(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104955989 B
(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201280077728.3

(22)申请日 2012.11.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104955989 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2012/050795 2012.11.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/071493 EN 2014.05.15

(73)专利权人 加拿大皇家铸币厂
地址 加拿大安大略省

(72)发明人 蒋太祥 斯里得哈·布希加姆帕拉 李先遥

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.
C25D 5/50(2006.01)
A44C 21/00(2006.01)
B32B 15/01(2006.01)
B32B 37/06(2006.01)
C22F 1/00(2006.01)
C25D 5/16(2006.01)

(56)对比文件
US 2006286400 A1,2006.12.21,
CN 101682135 A,2010.03.24,
CN 101704311 A,2010.05.12,
CN 102013488 A,2011.04.13,
CN 102108533 A,2011.06.29,
CN 102234827 A,2011.11.09,
CN 102379050 A,2012.03.14,
JP 2007270266 A,2007.10.18,
JP S5236529 A,1977.03.19,
WO 2010061259 A1,2010.06.03,
WO 2012129691 A1,2012.10.04,

审查员 童晓晨

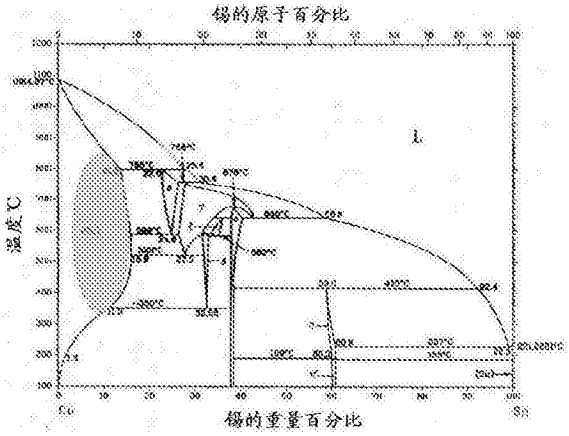
权利要求书4页 说明书17页 附图12页

(54)发明名称

通过在受控条件下使锡与铜相互扩散制造金黄色青铜的增强技术

(57)摘要

金黄色青铜外观制品、多层基体、相关方法及其用途，特别是用于造币坯。制造具有金黄色青铜外观的制品的方法包括在退火温度下对多层基体进行退火停留时间。多层基体包括与铜层和后续锡层邻接的芯。退火温度和退火停留时间根据彼此控制为使锡层能够扩散到铜层中并制造包括具有金黄色外观的经相互扩散的外部青铜层的经退火的基体。锡层厚度取决于铜层厚度使得经相互扩散的外部青铜层具有约8%wt至约15%wt之间的锡含量。芯具有足够低的镍含量以减少或防止在退火期间在芯附近形成包括锡和镍的金属间化合物。



CN 104955989 B

1.一种制造具有金黄色青铜外观的制品的方法,所述方法包括:

对多层基体进行退火,所述多层基体包括:

具有外部接触区的芯;

镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层;以及

镀覆在所述铜层上的锡层;

镀覆在所述锡层上的顶部金属层,所述顶部金属层包括铜和/或锌并具有顶部层厚度,

其中所述芯的所述外部接触区不包含镍以减少或防止在所述退火期间在所述外部接触区附近形成包括锡和镍的金属间化合物;

其中所述退火在退火温度下进行退火停留时间,所述退火温度和所述退火停留时间根据彼此控制为使所述锡层能够扩散到所述铜层中并制造包括具有金黄色外观的经相互扩散的外部青铜层的经退火的基体;以及

其中所述锡层镀覆为具有根据所述铜层厚度和所述顶部层厚度的锡层厚度,以使所述锡层能够与所述铜层和所述顶部金属层进行扩散,以制造具有8%wt至15.8%wt的锡含量的所述经相互扩散的外部青铜层,并减少或防止在所述退火期间形成锡熔池。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述锡层厚度使得所述经相互扩散的外部青铜层具有10%wt至15%wt的锡含量。

3.根据权利要求2所述的方法,包括根据不同温度水平控制所述退火温度以使所述多层基体能够在每个温度水平保持一段退火停留时间。

4.根据权利要求2所述的方法,包括控制所述退火温度以使所述多层基体能够在恒定温度水平保持所述退火停留时间。

5.根据权利要求3所述的方法,其中所述退火温度在425℃至815℃之间。

6.根据权利要求3所述的方法,其中所述退火包括使所述多层基体穿过在受控退火温度下运行的多个加热区以将所述多层基体加热至相应的退火温度。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述退火在包括所述多个加热区的退火装置中进行。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述退火在旋转甑式退火炉或传送带式炉中进行。

9.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述退火停留时间为10分钟至90分钟。

10.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述退火停留时间为30分钟至60分钟。

11.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述退火在具有受控退火组合物的退火气氛下进行。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述退火组合物包括至少一种用于制造还原气氛的组分。

13.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,还包括:

用所述铜层镀覆所述芯以制造镀铜基体;以及

用所述锡层镀覆所述镀铜基体以制造所述多层基体。

14.根据权利要求13所述的方法,还包括:

在镀覆所述锡层之前利用酸性溶液蚀刻所述铜层以制造经蚀刻的铜层表面，以使所述锡层在所述经蚀刻的铜层表面上的粘附得到增强。

15.根据权利要求13所述的方法，其中通过利用非酸性铜电镀溶液的电镀来进行所述铜层的所述镀覆，并且其中通过利用锡电镀溶液的电镀来进行所述锡层的所述镀覆，所述锡电镀溶液包括酸性溶液、氰化物溶液、无氰化物溶液、中性溶液、弱碱性溶液或它们的任意组合。

16.根据权利要求15所述的方法，其中所述非酸性铜电镀溶液为无氰化物的碱性溶液。

17.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述铜层厚度为5μm至45μm。

18.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述锡层厚度为1μm至7μm。

19.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述经相互扩散的外部青铜层的具有6μm至35μm的厚度。

20.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述铜层包括具有第一铜层厚度的第一铜镀层和与所述第一铜层邻接并具有第二铜层厚度的第二铜镀层，并且其中所述铜层厚度是所述第一铜层厚度与所述第二铜层厚度的总和。

21.根据权利要求20所述的方法，其中所述第一铜层厚度为3μm至10μm，并且其中所述第二铜层厚度为10μm至35μm。

22.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述顶部层厚度在0.1μm至4μm之间。

23.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述多层基体为造币坯。

24.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述芯由钢、铝、黄铜、铜、它们的合金或它们的组合构成。

25.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述外部接触区不包含能够与锡结合形成金属间枝晶相的金属或金属化合物。

26.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其中所述外部接触包含足够低量的铬或不含铬以避免形成包括铬和锡的金属间相。

27.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，还包括：

对经退火的基体进行淬火以使金属的相互扩散快速停止以制造经淬火的基体。

28.根据权利要求27所述的方法，还包括：

对所述经淬火的基体的所述经相互扩散的外部青铜层进行抛光以去除任何不需要的表面化合物并制造具有金黄色外观的经抛光的基体。

29.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，还包括：

对经抛光的基体进行清洁和干燥以显露或增强所述青铜的所述金黄色外观。

30.一种金黄色青铜外观制品，包括：

具有外部接触区的芯；以及

与所述金黄色青铜外观制品的外表面邻接并且包含退火诱导的相互扩散的铜与锡的金黄色青铜区域，其中所述锡完全与所述铜相互扩散并且以8％wt至15.8％wt的锡浓度存在，所述外部接触区不包含镍以避免在所述金黄色青铜区域中包含镍和锡的金属间相，所述金黄色青铜外观制品的所述外表面不存在锡熔池。

31.根据权利要求30所述的金黄色青铜外观制品，其中所述金黄色青铜区域的所述外表面被抛光并且不含不期望的表面化合物。

32.根据权利要求30或31所述的金黄色青铜外观制品，其中所述金黄色青铜区域通过对第一铜层、中间锡层以及铜和/或锌的顶部层进行退火而制造，所述第一铜层、所述中间锡层以及所述铜和/或锌的顶部层具有足以制造所述金黄色青铜区域的相应的厚度，在所述金黄色青铜区域中所述锡的浓度为8％wt至15.8％wt。

33.根据权利要求32所述的金黄色青铜外观制品，其中所述铜和/或锌的顶部层的厚度为0.1μm至0.8μm。

34.根据权利要求30至31中任一项所述的金黄色青铜外观制品，其中所述芯包括钢、铝、黄铜、铜、它们的合金或它们的组合。

35.根据权利要求30至31中任一项所述的金黄色青铜外观制品，其中所述金黄色青铜区域还包括与所述铜和所述锡相互扩散的锌。

36.根据权利要求30至31中任一项所述的金黄色青铜外观制品，具有硬币、圆盘或平面物体的形状。

37.一种用于在制造金黄色青铜外观制品中使用的多层基体，所述多层基体包括：

具有外部接触区的芯；

镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层；以及

镀覆在所述铜层上的锡层；

镀覆在所述锡层上的顶部金属层，所述顶部金属层包括铜和/或锌并具有顶部层厚度，

其中所述芯的所述外部接触区不包含镍以减少或防止在退火处理期间在所述外部接触区附近形成包括锡和镍的金属间化合物；

其中所述锡层具有根据所述铜层厚度和所述顶部层厚度的锡层厚度，以在退火处理时使所述锡层能够与所述铜层和所述顶部金属层进行扩散以形成锡含量为8％wt至15.8％wt的经相互扩散的外部青铜层，并减少或防止所述退火期间形成锡熔池。

38.一种由权利要求1至29中任一项所限定的方法用于制造造币坯的用途。

39.一种由权利要求30至36中任一项所限定的金黄色青铜外观制品作为硬币、圆盘或平面物体的用途。

40.一种由权利要求37所限定的多层基体用于通过退火制造金黄色青铜外观制品的用途。

41.一种制造具有红色青铜外观的制品的方法，所述方法包括：

对多层基体进行退火，所述多层基体包括：

具有外部接触区的芯；

镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层；以及

镀覆在所述铜层上的锡层；

镀覆在所述锡层上的顶部金属层，所述顶部金属层包括铜和/或锌并具有顶部层厚度，

其中所述芯的所述外部接触区不包含镍以减少或防止在退火期间在所述外部接触区附近形成包括锡和镍的金属间化合物；

其中所述退火在退火温度下进行退火停留时间，所述退火温度和所述退火停留时间根据彼此控制为使所述锡层能够扩散到所述铜层中并制造包括具有金黄色外观的经相互扩散的外部青铜层的经退火的基体；以及

其中所述锡层镀覆有根据所述铜层厚度和所述顶部层厚度的锡层厚度，以使所述锡层

能够与所述铜层和所述顶部金属层进行扩散，以制造具有低于8%wt的锡含量的所述经相互扩散的外部青铜层，并减少或防止所述退火期间形成锡熔池。

42.一种根据权利要求41所述的方法制造的制品。

通过在受控条件下使锡与铜相互扩散制造金黄色青铜的增强技术

技术领域

[0001] 本技术领域一般性涉及制造青铜例如具有金黄色外观的青铜。更具体地，本技术领域涉及在基体上制造金黄色青铜合金层。

背景技术

[0002] 青铜通常被限定为铜与锡的合金。然而，可以使用其他金属来限定不同的青铜合金变体例如商用青铜(铜、锌)、建筑用青铜(铜、锌、铅)或铝青铜(铜、铝、镍)。青铜的颜色取决于在制造该合金过程中使用的不同的金属的组成。例如，富铜的青铜合金会具有偏红色外观而富锡的青铜合金会具有银白色外观。青铜的金黄色外观是由某些金属成分导致的。

[0003] 可以获得作为镀覆材料的青铜或者可以通过火法冶金获得作为固态合金的青铜。作为镀覆材料，由铜和锡制成的青铜通常通过使用氰化物镀浴获得。如果使用氰化物化学物质，则可以直接使青铜沉积为合金。从而在进行镀覆时通过共沉积铜和锡而形成该产物。更具体地，在电镀造币坯(coinage blank)期间使用氰化物镀液来获得金黄色青铜合金层。例如，美国专利第4,579,761号(Ruscoe等人)描述了制造金色硬币、奖章和代币以及这样制造的产品的方法。使用碱性氰化物铜-锡镀浴对该产品进行电镀，然后将其引入到恒定温度下的退火炉中。进一步清洗处理之后，Ruscoe等人描述获得了涂覆有闪亮的金色青铜的产品。

[0004] 几乎所有市售青铜镀覆操作都使用基于氰化物的镀液以获得类似金黄色的金属成品，这是因为这样的操作相对简单并且为人所熟知。然而，基于氰化物的镀液是有毒的而且这种毒性会是持久的并且由于不期望的溢出和泄露会对下游的人类、动物和鱼类的健康和安全造成风险。废弃物的处理可能是昂贵且具有挑战性，因为用于销毁氰化物的化学物质本身也可能是有毒的。

[0005] 可以通过使用某些商业制剂的镀覆工艺来获得非氰化物青铜，但结果通常较差，这是因为镀覆的产品趋于呈现非常类似于铜的偏红色而不是如在制造青铜成品的过程中通常期望的金黄色。无氰化物镀液趋于不稳定、昂贵且难以控制一致的结果和颜色。因此无氰化物镀青铜是不受欢迎且很少被使用的技术，特别是在对大量工业产品例如造币坯进行镀覆的情况下。

