

不合格金属氧化物的退除方法

中国科学院高能物理研究所 吴水清

[摘要] 总结近年来在金属氧化物退除方面的进展; 简略地介绍不锈钢、铝合金、铜合金、镁合金以及铅、锡、锌氧化膜的化学与电化学退除方法, 并归结了34种配方。

关键词 氧化膜 退除方法

1 前言

在电子工业生产中, 常常遇到一些不合格的金属氧化物需要及时退除。譬如, 经过热处理后的不锈钢和耐热钢的表面, 附有一层致密的氧化皮(其主要成份是氧化铬、氧化镍、氧化铁铬), 需要经过松动氧化皮、浸蚀和清除零件表面的浸蚀残渣三道工序才能达到清除的目的。那些制得的铝或铝合金工件的阳极氧化膜, 包括本色膜、着色膜、封闭膜不符合质量要求, 可在碱性或酸性溶液中进行退膜处理。本文简略地探讨退除机

理, 介绍一些切实可行的方法。

2 不锈钢氧化皮的退除

2.1 化学退除方法

配方1^[1]:

硝酸HNO ₃	10%
磷酸H ₃ PO ₄	3%
硫酸羟胺(NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄	30g/L

温度 50℃

* 本文于1990年1月20日收到

2 白录江被动式太阳房热工设计手册. 1983, 186

3 R. B. peitit and R. R. sowell. J. Vac. Sci.

Technol. Vol. 13, No. 2, 598 (Mar/Apr. 1976).

Analysis on the Performance of the Selective Absorbing Surface Prepared on Mild Steel

Wan Taixin and Zhao Qinghua

(Natural Energy Institute of Gansu Academy of Sciences)

Technology for preparing solar spectrum selective absorbing film on the cold rolled mild steel plate has been introduced by means of chemical conversion as well as A and B alternating current oxidations; experiment and evaluation have been carried out on light spectrum selectivity of the film prepared in different ways, observation and analysis have been made on micrography and texture of selective surface and the effect of texture on the performance has been studied.

Keywords: solar energy, heat collector, absorbing surface

时间 10min

说明:

(1) 此液能退除18-8型 不锈钢的氧化皮。

(2) 不锈钢浸入矿酸溶液, 此酸液含 RHNNH_2 和/或 $\text{R}'\text{NH-OH}$ (R 或 R' 为苯基, 羧基或 H), 以除去热处理时形成的氧化皮。

(3) 此液不会使不锈钢产生麻点, 废液处理简易。但须注意的是硫酸羟胺有腐蚀性。

配方2^[1]:

氟化氢HF	2%
硝酸 HNO_3	40%
水	余量

说明: 此液处理不锈钢, 表面易粗糙。

配方3^{[2][3]}:

(1) 氨水 NH_4OH	9mol
胍 H_2NNH_2	1mol
(2) EDTA	4%
水	余量

pH值 5

温度 $130 \pm 5^\circ\text{C}$

时间 5h

(3) 氨水 NH_4OH

碳酸钠 Na_2CO_3

过氧化氢 H_2O_2

pH值 9.5

时间 4h

温度 100°C

说明:

(1) 此液能有效地从金属表面除去氧化铁、氧化铜, 是用多胺多羧酸, 多胺多磷酸或其盐类的稀溶液来溶解氧化铁, 而底金属不会浸蚀。把此废液用氨水、 H_2O_2 和碳酸盐调节到 $\text{pH} > 7$ 后, 再用作溶解余下的铜。

(2) 此液清除蒸汽动力装置中锅炉管上的沉积锅垢, 先在(1)液与(2)液混合液中处理, 再在(3)液处理。经此处理过的锅炉管, 具有清洁的金属表面。但胍(无水)

有毒, 易爆炸。

配方4^[4]:

氢氧化钠 NaOH	700g/L
硝酸钠 NaNO_3	200g/L
温度	145°C 左右
时间	60min

配方5^[4]:

