

# 黄铜件表面仿金色热着色工艺

张道权<sup>1</sup>, 胡万明<sup>1</sup>, 朱军岷<sup>2</sup>

(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]** 目前,表面热着色技术已逐渐成为铜工艺品行业主流的着色技术,但未见关于黄铜件表面仿金热着色工艺的报道。介绍了一种黄铜件表面仿金色热着色工艺,对影响着色的因素如工艺配方、着色温度、着色时间、黄铜件材质等进行了分析。黄铜件表面热着色配色及工艺为:8~15 mL/L 水性黄色金属配合染料,2~5 g/L 重铬酸钠,1~2 g/L 酒石酸,0~5 g/L 柠檬酸,0.1~0.3 mL/L JFC 渗透剂,10~20 mL/L 95%乙醇;加热温度为 120~200 ℃,喷涂或刷涂次数 30~50 次。该工艺制作的仿金黄铜件颜色透明、色泽均匀、附着力好、仿金效果良好,而且工艺简单,环境友好。

**[关键词]** 黄铜件; 仿金色; 热着色; 氧化膜; 着色层

**[中图分类号]** TG177 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0161

**[文章编号]** 1001-1560(2022)06-0098-03

## Hot Coloring Process of Imitation Gold on the Surface of Brass Products

ZHANG Dao-quan<sup>1</sup>, HU Wan-ming<sup>1</sup>, ZHU Jun-min<sup>2</sup>

(1. Hangzhou Zhu Bingren Culture and Art Co., Ltd., Hangzhou 311100, China;

2. Hangzhou Jinxing Copper Engineering Co., Ltd., Hangzhou 311100, China)

**Abstract:** At present, surface hot coloring technology has gradually become the main coloring technology in copper crafts industry. However, the process of imitating gold on brass surface has not been reported. In this work, a hot coloring process of imitating gold on brass products was introduced, and the factors affecting coloring, such as chemical formula, coloring temperature, coloring time and brass material were analyzed. The surface hot coloring process of brass was as follow: 8~15 mL/L water-based yellow metal complex dye, 2~5 g/L sodium dichromate, 1~2 g/L tartaric acid, 0~5 g/L citric acid, 0.1~0.3 mL/L JFC penetrant, 10~20 mL/L alcohol (95%), a heating temperature of 120~200 ℃, 30~50 times of spraying or brushing. Results showed that the imitation gold brass product made through this process had transparent and uniform color, good adhesion and imitation gold effect, and the process was simple and environmentally friendly.

**Key words:** brass product; imitation gold; hot coloring; oxidation film; colored layer

## 0 前言

金色是国内外金属、非金属材料表面装饰的一大流行色,其使用和观赏价值都比较高,因而受到普遍欢迎,仿金物品在首饰、工艺品、标牌、灯具等领域应用广泛。目前有电镀、真空镀膜等方法对黄铜件表面进行仿金处理。前者通常采用氰化物体系,不但技术要求较高,且对环境不友好,废水治理比较困难,镀层色泽也难以一致;后者设备投资大,技术要求也较高<sup>[1-3]</sup>。

本工作从企业实际情况出发,开发了一种黄铜件表面仿金色热着色工艺和相应的化学着色液配方,对工艺参数的确定及影响质量的因素进行了一定的探讨。

## 1 试验

### 1.1 仿金化学着色液典型配方

仿金化学着色液典型配方见表 1。

表 1 仿金化学着色液配方表<sup>[4]</sup>

Table 1 Formula of imitation gold chemical coloring solution<sup>[4]</sup>

| 原料名称              | 含量             |
|-------------------|----------------|
| 水性黄色金属配合染料        | 8.0~15.0 mL/L  |
| 重铬酸钠              | 2.0~5.0 g/L    |
| 酒石酸               | 1.0~2.0 g/L    |
| 柠檬酸               | 1.0~3.0 g/L    |
| JFC 渗透剂(烷基醇聚氧乙烯醚) | 0.1~0.3 mL/L   |
| 乙醇(95%,体积分数)      | 10.0~20.0 mL/L |
| 水                 | 余量             |

