

## 工艺参数及前后处理对 Cu-Se 系铜合金化学着色的影响

马春宇, 袁军平, 薄海瑞, 吴海超

(广州番禺职业技术学院 珠宝学院, 广州 511483)

**[摘要]** 以 Cu-Se 系铜合金化学着色液为对象,通过检测着色膜层的颜色,观察着色膜的均匀性和表面形貌,研究了着色液 pH 值、着色温度、着色时间等工艺参数及抛光、除油、擦拭等着色前后处理方法对最终着色质量的影响。研究表明:pH 值和着色温度对着色膜的颜色和均匀性影响显著,最佳 pH 值为 1.5~2,最佳着色温度为 20~30℃;着色时间对着色膜层的颜色影响显著,对均匀性没有影响,时间越长,膜层越趋于黑色。

**[关键词]** 化学着色;铜合金;Cu-Se;工艺参数;着色前处理;着色后处理

**[中图分类号]** TG177

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0046-04

### Influence of Processing Parameter and Pre-post Treatment on Chemical Coloration Effect of Copper Alloy by Cu-Se Component

MA Chun-yu, YUAN Jun-ping, BO Hai-rui, WU Hai-chao

(Jewelry School, Guangzhou Panyu Polytechnic, Guangzhou 511483, China)

**[Abstract]** The effects of processing parameters including pH, temperature, time, and processing methods including polishing, wiping on coloration quality were investigated by color testing, optical microscope and SEM test. The results show that coloration quality is influenced notably by pH and temperature, processing parameter with pH at 1.5~2 and temperature at 20℃~30℃ is the best one, moreover, the color of thin film become black and uniformity of thin film keep steady along with the coloring time increases.

**[Key words]** chemical coloration; copper alloy; Cu-Se; processing parameters; pretreatment before coloration; post-processing after coloration

铜合金广泛应用于各种艺术铸造工艺品,但铜合金在大气环境下性质活泼,容易氧化变色,从而影响工艺品的观赏性。着色处理不但可以改变工艺品的表面颜色,从而大大增强其艺术效果,还可以产生很好的保护作用,有效地防止工艺品在潮湿或日晒的环境中因氧化而变色<sup>[1-2]</sup>。

铜合金工艺品化学着色的商业应用以黑色居多。黄铜化学发黑的配方有很多,包括硫化物、过硫化物、硫代硫酸盐、铜氨络合物等,但是这些配方在使用过程中均存在着一些问题,如:硫代硫酸盐体系需要加热,且反应缓慢,处理时间长;硫化物体系得到的颜色不理想;铜氨络合物体系操作时会产生较多异味,使得环境恶劣<sup>[3-6]</sup>。Cu-Se 体系配方则可避免上述问题,成为了近年来铜合金化学发黑的主流商业配方。

铜合金化学发黑的工艺参数及发黑前、后的处理方法等很多因素都会影响到着色的质量。工艺控制不

当,很难保证着色效果和质量,会引起膜层脱落、褪色、颜色不均匀或膜层持久性差等问题<sup>[7-8]</sup>,但企业界对于工艺的控制大多仍凭经验判断,较少进行系统化、精确化的研究。鉴于此,文中以 Cu-Se 系着色液为对象,探讨 pH 值、温度、着色时间等工艺参数以及抛光、除油、擦拭等处理对最终着色质量的影响。

## 1 试验

所用铜合金材料为尺寸  $\phi 20\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$  的黄铜片。着色试验流程为:铜合金开料→抛光→除油→水洗→弱酸洗(侵蚀)→水洗→着色→水洗→晾干→检测→擦拭→喷油。

配合 pH 计的测定,通过添加稀硫酸改变着色液的 pH 值,在 pH 值分别为 0.8, 1.5, 2, 3 的条件下进行着色,然后检测膜层的颜色和均匀性,研究着色液 pH

**[收稿日期]** 2012-10-28; **[修回日期]** 2012-12-25

**[基金项目]** 广州市教育系统首批建设创新学术团队项目(穗教科 2009-11)

**[作者简介]** 马春宇(1981—),男,内蒙古人,硕士,讲师,主要从事材料加工工程方面的教学与研究。

值对着色效果的影响。分别在室温(20 ~ 25 ℃)及 30,40,50 ℃ 条件下着色 1 min,然后检测膜层的颜色和均匀性,研究着色温度对着色效果的影响。在室温、pH 值为 2 的条件下,分别着色 1,2,3,4 min,然后检测膜层的颜色和均匀性,研究着色时间对着色效果的影响。

