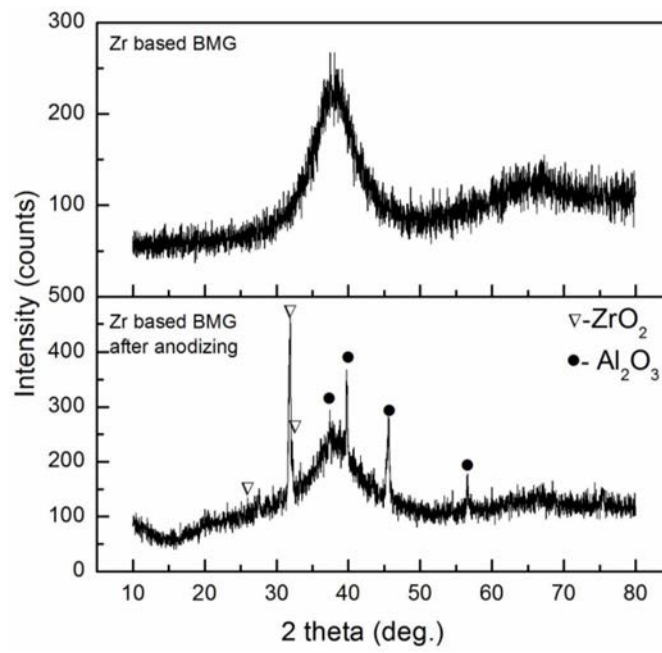


图6