[收稿日期] 2021-01-24

[通信作者] 张道权(1966-),高级工程师,主要从事铜表面处理、着色等技术开发,电话:13335717841,E-mail:zjsundance@qq.com

## 1.2 试验材料

以常规黄铜作为基材,由于常规黄铜(H56-H68)本身颜色与金色比较接近,以其作为基材比较容易通过表面着色形成较好的仿金效果。

## 1.3 工艺流程

工艺流程分为前处理、着色工艺和后处理3个阶段,具体工艺流程为:表面喷砂处理→百洁布进一步打磨清洁→清洗→加热着色→清洗→表面吹干→加热烘干→表面油漆或打蜡封闭→检验→包装。

## 1.4 膜层性能测试

### 1.4.1 氧化膜层耐磨试验

用脱脂棉蘸取适量无水酒精在着色试样表面用适中的力量来回擦拭,记录露出铜底色时擦拭的次数。

### 1.4.2 3M胶带附着力试验

用美工刀在着色试样表面划出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附着力测试胶带紧紧粘贴在试样划出了格子的表面上,然后在约90°方向迅速将胶带剥离试样表面。

### 1.4.3 90°折弯试验

按GB/T 6742要求进行90°折弯试验,弯心半径6 mm。测试时将着色试样着色氧化膜层朝外进行90°折弯,观察90°折弯处着色氧化膜层的变化情况。

### 1.4.4 3%硫酸铜点滴试验

参照QB/T 3824要求进行3%(质量分数)硫酸铜点滴试验,在着色试样不同位置点滴3~4滴3%(质量分数)硫酸铜水溶液在着色氧化膜上,记录表面出现铜色的时间。

### 1.4.5 5%氯化钠溶液浸泡试验

参照GB 10124要求进行5%(质量分数)氯化钠溶液浸泡试验,将着色试样浸入5%(质量分数)氯化钠溶液中,记录表面颜色层变色的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面前处理

如果不消除或处理不好铜制品表面上的毛刺、砂眼、气泡、焊疤、划痕、氧化皮和各种宏观缺陷会导致氧化膜着色不均匀、与基材结合力不好、着色效果不佳等问题。因此有必要对铜制品表面进行前处理。一般前处理包括打磨、抛光、喷砂等机械加工以及除油、酸洗或化学抛光。通过提高铜制品表面的平整度和清洁度、降低粗糙度,为取得良好的表面着色效果打下基

础,也为后续获得包浆效果良好和结合力优良的着色层提供有利的条件和保障<sup>[3,4]</sup>。

实践表明,热着色工艺对于工件表面前处理的技术要求不如电镀高,因此在满足企业实际生产和产品着色技术要求的前提下,热着色工艺的前处理工序摒弃了传统金属表面前处理工艺所常规采用的除油、预腐蚀、化学抛光、酸活化等工艺,而是采用机械打磨、抛光、喷砂和塑料百洁布打磨相结合的处理工艺。喷砂采用常规工艺,介质为200~250目的石英砂,喷砂压力在0.3~0.6 MPa。这种处理方式一方面简化了传统的前处理工艺,提高了生产效率;另一方面也减少了前处理过程中水和酸碱等化学药剂的使用,减少了环境污染,相对传统前处理工艺更为环保。采用常规塑料百洁布在流水下对工件进行整体的人工打磨清洁,主要是为了获得均一的表面清洁度和粗糙度。