通过手工抛光、化学抛光和电化学抛光(化学抛光和电化学抛光的条件见表 1)等不同方式对黄铜片进行抛光,之后着色,观察黄铜片抛光后的金相组织及着色膜层均匀性,研究抛光条件对着色效果的影响。对不同除油效果的基体进行着色,观察膜层均匀性,研究除油清洗对着色效果的影响。对着色后的试样进行擦拭处理,观察其表面形貌,研究擦拭条件对着色效果的影响。

表 1 化学抛光和电化学抛光的条件

Tab.1 Conditions of chemical polishing and electrochemical polishing

工艺	条件
化学抛光	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 300 g/L, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 mL/L, HNO <sub>3</sub> 20 mL/L,乙醇 50 mL/L,尿素 30 g/L,温度 40 ℃,时间 3 ~ 10 min
	磷酸 85% (体积分数),温度 18 ~ 25 ℃,时间 10 ~ 15 min,电流密度 4 ~ 8 A/dm <sup>2</sup>
电化学抛光	

采用 CM2600d 型分光测色仪测定化学着色膜层的颜色,采用 OPTEC-DV320 型体式显微镜观察膜层均匀性,采用 OPTEC-DV200 型显微镜观察抛光铜合金的金相组织,采用 Hitachi S-3400N 型扫描电子显微镜观察膜层表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对铜合金着色效果的影响

2.1.1 着色液 pH 值的影响

pH 值对着色膜层颜色的影响见表 2。表 2 中的  $L$ 、 $a$ 、 $b$  均为色空间的重要指标; $L$  代表膜层的亮度,其数值范围从 0 到 100,数值越高表示颜色越白、越亮,反之就越黑; $a$  和  $b$  为色度坐标, $a$  为正值表示红色方

表 2 不同 pH 值条件下所得着色膜层的色度值

Tab.2 Chroma values of coloring films obtained at different pH values

着色液的 pH	$L$	$a$	$b$	$E$
3	42.28	-0.86	5.55	8.07
2	48.94	1.60	1.78	标准色
1.5	47.09	0.51	2.07	2.12
0.8	46.60	-0.19	0.31	3.28

向, $a$  为负值表示绿色方向, $b$  为正值表示黄色方向, $b$  为负值表示蓝色方向; $E$  为与标准色的色差。着色液正常使用时的 pH 值为 2,设定此条件下得到的膜层颜色为标准色。由表 2 的数据可知,当 pH 值发生改变时,着色膜层的颜色数据变化明显,pH=3 的色差达到 8.07,pH 降低时也出现了明显的色差,可见 pH 值对着色膜颜色的影响显著。

pH 值对着色膜均匀性的影响如图 1 所示。当 pH 值为 1.5 或 2 时,得到的着色膜层较为均匀;当 pH=0.8 时,着色膜层出现大片脱落,说明膜基结合力较差;当 pH=3 时,着色膜层不均匀,出现了一些小斑点,原因是酸度不够,导致反应较慢,不容易上色。由此可见,着色液的 pH 值应严格控制适当的范围内,如果超出这个缓冲范围,着色膜就容易出现脱落或者不均匀的现象。生产实际中需用 pH 计定期测量监控,如果出现较大偏差,应及时进行调节。

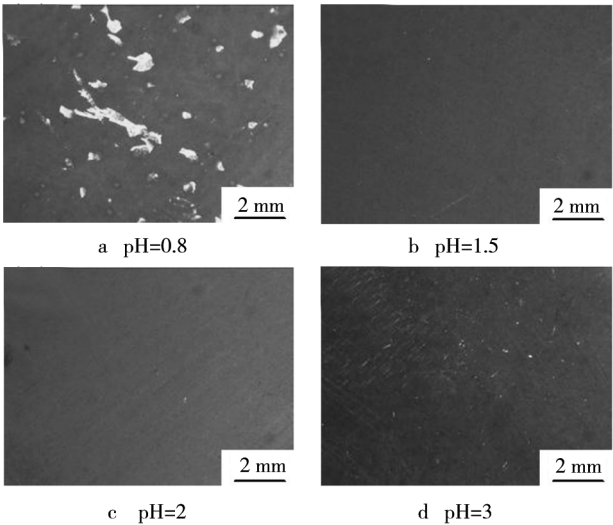


图 1 不同 pH 值条件下所得着色膜层的体视显微镜照片

Fig.1 Stereoscopic microscope photos of coloring films obtained at different pH values

