

基于正交设计粉色铜合金表面色定量研究

陈忠平^{1,2} 向朝建¹ 张 曦¹ 杨春秀¹ 娄花芬¹

(1.昆明冶金研究院有限公司北京分公司;2.中南大学材料科学与工程学院)

摘 要 对 CuNiAlFeSnBCe 系合金的成分进行了正交试验设计,并采用 CLELAB 表色系统描述合金的颜色。采用分光光度计定量测定了 CuNiAlFeSnBCe 系合金的色度参数,通过正交分析,探讨了红绿值和蓝黄值随 Ni、Fe、Sn、B、Ce 含量的变化规律和显著性影响,给出了粉色外观铜合金表面色的定量结果。结果表明,对红绿值影响最为显著的元素为 Ni,影响强弱顺序依次为 Ni、Ce、B、Fe、Sn,对蓝黄值影响最为显著的元素为 Ni,其次为 Ce,影响强弱顺序为 Ni、Ce、Fe、Sn、B。粉色外观铜合金的色度参数红绿值和蓝黄值可以通过趋势分析和二次多项式回归分析得出最优的合金色泽参数,获得最佳的合金成分,从而预测粉色外观铜合金最优的合金表面色泽参数,颜色检测结果符合试验要求。

关键词 粉色铜合金;正交试验;颜色;合金成分

中图分类号 TB31;TG146.1⁺1 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.025

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Quantitative Investigation on Surface Color of Pink Copper Alloy Based on Orthogonal Analysis

Chen Zhongping^{1,2}, Xiang Chaojian¹, Zhang Xi¹, Yang Chunxiu¹, Lou Huafen¹

(1.Beijing Branch Kunming Metallurgy Research Institute Co., Ltd.;

2.School of Materials Science and Engineering, Central South University)

Abstract: Orthogonal experiment was designed for the composition of CuNiAlFeSnBCe alloy, and the surface color of the alloys were described according to the CIELAB color system, which were measured by the spectrophotometer. Variation law and significant influence of chromaticity parameters with Ni, Fe, Sn, B, Ce content were explored, and the quantitative result of surface color of pink copper alloys were presented. The results indicate that the element with the most significant influence on a^* is Ni, and the influence sequence is Ni>Ce>B>Fe>Sn. The element with the most significant influence on a^* is Ni, which is followed by Ce, and the influence sequence is Ni>Ce>Fe>Sn>B. The value of a^* and b^* of pink copper alloys can be obtained by the trend analysis and polynomial regression analysis to acquire optimal composition. Therefore, the optimal chromaticity parameters of pink copper alloy can be forecast, which meet the requirement of the test.

Key Words: Pink Copper Alloy, Orthogonal Analysis, Color, Alloy Composition

铜及其合金不仅具有优异的理化性能,还具有良好的外观,在建筑装饰、流通货币、纪念币、工艺美术制品等方面得到广泛应用^[1-2]。技术和需求的发展,对铜合金产品的色泽提出了更高的要求,通过粗略的颜色定性描述方式已不能满足现代生产和生活的要求。为了准确地表述色泽,有必要运用色度学的基本原理,将铜合金材料色泽量化。

在描述金属色泽方面,使用最多的表色系统是国际照明委员会的 CIE 色度系统,颜色差别可以用数字量来表示,并用物理仪器代替人眼测量颜色^[3-5]。金属产

品颜色外观的市场需求已经引起材料工作者的重视,逐渐有金属颜色定量方面的试验研究^[6-10]。通过能带理论解释金属的色泽需要结合量子力学、固体物理学和金属光学等来探讨颜色本质,构建金属色泽的理论计算模型^[11-13]。不仅可通过合金的成分来计算反射比和色差值,而且也可以依据预期的合金色泽直接确定合金系和合金元素含量。铜合金因其加入合金元素和含量的不同,表面色泽呈现出赤红色、金黄色、银白色、粉色等^[14-18]。

目前,有关铜合金粉色外观的表面色泽定量研究还

收稿日期:2022-10-10;修改稿收到日期:2022-10-27
第一作者简介:陈忠平,男,1983 年出生,研究员级高级工程师,北京(102200),E-mail: czp2987@126.com
引用格式:陈忠平,向朝建,张曦,等. 基于正交设计粉色铜合金表面色定量研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(7): 981-984.
CHEN Z P, XIANG C J, ZHANG X, et al. Quantitative investigation on surface color of pink copper alloy based on orthogonal analysis[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):981-984.