硝酸 HNO_3	110g/L
水	余量
温度	室温
时间	60min

说明: 配方4、5可用来松动不锈钢和耐热钢的氧化皮。然后经过浸蚀、清除表面的浸蚀残渣, 即可达到除去氧化皮的目的。

配方6^[5]:

盐酸 HCl	10—15%
水	余量

配方7^[5]:

硫酸 H_2SO_4	10—15%
水	余量

说明: 配方6、7的溶液, 对于不合格钢铁氧化膜经汽油、化学除油或电化学除油后, 只要浸蚀数秒到数十秒, 即可达到退除目的。

配方8^[6]:

铬酐 CrO_3	175—210g/L
水	1000mL/L
温度	室温— 80°C
溶解金属	$\leq 30\text{g/L}$

说明: 此液可退除铁基上的氧化膜、磷化膜; 也可退除镁基上化学氧化膜、阳极化膜; Zn 、 Ca 基上钝化膜。

配方9^[8]:

硫酸 H_2SO_4 (d:1.84)	200—250g/L
硫脲 NH_2CSNH_2	2—3g/L
温度	$40-60^\circ\text{C}$

配方10^[8]:

盐酸 HCl (d:1.19)	150—200g/L
--------------------------	------------

六次甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

1—3g/L

温度 30—40℃

说明：配方9、10适用有黑皮的一般钢锻件或冲压件去氧化皮。

配方11^[8]：(1) 硫酸 H_2SO_4 (d:1.84)

230g/L

盐酸 HCl (d:1.19)

270g/L

磺化煤焦油

10mL/L

温度 50—60℃

时间 60min

(2) 盐酸 HCl (d:1.19)

450g/L

硝酸 HNO_3 (d:1.41)

50g/L

磺化煤焦油

10mL/L

温度 30—50℃

时间 3—5min

说明：此液适用合金钢处理，先在(1)液预蚀，再在(2)液浸蚀。

2.2 电化学退除方法

配方12^[7]：(1) 硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20%

水 1000mL/L

时间 0.5min

 D_A 6A/dm² (阳极处理)(2) 硝酸 HNO_3 2%

水 98%

时间 15s

温度 50℃

阴极处理

说明：含铬17%的不锈钢先在(1)液进行阳极电解处理，后在(2)液阴极处理。

配方13^[8]：

盐酸 60—70%(V/V)

水 40—30%(V/V)

温度 室温

 D_A 2.0—2.5A/dm²

时间1—1.5min

说明：

(1) 配方成份也可采用：盐酸30%，水70%(V/V)， D_A 2.0A/dm²，1.5—2.0min。

(2) 一般来说，盐酸浓度越大，温度越高， D_A 越大，腐蚀氧化膜的速度也越快。经此液处理后，钢铁零件表面呈银灰色。

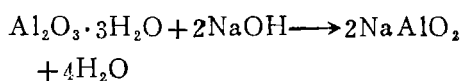
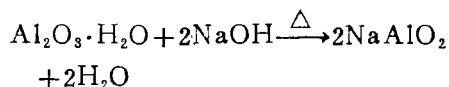
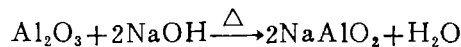
3 铝(合金)氧化膜的退除

3.1 化学退除方法

配方14^[9]：氢氧化钠 NaOH 5—10g/L磷酸钠 Na_3PO_4 30—40g/L

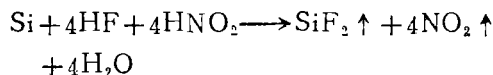
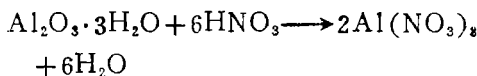
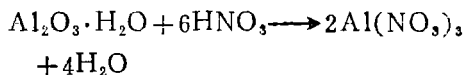
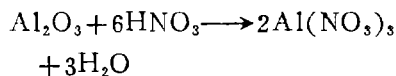
温度 50—60℃