### 2.2 仿金色热着色工艺

仿金色热着色工艺直接影响到铜件表面仿金氧化膜形成质量的优劣,是至关重要的工序。该工序主要涉及确定化学着色液配方和着色工艺2个方面。

#### 2.2.1 化学着色液的配制

针对仿金热着色工艺,设计了以水性黄色金属配合染料为主要原料的化学着色液,配方见表1。常规情况下,水性黄色金属配合染料主要用于涂料产品,选择该化学原料主要是考虑到其与黄铜材质的结合能力、在铜表面展现的颜色以及其本身的耐热变色性能。该水性黄色金属配合染料不仅环保性能好,而且适用于黄铜件表面的仿金热着色加工;另外其与黄铜基材的结合力比较好,能与铜基材产生比较温和的配位反应而形成氧化膜。表1配方中的重铬酸钠为强氧化剂,能加快氧化膜的形成速率并提高氧化膜与铜件的结合力,同时,其对仿金色有进一步强化作用;配方中酒石酸、柠檬酸对铜有轻微腐蚀作用,从而加速配位反应和氧化膜的附着力;配方中还加入了少许乙醇,可进一步增加金属配合染料在水中的溶解性,能够改善着色染料的展色性和均匀性<sup>[3]</sup>。

#### 2.2.2 热着色工艺

热着色工艺采用液化气喷火枪加热的方式,使化学着色液在高温下与铜器发生物理或化学反应。其操作流程如下:利用液化气喷火枪火焰加热铜制品表面到一定温度,然后用喷壶或毛刷、毛笔等工具将化学着色溶液均匀喷涂或涂刷、点刷、点蘸在铜制品表面,同时均匀加热其表面,并观察表面颜色变化,直至出现一定氧化膜着色层或花纹着色层,再用软海绵蘸清水轻

轻擦去其表面浮灰,最后吹干或烘干<sup>[4]</sup>。

在仿金热着色工艺中,着色工艺的选择、着色温度的控制以及着色时间对铜件表面氧化膜的颜色、附着 力等因素起着关键的作用。

首先是着色工艺的确定。为了能获得仿金效果比较 好的着色氧化膜,采用喷涂或用毛笔或毛刷在不着底 色的工件表面均匀喷涂或刷涂着色液的方式来获得均 一的着色氧化膜。具体为将前处理后的黄铜制品用液 化气金字牌喷火枪均匀加热并维持其表面在一定温 度,通过开关控制液化气喷出的火焰的压力在 0.6~1.0 MPa,并以其火焰中心加热工件表面,用喷壶或者毛刷 将化学着色液在黄铜制品表面均匀喷涂或刷涂多次, 直到黄铜制品表面出现均匀的金黄色着色层为止。试 样表面采用气压喷涂方式一般比采用毛笔或毛刷刷涂 方式更能获得比较均一的仿金着色氧化膜,着色也更 为高效,这是因为采用毛笔或毛刷刷涂方式着色会在 工件表面留下一定的刷涂着色的纹路。另外,若工件 先着底色,那么最后呈现的仿金效果会由于底色颜色 而有所不同。实验表明若是先着底色(一般为黑色)再 进行仿金热着色,最后工件的仿金效果会显现出一些 底色颜色,并且由于工件凹处部分的底色会使得工件 最后的效果有一定的颜色层次感。

其次,着色时工件表面温度的控制也很重要。过 低或过高的温度都会导致着色氧化膜结合力不好,过 高还会导致氧化膜仿金颜色不佳。一般温度的控制应 以着色液在其表面快速挥发而不流淌、不流挂为佳,一 般控制在 120~200 ℃。

最后,着色时间控制也很重要,着色时间过长会导 致氧化膜层过厚,颜色也会偏红色,另外氧化膜附着力 也会下降。着色时间过短则容易引起氧化膜附着力不 足、仿金颜色不佳等。试验表明着色时间控制在 15~ 30 min 比较适宜,即重复喷涂或者刷涂 30~50 次。

2.2.3 材质因素

仿金颜色一般接近于 18K 金色。铜工件表面仿金 颜色决定于 2 个方面,一是黄铜材料本身的颜色。铜 含量与制品最终的颜色效果、氧化膜颜色层的均匀性 和氧化膜附着力有关。由于组成黄铜的铜与锌的比例 不同,其颜色存在一定的差异,因此选择黄铜牌号的铜 含量为 58%~68%(质量分数,下同)之间为宜,铜含量 在此范围的其本身材质颜色相差比较小且本身与仿金 颜色比较接近,更有利于制作仿金颜色;二是着色药剂 配方中主着色剂的确定,主着色剂应能与铜形成具有 良好附着力的仿金氧化膜层,又可耐受一定的热着色

