

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.011

紫铜工艺品表面氧化棕色工艺的改进

张道权^{1*}, 朱嫣红¹, 傅春燕², 朱军岷²

(1. 杭州朱炳仁文化艺术有限公司, 浙江 杭州 311100; 2. 杭州金星铜工程有限公司, 浙江 杭州 311100)

摘要: 采用二次着色工艺法对紫铜工艺品表面氧化棕色工艺进行了改进, 所制备氧化着色膜层具有颜色均匀、附着力强、耐腐蚀性好、生产成本较低、流程简单等优点, 并且操作过程中用水量较少, 对环境污染小, 具有推广和应用前景。

关键词: 紫铜; 氧化棕色; 二次着色; 氧化膜

中图分类号: V261.932

文献标识码: A

Modification of Oxidized Brown Technology on Red Copper Crafts Surface

ZHANG Daoquan^{1*}, ZHU Yanhong¹, FU Chunyan², ZHU Junmin²

(1. Hangzhou Zhu Bingren Culture and Art Co., Ltd., Hangzhou 311100, China; 2. Hangzhou Jinxing Copper Engineering Co., Ltd., Hangzhou 311100, China)

Abstract: The oxidized brown technology on the surface of red copper crafts was improved by secondary coloring, and the prepared oxidation colored film had the advantages of uniform color, strong adhesion, good corrosion resistance, low production cost and simple process. In addition, the water consumption in the operation process was less and the environmental pollution was relatively small, so it had the prospect of popularization and application.

Keywords: red copper; oxidized brown; secondary coloring; oxidation film

化学氧化转化膜着色工艺是铜工艺品普遍采用的表面处理技术, 其原理是: 铜及其合金表面与化学着色溶液进行反应生成有色粒子而沉积在金属表面, 使其表面呈现所要求的色彩^[1], 而且形成的色彩均匀、结合良好的氧化膜对铜及其合金起到了防腐和装饰作用。在铜工艺品的化学着色中, 棕色以其深沉庄重、古朴典雅、颜色稳定等特点而成为主流着色颜色之一。

在铜工艺品的棕色着色中通常采用硫酸铜-高锰酸钾体系和碱性硫化钠体系^[2]。本实验采用硫酸铜-高锰酸钾加热着色体系在紫铜工艺品表面着色上一层均匀一致、结合力良好并具有一定耐蚀性和装

饰功能的棕色氧化膜层。从企业实际情况出发, 研究了紫铜工艺品表面氧化棕色的工艺和化学着色液的配方体系, 对传统硫酸铜-高锰酸钾体系的配方体系、着色工艺和流程进行了改进和优化, 确定了二次着色工艺法的棕色化学氧化着色工艺, 满足了企业实际生产的需要。

1 实验

1.1 化学着色液配方

化学着色液配方见表 1 所示。

1.2 着色工艺流程

材料为紫铜试片, 尺寸为 120.0 mm×60.0 mm×

收稿日期: 2020-02-20

修回日期: 2020-04-05

作者简介: 张道权(1966—), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 铜表面处理及表面着色等, email: zjsundance@qq.com

1.5 mm,其着色工艺流程为:表面喷砂处理→百洁布进一步打磨清洁→清洗→表面吹干→初次浸渍着色2~3 min→流动水下冲洗→百洁布打磨清除第一次着色层→清洗→表面吹干→二次浸渍着色3~5 min→清洗→表面吹干→烘箱进一步烘干→表面油漆或打蜡封闭→检验→包装。

表1 化学着色液配方^[6]

Tab.1 Formula of chemical coloring solution

原料名称	含量/(g·L ⁻¹)
硫酸铜	60~100
高锰酸钾	6~12
渗透剂JFC	0.2~0.4
附着促进剂	2~5

1.3 着色氧化膜性能测试

1.3.1 点滴试验

每次点滴试验前,用沾无水酒精的脱脂棉擦去试样表面的浮灰等杂质,待表面干燥后进行试验。分别用3%的硫酸铜溶液、0.2%的硫酸溶液、5%的醋酸溶液进行点滴,然后分别观察并记录表面出现铜材本色的时间。

1.3.2 氯化钠溶液浸泡试验

用沾无水酒精的脱脂棉将试样表面擦拭干净,然后将试样浸入5%的氯化钠溶液中,记录试样表面氧化膜层出现变色的时间。

1.3.3 3M胶带附着试验和弯折试验

用美工刀在试样表面划出1 mm×1 mm的正方形格子,划线应露出铜色,横向竖向各至少10条,然后用3M胶带紧紧黏贴在试样格子表面上,然后用约90°方向迅速将胶带剥离试样表面。

将试样着色氧化膜朝外进行90°弯折,观察90°弯折处着色氧化膜层的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 前处理工艺的改进优化

铜着色工艺一般分为前处理、着色和后处理三个阶段,而传统的前处理通常包括了除油、预腐蚀、化学抛光、酸活化工序^[1-5]等,工序相对复杂,涉及的化学配方也比较多,操作过程用水量也比较大。

基于企业铜工艺品铸件表面油污比较轻微,杂质不多以及对着色后产品表面的技术要求等情况,前处理改进为采用300目喷砂清洁和采用塑料百洁

布在流水下打磨处理。一方面在满足企业实际生产和产品技术要求的同时简化了传统的前处理工艺,另一方面也减少了水的使用量,降低环境污染。对工件表面用300目细砂进行喷砂处理主要是为了清除其表面的氧化层和其他杂质^[7-9],增加工件表面活性,使之容易均匀氧化着色,用塑料百洁布对其表面打磨可以获得更为清洁表面和合适的表面粗糙度。

