

文章编号: 1001-3849(2006)06-0026-04

铜及其合金着色工艺研究进展^①

张 婕¹, 梁成浩^{1,2}, 王 鹏¹

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. 大连海事大学 机电与材料工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要:总结了目前国内外关于铜及其合金的着色工艺,系统地归纳了化学和电化学着色的配方。着重对目前应用广泛的五种化学着色和四种电化学着色工艺进行比较,并考察了着色机理。最后,对铜及其合金着色工艺的发展趋势进行展望。

关键词: 化学着色; 电化学着色; 铜及铜合金

中图分类号: TG177 **文献标识码:** A

Progress in Coloring Technology of Copper and its Alloy

ZHANG Jie¹, LIANG Cheng-hao^{1,2}, WANG Peng¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Electromechanics & Materials Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract The present technical process for coloration of copper and its alloy were reviewed. Furthermore, many chemical and electrochemical coloring methods were summarized. Formulas of five chemical and four electrochemical coloring methods were examined and compared. Coloring mechanism was elucidated. The future of technical process of coloration of copper and its alloy was prospected.

Keywords chemical coloring; electrochemical coloring; copper and copper alloy

引 言

铜的着色是通过特定的处理方法使铜自身表面产生与原来不同的色调,并保持金属光泽的工艺。铜及其合金与一些化学物质反应,生成铜的无机化合物。铜及其合金着色后,表面可生成铜的氧化物、硫化物等,对铜及其合金起到了防腐和装饰双重作用。因此,为了提高铜及其合金的抗蚀性及装饰性能,进行一定的表面着色处理是非常有效的处理方法。

1 国内外研究概况

1.1 国内研究情况

随着科学技术的发展,国内在着色技术方面有了突飞猛进的发展,出现了各种各样的着色方法。总体来说,可以分为化学着色法和电化学着色法。

1.1.1 化学着色法

铜及其合金的化学着色法与普通金属着色方法相同,即把铜及其合金试样放入事先配制的着色液

① 收稿日期: 2006-04-07

作者简介: 张婕(1981-),女,辽宁大连人,大连理工大学化工学院硕士研究生。

中,利用氧化膜表面的吸附作用,将染料或有色粒子吸附在膜层的空隙内。或使铜及其合金表面与溶液进行反应,生成有色粒子而沉积在金属表面,使试样呈现所要求的色彩^[1]。

1.1.2 电化学着色法

1) 阴极着色法

a) 阴极电解沉积着色法 该方法是将被着色铜器物置于适宜的电解液中,被着色物作为阴极,当电流通过时,金属微粒、金属黑色氧化物和金属微粒与氧化物的混合体电解沉积于阴极金属的表面^[2]。其中最典型的是黑镍电解沉积法

b) 阴极电解还原着色法 用阴极电解法对铜表面进行着色,表面生成氧化铜或氧化亚铜,可以获得橙红、紫红、金黄、紫蓝和墨绿等系列色彩。另有文献介绍^[3,4],电解着色时在电解液中加入有机酸或盐可提高着色效果。

2) 阳极氧化着色法

在氢氧化钠溶液中,黄铜工件为阳极,铁板为阴极进行电解时,作为阳极的黄铜工件和电解产生的氧发生反应生成橙红色的氧化亚铜和黑色的氧化铜。黄铜表面所生成氧化物的颜色与电解时的电流密度、介质的温度及碱的浓度等因素有关,通过调节这些因素即可控制颜色^[5]。

1.2 国外发展现状

国外的着色技术发展较早,在 20 世纪 20 年代美国就有采用化学氧化法在黄铜和青铜上着色的专利报道^[6]。近年来,美国 SUR-FIN 化学工业公司研制了一种“VERDE GREEN”化学处理剂,加上特殊的施工技巧,适合于规模化生产,但对操作者要求较高,应用范围有限^[7]。日本在铜及其合金的着色上研究较多,大多为硫化物着色,在着色方法上分为液相^[8]和气相着色。其中气相法^[9]着色采用硫化氢气体直接与铜件表面反应,获得的膜层均匀、色调统一,但是设备要求高,成本较高。韩国最近也有关于铜及合金着色方法的专利,该方法利用氨水的易挥发性,将铜制品放置于密闭的装有氨水或铵盐与碱混合的过饱和溶液中,利用其饱和蒸汽进行反应,从而获得着色均匀的膜层^[10]。

2 工艺流程及表面预处理

2.1 工艺流程

金属铜(合金)着色工艺一般分为前处理、金属

着色和后处理三个阶段,工艺流程^[2]为:

除油→热水洗→清水洗→预腐蚀→清水洗→化学抛光→清水洗→活化→清水洗→着色→清水洗→晾干或烘干→性能检测→钝化或上油

2.2 表面预处理

表面预处理^[3]是通过打磨、抛光等机械加工过程除去铜表面上的毛刺、砂眼、气泡、焊疤、划痕、氧化皮和各种宏观缺陷。其中包括除油和酸洗。除油可采用常规方法进行。若采用化学除油,需加入适量杂环酮类、吡啶类等复配缓蚀剂防止强碱对铜件的腐蚀作用。

