

# 关于铜及铜合金化学抛光工艺的改进和提高探讨

张飞跃 欧阳名化

(温州奥洋科技有限公司, 浙江 温州 325024)

**摘要** 为了满足铜及铜合金表面加工工艺要求, 本文以 H62 黄铜为实验材料, 通过正交试验、单因素试验等研究方法, 克服了传统抛光液的缺陷, 并在现有实验的基础上对抛光液的组成以及工艺参数进行重新确认, 同时分析抛光后试件表面质量及性能, 并对化学抛光过程中各类试剂的作用进行了讨论, 最终开发出一种抛光效果好、无污染的化学抛光工艺。

**关键词** 铜合金 化学抛光 工艺改进

**中图分类号**: TG13

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1007-0745(2022)11-0046-03

铜是最早被人类发现和使用的金属, 铜金属的导电率仅低于银, 目前在电子、机械、轻工和军工等领域被广泛应用。通过抛光、钝化处理后, 铜及铜合金表面呈现出一种镜面般的光亮, 显著提升了原有铜制品的品质, 延长了其使用寿命, 并有效改善了装饰效果和表面性能。抛光是一种表面加工工艺, 现在最普遍的抛光方法是机械抛光、化学抛光和电解抛光, 其中化学抛光是指控制金属表面的选择性溶解(因微观高度的差异化和化学反应速率的不同, 从而达到平整、光亮的效果)。就铜及铜合金的传统化学抛光工艺而言, 三酸、铬酸抛光中铜消耗量较大, 且容易产生 NO<sub>x</sub>、CrO<sub>3</sub> 等有害物质, 对环境造成严重的影响。因此开发经济、环保的抛光试剂和抛光工艺是目前国内外研究的热点。

## 1 化学抛光工艺介绍

### 1.1 化学抛光原理

目前最常见的化学抛光步骤包括, 碱性去油、活化、化学抛光、钝化以及干燥。具体步骤介绍如下:

1. 碱性去油使用到的是碱性除油剂, 碱性除油剂以 NaOH、NaPO<sub>3</sub>、NaCO<sub>3</sub> 为基本除油剂, 通过皂化、乳化、渗透、分散和机械溶解等方法, 将油脂从合金中剥离出来。

2. 活化: 活化过程主要采用 HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 按照一定比例调配出混合溶液。其原因在于 HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的酸性会导致合金表面的氧化膜脱落, 因此, 在随后的化学抛光中, 光亮剂可以直接作用于合金的表面。

3. 化学抛光: 单一的腐蚀介质不能对工件进行抛

光, 必须添加光亮剂, 以保证金属表面平整、光亮。表面活性剂是一种常用于化学抛光的光亮剂, 另外, 它还能与铜离子结合的化合物及有机溶剂起到润湿的作用。试验结果显示, 在抛光溶液中添加适量的普通光亮剂, 可使其达到最佳效果。

4. 钝化处理。采用钝化法对金属的腐蚀起到了很好的抑制作用, 使其腐蚀速率明显下降。在化学抛光时, 若无缓蚀剂的加入, 会使合金产生过腐蚀。所以, 为了抑制腐蚀, 需要选用适当的缓蚀剂。

### 1.2 化学抛光实验

抛光工艺中除油、活化等工艺已经相当成熟, 在生产、贮存中不会产生过多的油污和氧化, 经测试的除油和活化体系可以满足下一阶段的工艺要求; 因其物理和化学特性, 在经过抛光处理后储存时, 不会再产生腐蚀反应, 从而对制品的外观产生显著影响<sup>[1]</sup>。所以, 抛光试验主要是为了对比各种化学抛光剂的作用。

合金制品的表面缺陷通常是在铸造时熔渣分离不彻底, 使得金属表面附着大量的残渣, 通常这些残渣用肉眼无法直接看到, 从而使得工件表面产生形貌上的瑕疵。所以, 通过对化学抛光试验的研究, 可以发现不同的抛光方法对抛光效果的影响。抛光效果是指表面光洁度, 通常很难用数据来表达表面的光亮度 and 光洁度, 因此要通过肉眼的直接比较来判定光洁度。抛光程度用编号来表示。