[0006] 此外，为了降低造币的成本，纯金属例如镍、铜或铝和固态合金例如白铜、弹壳黄铜或铝青铜正逐渐被由较便宜的材料制成的硬币所代替：例如钢作为芯，其上镀覆有作为覆盖钢芯的外层的单层、双层或三层的镍、铜和青铜。作为本方法的变化方案，用于芯的钢有时被锌、或铜、或者低成本的合金例如弹壳黄铜所代替。美国专利第5,151,167号和第5,139,886号描述了利用镍、铜然后利用镍涂覆的硬币，以及通过使用无氰化物镀液制造这样的硬币的方法。这些专利公开了所得到的硬币具有无表面针孔的规则表面，而表面针孔通常是与连续电镀金属之后接着退火扩散相关联的问题。因而使用无氰化物镀液在镍、铜和镍的连续涂覆过程中被认为是可行的。黄铜也是通过利用无氰化物镀液镀覆铜，接着在铜

的顶部上镀覆锌而制成。铜和锌的连续沉积之后，在高热和高温下使锌扩散进入铜中来获得黄铜合金。加拿大皇家造币厂在商业上进行了这种类型的无氰化物黄铜合金的制造。然而，不同于在黄铜中扩散的锌，锡因其低熔点而不易扩散进入铜基体中。因此，利用铜与锡的组合来制造金黄色青铜相比于用铜与锌制造具有多个不同的挑战。

[0007] 公开的美国专利申请第2006/0286400号(McDaniel等人)描述了一种在不使用氰化物溶液的情况下镀覆多种合金的一般方法。McDaniel等人描述了包括以下步骤的方法：向基体上电镀第一金属的层；向第一电镀层上电镀第二金属的第二层；以及对基体的组合物进行加热以制造包括青铜合金的合金成品。

[0008] 公开的国际专利申请第WO2012/075572号(Nguyen等人)中公开了用于在不使用氰化物溶液的情况下制造金黄色青铜的多次电镀方法。Nguyen等人公开了包括以下步骤的多次电镀方法：向基体电镀被设置成一定相对厚度比的至少一个铜层和锡层；在逐渐升高的温度下对镀覆的基体进行退火以制造具有金黄色外观的相互扩散外部青铜层。

[0009] 然而，对提供具有金黄色青铜成品的制品的提高产量的技术仍存在需求。

发明内容

[0010] 本发明通过提供用于提高金黄色青铜产量的技术来响应上述需求。应该理解的是，金黄色青铜包括具有类似金的金黄色、换言之金黄色色调或金黄色外观的任何青铜。

[0011] 在一些方面中，本文中所述的技术包括一种用于提高为了形成金黄色青铜而与铜相互扩散的锡的可利用率(availability)的方法。增强的多次电镀方法通过在受控条件下使锡扩散到铜中而便于生产金黄色青铜。

[0012] 已经发现，在通过对镀覆有铜和锡的层的基体进行退火来制造金黄色青铜的过程中，基体芯与铜层之间的镍层的存在可在一定操作条件下导致锡被金属间化合物的形成而消耗。由于镍的存在，可以在镍层与铜层的界面附近的区域中形成包括镍、锡和铜的三元金属间枝晶相并且该三元金属间枝晶相延伸到富铜层中。这种现象减小了外层中的锡通过与铜的相互扩散形成金黄色青铜的可利用率。另外，这样的锡消耗可能导致在铜层厚度减小的情况下制造所期望的金黄色青铜外层的挑战，而减小铜层厚度对于降低厚铜镀层的费用而言是期望的，厚铜镀层可以设置为向基体提供某些性能例如电磁信号(EMS)性能以用于制造。一定退火温度和停留时间也可以有利于镍对锡的消耗。锡的过消耗减小了其用于与铜相互扩散的可利用率，而且锡的量的不足可能导致外部区域处的不期望的偏红色青铜。外部锡层厚度的增加可以增加锡用于与铜相互扩散的可利用率，但过量的锡和/或某些操作条件可能导致青铜表面上的不需要的锡熔池(tin puddle)。

[0013] 在一个方面中，提供了一种制造具有金黄色青铜外观的制品的方法。所述方法包括对多层基体进行退火，所述多层基体包括：

[0014] 具有外部接触区的芯；

[0015] 镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层；以及

[0016] 镀覆在所述铜层上的锡层，

[0017] 其中所述芯的所述接触区具有足够低的镍含量以减少或防止在所述退火期间在所述外部接触区附近形成包括锡和镍的金属间化合物；

[0018] 其中所述退火在退火温度下进行退火停留时间，退火温度和退火停留时间根据彼

此控制为使所述锡层能够扩散到所述铜层中并制造包括具有金黄色外观的经相互扩散的外部青铜层的经退火的基体;以及

[0019] 其中所述锡层镀覆为具有根据所述铜层厚度的锡层厚度,使得所述经相互扩散的外部青铜层具有约8%wt至约15.8%wt之间的锡含量。

[0020] 在所述方法的可选方面中,锡层厚度可以使得经相互扩散的外部青铜层具有约10%wt至约15%wt之间的锡含量。

[0021] 在所述方法的可选方面中,所述方法可以包括根据不同温度水平控制退火温度以使所述多层基体能够保持在每个温度水平一段退火停留时间。该方法还包括控制退火温度以使得多层基体能够在恒定温度水平保持退火停留时间。

[0022] 在所述方法的可选方面中,退火温度可以在约425℃至约815℃之间。

[0023] 在所述方法的可选方面中,退火可以包括使所述多层基体通过在受控退火温度下运行的多个加热区以将所述多层基体加热至相应退火温度。所述退火在包括所述多个加热区的退火装置中进行。可选地,所述退火可以在旋转甑式退火炉(rotary retort annealing furnace)或传送带式炉中进行。

[0024] 在所述方法的可选方面中,退火停留时间可以在约10分钟至约90分钟之间。可选地,退火停留时间可以在约20分钟至约30分钟之间。

[0025] 在所述方法的可选方面中,所述退火可以在具有受控退火组合物的退火气氛下进行。可选地,所述退火组合物包括用于制造还原气氛的至少一种组分。

[0026] 在所述方法的可选方面中,所述方法还可以包括:用所述铜层镀覆芯以制造镀铜基体;以及用所述锡层镀覆镀铜基体以制造所述多层基体。

[0027] 在所述方法的可选方面中,所述方法还可以包括在镀覆锡层之前使用酸性溶液蚀刻铜层以制造经蚀刻的铜层表面以使锡层在经蚀刻的铜层表面上的粘附得以增强。

[0028] 在所述方法的可选方面中,可以通过使用非酸性铜电镀溶液电镀来进行铜层的镀覆,并且其中通过使用锡电镀溶液电镀来进行所述锡层的镀覆,锡电镀溶液包括酸性溶液、氰化物溶液、无氰化物溶液、中性溶液、弱碱性溶液、或它们的任意组合。可选地,非酸性铜电镀溶液为无氰化物溶液和碱性溶液。

[0029] 在所述方法的可选方面中,所述铜层厚度可以在约5μm至约45μm之间。

[0030] 在所述方法的可选方面中,所述锡层厚度可以在约1μm至约7μm之间。

[0031] 在所述方法的可选方面中,经相互扩散的外部青铜层的厚度可以在约6μm至约35μm之间。

[0032] 在所述方法的可选方面中,所述铜层可以包括具有第一铜层厚度的第一铜镀层和与所述第一铜层邻接并具有第二铜层厚度的第二铜镀层,并且其中所述铜层厚度是所述第一铜层厚度与所述第二铜层厚度的总和。可选地,所述第一铜层厚度可以为约3μm至约10μm,并且所述第二铜层厚度可以为约10μm至约35μm。

[0033] 在所述方法的可选方面中,所述多层基体还可以包括与锡层邻接的顶部金属层,顶部金属层包括铜和/或锌并具有顶部层厚度。可选地,顶部层厚度可足以使锡层与顶部金属层一起扩散以制造经相互扩散的外部青铜层并减少或防止在退火期间在所述外表面上形成锡熔池。可选地,顶部层厚度可以在约0.1μm至约4μm之间。

[0034] 在所述方法的可选方面中,所述多层基体可以为造币坯。

[0035] 在所述方法的可选方面中，所述芯可以由钢、铝、黄铜、铜、它们的合金、或它们的组合组成。

[0036] 在所述方法的可选方面中，所述外部接触区可以不包含镍。

[0037] 在所述方法的可选方面中，所述外部接触区可以不包含能够与锡结合形成金属间枝晶相的金属或金属化合物。可选地，实施外部接触可以包含足够低量的铬或不包含铬以避免形成包括铬和锡的金属间相。

[0038] 在所述方法的可选方面中，所述方法还可以包括对经退火的基体进行淬火以使金属相互扩散快速停止以制造经淬火的基体。

[0039] 在所述方法的可选方面中，所述方法还可以包括对经淬火的基体的经相互扩散的外部青铜层进行抛光以去除任何不需要的表面化合物并制造具有金黄色外观的经抛光的基体。

[0040] 在所述方法的可选方面中，所述方法还可以包括对经抛光的基体进行清洁和干燥以使青铜的金黄色外观显露出来或增强。

[0041] 在另一方面中，提供了一种金黄色青铜外观制品，其包括：

[0042] 具有外部接触区的芯；

[0043] 与芯的外部接触区邻接并且包含退火诱导相互扩散的铜与锡的粉色区域，粉色区域具有低于约8％wt的锡含量，并且具有足够低的镍含量使得基本不具有包含镍和锡的金属间相；以及

[0044] 与粉色区域邻接并且包含退火诱导相互扩散的铜与锡的金黄色青铜区域，其中锡与铜完全相互扩散并且以约8％wt至约15.8％wt之间的锡浓度存在，所述外部金黄色青铜区域具有不含锡熔池的金黄色青铜外观的外表面。

[0045] 在所述制品的可选方面中，金黄色青铜区域的外表面可以被抛光并且不含不需要的表面化合物。

[0046] 在所述制品的可选方面中，金黄色青铜区域和粉色区域可以通过对两个邻接的(i)铜镀层和(ii)锡镀层进行退火而制造，所述(i)铜镀层和(ii)锡镀层具有足以制造所述金黄色青铜区域的锡-铜厚度比，所获得的所述锡浓度在约8％wt至约15.8％wt之间。

[0047] 在所述制品的可选方面中，金黄色青铜区域和粉色区域可以通过对第一铜层、中间锡层和铜和/或锌的顶部层进行退火而制造，所述第一铜层、中间锡层和铜和/或锌的顶部层具有足以制造所述金黄色青铜区域的相应厚度，所述锡的浓度在约8％wt至约15.8％wt之间。

[0048] 在所述制品的可选方面中，铜和/或锌的顶部层的厚度可以在约0.1μm至约0.8μm之间。

[0049] 在所述制品的可选方面中，所述制品可以具有从芯与粉色区域之间的界面至金黄色青铜区域的外表面不同的锡含量。可选地，所述不同的锡含量可以从芯与粉色区域之间的界面至金黄色青铜区域的外表面增加。另外可选地，所述不同的锡含量可以从芯与粉色区域之间的界面至金黄色青铜区域的中间区域增加并从金黄色区域的中间区域至金黄色青铜区域的外表面减少。

[0050] 在所述制品的可选方面中，芯可以包括钢、铝、黄铜、铜、它们的合金或它们的组合。

[0051] 在所述制品的可选方面中，金黄色青铜区域还可以包括与铜和锡相互扩散的锌。

[0052] 在所述制品的可选方面中，所述制品可以具有硬币、圆盘、平面物体、或它们的类似物的形式。

[0053] 在另一方面中，提供了一种用于在制造金黄色青铜外观制品中使用的多层基体，所述多层基体包括：

[0054] 具有外部接触区的芯；

[0055] 镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层；以及

[0056] 镀覆在所述铜层上的锡层，

[0057] 其中所述芯的所述接触区具有足够低的镍含量以减少或防止在退火处理期间在所述外部接触区附近形成包括锡和镍的金属间化合物；

[0058] 其中所述锡层根据所述铜层厚度具有锡层厚度，使得所述锡层与所述铜层在退火处理时相互扩散以形成锡含量在约8％wt至约15.8％wt之间的青铜层。

[0059] 在所述基体的可选方面中，所述基体还可以包括镀覆在锡层上的包括铜和/或锌的顶部金属层。

[0060] 在另一方面中，提供了一种根据上面限定的方法的用于制造造币坯的用途。

[0061] 在另一方面中，提供了一种根据上面所限定的金黄色青铜外观制品作为造币的用途。

[0062] 在另一方面中，提供了一种根据上面所限定的多层基体的用于通过退火制造金黄色青铜外观制品的用途。

[0063] 在另一方面中，提供了一种制造具有金黄色青铜外观的制品的方法，所述方法包括对多层基体进行退火，所述多层基体包括：

[0064] 具有外部接触区的芯；

[0065] 镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层；

[0066] 镀覆在所述铜层上并具有锡层厚度的锡层；以及

[0067] 镀覆在所述锡层上的顶部金属层，顶部金属层包括铜和/或锌并

[0068] 具有顶部层厚度，

[0069] 其中退火在升高的退火温度下进行退火停留时间，退火温度和退火停留时间根据彼此控制为使锡层能够扩散到铜层中并制造包括具有金黄色外观的经相互扩散的外部青铜层的经退火的基体；以及