2.1.2 温度的影响

着色温度对着色膜层颜色的影响见表 3。由表 3 可知,随着温度的升高,着色膜层的  $L$  值不断降低,即颜色逐渐变暗。将室温下得到的颜色设为标准色,可以看到随着温度升高,着色膜层的色差增大。这是因为

表 3 不同温度下所得着色膜层的色度值

Tab.3 Chroma values of coloring films obtained at different temperature

温度/℃	$L$	$a$	$b$	$E$
室温(20 ~ 25)	49.28	2.76	3.75	标准色
30	48.64	1.95	2.87	1.34
40	47.20	-0.12	1.91	3.98
50	46.19	-0.21	1.27	4.90

温度升高,反应以更快的速度进行,从而导致颜色加深。可见在其它条件一致的前提下,温度也是影响膜层颜色的关键因素之一。

着色温度对着色膜层均匀性的影响如图 2 所示,从图 2 中可以看到和表 3 一致的规律,即温度越高,膜层颜色越深。此外还可以发现,在 20~30 ℃ 范围内得到的着色膜层颜色均匀,当着色温度升高至 40 ℃ 时,膜层出现了一些小斑点,表明出现了膜层脱落的现象,达到 50 ℃ 的时候,甚至出现了明显的裂纹,脱落现象更加严重。

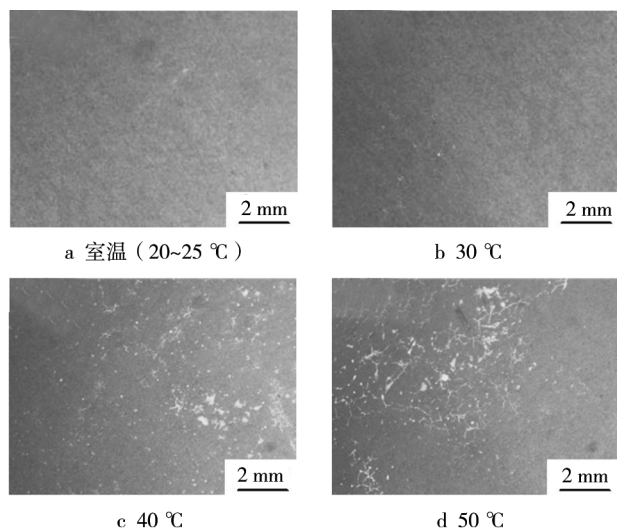


图 2 不同温度下所得着色膜层的体视显微镜照片

Fig. 2 Stereoscopic microscope photos of coloring films obtained at different temperature

### 2.1.3 着色时间的影响

着色时间对着色膜层颜色的影响见表 4。由表 4 可知,随着着色时间的延长, $L$  值降低,颜色逐渐变深。如以 1 min 时的颜色为标准色,随时间的延长,着色膜与标准色的色差逐渐增大。着色时间为 3 min 和 4 min 的色差较小,表明此时颜色趋于稳定。

表 4 着色不同时间所得着色膜层的色度值

Tab.4 Chroma values of coloring films obtained at different coloring time

着色时间/min	$L$	$a$	$b$	$E$
1	48.38	2.06	2.75	标准色
2	46.28	0.15	1.07	3.29
3	45.60	-0.23	0.51	4.24
4	45.09	-0.31	0.29	4.74

目视观察,当着色时间为 1 min 时,得到的颜色为棕红色;当着色时间达到 2 min 时,得到较为稳定的棕黑色。着色时间对着色膜层颜色的影响如图 3 所示。由图 3 可见,随着时间的延长,着色膜层的黑色度有所增加,但并未出现膜层脱落或不均匀等现象,说明着色