在抛光试验中, 为了防止在不同的工艺条件下, 药物的使用会影响到整个实验操作过程, 因此需要采用去离子水进行碱去油-活化-化学抛光-钝化处理。

## 2 铜及铜合金化学抛光工艺介绍

目前铜合金化学抛光液主要分为以下几类:

### 2.1 硝酸及硝酸盐系列

该系列抛光液是将硝酸与铜进行氧化、还原,以达到光亮、腐蚀的目的。其基本原理是:硝酸首先将铜氧化,然后让一氧化铜与酸发生中和反应。抛光液中的硝酸可作为缓蚀剂,硝酸可以在铜及铜合金的表面生成一层液膜,使铜和铜合金表面的凹陷部分快速溶解,使其达到光滑平整的效果。其它酸性物质在抛光溶液中的作用是在加速溶解的同时增加表面亮度。为了解决“三酸”在抛光中所产生的“黄烟”,采用了一种新型的硝酸盐化学抛光溶液。在保证常规方法的前提下,可以减少在抛光过程中产生的 $\text{NO}_x$ <sup>[2]</sup>。

其次,还可以通过硫酸的浓度来控制抛光工件的光亮和抛光泡沫层,提高了抛光液的浓度,降低了酸洗速率,减小了光亮,并对泡沫层的形成产生了影响,使溶液中 $\text{NO}_x$ 的吸收减少。硝酸系列抛光剂对环境造成了一定的污染,但硝酸系列抛光剂能使其具有良好的光泽度,并在此基础上添加了磷酸,从而避免了过量的腐蚀,有效地抑制了 $\text{NO}_x$ 的生成。

另外,在采用硝酸系列的抛光过程中,铜合金的表面往往会产生“过蚀”,表面粗糙,严重时会产生大量的“麻点”。这是因为在硝酸及硝酸盐抛光期间反应过程相对剧烈,反应速度不能很好地控制,导致了工件的腐蚀。在金属表面添加缓蚀剂,可以延缓抛光成分与金属表面的反应,从而达到预防金属表面侵蚀的目的。在硝酸、硝酸体系中,除了表面活性剂、缓蚀剂之外,还经常添加光亮剂、尿素等辅助光亮剂,以增加光亮的强度。

综上可知硝酸、硝酸系列铜抛光剂具有较好的稳定性、良好的抛光效果、操作简便、使用硝酸、硝酸三酸铜等三酸铜抛光工艺,可以使铜件的表面光洁、抛光溶液稳定、出光迅速,适合于生产。但是,由于抛光时 $\text{NO}_x$ 对环境造成的污染,使得这一工艺在环保上有一定的局限性,要想完全去除抛光过程中的 $\text{NO}_x$ ,就必须对其进行深入的分析,并对其进行治理。

### 2.2 过氧化氢系列

以酸洗原理为基础,开发出一种新型的过氧化氢抛光技术。抛光的基本原理是通过用过氧化氢的强氧化作用将铜氧化为 $\text{CuO}_2$ ,通过持续氧化最终形成 $\text{CuO}$ ,并与抛光溶液中的酸性进行中和,从而实现抛光。在该系列的抛光液中,首先要解决光氧化氢容易分解的问题,过氧化氢在抛光液中容易发生分解,会影响抛光液的稳定性,为此通常会在抛光液中添加过氧化