酸洗的作用主要是去除铜基体表面氧化膜,露出铜基体。对于轻微氧化的工件,在 5%~10%的稀 H_2SO_4 中酸洗即可。而发生严重氧化的工件可用传统的三酸(硫酸、磷酸和硝酸)或 $H_2SO_4-H_2O_2$ 体系进行酸洗^[11]。

3 化学着色配方比较

3.1 硫化物着色^[12]

1) 硫化钾	1.0~1.5 g/L
氯化钠	2 g/L
θ	25~40°C
t	0.1~0.5 min
2) 硫化铵	5~15 g/L
θ	15~30°C
t	0.2~1.0 min
3) 硫化钾	3~20 g/L
氢氧化钠	>60 g/L
θ	室温
pH	≥14

采用硫化物着色,一般常用于纯铜着色。该系列着色配方的着色原理是硫化物离解的硫离子与铜反应生成硫化铜。介质温度越高,反应越快,膜层厚而粗糙。通常温度控制在稍高于室温。在 0.1~0.5 min 内,铜的颜色由淡褐变至黑灰色。1)、2) 配方的缺点是着色液不适宜长时间放置,在使用一段时间后产生黑色沉渣,其原因是单质硫析出及硫化铜沉淀的结果。而 3) 配方^[13]提高了着色液的 pH,降低了着色液的分解率,从而延长了使用寿命。采用硫化物进行着色的优点是着色时间短,反应时不需加热,节省能源。但硫化物进行着色的过程中,会有少量的硫化氢气体放出,对操作环境造成污染。

3.2 硫代硫酸盐着色^[12]

1)硫代硫酸钠	55 g/L
醋酸铅	7~ 21 g/L
θ	80°C

2)硫代硫酸钠	55 g/L
硫酸镍	14~ 55 g/L
θ	70~ 90°C

该法主要用于对黄铜进行着色。当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的质量浓度比增大时,成膜的时间延长,膜层颜色由深变浅,呈现出黑色经过蓝紫色到钢灰的颜色^[14]。由于硫代硫酸钠分解产生 S^{2-} 离子,反应速度缓慢,需要加热到较高温度,因此,应视具体情况,选择适宜的试液浓度比,以及着色温度和着色时间。

3.3 过硫化物着色^[15]

过硫酸钾	5~ 15 g/L
氢氧化钠	45~ 55 g/L
θ	55~ 65°C
t	10~ 15 min

一般常用于对紫铜进行着色处理。此方法的关键是控制 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 NaOH 的质量浓度比。若溶液中 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 NaOH 的质量浓度比过小,膜的生长受到阻碍。当浓度质量比过大时,会加剧对膜的溶解,造成膜层疏松、易脱落。因此,为了获得优质的黑色氧化膜,必须保持氢氧化钠和过硫酸钾的适当比例。

3.4 高锰酸盐着色^[16]

1)高锰酸钾	7 g/L
硫酸镍	25 g/L
硫酸铜	25 g/L
氯化钾	14 g/L
θ	80°C
t	10 min

2)高锰酸钾	5 g/L
硫酸铜	50 g/L
θ	80°C
t	10 min

此方法用于对纯铜着色。高锰酸钾作为氧化剂,将铜氧化成氧化铜,随着氧化膜层的增厚,颜色也逐渐加深。该反应随介质温度的升高而加快。但是采用高锰酸钾着色时,膜层产生紫红的干扰色。

3.5 铜-氨氧化处理^[1]

碱式碳酸铜	80~ 120 g/L
-------	-------------

氨水 (28%)	500~ 600 mL/L
θ	室温
t	8~ 15 min

该反应分两步进行,首先碱式碳酸铜与氨发生络合,其次生成的络合物与铜发生着色反应。由于络合过程缓慢,故使用溶液要提前几天配制,待全部溶解后,方能使用。黄铜制品生成氧化膜层的速度与合金中锌含量有关,锌含量低的铜合金氧化膜生成的速度较慢,而锌含量高的铜合金成膜较快,故适合含铜量较低的黄铜着色^[17]。此方法最大的缺点是氨水容易挥发,既污染环境,溶液又不稳定,在使用过程中需要经常调整染色液。

4 电化学着色配方比较

4.1 阴极电解着色^[15,18]

硫酸铜	30~ 60 g/L
氢氧化钠	80~ 120 g/L
柠檬酸三钠	60~ 120 g/L
乳酸	80~ 140 mL/L
J_K	5~ 40 mA/dm ²
U	0.05~ 0.35 V
θ	室温
阳极	铜片

该方法如果控制适当的电流密度和电压,在不同的时间内能够使纯铜或黄铜件上连续产生系列颜色。

4.2 阳极氧化着色^[19]

氢氧化钠	100~ 200 g/L
θ	80~ 90°C
J_A	0.5~ 5 A/dm ²
阴极	不锈钢
t	10~ 30 min

铜件置入电解槽后预热 1~ 2 min,先用 0.5~ 1 A/dm² 的电流密度处理 3~ 5 min。当介质温度和电流密度不变时,增加氢氧化钠含量,延长电解时间可得到较厚的膜。如果在溶液中加入钼酸盐,可提高膜层的黑色程度。该工艺操作简便,溶液稳定性好,氧化膜的机械性能和抗蚀性能都较好,适用于各种铜及铜合金的氧化处理^[20]。