[0070] 其中锡层厚度和顶部层厚度足以使锡层与铜层一起与所述顶部金属层进行扩散以制造锡浓度在约8％wt至约15.8％wt的范围的所述经相互扩散的外部青铜层，并减少或防止在退火期间形成锡熔池。

[0071] 在另一方面，提供了一种制造具有红色青铜外观的制品的方法，所述方法包括对多层基体进行退火，所述多层基体包括：

[0072] 具有外部接触区的芯；

[0073] 镀覆在所述芯的所述外部接触区上并具有铜层厚度的铜层；以及

[0074] 镀覆在所述铜层上的锡层，

[0075] 其中所述芯的所述接触区具有足够低的镍含量以减少或防止在退火期间在外部接触区附近形成包括锡和镍的金属间化合物；

[0076] 其中退火在退火温度下进行退火停留时间，退火温度和退火停留时间根据彼此控制为使锡层能够扩散到所述铜层中并制造包括具有金黄色外观的经相互扩散的外部青铜层的经退火的基体；以及

[0077] 其中所述锡层镀覆为具有根据所述铜层厚度的锡层厚度，使得经相互扩散的外部青铜层具有低于约8％wt的锡含量。

[0078] 在另一方面中，提供了一种根据上述方法制造的青铜制品。

[0079] 应该注意的是，上述方法的任何特征或步骤均可以被组合和/或适于上述青铜制品和多层基体的任何特征而不脱离本发明的范围。

附图说明

[0080] 图1是示出根据本发明的优选实施方案的用于在造币坯上形成青铜合金层的方法步骤的框图。

[0081] 图2是Cu-Sn合金的二元相图。

[0082] 图3是具有锡熔池的造币坯的照片。

[0083] 图4是通过根据本发明的实施方案的方法制造的具有类似金黄色的青铜表面的造币坯的照片。

[0084] 图5是Sn-Ni平衡的二元相图。

[0085] 图6是Sn-Ni-Cu平衡的三元相图。

[0086] 图7是锡扩散到铜中的三种形态的示意性截面视图。

[0087] 图8是根据本发明的实施方案的镀覆有1.5μm的锡、在25分钟的时间段退火到750℃的造币坯的截面图。

[0088] 图9是具有锡熔池的造币坯的照片。

[0089] 图10是通过根据本发明的实施方案的方法制造的具有类似金黄色的青铜表面的造币坯的照片。

[0090] 图11是根据本发明的实施方案的镀覆有5μm镍层、20μm铜层和2.5μm锡层并在650℃下退火60分钟的造币坯的中心的截面图。

[0091] 图12是根据本发明的实施方案的镀覆有5μm镍层、20μm铜层和2.5μm锡层并在650℃下退火60分钟的造币坯的边缘的截面图。

[0092] 图13是根据本发明的实施方案的镀覆有25μm铜层和2.5μm锡层并在700℃下退火30分钟的造币坯的中心的截面图。

[0093] 图14是根据本发明的实施方案的镀覆有25μm铜层和2.5μm锡层并在700℃下退火30分钟的造币坯的边缘的截面图。

[0094] 图15是通过根据本发明的实施方案的方法制造的具有类似金黄色的青铜表面的造币坯的照片。

[0095] 图16是图15的造币坯的截面图。

[0096] 图17是根据本发明的实施方案的镀覆有23μm碱性铜层、2.0μm锡层和0.3μm顶部铜层并在700℃下退火30分钟的造币坯的中心的截面图。

[0097] 图18是表明在图17的退火坯的青铜层中Sn百分比的EDS分析。

[0098] 图19是根据本发明的实施方案的镀覆有5μm镍层、20μm酸性铜层、5.0μm锡层和0.3

μm顶部锌层并在650℃下退火60分钟的造币坯的中心的截面图。

[0099] 图20是表明在图19的经退火的坯的青铜层中Sn的百分比的EDS分析。

[0100] 图21是根据本发明的实施方案的镀覆有5μm镍层、20μm酸性铜层、5.0μm锡层和0.3μm顶部锌层并在650℃下退火60分钟的造币坯的边缘的截面图。

[0101] 虽然将结合示例性实施方案来描述本发明，但应该理解的是，这并不意在将本发明的范围限制于这些实施方案。相反，这意在覆盖如在由所附权利要求所限定的一样可以包括的所有替选方案、修改方案和等同方案。

具体实施方式

[0102] 本发明提供了用于增强制造金黄色青铜以及具有金黄色外观的制品的技术。虽然下面描述的各种实施例基于制造造币坯上的金黄色青铜层，但应该理解的是，本文中描述的技术还可以涉及其它金属制品例如可以被电镀和退火以提供金黄色外观的制品。

[0103] 青铜是铜与锡的合金。可以通过电镀在基体上镀覆青铜层以形成青铜制品。使用电解槽来进行金属的电镀。电解槽包括由阴极和阳极构成的电极。待被镀覆的基体为阴极，阳极由待被镀覆到基体上的金属制成。将电极浸没在包含离子、阳离子和阴离子并且优选为待被镀金属的相应阳离子的电镀溶液中，例如，如果电镀铜，则电镀溶液含Cu^{2+}阳离子。电镀溶液传导由连接至电极的电源供给的电流。阳极金属被氧化，释放出与电镀溶液的阴离子相互作用的相应金属阳离子。然后这些阳离子在阴极处被还原并在阴极上形成所需金属沉积物。

[0104] 在本发明的一方面中，提供了一种多层镀覆方法以制造具有金黄色外观的青铜。为了获得青铜，使基体镀覆有包括至少一个铜层和一个锡层的多个金属层，这些金属层将经历退火以使锡扩散到铜中并形成外部金黄色青铜层。

[0105] 基体包括具有外部接触区的芯，外部接触区可以包括可以与芯的其他部分相同或不同的一种或多种材料。例如，芯及其外部接触区可以完全由钢制成或者可以由镀覆有其他金属的钢制成，使得接触区包括所述其他金属。接触区可以包括各种金属化合物例如钢、锌、铜或低成本的合金例如弹壳黄铜。基体芯的接触区具有含量足够低的镍以减少或防止退火期间在接触区附近形成包含锡和镍的金属间化合物。可选地，芯的接触区完全不包含镍。下面将进一步讨论更多关于镍的效果。

[0106] 另一方面，所述方法可以包括在芯的接触区上镀覆至少一个铜层以制造镀铜基体。因此，基体的接触区镀覆有铜使得接触区与铜层邻接。可选地，镀铜基体可以包括包覆有可以具有不同厚度的两个或更多个后续铜层的芯。

[0107] 另一方面，所述方法包括在镀铜基体上锡镀层。锡层可以是多层基体的经受退火的外层。还应该理解的是，锡层可以包括构成整体锡层的两个或更多个邻接的锡镀层。下面将更多地关于锡层进行进一步讨论。

[0108] 另一方面，锡层可以不是多层基体的外层。例如，可以在锡层的顶部上镀覆另外的金属层，该金属层可以被称作顶部闪光层(本文中也被称作顶部金属层)。顶部闪光层可以由铜和/或锌构成。因此，可以用锡层镀覆镀铜基体，然后可以在锡层上镀覆顶部闪光层。

[0109] 参照图1，所述方法可以包括在由金属卷材形成的造币坯上顺序沉积铜和锡的步骤。图1中示出的步骤1至步骤14可以用于制造多层基体。所述方法可以包括在造币坯上电

镀触击电镀金属层(strike metallic layer)(步骤7),触击电镀金属层可以由非镍金属或其中镍不能消耗锡以形成金属间化合物的金属组成。触击电镀层可以形成其上镀覆有铜层的接触区。或者,触击电镀层可以为铜层。接着在步骤15中使具有铜层和锡层的多层基体经受退火。接着可以执行另外的步骤例如抛光和其他后退火步骤以制造成品。

[0110] 仍然参照图1,进行步骤2至步骤8以获得清洁的坯,之后进行步骤9中的铜的电镀。接着在步骤12中镀锡。在每个镀覆步骤之后,优选地应如步骤8、步骤10和步骤13清洗经镀覆的坯。可以如步骤11蚀刻铜层以在步骤12的电镀期间促使并有助于将锡粘附在铜上。接着在步骤15中在退火温度下对多层基体进行热处理以使锡能够扩散到铜中从而在坯上形成经相互扩散的外部青铜层。接着在步骤16中对坯进行抛光,在步骤17中将坯干燥。在清洁并抛光之后,通过步骤15的扩散获得的镀覆青铜呈精致明亮的金黄色或暗黄色。如下面进一步描述的,可以使用与上述步骤相结合的受控条件来促使铜锡合金平衡以制造金黄色青铜。

[0111] 已知电镀铜溶液包括酸性镀铜溶液、非酸性镀铜溶液、氰化物镀铜溶液、无氰化物镀铜溶液、中性镀铜溶液或弱碱性镀铜溶液。通常酸性电镀铜溶液和氰化物电镀铜溶液因其效率和低成本所以是优选的。然而,氰化物电镀溶液包含在一定条件下可能有毒的氰化物阴离子CN^-。另外,基体芯的待镀铜的外接触区可以由作为在酸性条件下可腐蚀的合金的钢制成。为应对基体被腐蚀的风险,一些镀覆方法包括在进行酸性镀铜之前在钢基体上镀覆保护金属例如镍的触击电镀层。或者,本方法的一些实施使用非酸性、无氰化物电镀溶液用于直接向基体芯的外接触区上镀铜。可选地,电镀铜溶液可以为碱性电镀铜溶液。可选地,本方法可以包括:使用碱性电镀溶液在基体芯上镀覆第一铜层;以及使用酸性电镀溶液镀覆第二铜层以提高有效性和效率。有利地,第一铜层可以用作防止基体芯的任何腐蚀风险的保护触击电镀层。非酸性、无氰化物电镀铜溶液的使用使得能够不在基体芯上电镀包含金属例如镍的金属触击电镀层,该金属触击电镀层可能是昂贵的并且可能干扰锡向铜中扩散以形成金黄色青铜合金的过程。

[0112] 更准确地说,已经发现(参见下面的实施例),铜层与锡层之间的扩散受芯的与铜镀层邻接的外接触区中镍的存在的限制。更准确地说,退火时,在一定退火条件下在内部富铜区域之内和外部接触区附近可以形成枝晶状的包括锡和镍的金属间化合物,尤其在铜镀层不足够厚的情况下。这些金属间枝晶相主要由锡、铜和镍组成,表明在退火期间显著量的锡可以与镍和铜相互扩散以形成这样的金属间化合物而不是与铜一起参与形成α相青铜合金。在扩散过程中并在一定退火条件下,锡层的经活化且可移动的锡原子可以扩散到铜层中,并且同时,一些经活化且可移动的镍原子可以通过铜层与芯的外接触区之间的界面扩散到铜镀层中。令人惊讶的是,如从下面的实施例和实验可知,在中间铜层不够厚的情况下当镍原子与锡原子在扩散界面处相遇时似乎优先促使镍原子迁移。镍原子被锡原子强烈地隔离并且在包括镍和铜的组合物中溶解度很高。因此,包括锡和镍的金属间化合物可以隔离并因此消耗原本应与铜相互扩散以形成青铜的相当量的锡。甚至在低温下或者甚至在室温下锡与镍扩散的动力学和热力学也可以有利于锡与镍之间的扩散。

[0113] 参照图2,青铜合金的相图表明了取决于温度和铜与锡的比例青铜可以以许多组合物的组合存在。如图2的相图中圈起的区域中所强调的,为了形成具有耐用且均匀的金黄色的青铜层,需要单一α相Cu-Sn合金。为了获得单一α相Cu-Sn合金,应向基体的接触区上镀

覆适当厚度的锡层和铜层。另外，如图2的相图中所表明的，可以控制各种退火条件(退火温度、退火停留时间和退火气氛组成)通过提高锡在α相中的溶解度并减少其中锡含量高于其在α相中的最大溶解度(约15.8％wt)的第二相使得增加量的锡参与形成α相Cu-Sn合金。此外，本文中所描述的各种技术促使减少未在α相Cu-Sn合金中使用的、以青铜外表面上的残留锡熔池形式和/或在表面下的金属间枝晶相或三元相之内的锡。

[0114] 仍然参照图2，为了获得类似金黄色的青铜，所述方法包括镀覆足够厚度的锡层以在退后之后获得锡含量为约8％wt至约15.8％wt的青铜层。随着锡浓度的增加存在从金黄色色调起的转变：当锡浓度大于约15.8％wt时颜色朝着锡的浅“发白”金属颜色转变，这是因为可能在扩散青铜层中形成了不需要的富锡相例如β相。当合金中的锡含量在低于约8％wt时，颜色为偏粉的金黄色。

[0115] 参照图5和图6的相图，在一定组成和温度下可以在三元系统(Cu、Sn、Ni)之中形成不同的金属间化合物。根据本方法，通过减少芯的外部接触区中的镍含量或去除芯的外部接触区中的镍可以减少或避免形成包括锡和镍的金属间化合物以减少或防止用于除了在基体上形成金黄色青铜层的其他用途的锡的消耗。