时间对膜层的均匀性没有显著影响。

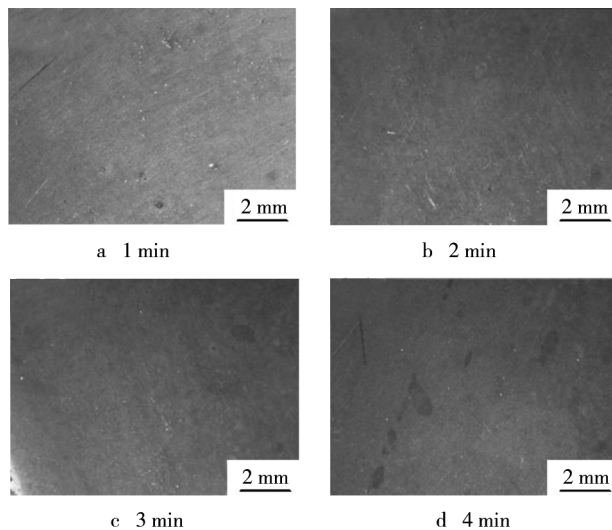


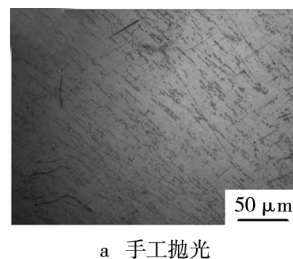
图 3 着色不同时间所得着色膜层的体视显微镜照片

Fig. 3 Stereoscopic microscope photos of coloring films obtained at different coloring time

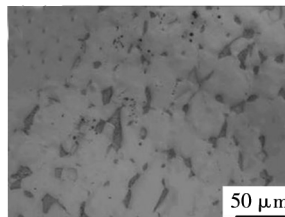
## 2.2 着色前处理对铜合金着色效果的影响

### 2.2.1 抛光方法的影响

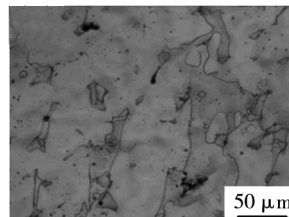
黄铜经不同方法抛光后的金相照片如图 4 所示。由图 4 可见,几种抛光方法均能得到平整的抛光表面,只有手工抛光时会残留少量划痕。不同方法抛光后着色的膜层体式显微镜照片如图 5 所示。由图 5 可见,采用三种抛光条件,均可得到结构致密、颜色均匀的着色膜层,手工抛光残留的少量划痕在着色之后也趋向于消失,由此可知,在操作规范的前提下,抛光方法对着色效果基本没有影响。但是从抛光的难易程度进行考虑,手工抛光耗费的人力、物力较多,且对于凹位、缝位、深孔位等的抛光难度较大;电化学抛光对于大型金



a 手工抛光



b 化学抛光



c 电化学抛光

图 4 不同方法抛光后黄铜的金相照片

Fig. 4 Optical microstructure of samples polishing by different methods



属工艺品,其配套的整流器和电解槽须进行升级,一次性投入相对较大;化学抛光工序简单,设备投入少,抛光效率高;所以化学抛光最适合工艺品着色的前处理。

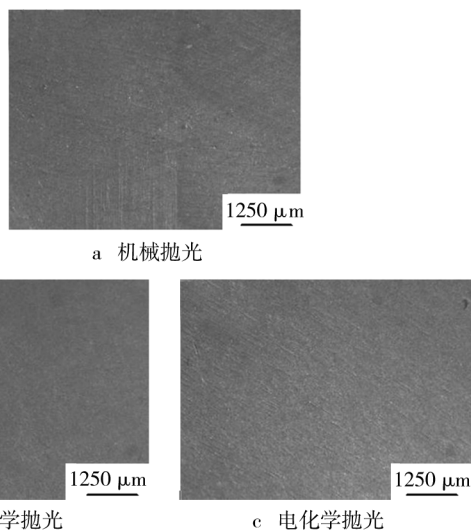


图 5 不同方法抛光后着色膜层的体视显微镜照片

Fig. 5 Stereoscopic microscope photos of coloring films obtained by different polishing methods

### 2.2.2 除油清洗效果的影响

获得不同除油清洗效果后进行着色,着色膜层的体视显微镜照片如图 6 所示。由图 6 可知,基体除油不充分的着色膜层存在一些斑点,而基体除油充分的着色膜层比较均匀。这是因为基体残留的油脂会影响铜合金基体和着色膜层的结合,导致此部位着不上色,留下斑点,大大影响了着色的最终效果。