氢稳定剂,以此延长过氧化氢在抛光液中的作用时间,改善抛光液的质量<sup>[3]</sup>。

在铜化学抛光液中,过氧化氢稳定剂的作用是由 $\text{Cu}^{2+}$ 和过氧化氢本身的络合反应得到的。抛光时,大量的铜离子会被溶于抛光液中,从而导致溶液中的铜离子发生链状分解,从而加快了过氧化氢的降解,从而大大缩短了抛光液的使用寿命。通过在抛光液中加入酰胺类和羟基类稳定剂,可以实现金属离子和溶液中的金属离子的配位,从而阻止带电电子的运动和链反应的终止。尿素对过氧化氢的降解有一定的抑制作用,它可以通过与金属离子的结合来阻止电荷的迁移和原子的吸附。在研磨溶液中,醇类如甲醇、乙醇等对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 有一定的稳定作用,并且随着乙醇浓度的增加,抛光后的光亮会先升高后变得更平稳,说明添加适量的乙醇可以有效地抑制 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的降解,同时也可以改善抛光后的光亮。而乙二醇对过氧化氢的抑制主要是因为它的结构与过氧化氢相似。温度将直接影响到抛光效果和抛光液质量,通常温度愈高,工件的表面粗糙度愈高,其光亮度愈高。但是当温度太高,就会发生过腐蚀和麻点,高温会加快 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的分解。

## 3 铜合金化学抛光液的优化

### 3.1 铜合金化学抛光液基液组分设计

铜合金的化学抛光液由基液和添加剂组成。氧化剂将金属表面氧化成一种金属氧化物或固态钝化膜;腐蚀剂可用于溶解金属及金属氧化物。结合已有资料,本文提出一种以过硫酸钠、硫酸为主要成分的环保型化学抛光液。过硫酸钠作为一种优良的氧化剂,在还原反应中会产生硫酸钠,该物质不会对周围环境造成污染,并且化学性质较为稳定。硫酸作为一种强酸性物质,在化学抛光过程中,会产生大量的氢离子,可以与抛光期间的氧化物发生化学反应。但是由于化学抛光液中的硫酸具有强烈的酸性,因此在化学抛光时不能及时补充氢离子,从而影响到最终的抛光效果。在化学抛光后,仅以硫酸为腐蚀剂,难以达到最佳的处理浓度。磷酸作为中强酸,在化学抛光过程中会出现电离现象,不容易挥发和分解。因此会在抛光液酸性浓度有所下降的时候析出一定量的氢离子,保障化学抛光液的酸性,增强抛光液的稳定性。在本文中采用过硫酸钠、硫酸和磷酸为基液的环保型化学抛光液,实现对铜合金的抛光处理。<sup>[4]</sup>

### 3.2 铜合金化学抛光液添加剂组分设计

常见的添加剂有缓蚀剂、光亮剂、消泡剂等多种。通过对已有的试验成果进行调研,最终在本实验中采取黏稠度调节剂A、黏度调节剂C,无机盐A,缓蚀剂

C. 目前需要对已有的添加剂的浓度进行优化, 找到可以有效改善抛光效果的最佳化学抛光液浓度比。

### 3.3 化学抛光液工艺参数的优化

#### 3.3.1 抛光温度优化

温度对抛光效果影响试验中, 其结果表明: 抛光期间温度越低, 抛光液黏度越大, 就越不容易扩散, 从而影响到化学抛光的正常进行。若是温度过高, 相应的抛光速度会受到影响, 太快导致试样出现点蚀、过腐蚀等问题。在进行温度调解过程中, 发现当最高温度低于 40℃ 时, 随抛光温度的升高, 抛光效果也越来越好, 若是继续提升抛光温度, 超过 40℃ 以后, 抛光效果就会有所下降, 通过温度对比, 最终确定 40℃ 为最佳的抛光时间。

#### 3.3.2 抛光时间优化

在相同的初始条件下, 分别用相同的化学抛光液对试样进行不同时间的抛光, 然后观察表面粗糙度, 观察点蚀情况, 最后确定最佳抛光时间。在 3.5min 抛光过程中, 铜合金的表面粗糙度下降速率达到最大。若是低于 3.5min 则表面粗糙程度下降率较低, 根据宏观观察结果来看, 抛光时间越长, 表面的刮痕就越浅。但是当时间大于 3.5min 后, 表面的粗糙程度下降率开始降低, 甚至会在金属表面出现斑点、麻点等现象。

## 4 化学抛光的性能评价分析

根据表面粗糙度、表面形貌、耐腐蚀性以及金属表面元素成分等多个方面可以对化学抛光液和化学抛光工艺展开分析。

### 4.1 粗糙程度分析

利用 BMT3D 形貌扫描线扫描技术检测铜合金表面粗糙度。化学抛光前后试样表面粗糙度变化情况表明, 化学抛光前后铜合金表面粗糙度降低, 平均粗糙度 0.60 微米降至 0.25 微米。