[0116] 增加用于形成具有所需的合金成分的锡的可利用率可能具有挑战性的，尤其是因为根据退火条件和芯的外部接触区的成分形成金属间化合物可以进一步消耗锡。因此，在本方法的一方面中，芯的接触区具有含量足够低的镍以减少或防止形成包括锡和镍的金属间化合物，从而增加退火扩散之后形成的青铜层的厚度。这也促使更宽的操作参数例如金属层厚度、退火温度和退火停留时间的窗口。

[0117] 应该理解的是，足够低量的镍包括在芯的接触区中的分散形式或作为基体芯上的非常薄的层的以下量的镍：使得能够形成锡浓度为约8％wt至约15.8％wt的青铜合金而不干扰锡与铜的扩散和/或形成包括锡和镍的金属间相。另外，在一定退火条件下使用钢基体芯，在芯上镀覆足够薄的镍层可以促使钢芯与镍之间的良好的扩散，这可能有利于镀层的粘附。可选的镍层足够薄而不会干扰锡的扩散，因为例如镍可能已经扩散到钢中。应该注意的是，在芯上未镀触击电镀层的情况下或者在触击电镀层的厚度不足以避免钢被腐蚀的情况下，在锡和/或接触区为可腐蚀的时，则使用非酸性镀铜溶液以在接触区镀覆后续铜层。

[0118] 应该理解的是，基体芯的接触区可以不仅包括足够低的量的镍，而且还可以包括足够低的量的任意消耗锡的化合物以减少或防止形成包括锡的金属间相。例如，还可以从基体的接触区排除铬。

[0119] 在一些方面中，退火之后，镀覆在基体上的多层已经发展成包括扩散层的退火层。根据一定退火条件，退火层可以为完整的退火层，根据另一些退火条件，退火层可以包括与基体的芯邻接的残留铜层以及与残留铜层邻接的扩散层。在另一些方面，根据一定退火条件，扩散层可以为具有贯穿该区域的约8％wt与约15.8％wt之间、优选地约10％wt与约15％wt之间的锡含量的单一金黄色青铜区域。或者，根据另一些退火条件，扩散层可以包括外部金黄色青铜区域和多个过渡区域，在所述多个过度区域中锡含量可以在金黄色青铜区域外表面附近的高锡含量(约15.8％wt)至基体芯的界面附近的低锡含量范围变化。例如，扩散层可以包括：可以与芯邻接的具有约8％wt以下的锡含量的富铜区域(本文中也被称作粉色区域)；以及与富铜区域邻接的金黄色青铜区域，富铜区域和金黄色青铜区域均包括退火诱导相互扩散的铜与锡，其中锡含量从芯到金黄色青铜区的外表面增大。

[0120] 在另一方面中，根据退火条件，可能存在铜层厚度与锡层厚度之间的有利的比率。为了在退火之后获得具有约8％wt与约15.8％wt之间的锡含量的青铜层，可以控制待镀覆的铜层与锡层的相对厚度。理论上，可以使用任意厚度的铜层。在造币坯领域中，优选地铜层被镀覆约20μm与约25μm之间的厚度。然而，仍然在造币坯领域中，铜层厚度可以薄至10μm，厚至30μm。更一般地，应该注意的是，待镀覆的铜层的厚度与镀层的总厚度和退火层的所需厚度有关。出于经济原因，可以控制锡层厚度使得其与铜层厚度相容以形成作为基本上二元Cu-Sn合金的完全扩散层。更准确地，可以将锡层的厚度设置成使得退火层仅包括具有所需厚度的金黄色青铜区域，并且其中锡含量在约8％wt与约15.8％wt之间，优选地在约10％wt与约15％wt之间。

[0121] 参照图2和图4，可以设置锡层厚度与铜层厚度的比率以增加金黄色青铜合金的形成。理论上，如果锡被镀成相对于铜层太薄的厚度，则形成的青铜层可以呈粉红色，这是因为没有足够的锡扩散到铜中使得在一定退火条件下形成了“红色青铜”(本文中也被称作富铜区域)。例如，在一定退火条件下，设置小于约1.3μm/10μm的厚度比T(Sn)/T(Cu)可能导致获得可以趋于具有较低锡含量例如锡含量至多约6％wt的扩散层。另外，如果铜层的厚度不足够或锡层的厚度超过，则在一定退火条件下，青铜形成为内部相互扩散层，而过量的锡可以在扩散层外表面上形成锡熔池。图3示出了退火之后留在扩散层的外表面上的残留锡熔池。例如，在一定退火条件下，大于约3.0μm/10μm的厚度比T(Sn)/T(Cu)可能导致获得可能趋于具有残留锡熔池的较高锡含量例如锡含量至少为约14％wt的扩散层。应该注意的是如下面的实施例所示，可以根据不同厚度比T(Sn)/T(Cu)来设置退火条件以获得扩散的金黄色青铜区域。

[0122] 图4示出了根据本方法的镀覆有1.5μm的锡并在750℃下退火25分钟的造币坯的成功结果。获得了具有高锡组成且没有表面锡熔池的金黄色青铜坯。图8示出了该同一坯的截面，其中可以容易地观察到多个层。

[0123] 在另一方面中，可以设置并控制炉中的退火停留时间和退火温度以增加金黄色青铜合金的形成。适当的退火停留时间使得在退火温度下锡能够充分完全扩散(如图1的步骤15)，从而在多层基体上形成经相互扩散的外部青铜层。可选地，退火停留时间根据所需的扩散层的厚度可以在10分钟至90分钟或在20分钟至50分钟的范围内。应该理解的是，退火停留时间的精度可以设置或控制为5分钟左右。

[0124] 例如，本方法包括：向低碳钢基体上电镀至少一个铜层；以及电镀锡层厚度在约10μm至约5.0μm之间的范围的锡层。所述至少一个铜层可以包括在芯与锡层之间的一个或多个铜层并且还可以包括在锡层上方的外部铜层。所述至少一个铜层可以是用于在一定退火条件下形成金黄色青铜的铜层厚度在约3.0μm至约45.0μm之间的一个铜层。所述至少一个铜层还可以包括用于在一定退火条件下形成金黄色青铜的以下铜层：具有约3.0μm至约10.0μm之间，优选约5μm的第一铜层厚度的第一铜层；以及具有约10μm至约35μm之间的第二铜层厚度的第二铜层。有利地，如上所述，可以使用碱性镀铜溶液来镀第一铜层，尤其在芯和/或接触区由可腐蚀的材料制成的情况下，可以使用酸性镀铜溶液来镀第二铜层。可以镀第一铜层以为所得到的镀覆基体提供所需EMS性能以为该工艺的后续步骤提供方便。

[0125] 本发明可以有助于根据镀铜与锡的相对厚度来改进控制青铜合金的成分。

[0126] 在另一方面中，可以结合控制退火炉中的退火停留时间来对铜镀层与锡层的相对

厚度(图1中的步骤15)进行控制。图7示意性地示出了与结果A、B和C相对应的在三个不同退火停留时间期间退火的三种镀覆基体。首先，每个基体镀覆有铜层和锡层。可选地，每个基体可以镀覆有具有低含量的镍或不包含镍的触击电镀层。在退火停留时间和退火温度适当的情况下并且在存在正确比例的足够的铜与锡以获得具有约8%wt至约15.8%wt的范围的锡的青铜合金的情况下，扩散层为具有不同铜与锡的合金比率的呈金黄色的单一青铜区域(图7中的B)。根据退火条件和触击电镀层的性质，触击电镀层可以参与形成具有不同锡与铜的比率的单一青铜区域。在铜未完全与锡相互扩散的情况下可以存在残留铜层，并且因此扩散层包括从粉色区域至金黄色青铜区域的过渡区域(图7中的A)。在停留时间较短的情况下和在与铜相比较不存在足够的锡的情况下，表面上形成的合金可以为微浅黄色，并且一些残留铜可能尚未与锡形成合金(图7中的C)。

[0127] 在另一方面中，所述方法包括在足够的退火停留时间期间对多层基体进行退火以制造包括退火诱导相互扩散的铜与锡的金黄色青铜层。可以实现退火温度、退火停留时间(与扩散速率有关)与铜层和锡层的组合厚度的平衡以形成呈适当的金黄色而不在退火基体的外表面上产生残留锡熔池。

[0128] 在另一方面中，退火可以在退火炉中进行。应该理解的是，退火炉包括在热处理时允许金属层之间的扩散的任意炉。可选地，退火炉可以包括多个加热区，在退火炉中设置或控制退火温度以便于锡扩散到铜中以制造金黄色青铜。可以使用不同的退火温度控制来调节可用于加热的能量，这导致限定的加热区具有不同温度水平。在每个加热区中，可以设计退火温度控制使得基体在退火温度水平下退火足够的退火停留时间以适当地扩散。例如，可以控制退火温度使得退火温度从第一加热区至最后一个加热区逐渐升高。所述逐渐升高可以以线性方式或以逐步的方式进行。或者，可以将退火温度控制成从第一加热区至最后一个加热区基本恒定。可选地，相邻加热区中的退火温度可以相同或不同。在一个实施例中，退火炉可以包括退火温度分别为425℃、550℃、675℃、725℃、815℃的五个加热区。可选地，退火炉可以包括其中退火温度从425℃线性升高至815℃的多个加热区。可选地，退火炉可以包括其中退火温度被设置或控制成基本保持恒定并且在每个加热区中在425℃至810℃的范围内的多个加热区。

[0129] 在另一方面，退火炉可以包括带式输送机或旋转甑式退火炉。带式输送机或旋转甑式退火炉还可以被设置或控制成可以被设置成恒定输送速度或旋转速度的输送速度或旋转速度。可选地，输送机或甑式炉可以被设置或控制成恒定输送速度或旋转速度。退火炉还可以包括强制输送系统以确保均匀的热传导和分布。可选地，退火炉还可以包括布置在最后一个加热区的出口处并与输送机或甑式炉连接的淬火装置以进行瞬时骤然淬火并在扩散到所需的金黄色时停止。可选地，本方法可以包括可替选的冷却方案例如使用水冷带式输送机或甑式炉以确保在干燥条件下间接冷却输送的坯。

[0130] 在一些方面中，旋转甑式退火炉可以优选地用于进行退火步骤，这是因为多层基体通过旋转而摇动使得基体的整个外表面置于退火条件，从而便于获得具有基本上均匀的金黄色外观的青铜。

[0131] 在另一方面中，可以优选地对退火气氛组成进行控制，这是因为退火气氛组成可以影响可用的锡向氧化锡或锡与氧化锡组合物的转变，这进而可以影响成品的抛光(如图1的步骤16)的有效性。

[0132] 例如，退火气氛组成可以优选为包括例如H_2和N_2（H_2的比率高达20％）的混合气体的还原保护性环境。更一般地，退火气氛可以包括产生还原保护性环境的各种组成。还原保护性环境可以优选用于在退火期间促进制造具有明亮的金黄色外观的退火基体并减少或防止氧化。保护性气氛还可以为放热保护性气氛或吸热保护性气氛。退火炉可选地可以具有包括大气、氮、或者氮和氢的混合物的受控退火气氛成分。

[0133] 本发明还提供了使用包括多个加热区的退火炉的方法，其中，至少可以设置或控制以下三个参数以使得能够形成金黄色青铜：相对于镀铜厚度的镀锡厚度、退火温度和退火停留时间。所述方法还包括控制例如退火气氛组成。

[0134] 在另一方面中，所述方法还可以包括对通过扩散形成的青铜进行抛光以去除可能在退火步骤期间形成的氧化物的步骤。残留锡氧化物或其他金属杂质氧化物的存在可能会在例如造币坯的进一步铸造期间引起问题。抛光步骤可以包括磨光外部青铜层的外表面以使青铜的明亮闪耀的金黄色显露出来。

[0135] 应该注意，由于电镀期间的狗骨效应，基体例如造币坯中心处的电镀层的厚度与基体的边缘处的电镀层的厚度不同。获得厚度从中心至边缘的基本上恒定的扩散外青铜层是主要挑战。

[0136] 在另一方面中，所述方法可以包括在锡层上镀覆顶部金属层（本文中也被称作顶部闪光层）以在退火步骤期间与可用的锡相互扩散。顶部金属层可以为用于参与形成外部青铜合金层的铜层或锌层。镀覆顶金属层可以有利地有助于形成厚度从制品的中心至边缘基本上恒定的青铜层。

[0137] 参考图9至图12，已经发现，可以向锡层上镀覆由铜或锌形成的顶部金属层以减少或消除可以在一定退火条件下退火之后留在青铜层上的锡残留熔池。使用顶部金属层可以使在退火步骤期间的退火条件的操作窗口和锡镀层与铜镀层的可能的厚度比例范围加宽。在其中镀覆多层坯（基体）通过退火炉的加热区的退火期间，使锡层和铜层涉及两个竞争的物理现象——熔融和扩散。所述竞争开始于镀覆坯的退火温度升高至锡的熔融温度即231.15℃。在该温度下，大部分的锡层已经扩散到铜层中。然而，当退火温度高于231.15℃时，锡层的尚未扩散的剩余锡可以熔融并凝结以在相互扩散的铜层上形成锡液滴。当离开加热区后冷却时，液滴固化并作为外部青铜层的外表面上的残留锡熔池留下。即使这些熔池可能很小，但这些熔池是可见的并且不能在后续抛光和清洁步骤期间被去除。实际上，对外青铜层的外表面的锡熔池进行打磨以去除锡熔池会是具有挑战性且低效的。