说明：此液退除阳极氧化膜的主要反应式：

配方15^[9]：浓硝酸 HNO_3 180mL/L浓氢氟酸 HF 8mL/L

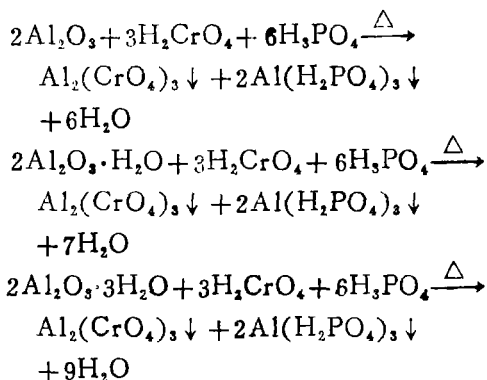
温度 室温

说明：此液退除阳极氧化膜的主要反应式：

配方16^{[9]、[10]}：浓磷酸 H_3PO_4 35mL/L铬酐 CrO_3 20g/L

温度 80—90℃

说明：此液退除阳极氧化膜的主要反应式：



处理工件后，及时用水清洗，以除残留退膜液。资料11介绍，磷酸140mL，铬酸20g，水1000mL。容器用钢槽。

配方16^[10]：

氢氧化钠NaOH 250g/L
氧化锌ZnO 50g/L
温度 室温

说明：此液处理工件后，在HNO₃ 50 mL/L溶液中浸20秒。

配方17^[10]：

铬酐CrO₃ 15—30g/L
硫酸H₂SO₄(98%) 30—60g/L

温度 65—80℃

说明：此液还可退除铜层氧化膜。

配方18^[12]：

铁离子Fe³⁺ 5—21g/L
氟离子F⁻ 0.5—2.0g/L
硫脲NH₂CSNH₂ 0.05—3.0g/L

pH值 0.1—1.8

温度 15.5—65.5℃

说明：溶液用干的混合物制成，或用各组分浓的水溶液、用水和硫酸制成。此液可除铝表面脏物和氧化层。

配方19^[13]：

过硫酸铵(NH₄)₂S₂O₈ 75%
亚硫酸钠Na₂SO₃ 适量

硝酸铵NH₄NO₃ 适量

去污剂或氟离子F⁻ 适量

说明：此液可含过硫酸铵或碱金属，无机酸或其盐，可溶性硝酸盐。

3.2 电化学退除方法

铝片连续通过含有1—4%(W/W)HCl、0.1—1%(W/W)的H₂SO₄溶液，以交流电进行电解处理，可将铝表面的鳞片状物剥落下来。也有将金属作为阴极在碱金属氢氧化物或其盐类的水溶液中进行电解，以除去氧化膜，而金属本身不会溶解。一旦金属膜开始撕裂，电解液就渗入膜与金属表面之间，并使膜剥离金属表面，直到膜最后被剥除。

4 铜(合金)氧化物退除

4.1 化学退除方法

配方20^[14]：

5-氨基四唑 0.001—10%(W/W)
硫酸H₂SO₄ 0.1—50%(W/W)
过氧化氢H₂O₂ 0.1—30%(W/W)
乙醇C₂H₅OH 适量
三丁胺C₁₂H₂₇N 适量
酚C₆H₆O 适量

说明：配方中酚作稳定剂。三丁胺(Tri-n-butylamine)系无色液体，呈碱性，有特异气味。能与醇、醚相混溶；微溶于水、熔点-71℃，密封保存。

配方21^[15]：

巯基酰胺或巯基酰亚胺 适量
N-2-巯乙基-2吡咯烷酮或N-3巯丙基琥珀酰亚胺 适量

说明：此液除去非铁非铝金属表面失泽膜，其中巯基酰胺内含有溶于水的烷基化合物或低级醇。

配方22^[16]:

盐酸HCl	10%
水	90%

说明:印制电路板在采用液体光致抗蚀剂进行图象转移时必须对铜箔表面进行清洁处理。此液是常用除铜箔表面氧化层的方法。也有采用3%硫酸处理,或用木炭磨光,或用刷光机刷光。