未有相关的报道,如何通过添加合金元素来控制铜合金表面色泽和成分之间的关系,需要进行深入的探讨。因此,本研究选择 CuNiAlFeSnBCe 合金进行系统的合金色泽定量研究,探讨合金元素对 CuNiAlFeSnBCe 系合金的表面色泽影响,旨在为其应用提供参考。

1 CIELAB 均匀颜色空间

以往相关的色差公式较多,使得在实际工业应用过程中由于色差公式之间的数据难以相互转换,严重影响使用。基于此,1976 年,国际照明委员(CIE)推荐了 CIELAB 均匀颜色空间和统一的色差公式,使色差仪更具一般性和广泛性。图 1 为 CIELAB 均匀颜色空间的基本结构示意图,由一个亮度通道 L^* 和两个颜色通道 a^* 和 b^* 组成。亮度通道 L^* 为 0 时表示黑色,为 100 时表示白色,取值范围为 0~100, L^* 值越大表明亮度越高。颜色通道 a^* 和 b^* 为 0 时均代表灰色,当 a^* 从负数变为正数时,对应的颜色从绿色变成红色,当 b^* 从负数变为正数时,对应的颜色从蓝色变成黄色。 c^* 代表色彩的鲜艳程度,称为彩度指标,用 $c^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$ 表示。色差是指两个试样在颜色知觉上的差异,主要包括明度差、彩度差和色相差 3 方面,其可将两个颜色经测色仪器测量后,再经色差公式计算出两个试样颜色的差异值,可用 ΔE 表示:

$$\Delta E=(\Delta L^{*2}+\Delta a^{*2}+\Delta b^{*2})^{1/2}$$

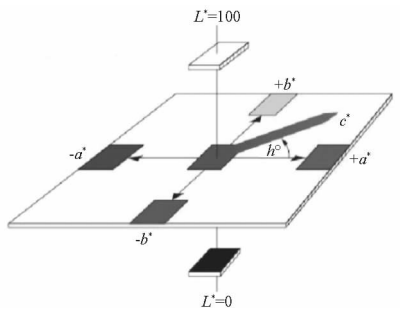


图 1 CIELAB 均匀颜色空间
Fig.1 CIELAB uniform color space

2 试验材料及方法

为了获得具有高抗变色性能的粉色外观铜合金材料,基于前期研究,在 Al 含量为 1% 的基础上,添加 Ni、Fe、Sn、B、Ce 等合金元素,并采用正交试验法来确定元素的最佳含量,获得各元素对合金色泽的影响。试验要求的参比合金色泽参数为亮度值 L^* 大于 80,红绿值 a^* 为 7.2~7.5,蓝黄值 b^* 为 13.5~14.0。合金设计主要考虑 Ni、Sn、Fe、B 和 Ce 5 种元素对合金色泽的影响,同时每个元素在选定范围内用 4 个水平来进行设

计,从而获得 4 水平表 $L_{16}(4^5)$ 的正交设计。各因素水平表见表 1。

表 1 5 因素 4 水平表
Tab.1 Five-factor and four-level orthogonal table %

水平	因素				
	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Sn})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{B})$	$w(\text{Ce})$
1	4	0.1	0.5	0.002	0.005
2	5	0.3	1.0	0.005	0.010
3	6	0.5	1.5	0.007	0.015
4	7	0.7	2.0	0.010	0.020

合金熔炼在 30 kg 中频感应熔炼炉中进行,每炉投料量为 20 kg, Ni、Fe、B 和 Ce 分别以 Cu-30Ni、Cu-10Fe、Cu-4B 和 Cu-20Ce 中间合金形式加入, Sn 以纯金属形式加入。待熔体完全熔炼,在 1 200~1 220 ℃ 下保温 5 min,并采用金属型进行浇注,铸锭宽为 145 mm,厚为 50 mm。在台车式电阻炉内进行加热,加热工艺为 900 ℃×1 h,在 3 辊热轧机上热轧至 7 mm 厚,铣面后在 4 棍冷轧机上冷轧至 2.0 mm 厚,在光亮退火炉内进行退火,酸洗抛光,获得成品规格试样。

测色仪选用 Hunterlab 的 MSEZ-4500 型分光光度计进行测量,标准光源选用 D65,观测条件选用 0/d,选用 10° 的测量视场。试样统一采用 2 000 号水磨砂纸打磨,然后进行抛光干燥后备用,试样需在抛光干燥后 30 min 内完成检测。

3 试验结果与分析

由色度学原理可知,试样因抛光程度和表面粗糙度的不同,在使用分光光度计测量 L^* 值时,与理论值存在较大的偏差,因此通过分光光度计测得的 L^* 值仅供参考, L^* 值大于 80 以上即可,不用于正交分析。而 a^* 和 b^* 由于对试样状态、测色仪器和照明测量条件等敏感度不高,其值能够真实地反映材料的色调特性,可用于正交分析^[8]。