[0138] 参照图9，通过在恒定退火温度700℃下对金属基体进行退火20分钟退火停留时间，基体已经预先镀覆有23微米碱性铜层和3微米锡层。残留锡熔池留在坯的青铜表面上。

[0139] 有利的是，镀覆另外的顶部铜层可以减少或防止在退火期间在外部青铜表面上形成熔融锡。实际上，铜具有比锡高的熔点（1085℃）。因此，一方面，顶部铜层可以提供可用于在锡层之内扩散的铜原子。另一方面，顶部铜层在退火条件下仍为固态并且可以容纳熔融剩余锡层，从而最大限度减少了锡液滴的形成。

[0140] 图10示出了以与图9示出的坯完全相同的条件进行退火的包括0.3微米顶部铜层的镀铜-锡-铜坯的一个实施例。因为锡层完全扩散到铜层中用于形成外部青铜合金层，所以消除了坯的外青铜表面的残留锡熔池。另外，顶部铜镀层的存在可以使得形成的外部青铜层能够获得增大的厚度。例如，通过增加顶部闪光层，锡镀层的厚度可以从约3μm增加至

约4μm，从而形成比图9中获得的青铜层厚的青铜层，同时减少或防止锡熔池的形成。

[0141] 通过减少或去除芯的外接触区的镍并增加由铜或锌形成的顶部金属层，本方法提供了增加用于形成金黄色青铜合金的锡的可用性的解决方法。实际上，通过本方法减少或防止了可用的锡在形成金属间枝晶相或锡熔池的不期望的消耗。

[0142] 根据本方法的各种实施方案，可以按照下面的方案来在坯(基体)上制造金黄色青铜层。

[0143] 应该理解的是，上面所述的方法的各个步骤可以与多个附加清洁、清洗和/或干燥步骤相关联。

[0144] 示例性方案

[0145] 方案1

[0146] 1)对低碳钢坯进行彻底清洁、酸洗和蚀刻清洁；

[0147] 2)通过使用碱性铜溶液直接向低碳钢坯上电镀铜(Cu)层；

[0148] 3)在先前的碱性镀铜坯上电镀锡(Sn)。锡厚度取决于所需青铜层的厚度在约1.0μm至约5.0μm的范围内；

[0149] 4)接着向先前镀覆的Sn/Cu上镀覆非常薄的铜镀层。该顶部闪光薄铜层为约0.2μm至约0.8μm，镀覆该顶部闪光薄铜层是为了减少或消除残留锡熔池并在退火时实现均匀的表面颜色；获得多层坯；

[0150] 5)在一定的退火条件组下对多层坯进行退火(在退火炉中的还原气氛下550℃至750℃达20至80分钟)；

[0151] 6)接着对经退火的坯进行适当冷却；以及

[0152] 7)对冷却的坯进行抛光以制造准备触击电镀(RTS)的坯。

[0153] 方案2

[0154] 1)对低碳钢坯进行彻底清洁、酸洗和蚀刻清洁；

[0155] 2)通过使用碱性铜溶液直接向低碳钢坯上电镀铜层；

[0156] 3)在先前的碱性镀铜坯上电镀锡。锡厚度取决于所需青铜层的厚度在约1.0μm至约5.0μm的范围内；

[0157] 4)接着向先前镀覆的Sn/Cu上镀覆非常薄的锌镀层。该薄锌层为约0.2μm至约0.8μm，镀覆该薄锌层是为了减少或消除残留锡熔池并在退火时实现均匀的表面颜色；获得多层坯；

[0158] 5)在一定的退火条件组下对多层坯进行退火(在退火炉中的还原气氛下550℃至750℃达20至80分钟)以形成Sn、Zn和Cu的三元青铜；

[0159] 6)接着对经退火的坯进行适当冷却；以及

[0160] 7)对冷却的坯进行抛光以制造准备触击电镀(RTS)的坯。

[0161] 方案3

[0162] 1)对低碳钢坯进行彻底清洁、酸洗和蚀刻清洁；

[0163] 2)通过使用碱性铜溶液直接向低碳钢坯上电镀铜层；

[0164] 3)在先前的碱性镀铜坯上电镀锡。锡厚度取决于所需青铜层的厚度在约1.0μm至约5.0μm的范围内；获得多层坯；

[0165] 4)在一定的退火条件组下对多层坯进行退火(在炉中的还原气氛下550℃至750℃

达20至80分钟)；

[0166] 5)接着对经退火的坯进行适当冷却；以及

[0167] 6)对冷却的坯进行抛光以制造准备触击电镀(RTS)的坯。

[0168] 方案4

[0169] 1)对低碳钢坯进行彻底清洁、酸洗和蚀刻清洁；

[0170] 2)通过使用碱性铜溶液直接向低碳钢坯上电镀铜层。碱性铜层用作触击电镀层且其厚度约3.0μm至约8.0μm；

[0171] 3)接着在先前镀覆的坯上镀覆更厚的铜。该铜镀层为约10μm至约35μm。可以使用任意类型的镀铜溶液镀该铜镀层，例如碱性镀铜溶液、酸性镀铜溶液、氰化物镀铜溶液或无氰化物镀铜溶液，优选使用酸性铜溶液；

[0172] 4)在先前的碱性镀铜坯上电镀锡。锡厚度取决于所需青铜层的厚度在约1.0μm至约5.0μm的范围内；

[0173] 5)接着向先前镀覆的Sn/Cu上镀覆非常薄的铜镀层。该薄铜层为约0.2μm至约0.8μm，镀覆该铜层是为了消除残留锡熔池并在退火时实现均匀的表面颜色；获得多层坯；

[0174] 6)在一定的退火条件组下对多层坯进行退火(在炉中的还原气氛下550℃至750℃达20至80分钟)；

[0175] 7)接着对经退火的坯进行适当冷却；以及

[0176] 8)对冷却的坯进行抛光以制造准备触击电镀(RTS)的坯。

[0177] 方案5

[0178] 1)对低碳钢坯进行彻底清洗、酸洗和蚀刻清洁；

[0179] 2)通过使用碱性铜溶液直接向低碳钢坯上电镀铜层；

[0180] 3)通过使用酸性铜溶液向先前的碱性铜上电镀约2μm至约3μm的薄铜层；

[0181] 4)在先前的镀铜坯上电镀锡。锡厚度取决于所需青铜层的厚度在约1.0μm至约5μm的范围内；

[0182] 5)接着向先前镀覆的Sn/Cu上镀覆非常薄的锌镀层。该薄铜层为约0.2μm至约0.8μm，镀覆该铜层是为了消除任意残留锡熔池并在退火时实现均匀的表面颜色；获得多层坯；

[0183] 6)在一定的退火条件组下对多层坯进行退火(在炉中的还原气氛下550℃至750℃达20至80分钟)；

[0184] 7)接着对经退火的坯进行适当冷却；以及

[0185] 8)对冷却的坯进行抛光以制造准备触击电镀(RTS)的坯。

[0186] 应该理解的是，在上述每个方案的步骤2中，碱性镀铜溶液可以由用于钢基体的氰化物镀铜溶液或非酸性镀铜溶液代替。

[0187] 本方法的上述操作参数的影响可以通过下面的实施例来证明。

[0188] 实施例

[0189] 已经进行了一系列的实验来确定包括参数例如铜与锡的相对厚度、炉的退火温度、退火停留时间和炉内部的退火气氛的成分的有效操作窗口。提供了实施例1至实施例4以显示去除基体芯的外接触区中的镍以及增加由铜或锌形成的顶部金属层的好处。

[0190] 使用的坯具有钢芯并且在坯的中心处镀覆有约4μm至8μm的镍和14μm至25μm的铜。实验使用了滚镀。优选地，坯可以具有钢芯并且在钢上直接镀覆铜层，接着镀覆不同厚度的

锡和顶部闪光铜。

[0191] 应该注意的是，除非另有说明，否则全部实施例提供的厚度值均为多层基体(造币坯)的中心处的厚度值。

[0192] 使用具有下列条件的滚镀技术用于制造坯。

[0193] 碱性镀铜

[0194] 碱性镀铜液的成分如下：

[0195] E-Brite Ultra Cu:按体积计40％

[0196] E-Brite Ultra Cu-E:按体积计10％

[0197] E-Brite Ultra Cu-pHA:按体积计10％

[0198] 在下列条件下进行电镀铜：

[0199] PH值:9.8±0.2

[0200] 温度:49℃±2℃

[0201] 电流密度:0.2A/dm^2-0.5A/dm^2

[0202] 镀锡

[0203] 镀锡溶液的成分如下：

[0204] 硫酸亚锡:20.0克/升

[0205] 硫酸:按体积计8.0％

[0206] Stannolume NF载体:按体积计2.0％

[0207] Stannolume NF添加剂:按体积计0.1％

[0208] 在下列条件下进行电镀锡：

[0209] 温度:20℃±2℃

[0210] 电流密度:0.25A/dm^2

[0211] 实施例1

[0212] 1.1实验条件

[0213] 使包括5μm镍层、20μm铜层和2.5μm锡层的多次镀覆的造币坯在还原性环境中在650℃下退火60分钟。应该注意的是，这些厚度是在镀覆坯的中心处测量的。在电镀期间，由于在坯的中心处和边缘处的电流分布不同，所以不同层的镀覆厚度在坯的整个表面不同。这被称作狗骨效应，即边缘处的镀层比中心处的镀层厚。

[0214] 1.2结果

[0215] 图11和图12是坯的分别在其中心处和一个边缘处的横截面的光学显微镜视图。在图11中，可以看出，扩散时，形成了深度高达12.36μm的金黄色青铜颜色的扩散层，在扩散层下方存在粉红色层。粉红色层包括富铜相和富镍相。富铜相包括较低量的锡和较高量的铜。富镍相作为暗灰色枝晶相而引人注目，暗灰色枝晶相从芯通过粉红色层延伸至接近金黄色青铜层与粉红色层之间的界面。这些枝晶相比较均匀地分布在从顶表面起的约12μm至约20μm之间的深度中。然而，在图12中，在同一坯的边缘处，虽然青铜顶部层和粉红色层明显存在，但没有观察到这样的暗灰色枝晶相。应该指出的是，注意到在铜与镍的界面中有一些小的灰色扩散物，这表明少量的镍相互扩散到铜中。

[0216] 实施例2

[0217] 2.1实验条件

[0218] 使包括25μm铜层和2.5μm锡层的多次镀覆的造币坯在还原性环境中在700℃的恒定退火温度下退火30分钟的退火停留时间。应该注意的是，这些厚度是在镀覆坯的中心处测量的。

[0219] 2.2结果

[0220] 图13和图14示出了经蚀刻的坯的中心和边缘相应的横截面。图13和图14显示了在扩散层的粉色区域中未形成暗灰色枝晶相。金黄色青铜层在镀覆坯的中心处和边缘处的厚度相对均匀，并且扩散青铜层明显比在坯先用镍层镀覆(实施例1)的情况下的厚。

[0221] 实施例3

[0222] 3.1实验条件

[0223] 使包括23μm碱性铜层、2.0μm锡层和0.3μm顶部铜层的多次镀覆的造币坯在由15％的H_2和85％的N_2组成的还原性环境中在700℃的恒定退火温度下退火30分钟的退火停留时间。

[0224] 3.2结果

[0225] 图15示出了退火之后获得的坯。该坯具有均匀的金黄色青铜层。图16示出了图17的经退火的坯的横截面的光学显微镜视图。可以再次看出，在没有镍的情况下，未形成暗黄色枝晶相。还应该注意的是，与在坯未镀覆有顶部铜层(参见实施例2)的情况相比，金黄色青铜相对于粉红色层的厚度较大。金黄色青铜层厚度与粉红色层厚度的比率大于1，这表明顶部铜层完全参与在金黄色青铜层中的均匀扩散。因此，在本方法的一定退火条件下，缺少镍层和使用顶部铜层可以促进锡与铜之间的扩散。根据图16和图17示出的扫描电子显微镜(SEM)分析，在坯上可以形成均匀的金黄色青铜层，如由图18的EDS(能量色散X射线光谱法)所说明的，该金黄色青铜层包括顶部青铜层中的11％的锡。

[0226] 实施例4

[0227] 4.1实验条件

[0228] 使包括5μm镍层、20μm碱性铜层、5.0μm锡层和0.3μm顶部锌层的多次镀覆的造币坯在还原性环境中650℃下退火60分钟的退火时间。应该注意的是，这些厚度是在镀覆坯的中心处测量的。

[0229] 4.2结果

[0230] 图19示出的经退火的坯的中心的背散射电子显微镜截面图包括在坯子区中的枝晶相。图20示出的SEM分析显露了与其中观察到少得多的镍的周围的富铜相相比这些枝晶相在即使远离镍层10μm至14μm处也包含大量镍。更精确地，这些枝晶相中的镍含量高达20％wt，而周围的富铜区中的镍含量远小于2％wt。这些结果表明：由于锡、镍和铜元素之间的扩散可以形成包含锡、镍和铜的新相；大量的镍原子可以向上行进；并且通过形成Ni-Cu-Sn三元金属间化合物可以消耗大量锡原子。因此这些结果意味着锡可能未充分参与青铜层的形成。