2.2 着色工艺的改进优化

着色工艺一般采用的是在一定温度下在化学着色液中进行浸渍着色。该工艺涉及的因素比较多,主要有化学着色液的配方、着色液温度、着色时间、着色次数等。本实验采用的是硫酸铜-高锰酸钾加热着色体系,配方中主要的原料为硫酸铜和高锰酸钾,并在该体系中加入少量的JFC渗透剂和附着增进剂,实验表明在一定程度上提高了产品表面着色的均匀度和着色膜层的附着力。着色温度采用加热高温着色,温度控制为95±2℃,该温度非常有利于工件表面氧化膜的形成且又有比较好的附着力。

在着色工艺上采用两次着色工艺法,即初次浸渍着色法和二次浸渍着色法。初次浸渍着色的浸渍时间稍微短一些,为2~3 min,二次浸渍着色时间为3~5 min,初次浸渍着色通过初步着色一方面可以暴露出由于工件表面未处理好导致的着色不均、膜层发花、表面不着色、附着不好等缺陷,另一方面初步着色相当于对工件表面进行了一定程度的表面着色活化,为工件的最终氧化着色打下良好基础。在二次浸渍着色前,采用塑料百洁布对工件表面全面打磨处理,重点对着色不均、不着色、附着不好等部位进行打磨,为工件的下一步二次着色做好准备。另外由于工件表面的不平整性和打磨的不均匀性,工件打磨后表面凹的地方会留下部分一次着色的转化膜层,这样会使得二次着色后的工件表面凹的表面颜色更深一些,而凸起一些的表面颜色会浅一些,使得工件表面颜色更加柔和,呈现一定的颜色层次,使得制品更具有立体层次感。经上述的二次着色工艺着色的紫铜工艺品实物图见图1所示,其中图1(a)和图1(b)实物图采用了蜡封闭,图1(c)实物图采用了漆封闭。

2.3 后处理的改进优化

后处理包括了着色后的表面清洗、吹干、烘箱干燥、油漆或打蜡封闭等过程,表面清洗采用的是软海绵在流水情况下轻轻清洗着色膜层,以除去着色膜

层表面的浮灰和其他杂质。然后吹干工件表面水分,再将工件放入烘箱进一步干燥,烘箱温度控制在 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$,烘干时间为 $1 \sim 3\text{ h}$ 。



图 1 紫铜工艺品照片

Fig.1 Photos of copper handicrafts

工件表面清洗和表面的水分吹干可以避免由于表面的浮灰或其他杂质或表面的水渍引起的表面颜色不均、发花等问题;烘箱烘干过程可以使得着色工件内部和膜层表面的水分能够充分挥发出来,使得氧化着色膜层与铜材基底结合力进一步提高,达到进一步表面颜色固色的目的。

2.4 性能测试

经上述着色工艺着色的实验试片其化学氧化膜层性能测试见表 2,试验试片见图 2 所示。

表 2 紫铜试片深棕色化学氧化膜层性能测试

Tab.2 Performance of dark brown chemical oxidation film on red copper test piece

项目	结果和现象
外观	均匀棕色,少许光泽
3 %硫酸铜点滴试验	40 s 表面出现铜材本色
0.2 %硫酸点滴试验	5 s 表面出现铜材本色
5 %醋酸点滴试验	3 min 表面出现铜材本色
5 %氯化钠溶液浸泡试验	20 h 氧化膜层轻微变色
3M 胶带附着力试验,表面 1 mm×1 mm 划格	膜层无脱落
氧化膜层 90° 弯折试验	氧化膜层无脱落,轻微应力变色



图 2 二次化学氧化棕色紫铜试片(未打蜡或上漆)

Fig.2 The brown copper test piece after secondary chemical oxidation (no varnish or wax)

3 结论

通过对紫铜工艺品在硫酸铜-高锰酸钾加热、着深棕色体系的工艺进行实验研究和生产验证,考察对前处理工艺、着色工艺和后处理工艺的改进优化,摸索出适合企业实际生产情况和产品特点的二次着色工艺法的化学氧化着色工艺和程序。该工艺具有污染小、不产生有害气体且工艺操作简单的优点。生产实践表明改进和优化后的二次着色工艺方法更适合实际生产的需要,具有应用和推广价值。

参考文献

- [1] 赵林梅,章泽杰.铜及其合金的化学表面处理着红古铜色新工艺研究[J].中国科技信息,2010(5):149-151.
- [2] 奚兵.常温快速黄铜件着色应用工艺[J].腐蚀与防腐,2002,23(4):176-177.
- [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] 张婕,梁成浩,王鹏.紫铜化学着古铜色工艺的研究[J].电镀与涂饰,2007,26(4):12-15.
- [5] 郭文显,马春宇.铜艺术铸件着色的研究概述[J].科技资讯,2010(16):29-30.
- [6] 张道权,朱军岷,胡万明.一种铜工艺品表面咖啡色颜色的处理方法:中国,201910045099.X [P].2020-11-17.
- [7] 张道权,朱军岷,叶真雪,等.铜制品表面仿乌铜走银工艺[J].电镀与涂饰,2020,39(11):703-705.
- [8] 胡春良.艺术铸造小件青铜雕塑的铸造与着色[J].铸造设备与工艺,2017(4):53-56.
- [9] 王声华,李志强,汤鑫超.铜制工件表面热着色方法:中国,201910785224.0 [P].2021-05-04.