### 4.2 表面形貌分析

通过对试样表面形态的观察可以判断出点蚀效率。化学抛光前后铜合金表面划痕明显减少, 粗糙度降低, 达到化学抛光的意义

### 4.3 化学抛光液可靠性分析

试验条件: 硫酸 50 ml/L、过硫酸钠 40 g/L、磷酸 200 ml/L、黏度调节剂 A10g/L, 表面活性剂 A0.8 g/L, 无机盐 A10g/L、C5g/L 在 40℃ 温度下抛光 3.5min。同时, 在同一试验条件下, 用同一化学抛光溶液对试样进行抛光处理, 后检测抛光后的试样表面粗糙度情况, 用于检测化学抛光液在应用中的稳定性。用相同的抛光液对试样进行了连续抛光试验。<sup>[5]</sup>

## 4.4 结论

本实验研究了铜合金环保型化学抛光液及工艺, 得到了最佳化学抛光液的组成成分: 硫酸 450ml/L, 过硫酸钠 40g/L, 磷酸 200ml/L, 黏度调节剂 A10g/L, 表面活性剂 A0.8g/L, 黏度调节剂 C16g/L, 无机盐 A10g/L, 缓蚀剂 C5g/L, 温度 40℃, 时间 3.5min。经化学抛光处理后, 试样表面粗糙度由 0.60 微米下降至 0.25 微米, 表面划痕减少, 表面平整, 无点腐蚀等现象。抛光液效果环保高效稳定, 同样可以避免传统抛光液环境。

## 5 未来展望

铜和铜合金化学抛光液的开发方向如下:

(1) 铜合金的绿色抛光技术已经成为发展的必然趋势, 而环境问题也日益成为其发展的“瓶颈”。(2) 在化学抛光剂中, 将其与绿色、环境相结合, 以改善抛光剂的稳定性为主要内容。(3) 化学机械抛光技术是绿色环保的抛光技术之一, 但是它的应用领域很狭窄, 不能很好地解决大部分的铜产品的抛光问题。简化抛光工艺, 使其为大部分工业所认可, 这将会进一步促进金属表面抛光技术的发展。

## 6 结语

本文以 H62 黄铜为实验材料, 探索了金属环保型化学抛光液, 确定了适用于 H62 黄铜的化学抛光液及抛光工艺参数。本文对 H62 黄铜化学抛光液的最佳成分及工艺参数进行了优化, 经 H62 黄铜化学抛光处理后, 其表面粗糙度由 0.60 微米下降至 0.25 微米。同时该抛光液具有连续抛光的性能, 在应用中不会对周围环境造成污染。在抛光液中以硫酸钠为强氧化剂, 硫酸为腐蚀剂, 磷酸作为介质用于腐蚀和黏稠度的效果, 表面活性 A 试剂则是用于改善表面活性, 无机盐 A 起促进氧化作用, C 起缓蚀作用。铜条、铜卷经过抛光后, 表面的光亮度较高, 接近于镜面。该抛光液成分简单, 工艺稳定, 操作安全, 环境效益好, 成本效益好, 是一种比较理想的化学抛光工艺。

## 参考文献:

- [1] 彭荣华, 李国斌, 马淞江. 铜及其合金化学抛光工艺研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(06): 30-32.
- [2] 李然, 李浩铭, 张相钰. 铜合金的化学抛光工艺研究 [J]. 世界有色金属, 2016(07): 135-136.
- [3] 李树白, 马迪, 周熙雯, 等. 铜合金化学抛光技术研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2016, 38(08): 14-17.
- [4] 周飞云, 于娟, 陈发东, 等. 铜及铜合金环保型化学抛光工艺新探 [J]. 安徽工程大学学报, 2012, 27(02): 44-47.
- [5] 颜宝锋, 上官小红. 铜合金化学抛光技术的研究 [J]. 表面技术, 2006(03): 57-58, 66.