[0231] 如在图21中看出的，在退火之前中间铜层足够厚的情况下，例如在坯的边缘处，退火之后未观察到包括镍和锡的三元金属间化合物。图21的EDS分析表明了镍扩散到铜层中但镍含量低于在图19的枝晶相中发现的镍含量。通常，难以使铜扩散到镍中，这也已通过EDS分析确认。这是镍为何可以被用作用于防止铜向其他金属例如金中扩散的阻挡层的主要原因之一。

[0232] 应该理解的是，上述方法的实施方案可以适于制造扩散的红色青铜层，即通过镀覆具有锡层厚度的锡使得扩散的红色青铜具有约8％wt以下的锡浓度。


步骤1
从金属卷材切割硬币坯
步骤2
对坯进行镶边
步骤3
在保护性气氛中
750℃至900℃下进行预退火
步骤4
对坯进行化学清洁
步骤5
清洗
步骤6
对坯进行电清洁
步骤7
电镀触击电镀金属层
步骤8
清洗；电蚀刻
步骤9
电镀铜
步骤10
清洗
步骤11
酸蚀刻
步骤12
电镀锡
步骤13
清洗
步骤14
干燥
步骤15
通过在保护性气氛下进行热处理
使锡扩散到铜中以形成青铜
步骤16
对坯进行抛光
步骤17
干燥
步骤18
准备使用的坯

图1

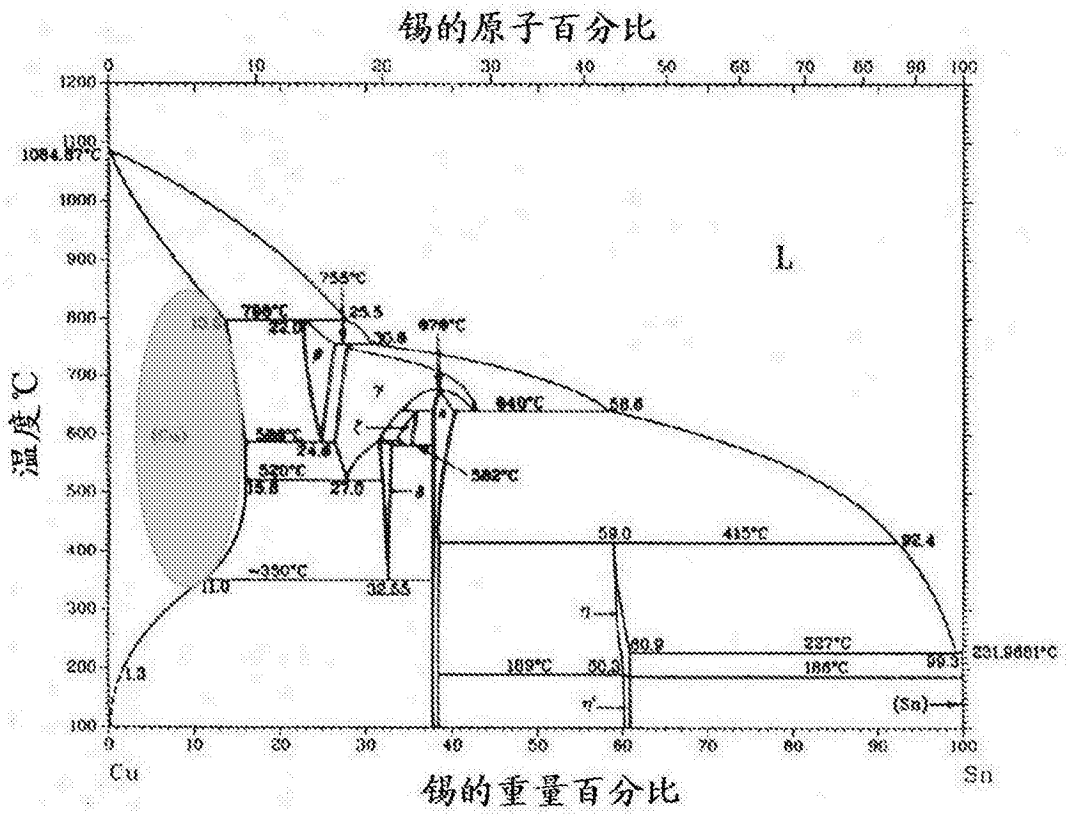


图2

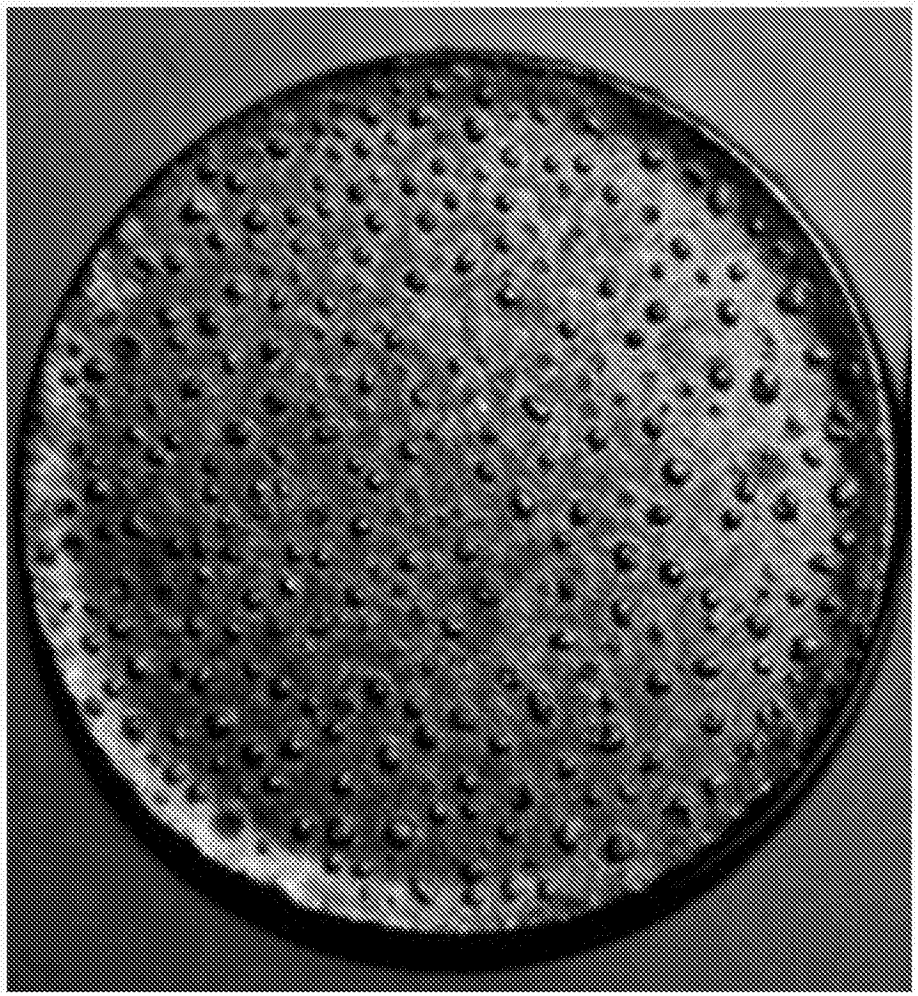


图3



图4

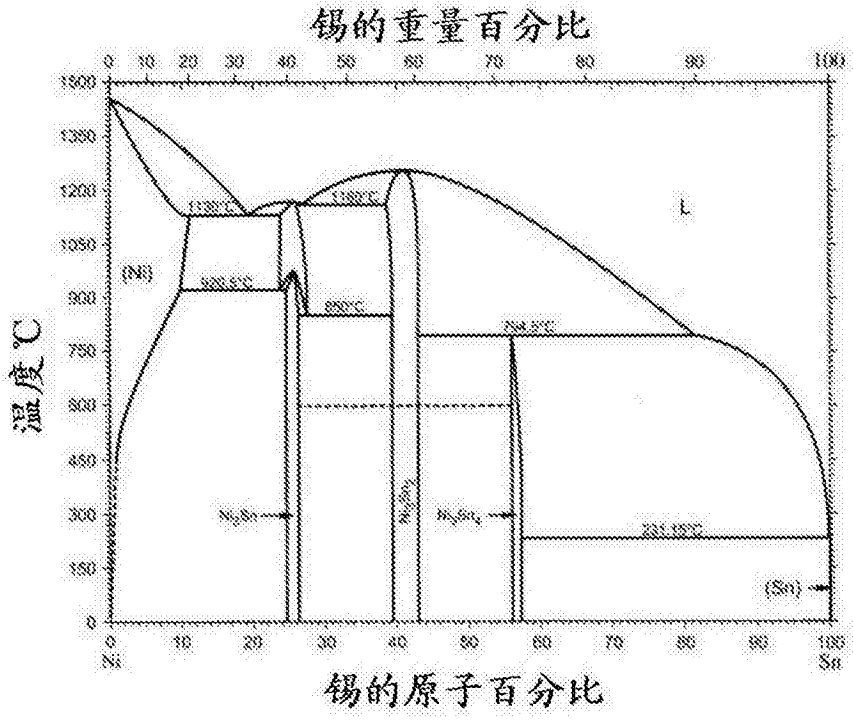


图5

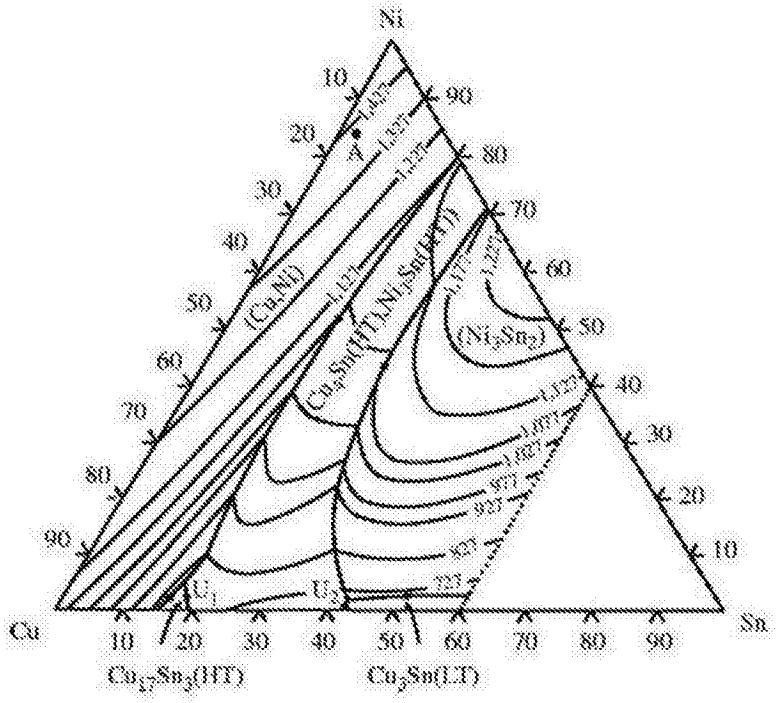

Ni
Cu
Sn
10
20
30
40
50
60
70
80
90
A
(Cu_3Ni)
(Ni_3Sn_2)
U_1
U_2
$Cu_{17}Sn_3$(HT)
Cu_3Sn(LT)

图6

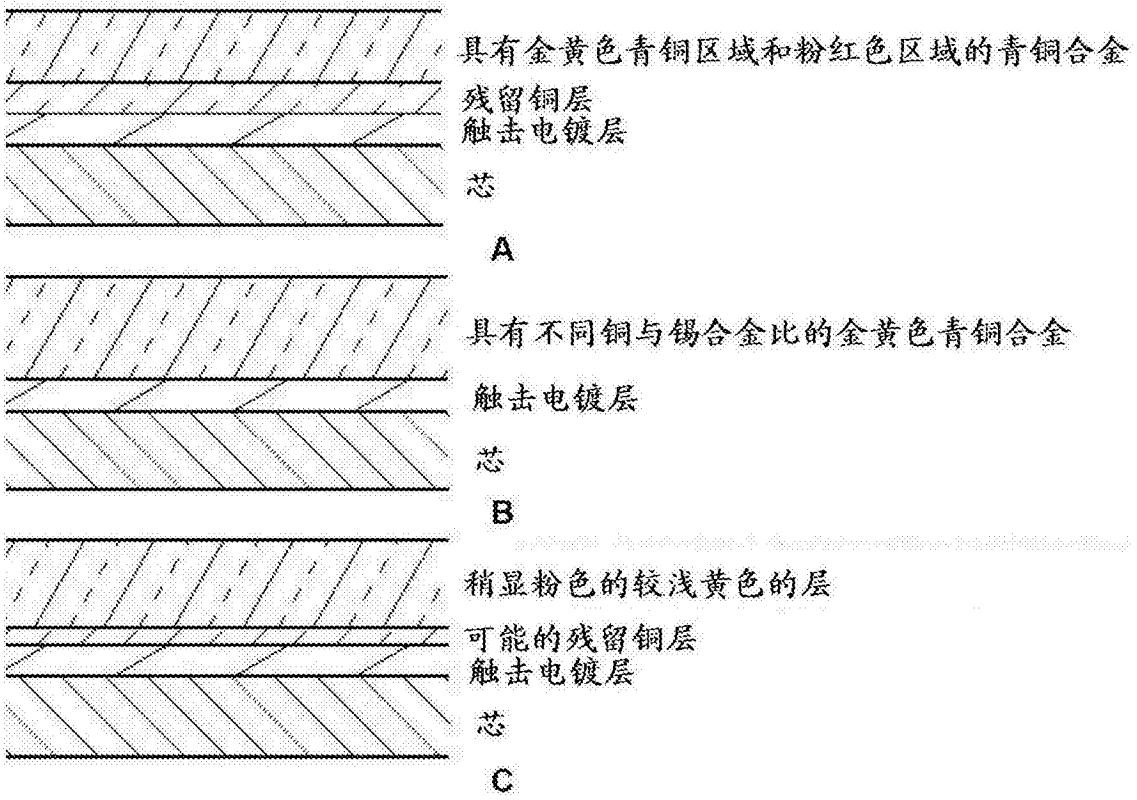

具有金黄色青铜区域和粉红色区域的青铜合金
残留铜层
触击电镀层
芯
A
具有不同铜与锡合金比的金黄色青铜合金
触击电镀层
芯
B
稍显粉色的较浅黄色的层
可能的残留铜层
触击电镀层
芯
C