工艺所需温度而不变色。

针对铜含量在 95%以上的紫铜材质用上述的配方 和着色工艺进行了着色试验。试验表明该着色工艺也 完全可以应用于紫铜件的表面热着色,不过由于紫铜 材质本身颜色的缘故,最终显现的颜色为透有紫铜红 的红黄颜色,与仿金颜色相差较大。

2.3 后处理

着色后处理包括干燥以及用石蜡或涂料封闭。干 燥一般用液化气喷火枪加热烘干工件表面,加热时火 焰气压控制在 0.3~0.6 MPa,加热工件表面 5~10 s,使 其表面温度控制在 70 ℃ 以下。用石蜡封闭时采用毛 刷蘸取一些石蜡在加过温的工件表面(通常为 50~70 ℃)完成刷涂,并在其完全冷却至常温后用干净毛巾将 其表面擦拭至透亮。清漆或透明色漆封闭则通常采用 综合性能较好的丙烯酸类或氟碳改性类双组分涂料, 采用喷涂的方式上漆后放入 80~150 ℃ 烘房中烘烤 1~3 h。喷涂时工件应处于室温状态,漆膜的干膜厚度 大致在 15~25 μm。

着色后处理一方面是对氧化膜着色层的表面封 闭,以提高氧化膜着色层的抗腐蚀和抗氧化变色性能; 另一方面可以提高氧化膜着色层的光泽,获得温润光亮 和通透的着色效果,进一步提升颜色的层次,使得制品表 面的颜色有一种从制品内部自然透出来的效果<sup>[4]</sup>。

2.4 氧化膜着色层的综合性能

经上述着色工艺着色的试片的仿金氧化膜着色层 性能测试见表 2。各项综合性能测试说明氧化膜着色 层具有良好的耐蚀性和一定的耐磨性。

表 2 仿金氧化膜层力学性能

Table 2 Mechanical properties of imitation gold oxide film

| 试验项目                        | 试验结果                |
|-----------------------------|---------------------|
| 外观                          | 均匀金黄色,少许光泽          |
| 氧化膜层耐磨试验                    | 露出铜底色时擦拭次数为 30~40 次 |
| 3M 胶带附着力试验, 表面 1 mm×1 mm 划格 | 膜层无脱落               |
| 90°折弯试验,弯心半径 6 mm           | 膜层无脱落,轻微应力变色        |
| 3%硫酸铜点滴试验                   | 出现铜色时间为 35~40 s     |
| 5%氯化钠溶液浸泡试验                 | 变色时间为 18~22 h       |

2.5 仿金热着色铜制品

经上述的着色工艺着色的仿金铜制品表面色泽透 亮,黄铜基材经上述着色工艺着色后表面呈透明金黄 色,紫铜基材经上述着色工艺着色后表面呈透明橙色。

(下转第 126 页)

料,2021,45(3):41-45.

WANG Y X, ZHANG X. Influence of Substrate Bias Voltage on Microstructure and Mechanical Properties of CrAlN Nanomultilayer Film Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Materials For Mechanical Engineering, 2021, 45(3): 41-45.

- [7] 何世斌,陆惠宏,田灿鑫,等.  $N_2$  气压对 Cr WN 镀层结构及性能影响[J]. 粉末冶金, 2021, 26(3): 235-242.

HE S B, LU H H, TIAN C X, et al. Influence of  $N_2$  pressure on the microstructure and properties of CrWN coatings[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2021, 26(3): 235-242.

- [8] WANG T, ZHANG X, ZHANG J B, et al. Numerical analysis of the influence of the fuel injection timing and ignition position in a direct-injection natural gas engine[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149: 748-759.