4.3 电刷镀着色^[21]

硫酸镍	50~ 80 g/L
氯化锌	45~ 50 g/L

氯化铵	20~ 50 g/L
硫氰酸铵	50~ 80 g/L
氯化钴	20~ 50 g/L
pH	5~ 6
U	6~ 12 V
镀刷相对速度	4~ 10 m/min

操作时,将清洗干净的加工制品铜质表面与电刷镀仪的负极接通,镀刷接正极,将刷镀溶液均匀地刷镀到工件表面。此方法的优点是工艺步骤简单,加工过程时间短,适合制作复杂形状或需要局部着色的紫铜、黄铜、青铜等制品。

4.4 电镀黑镍^[22]

硫酸镍	80~ 120 g/L
硫酸锌	15~ 20 g/L
氯化铵	0~ 20 g/L
硫氰酸钾	20~ 30 g/L
硼酸	20~ 30 g/L
pH	5~ 6
J_K	0.2~ 1 A/dm ²
θ	25~ 60℃
t	10~ 2 min

该方法可通过改变镀液的温度而获得灰黑到浅黑的镀层。在仿古铜装饰电镀中用于电镀铜和镀仿金制品上黑化处理^[20]。该溶液稳定,质量易于保证,镀层均匀,有光泽,附着力好。但与化学氧化处理相比,生产成本较高,效率较低,一般只用于装饰要求较高的制品,不适用于大件和形状复杂的制品。

5 着色工艺展望

当今的铜及其合金氧化着色技术,面临着竞争和市场的挑战。随着应用材料、纳米材料科学等学科的飞速发展,铜及其合金的表面着色工艺也在不断地提高和完善。今后,铜及其合金的着色技术发展趋势为:

1)随着环境污染的日益严重,人们提出更高的环境、安全、健康要求,无毒、无害以及对环境无污染的着色工艺将更加受到人们的青睐。所以今后无论是电化学还是化学着色都将朝着这方向进行发展。

2)随着科学技术的蓬勃发展,人们对金属表面处理的要求也逐渐提高。对于铜及其合金而言,着色将不仅仅局限于表面装饰上,而在抗腐蚀疲劳、耐热、抗磨和抗菌等方面也将引起重视。

参考文献:

- [1] 沈宁一. 表面处理工艺手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991. 274-285.
- [2] 曲敬信, 汪洪宏. 表面工程手册 [M]. 北京: 化工工业出版社, 1997. 223-224.
- [3] Muller, Bodo Schubert, Martin. Corrosion inhibition of copper and brass pigments in aqueous alkaline media by copolymers [J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37 (3): 193-197.
- [4] Budke E Krempel. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112(1): 108-113.
- [5] 谭昌瑶, 王均石. 实用表面工程技术 [M]. 北京: 新时代出版社, 1998. 162-163.
- [6] Frederick Laist, Frederick F Frick. Process for coloring metallic copper [P]. US Pat 1428170, 1922-09-05.
- [7] 张亚菲. 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.
- [8] Inoue Fumiko. Method for coloring copper product [P]. Japan Pat 2002322568, 2002-11-08.
- [9] Soma Makoto. Coloration control system for copper [P]. Japan Pat 11241183, 1999-09-07.
- [10] Metals LG CO. LTD. Method of coloring a surface of copper or copper plating articles [P]. Korea Pat 9609389, 1996-07-18.
- [11] 薛永强, 栗秀萍. 铜及铜合金化学光亮抛光工艺 [J]. 电镀与环保, 1996, 16(2): 15-17.
- [12] 祝鸿范. 铜器的表面着色研究(上) [J]. 特种铸造及有色合金, 2004, 4: 54.
- [13] Mitsui Mining, Smelting CO. Sulfurization coloring method for copper and copper alloy [P]. Japan Pat 2000297381, 2000-10-24.
- [14] 忙子丹, 孙淑云, 赵静敏. 在硫代硫酸钠-醋酸铅双组份体系中黄铜器表面着色的动力学研究 [J]. 文物保护与考古科学, 1996, 8(2): 25-26.
- [15] 汪全发, 吴天材. 铜及其合金表面的彩色化 [J]. 电镀与精饰, 1990, 12(3): 23.
- [16] 曾华梁. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1997. 431-441.
- [17] 祝鸿范. 铜器的表面着色研究(下) [J]. 特种铸造及有色合金, 2000, (5): 53.
- [18] 屠振密, 韩书梅, 杨哲龙, 等. 防护装饰性镀层 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 482-483.
- [19] 陈亚. 现代实用电镀技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 422-423.
- [20] 何生龙. 漫话古铜色 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 58.
- [21] 张绍先. 仿古铜镀层 [P]. 中国专利: 87103824A, 1987-07-15.
- [22] 詹益腾. 铜及其合金染色工艺 [J]. 材料保护, 1992, 25(3): 31-32.