

紫铜化学抛光的电化学研究^①

韩克平^② 方景礼*

(南京大学化学系,应用化学研究所,南京210093)

摘要 测定了化学抛光过程中紫铜的表面光反射率、失重、表面形貌和电位随时间的变化以及抛光过程的电流-电位曲线。结果表明,紫铜的化学抛光过程由浸蚀、光亮和过腐蚀三个阶段组成。电抛光的钝化膜理论也同样适用于紫铜的化学抛光。

关键词 紫铜,化学抛光,光反射率,表面形貌

金属的化学抛光不仅可使金属表面获得装饰性外观,并对金属的许多物理化学性质及腐蚀性质有着良好的影响,目前已被广泛用于汽车和仪器仪表的装饰性精制零件、房屋建筑装饰构件、日用品、医疗设备以及轻工制品的生产中。与金属制品的机械抛光或电抛光相比,化学抛光的价值在于不需要直流电源和接触夹具,可抛光形状复杂和尺寸各异的制品,并且生产效率高。但目前关于化学抛光的理论研究为数甚少^[1]。

本文主要用光反射率法、失重法、扫描电镜和电化学方法测定了紫铜在硫酸-硝酸-盐酸混合液中抛光时的表面光反射率、失重、表面形貌和电位随时间的变化以及抛光过程的电流-电位曲线,并对紫铜化学抛光的机理进行了探讨。

1 实验方法

40 mm×30 mm×0.5 mm的紫铜片,经氧化镁粉擦试去油,5%盐酸溶液浸泡,蒸馏水洗净后,浸入抛光液中处理。抛光液的基本组成和条件为:32%硫酸,9%硝酸,5%盐酸和余量水,温度 $30\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

紫铜表面光亮度(以反射率表示)采用UV-240型紫外-可见分光光度计测试,波长范围为600~800 nm,以反射率为100%的镜面作参比。抛光过程溶解量(失重)可由抛光处理前后的重量差确定。表面形貌由Hitachi×650型扫描电镜测试仪进行观察。

电化学测定采用EG&G公司的M273型电化学参数综合测试仪。工作电极为 1 cm^2 的紫铜片,对电极为 4 cm^2 的铂片,饱和甘汞电极为参比电极。通过连续测定紫铜在化学抛光过程中的电位变化而获得电位-时间曲线。用线性扫描法(LSV)测定抛光过程的电流-电位曲线,扫描速度 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

光反射率-时间曲线 图1示出紫铜在不同浓度的硝酸抛光液中抛光时光反射率随时间

① 本文1995-12-28收到,1996-2-12收到修改稿

② 现南京化工大学应用化学系 210009

的变化曲线. 可见, 铜表面的光亮度随抛光时间和抛光液中的硝酸含量而变, 首先是表面光反射率迅速下降, 然后缓慢上升至最高值, 最后又有所下降. 此变化趋势分别对应于抛光过程的浸蚀, 光亮和过腐蚀三个阶段.