图7

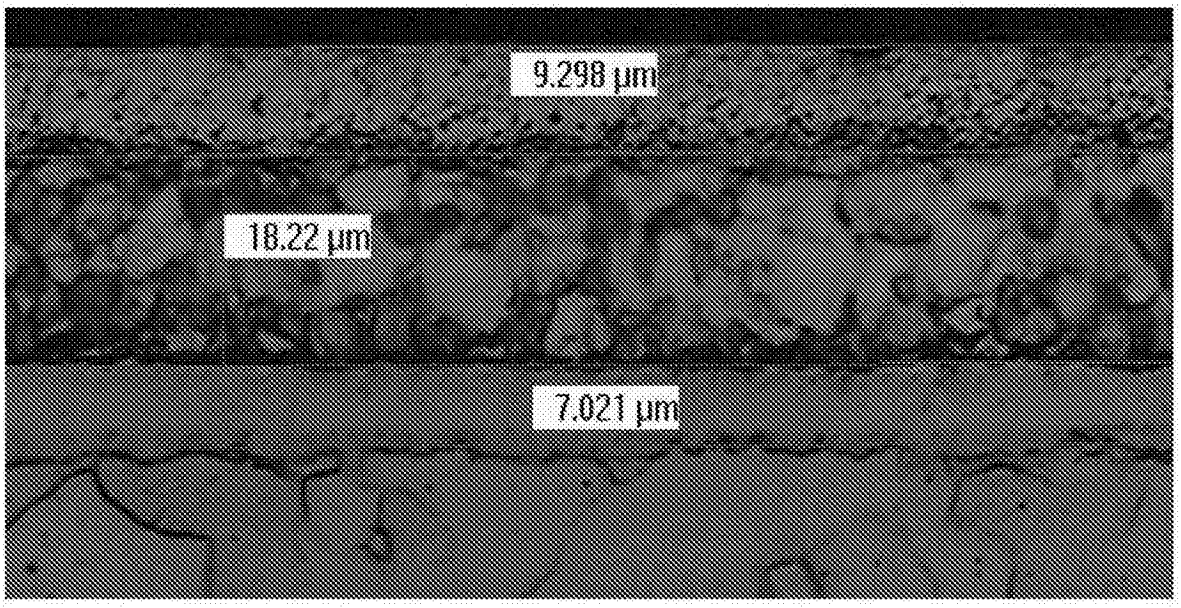


图8

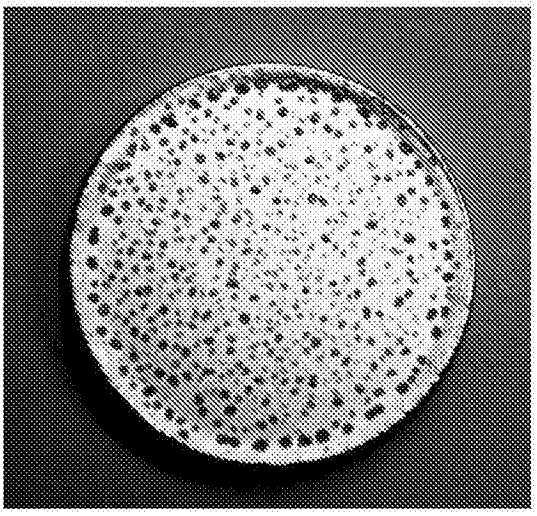


图9

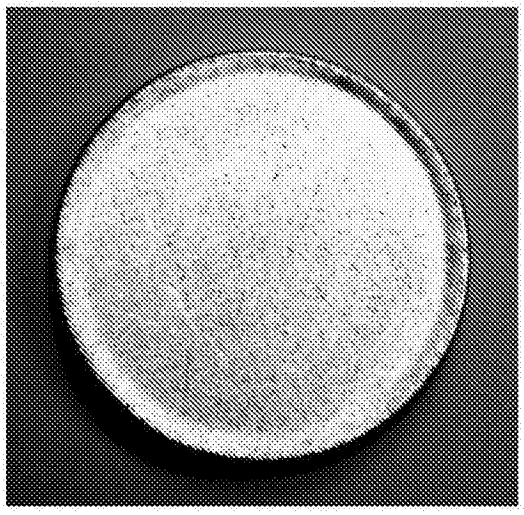


图10

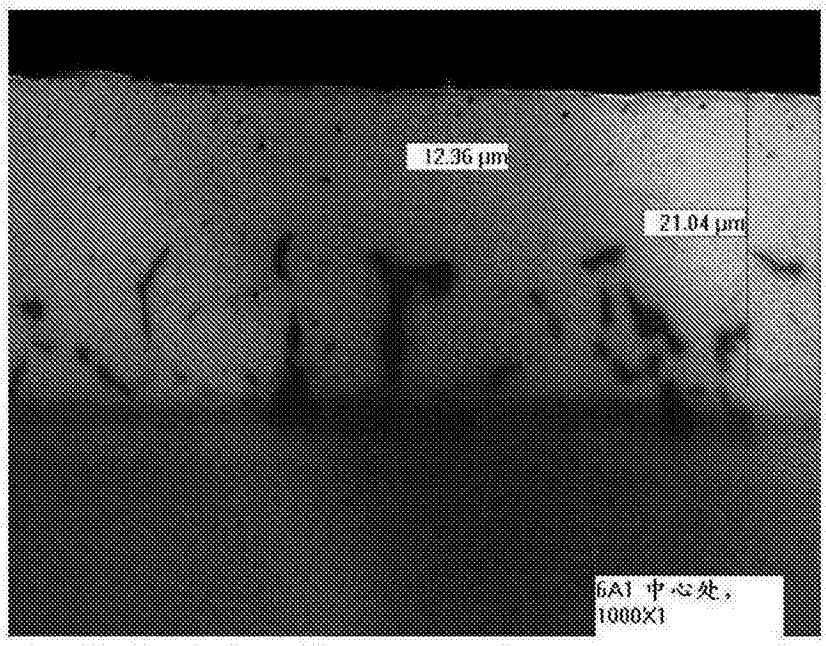


图11

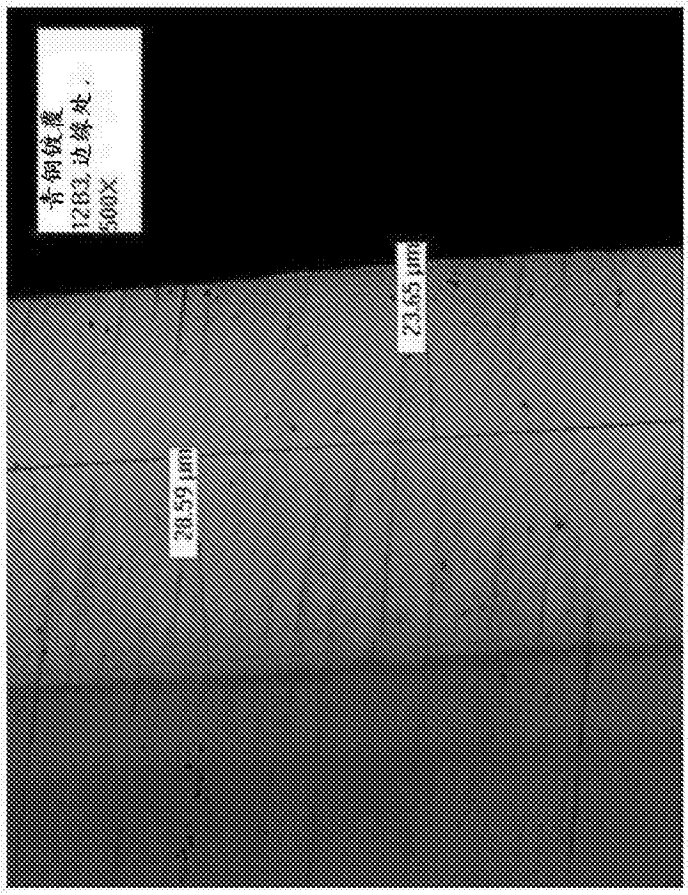


图12

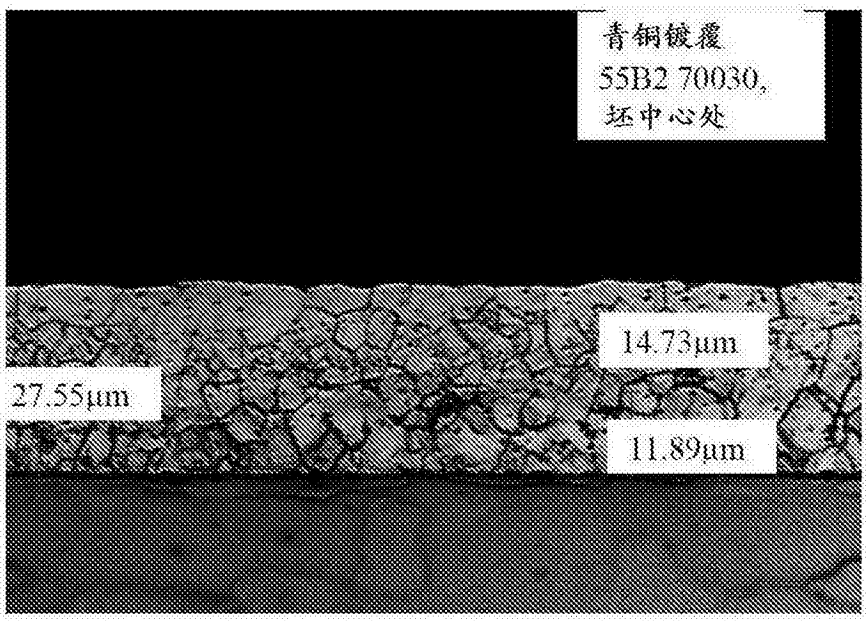


图13

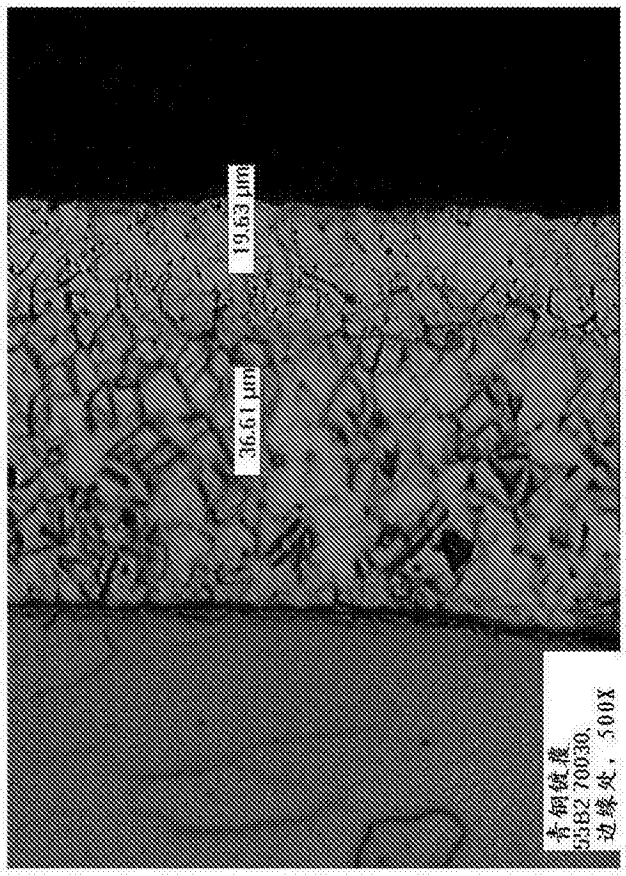


图14

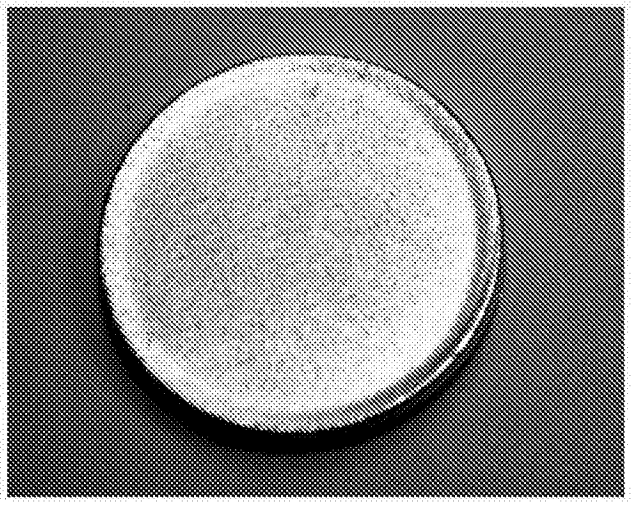


图15

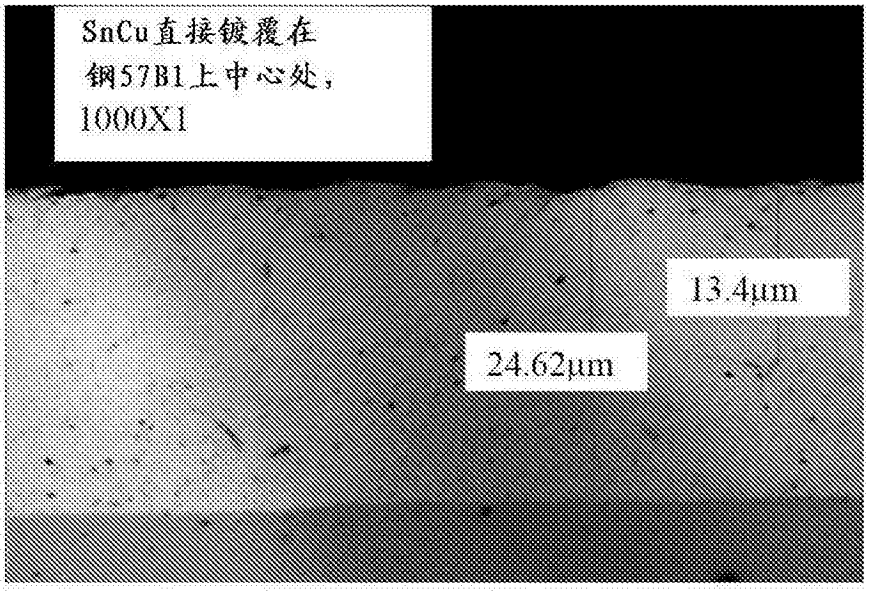

SnCu直接镀覆在