正交试验 a^* 和 b^* 测试检测结果见表 2,表 3 为正交分析试验结果。由极差分析结果可以看出,合金元素对红绿值 a^* 的影响大小顺序为: Ni、Ce、Sn、B、Fe;合金元素对蓝黄值 b^* 的影响大小顺序为: Ni、Ce、Fe、Sn、B。对于方差分析,主要看其显著性概率 P 值,当 $P<0.01$ 时认为该因素对试验结果影响极其显著,或者说该因素是影响试验指标的重要因素,稍微变化即引起性能的很大变化;当 $0.01<P<0.05$ 时,因素影响非常显著,当 $0.05<P\leq 0.1$ 时,因素影响显著;当 $0.1<P\leq 0.25$ 时,因素有一定的影响,若 $P>0.25$,则可以忽略。因此,由方差分析结果可知, Ni 元素对红绿值 a^* 的影响最为显著, Ce、Sn、B 和 Fe 元素对红绿值 a^* 的影响则较小,其大小顺序为 Ni、Ce、B、Fe、Sn。同理, Ni 元素对蓝黄值

b^* 的影响最为显著,Ce 元素影响也较为显著,Fe、Sn 元素具有一定影响,而 B 元素对蓝黄值 b^* 的影响则较小,其大小顺序为 Ni、Ce、Fe、Sn、B。

表 2 正交设计与试验结果
Tab.2 Orthogonal design and results

序号	因素					试验结果	
	Ni	Sn	Fe	B	Ce	a^*	b^*
1	1	2	3	2	3	7.6	13.7
2	3	4	1	2	2	6.5	13.1
3	2	4	3	3	4	6.4	12.9
4	4	2	1	3	1	6.3	12.7
5	1	3	1	4	4	8.0	14.4
6	3	1	3	4	1	6.6	12.6
7	2	1	1	1	3	7.2	13.4
8	4	3	3	1	2	6.6	12.3
9	1	1	4	3	2	8.1	14.2
10	3	3	2	3	3	6.4	12.4
11	2	3	4	2	1	7.2	14.0
12	4	1	2	2	4	5.9	12.0
13	1	4	2	1	1	7.9	15.3
14	3	2	4	1	4	6.6	12.4
15	2	2	2	4	2	7.1	13.1
16	4	4	4	4	3	6.3	12.4

表 3 正交分析表
Tab.3 Orthogonal analysis table

结果	序列	Ni	Sn	Fe	B	Ce
a^*	K_I	7.900	6.950	7.000	7.075	7.000
	K_{II}	6.975	6.900	6.825	6.800	7.075
	K_{III}	6.525	7.050	6.800	6.800	6.875
	K_{IV}	6.275	6.775	7.050	7.000	6.725
	极差 R	1.630	0.208	0.250	0.270	0.350
	显著性 P	0.006 8	0.506 3	0.450 7	0.377 5	0.326 7
b^*	I	14.400	13.050	13.400	13.350	13.650
	II	13.350	12.975	13.200	13.200	13.175
	III	12.625	13.275	12.875	13.050	12.975
	IV	12.350	13.425	13.250	13.125	12.925
	极差 R	2.050	0.450	0.520	0.300	0.730
	显著性 P	0.004 6	0.230 3	0.200 1	0.505 0	0.078 4

比较极差分析中合金元素对红绿值 a^* 和蓝黄值 b^* 的影响,方差分析则更能体现合金元素对红绿值 a^* 和蓝黄值 b^* 影响的显著性顺序,更能说明该元素对合金性能影响的显著性。因此,在合金设计中需要关注这些显著性元素对合金性能的影响。

图 2 为红绿值 a^* 和蓝黄值 b^* 随 Ni 含量变化的趋势及其回归分析结果。由图 2a 可知,在成分范围内,当 Cu 中加入合金元素 Ni 时, a^* 值随着 Ni 含量的增加呈单调下降态势。说明 Ni 元素对合金 a^* 的影响趋势是随着 Ni 含量的增加,合金 a^* 则随之下降。对 $a^* - w(\text{Ni})$ 的曲线进行一元线性回归和多项次拟合表明,在本试验条件下,二次多项次能够较好地表述 a^* 值随 Ni 含量的变化规律,相关系数为 0.992 6,其表达式为:

$$a^* = 14.74 - 2.39w(\text{Ni}\%) + 0.17[w(\text{Ni}\%)]^2 \quad (2)$$

Ni 含量对 b^* 值的影响与 a^* 值相同。由图 2b 可知,在成分范围内,当 Cu 中加入 Ni 时, b^* 值也随着 Ni 含量增加呈单调下降态势。说明随着 Ni 含量增加, b^* 也随之下降。对 $b^* - w(\text{Ni})$ 的曲线进行一元线性回归和多项次拟合表明,在本试验条件下,二次多项次则较好地表述了 b^* 值随 Ni 含量的变化规律,相关系数为 0.999,其表达式为:

$$b^* = 22.58 - 2.82w(\text{Ni}\%) + 0.19[w(\text{Ni}\%)]^2 \quad (3)$$

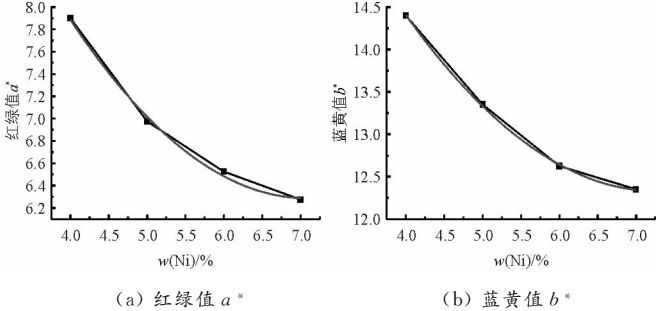


图 2 Ni 含量对红绿值 a^* 和蓝黄值 b^* 的影响趋势
Fig.2 Influence trend of Ni content on a^* and b^*

综上,可以计算出不同 Ni 含量下合金色度参数 a^* 和 b^* 值,且 Ni 含量对 a^* 和 b^* 值结果较为显著,从而可以预计粉色铜合金的表面色泽。经过分析比较,本次试验将 Ni 含量范围定为 4.2%~4.5%。

图 3 为对合金元素 Sn、Fe、B 和 Ce 对红绿值 a^* 和蓝黄值 b^* 影响趋势。由图 3a 可知,当 Sn 含量在 0.1%~0.5% 时,其 Sn 含量对红绿值 a^* 影响变化不大,当 Sn 含量超过 0.5% 时,红绿值 a^* 则随 Sn 含量增加而降低。而 Sn 元素对蓝黄值 b^* 的影响则是先平缓下降后随着 Sn 含量增加而增加。综合比较 Sn 含量对 a^* 和 b^* 值的影响,由于 Sn 元素对 a^* 的影响不大,对 b^* 有一定的影响,在考虑目标色泽合金的情况下,可将 Sn 含量定为 0.5%。

由图 3b 可知,Fe 含量在 0.5%~1.5% 时,其含量对 a^* 和 b^* 影响呈下降趋势,当在 1.5% 左右时 a^* 和 b^* 值达到最小,当 Fe 含量超过 1.5% 时, a^* 和 b^* 快速升高。综合比较 Fe 含量在 0.5% 和 2% 时对 a^* 和 b^* 值均影响较大,但考虑到 Fe 含量较高容易在合金中形成富 Fe 相,影响后续合金的冲压工艺,可将 Fe 含量控制在 0.5% 左右。

由图 3c 可知,B 含量对 a^* 和 b^* 的影响趋势与 Fe 元素基本一致,也是先随着 B 的增加先下降后上升,在 0.007% 时 a^* 和 b^* 值达到最低。综合极差分析结果,可将 B 含量控制在 0.002% 左右。由图 3d 结果可知, a^* 值随 Ce 元素含量增加先平缓增加后快速下降, b^* 值随 Ce 元素含量增加呈单调下降趋势,由方差分析结果,Ce 元素对 b^* 影响效果较为显著,综合考虑,可将