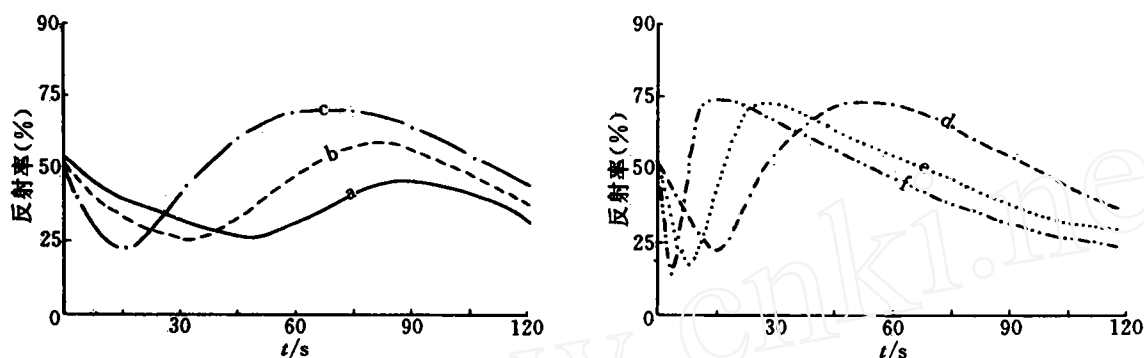


图1 抛光液中不同硝酸含量的光反射率~时间曲线 硝酸含量/(mL/L): a) 30, b) 50, c) 70, d) 90, e) 110, f) 130

Fig. 1 Effect of nitric acid content on the reflectivity~time curves

失重-时间曲线 图2示出在不同浓度的硝酸抛光液中, 紫铜溶解量随时间的变化. 即如图2, 抛光伊始, 紫铜失重随时间迅速增加, 此时紫铜表面发生不均匀溶解, 对应于抛光过程的浸蚀阶段; 随后曲线趋于平缓, 相当于光亮阶段; 抛光时间继续延长至过腐蚀阶段, 紫铜溶解量又迅速增大.

扫描电镜 图3为不同抛光阶段的紫铜表面形貌. 抛光15 S时, 整个铜表面发生不均匀腐蚀. 抛光60 S时, 可得到光亮铜表面. 继续延长抛光时间至120 S, 铜表面则出现过腐蚀麻坑. 由此可见, 化学抛光过程经历了浸蚀、光亮和过腐蚀三个阶段. 抛光时间过短或过长, 均得不到光亮表面.

电位~时间曲线 图4示出在不同浓度的硝酸抛光液中, 紫铜电极电位随时间的变化曲线. 显然, 对不同浓度的硝酸抛光液相应的电位-时间曲线均具相同形状. 即抛光开始电位迅速下降(负移), 随后又缓慢回升(正移)至基本稳定, 此结果与Arrowsmith^[2]所研究的铝在化学抛光过程中其电位随时间的变化相同.

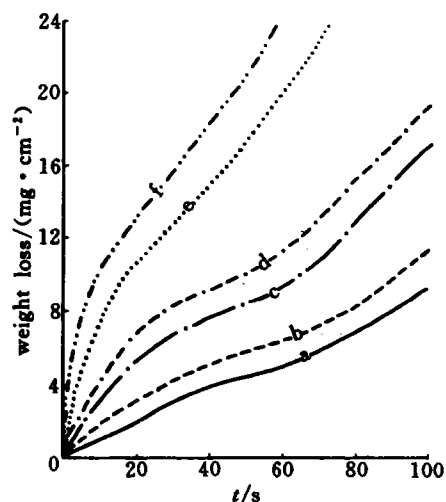


图2 抛光液硝酸含量对失重-时间变化的影响 硝酸含量/(mL/L): a) 30; b) 50; c) 70; d) 90; e) 110; f) 130

Fig. 2 Effect of nitric acid content on the weight loss-time curves

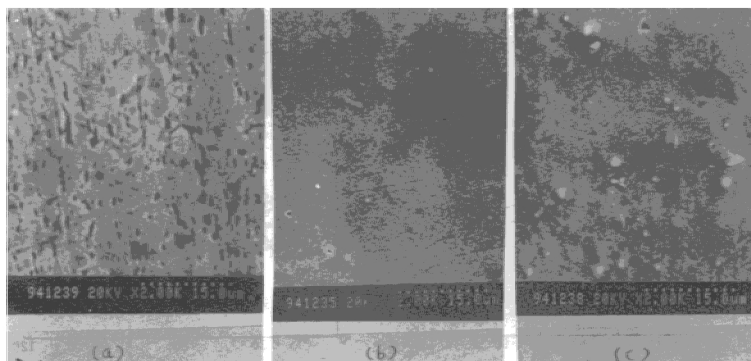


图3 紫铜在化学抛光过程中不同阶段的扫描电镜图

抛光液组成: H_2SO_4 320 mL/L, HNO_3 90 mL/L, HCl 50 mL/L, H_2O 540 mL/L

时间/s: a)15, b)60, c)120

Fig. 3 SEM photographs during different stages of chemical polishing

电流-电位曲线 图5为紫铜在化学抛光过程中的电流-电位曲线,其变化形状与电抛光的阳极极化曲线相似,化学抛光过程的电流-电位曲线也可分为三个阶段,开始电流随电位迅速增大,表明紫铜处于活化状态;其后于较高电位处出现电流稳定区域,此时紫铜处于钝化状态;越过平缓区,电流又随电位迅速增大,钝化状态已被破坏。