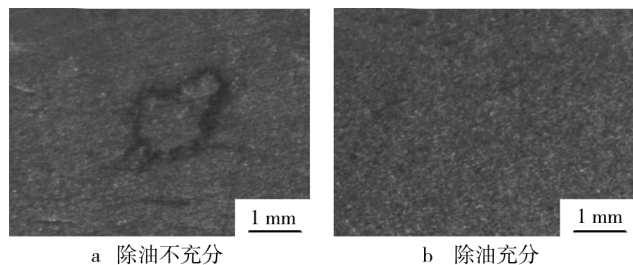


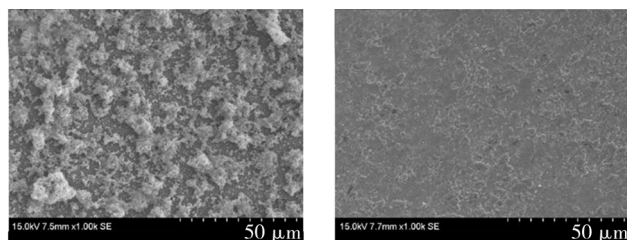
图 6 不同除油效果下着色膜层的体视显微镜照片

Fig. 6 Stereoscopic microscope photos of coloring films obtained at different deoiling effect

### 2.3 着色后处理对着色效果的影响

着色膜层擦拭前后的表面形貌如图 7 所示。由图 7a 可见,擦拭前,着色膜的表层结构非常疏松,这一层是一些反应物浮渣,容易脱落,应将其擦拭掉。擦拭后的着色膜层比较致密(见图 7b),与基体的结合力较好,这一层是最终需要的着色膜层。

擦拭后呈现出来的着色膜层较薄,耐候性及稳定性差,还需对其进行封油处理,以提高着色效果。封油就是在着色膜上喷涂一层清漆,经封油之后,由于树脂膜使金属表面有折光效应,因此工艺品表面的颜色更



a 擦拭前

b 擦拭后

图 7 着色膜层擦拭前后的表面形貌对比

Fig. 7 Surface morphology observed by SEM of coloring films before wiping and after wiping

加明亮、鲜艳。此外,这层清漆对着色膜层具有很好的保护作用,既可以防止其受到摩擦而磨损,又可以防止其受到环境的影响而变色。

## 3 结论

1) 着色液 pH 值对着色膜层的颜色和均匀性影响显著,最佳 pH 值为 1.5~2,超过这个缓冲范围,着色膜层容易出现脱落或不均匀的现象。

2) 着色温度对着色膜层的颜色和均匀性影响显著,最佳着色温度为 20~30℃,超过 40℃时,着色膜层不均匀。

3) 着色时间对着色膜层的颜色影响显著,对均匀性没有影响,着色时间越长,着色膜层越趋于黑色。

4) 化学抛光对铜合金化学着色具有最好的适应性,除油不充分会造成着色不均匀。着色后需进行擦拭和封油处理,以获得良好的着色效果。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 张亚非. 自然铜绿化学着色工艺的研究与应用[J]. 电镀与精饰,1995,17(4):11—13.
- [2] 包彦坤,王慕荣. 精铸黄铜艺术品表面金色膜的化学着色研究[J]. 特种铸造及有色合金,1991(5):20—23.
- [3] 张婕,梁成浩,王鹏. 铜及其合金着色工艺研究进展[J]. 电镀与精饰,2006,28(6):26—29.
- [4] 徐金来,罗韦因. 黄铜化学着色工艺[J]. 表面技术,2004,33(5):55—56.
- [5] 罗福林. 黄铜镀层着色工艺的选择和应用[J]. 电镀与涂饰,2006,25(1):21—23.
- [6] RICHARDSON T J, SLACK J L, RUBIN M D. Electrochromism in Copper Oxide Thin Films[J]. Electrochimica Acta,2001,46(13/14):2281—2284.
- [7] 徐金来,刘钧泉,罗韦因. 影响黄铜化学着色的因素[J]. 电镀与涂饰,2006,25(5):28—30.
- [8] 夏振华. 黄铜制品仿金着色的研究[J]. 包装工程,1984,30(2):6—10.