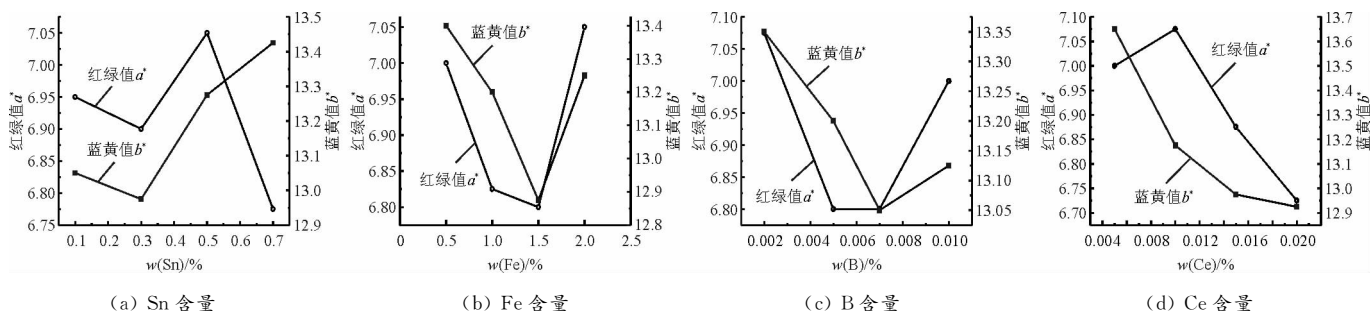


图 3 Sn、Fe、B 和 Ce 含量对红绿值 a^* 和蓝黄值 b^* 的影响趋势

Fig.3 Influence trend of Sn, Fe, B and Ce contents on a^* and b^*

Ce 含量控制在 0.005% 左右。

综合上述分析结果,得到最优化的合金成分,并进行验证试验,该合金色泽参数为: $L^* = 84.63$ 、 $a^* = 7.35$ 、 $b^* = 13.6$ 。

4 结 论

(1) 由正交分析结果可知,对 CuNiAlFeSnBCe 合金红绿值 a^* 影响最为显著的元素为 Ni,影响大小顺序为 Ni、Ce、B、Fe、Sn;对蓝黄值 b^* 影响最为显著的元素为 Ni,其次为 Ce,影响大小顺序为 Ni、Ce、Fe、Sn、B。

(2) 根据对各元素的趋势图进行比较分析,确定了最优的合金成分为 CuAl1Ni4.4Sn0.5Fe0.5B0.002Ce0.005,合金色泽参数为: $L^* = 84.63$ 、 $a^* = 7.35$ 、 $b^* = 13.6$ 。

参 考 文 献

- [1] 陈忠平,向朝建,张曦,等.造币铜合金材料设计原则与研究进展[J].特种铸造及有色合金,2018,38(12):1295-1299.
- [2] SUNG H H, SANG C M, GYEOL C K, et al. Recent development of coloring alloys[J]. Progress in Materials Science, 2022, 123(6): 1-18.
- [3] GB/T 20146-2006.色度学用 CIE 标准照明体[S].
- [4] GB/T 3979-2008.物体色的测量方法[S].
- [5] GB/T 3977-2008.颜色的表示方法[S].
- [6] 丁菁菁.铸件表面色泽定量研究[D].重庆:重庆大学,2015.
- [7] 张玉平,张津徐,吴建生,等.二元黄铜表面色的定量研究[J].中国有色金属学报,2001,11(S2):152-155.
- [8] TAMEMASA H. Quantitative Control over the Colour of Gold Alloys [M]. California: Newport Beach, 1983.
- [9] 张玉平.金属材料颜色定量研究及其在无镍白色铜合金开发中的应用[D].上海:上海交通大学,2003.
- [10] JEONG Y B. Development of Cu Based Color Metal Alloy with Transition Energy and Intermetallic Compound[D]. Seoul: Sejong University, 2018.
- [11] 张玉平,张津徐,吴建生.纯金属颜色的定量计算[J].中国有色金属学报,2003,13(5):1206-1210.
- [12] FANG J, MCDONNELL G. The colour of copper alloys[J]. Historical Metallurgy, 2011, 45(1): 52-61.
- [13] RADIVOJEVI M, PENDI J, SREJI A, et al. Experimental design

of the Cu-As-Sn ternary colour diagram[J]. Journal of Archaeological Science, 2018, 90: 106-119.

- [14] 李华清.一种玫瑰色耐蚀抗变色铜合金材料的制作方法.中国:CN105970018A[P].2016-09-28.
- [15] 陈丽娟.微量元素对黄铜基仿金合金色度的研究[D].北京:中国地质大学,2013.
- [16] RANDALL M G, MATTHEW M G, DAVID C W. The colour of gold-silver-copper alloys: Quantitative mapping of the ternary diagram[J]. Gold Bulletin, 1980, 13(3): 113-116.
- [17] MANAS A. Fifty shades of yellow: A color model for gold-silver-copper alloys[J]. Gold Bulletin, 2018, 51(4): 205-212.
- [18] 骆瑞雪,黄拔帆.合金元素对彩金颜色及加工性能的影响[J].中国有色金属学报,1998,8(S2):269-271.

(编辑:刘晨辉)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管,中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括:各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司

地址:武汉市江岸区九万方路 26 号

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024

传真:027-85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