- [9] 杨晓滨. 内燃机活塞环表面耐磨密封仿生结构设计 with 试验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.

YANG X B. Design and experimental study of wear-resistant and seal bionic structure in internal combustion engine piston ring surface[D]. Changchun: Jilin University, 2018.

- [10] 徐天杨,李振东,詹 华,等. 不同厚度 Cr/CrN 粘结层对铜合金表面碳基镀层性能影响的研究[J/OL]. 真空 [2022-05-09], <https://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1174.tb.20211223.1604.004.html>.

XU T Y, LI Z D, ZHAN H, et al. Study on the effect of Cr/CrN bonding layer with different thickness on the properties of carbon based coating on copper alloy [J/OL]. Vacuum [2022-05-09], <https://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1174.tb.20211223.1604.004.html>.

- [11] HUANG R X, QI Z B, SUN P, et al. Influence of substrate roughness on structure and mechanical property of Ti Al N coating fabricated by cathodic arc evaporation [J]. Physics Procedia, 2011, 18: 160-167.

- [12] HE Y L, ZHAO Y H, SHEN G H, et al. Effect of nitriding treatment on microstructure and properties of Cr Ti Al N coating on SLD steel surface [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2021, 42(7): 106-112.

- [13] 王淑庆,王成彪,朱丽娜,等. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 52100 钢对磨副材料对 Cr N 镀层干摩擦学行为的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(4): 41-46.

WANG S Q, WANG C B, ZHU L N, et al. Effect of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 52100 steel on dry tribological behavior of Cr N film [J]. Materials Reports, 2017, 31(4): 41-46.

- [14] 许莎莎,梁文萍,缪 强,等. TA19 钛合金 TiAlN 镀层的摩擦磨损特性研究[J]. 热处理, 2019, 34(2): 7-11.

XU S S, LIANG W P, MIAO Q, et al. Friction and wear properties of TiAlN film on TA19 titanium alloy [J]. Heat Treatment, 2019, 34(2): 7-11.

[ 编校:宋 媛]

(上接第 100 页)

### 3 结 论

黄铜件表面仿金色热着色工艺可以在黄铜制品表面得到装饰性和防护性良好且与基材结合力强的仿金色氧化膜,工件表面氧化膜透明,颜色金黄,金属质感强,色泽类似于 18K 金。试验表明该工艺制作的氧化膜着色层具有良好的耐蚀性和一定的耐磨性。相比化学镀金工艺,该工艺具有工艺简单、操作方便、成本低、相对环保的特点,具有一定的推广应用价值。另外该工艺也可应用于铜含量在 95% 以上的紫铜材料上。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 刘 俊. 铜及其合金电解仿金着色工艺[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(2): 20-21.

LIU J. Electrolytic coloring for copper and copper alloy to form gold-imitated film [J]. Electroplating & Finishing, 2003, 22(2): 20-21.

- [2] 包彦坤,王慕荣,韩 欢,等. 精铸黄铜艺术品表面金色膜的化学着色研究[J]. 特种铸造与有色合金, 1991(5): 20-23.

BAO Y K, WANG M R, HAN H, et al. Research on chemical surface coloring of investment castings of copper alloy art work with golden film [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 1991(5): 20-23.

- [3] 朱军岷,张道权,朱炳仁. 一种黄铜制品表面金黄色氧化膜的加工方法: ZL202010518842.1 [P]. 2022-02-18.

ZHU J M, ZHANG D Q, ZHU B R. A processing method of golden oxide film on the surface of brass products: ZL202010518842.1 [P]. 2022-02-18.

- [4] 张道权,王义刚,朱军岷,等. 铜制品表面仿大理石热着色工艺[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(5): 377-379.

ZHANG D Q, WANG Y G, ZHU J M, et al. Process of hot coloring for applying finishes imitative of Marble to Copper Products [J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(5): 377-379.

[ 编校:宋 媛]