钢57B1上中心处，
1000X1
13.4μm
24.62μm

图16

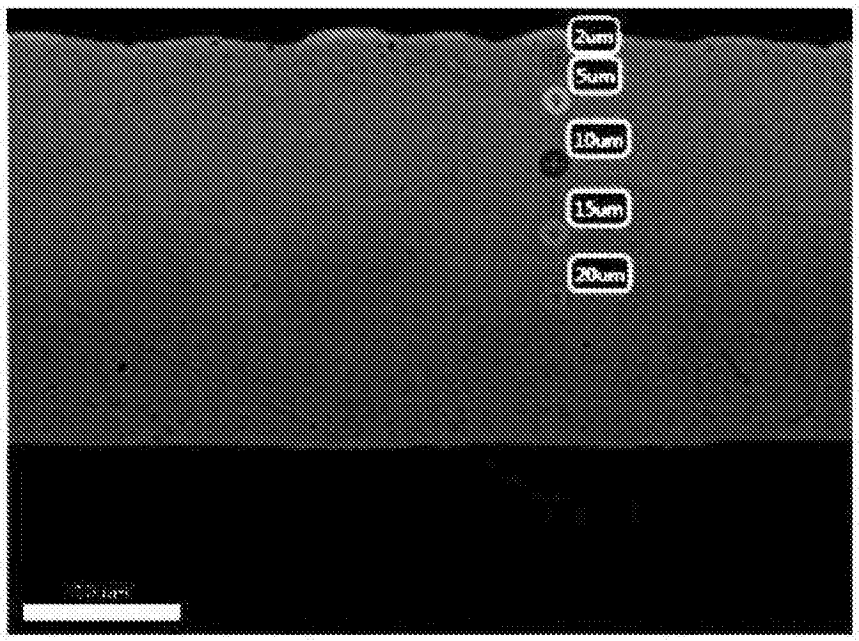

2um
5um
10um
15um
20um

图17

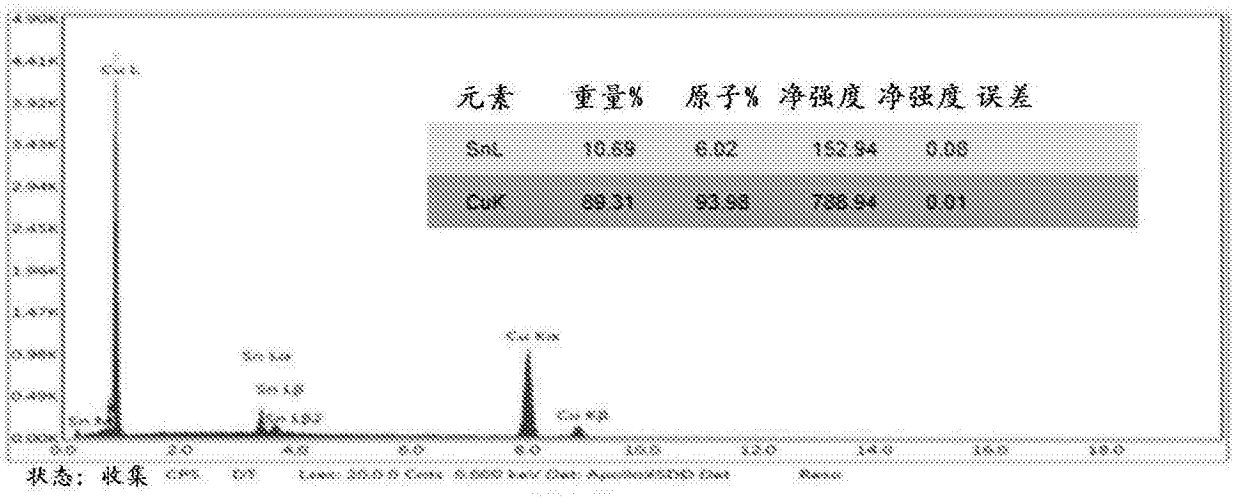

元素 重量% 原子% 净强度 净强度 误差
SnL 10.69 6.02 152.94 0.08
CuK 89.31 93.98 786.94 0.01
状态：收集

图18

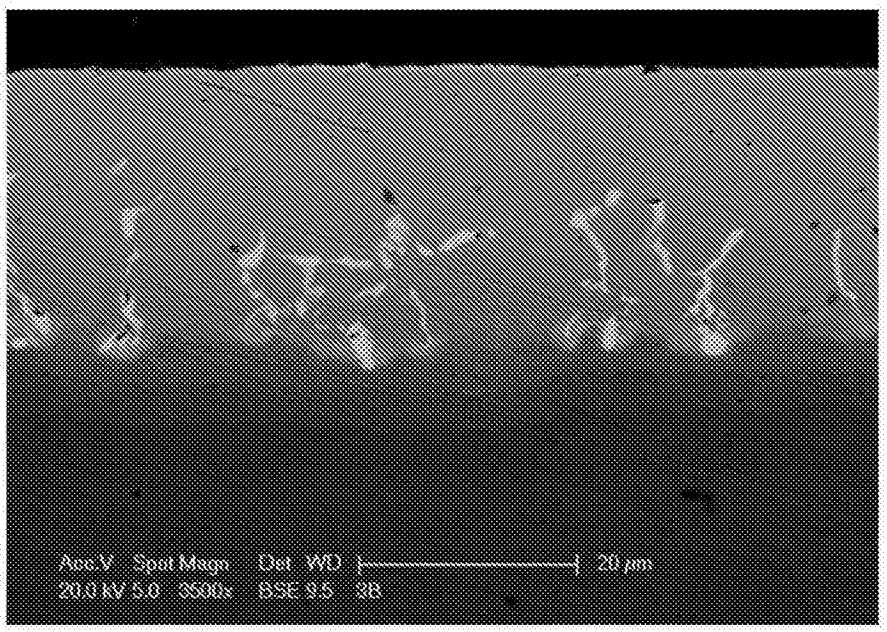

Acc.V Spot Magn Det WD 20 μm
20.0 kV 5.0 3500x BSE 9.5 3B

图19

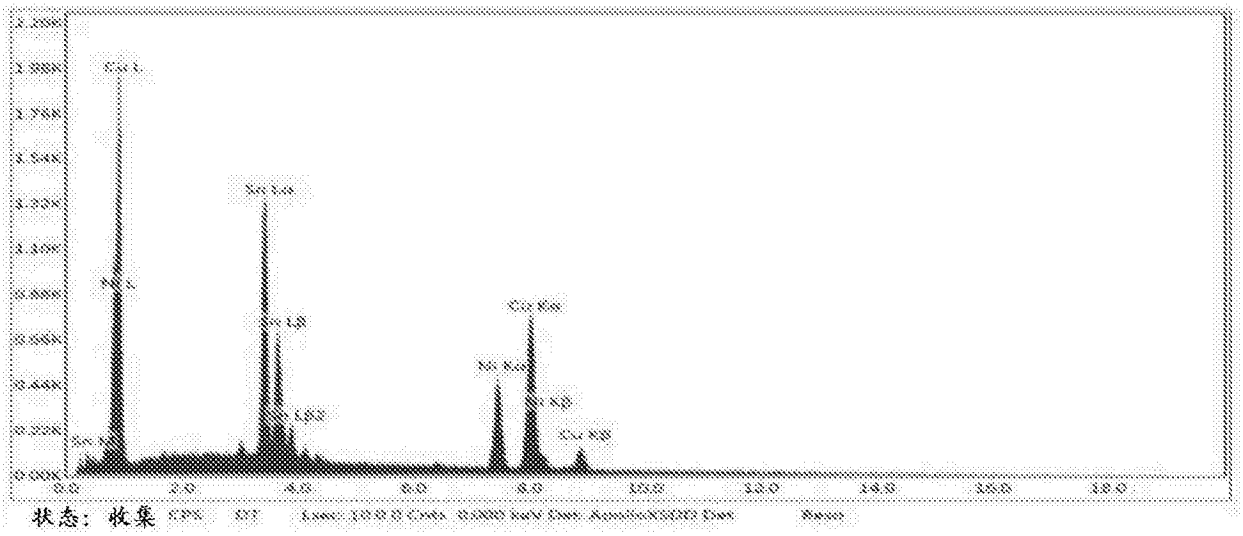


图20

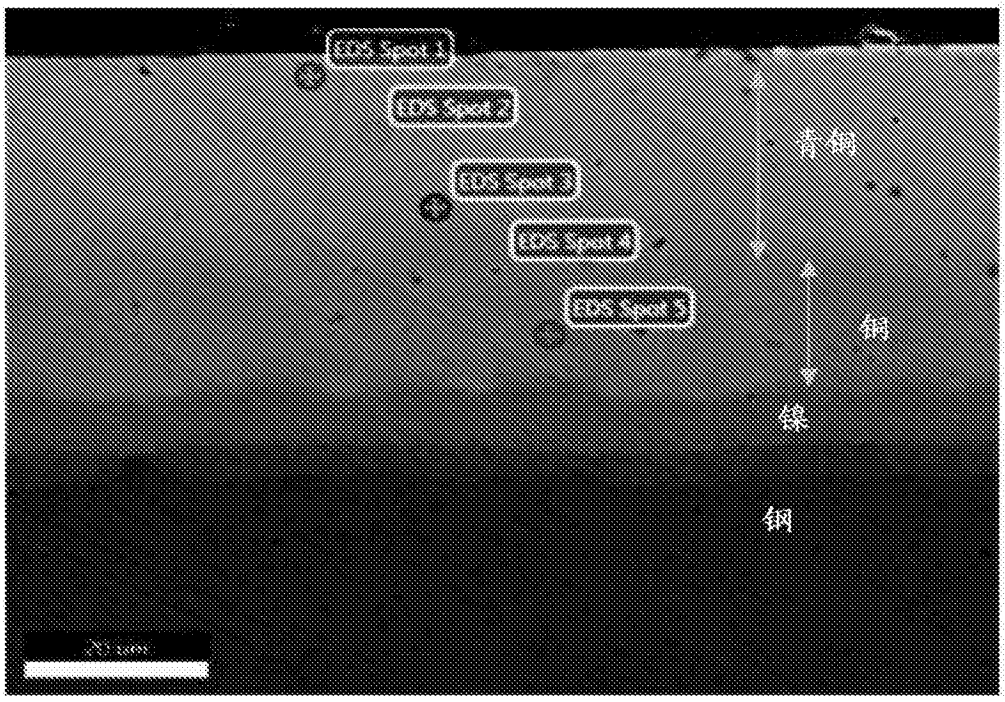


图21