金属的化学抛光也可看作是电化学过程,当金属浸入抛光液中时,由于金属表面上存在许多电位各不相同的部分,从而形成瞬时闭合原电池,并产生腐蚀电流,导致金属表面发生不均腐蚀,对应于抛光过程的浸蚀阶段,电位负移,电流随电位迅速增大溶解速率增加,金属表面的光亮度也迅速下降,随着抛光过程的进行,当腐蚀电流增至一定程度后,金属表面可能形成钝化层,因为表面凸凹

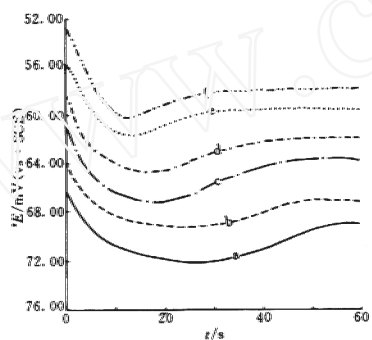


图4 抛光液中硝酸含量对电位~时间变化的影响
硝酸含量/(mL/L): a)30, b)50, c)70, d)90, e)110, f)130

Fig. 4 Effect of nitric acid content on potential-time curves

处的钝化程度不同,凸处相对于凹处的高度活性和金属离子从凸处向抛光液的高速扩散,导致了凸处的优先溶解.此外,表面凸处形成的钝化膜由于不完整和多孔性也加速了凸起部分的溶解.因而出现表面光亮度回升,溶解渐趋平缓.对应于抛光过程的光亮阶段,电位正移,阳极电流随电位变化不大,直至金属获得最大表面光亮度.随着抛光时间的延长,金属表面的钝化状态被打破,表面重新处于活化状态.此时,阳极电流随电位迅速增大,金属失重明显,表面光亮度随之下降,并产生过腐蚀的金属表面,对应于抛光过程的过腐蚀阶段.

3 结 论

1)紫铜的表面光反射率、失重、表面形貌和电位随时间的变化曲线表明,紫铜的化学抛光过程由浸蚀、光亮和过腐蚀三个阶段组成.

2)电流-电位曲线中的电流平缓区域表明电抛光的钝化膜理论也同样适用于化学抛光.

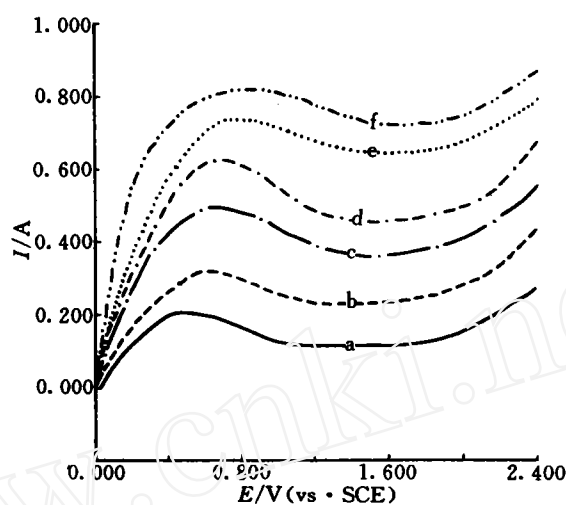


图5 抛光液中硝酸含量对电流~电位变化的影响(硝酸含量/(mL/L))

a)30, b)50, c)70, d)90, e)110, f)130

Fig. 5 Effect on nitric acid on current-potential curves

Electrochemical Studies on Chemical Polishing of Copper

Han Keping Fang Jingli

(Chem. Depart., Appl. Chem. Inst., Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Changes in specular reflectivity, weight loss, surface topograph and potential with time and current-potential curves during chemical polishing were determined. The results showed that chemical polishing was composed of the etching, polishing and pitting stage. The passivating film theory also applied to the chemical polishing.

Key words Copper, Chemical polishing, Reflectivity, Surface topograph

References

- 1 高桥英明,永山政一. 化学抛光铝. 金属表面技术, 1985, 36: 97
- 2 Arrowsmith D J, Cunningham P J. Chemical polishing of aluminium. *Trans IMF*, 1980, 58: 132
- 3 Takashi S. History for polishing. *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, 1963, 14: 129