配方23^[16]:

碳酸钠Na ₂ CO ₃	40—60g/L
磷酸钠Na ₃ PO ₄	40—60g/L
OP乳化剂	2—3g/L
温度	50—60℃
时间	3—5min

说明:印制电路板孔金属化时,为了除去孔内壁和铜箔表面有油污或氧化层,必须采用上述溶液进行清洁处理。此种溶液不仅有除油作用,还对孔壁起粗化作用,有利于化学镀铜层与基体的牢固结合。

配方24^[17]:

Ronacat碱性浓溶液	200mL
清水	800mL
搅拌	充分搅拌
温度	55—65℃
时间	4—6min
浓度	15—250mL/L

说明:

(1) 此系印制板孔化前碱性清洁处理,以除铜箔表面氧化层及油污。

(2) 此液定期分析,及时添加Ronacat碱性剂,若溶液变得混浊或转青绿色时倒掉。

配方25^[17]:

硫酸H ₂ SO ₄ (d:1.84)	100mL
过氧化氢H ₂ O ₂ (30%)	50mL
Ronacat微蚀剂	50mL
水	800mL
温度	40—50℃
搅拌	温和空气搅拌
时间	1—2min

说明:此系励乐公司印制板化学镀铜前微蚀剂,可有效除去铜箔表面氧化层、油污。

配方25^[18]:

CP1016开缸成份	2.5—5% V/V
纯水	余量
温度	50—80℃
时间	3—5min

说明:此系美国乐思化学有限公司为印制板孔金属化而提供的高效碱性浸洗除油剂,可去除油污、氧化铜膜。

配方26^[18]:

CP2028	50—150g/L
纯水	1000mL/L
温度	20—40℃
时间	0.25—1min

说明:此系美国乐思公司提供的一种特别酸性粗化剂,可以清除铜表面的膜皮,氧化层及提供一层微细的粗化铜表面。

配方27^[19]:

硫酸H ₂ SO ₄ (电解级)	17—20% (V/V)
CO-BRA ETCH稳定剂	7% (V/V)
CO-BRA ETCH	1—4% (V/V)

水	余量
温度	52—54℃
时间	1—2min
搅拌	空气或机械(温和)

说明:此液系美国电化机械有限公司提供的适用印制板的有效而稳定的清洗蚀刻液,可用在各种电镀之前,以及制板车间分段处理的浸泡预清洗和蚀刻中,也可以用在加工过程中因耽误而板面被氧化,需要再活化时所进行的预先清洗。

配方28^[20]:

M&T ND促进剂	60—120g/L
-----------	-----------

纯水 1000mL/L

温度 27℃

时间 0.5—1min

说明:

(1) 此系美国安美特化学公司提供的处理液,用于印制板化学镀铜后的基层处理。这是一种混合酸盐,能活化及除去铜表面的氧化膜,使其表面产生轻蚀,使铜基层与新镀上的铜层有更好的结合力。

(2) 若处理电镀铜后的基层,可采用配方二十九。

配方29^[20]:

M&T MD促进剂

120—240g/L

温度 38℃

时间 1—2min

4.2 电化学退除方法

配方30^[20]:

M&T ALK除油粉 30g/L

水 1000mL/L

温度 60℃

D_A 或 D_K 1—3A/dm²

时间 10—90s

说明:此系印制板钻孔后、化学镀铜前处理液,即可电解法也可浸洗法处理。

5 镁(合金)氧化膜的退除

金属镁特别容易氧化,必须采取特殊的处理方法,才能保证镀层有良好的附着力。

配方31^[10]:

铬酐CrO₃ 180g/L

硝酸铁Fe(NO₃)₃·9H₂O

40g/L

氟化钾KF

35g/L

温度 16—38℃

时间 0.5—3.0min

说明:此液适用一般零件的浸蚀处理,以便进行活化、浸锌处理。

配方32^[10]:

铬酐CrO₃ 60g/L

硝酸HNO₃(65%) 90mL/L

温度 室温

时间 20—60min

说明:此液为化学镀镍前浸蚀所用。适用一般镁合金。

配方33^[5]:

氢氧化钠NaOH

350—450g/L

水

1000mL/L

温度 70—80℃

时间 1—15min

说明:此液适用去除旧氧化膜。

6 铅、锡、锌氧化膜的退除

配方34^[5]:

氢氧化钠NaOH 50—100g/L

水

1000mL/L

温度 60—70℃

时间 0.5—5min

说明:若处理锌(合金),一般不超过1min。

参考文献

1. 日本专利J50-073830 (1975. 6. 18)
2. 上海科学技术情报研究所, 电镀专利文摘, 上海科学技术文献出版社
3. 日本专利J50-J22721 (1975. 3. 11)
4. 谢和生, 电镀工问答, 国防工业出版社, 1983, 12
5. 《电镀手册》编写组, 电镀手册(上册), 国防工业出版社, 1977. 10
6. 曾华梁等, 电镀工艺手册, 北京, 机械工业出版社, 1989, 4
7. 日本专利J49-123936(1974. 11. 27)
8. 上海轻工业专科学校, 电镀原理与工艺, 上海科学技术出版社, 1978, 11
9. 李鸿年等, 电镀工艺手册, 上海科学技术出版社, 1989, 8

不锈钢板镜面抛光技术

浙江工学院 张九渊 张伯侯 孙国强 高华峰

杭州木材总厂 林 勇

【摘要】 介绍一种适用于不锈钢抛光用的ZH-1抛光乳化液,该液具有抛光、润滑、防锈和冷却等多种功能;讨论抛光工艺的操作条件,采用本技术用SUS321板抛制镜面板时,抛光速度可提高24倍,抛光质量可达 $R_a < 0.04 \mu\text{m}$ 。

关键词: 镜面抛光 不锈钢 三氧化二铝

机械抛光。

杭州木材厂原采用 Cr_2O_3 悬浮液对不锈钢板进行抛光,对SUS304板可以抛出镜面,但需抛8小时以上,对SUS321板即使抛光24小时也不能得到镜面,为此我们对SUS321不锈钢板进行抛光性能与抛光工艺的研

* 本文于1989年12月25日收到

1 引言

塑料贴面等表面质量要求是有光泽、平整,因此需用具有镜面光泽的大幅面不锈钢板作面层脱模板。塑料贴面板用不锈钢板的镜面抛光,除少数采用电化学抛光或弹性砂轮抛光外,目前大多采用三盘式抛光机进行

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 10. 营华梁等,电镀工艺手册,机械工业出版社,1989,4,北京 | 1987.5 |
| 11. 缪伯初,金属表面处理,正中书局 | 17. Lea Ronal (S. E. Asia) Ltd资料 |
| 12. 西德专利2237284(1973.2.8) | 18. OMI INTERNATIONAL LTD资料 |
| 13. 英国专利1399111(1975.6.25) | 19. 吴水清,CO-BRA ETCH 印制电路板清洁剂和蚀刻剂,印制电路,1989,(1):51-56 |
| 14. 日本专利J51-027819(1976.3.9) | 20. M&T Chemical Inc资料 |
| 15. 美国专利3741834(1973.6.26) | |
| 16. 沈锡宽,唐济才,印制电路技术,科学出版社, | |

A Review on the Stripping Methods for some Worthless Metallic Oxides

Wu Shuiqing

(High-energy Physical Institute of the Chinese Academy of Sciences)

The progress achieved in recent years in stripping metallic oxides is reviewed in this paper. The chemical and electrochemical methods to strip the oxide films from stainless steel, Al alloy, Cu alloy, Mg alloy and Pb, Sn, Zn are introduced and more than 34 kinds of formulas are listed.

Keywords: oxide film, stripping method