

BARWIENIE MIEDZI I JEJ STOPÓW

Barwienie miedzi

Powierzchniom przedmiotów miedzianych można nadać barwy: rdzawą, zielononiebieską, ciemnoczerwoną, fioletową, mieniającą się barwami tęczy, ciemnobrązową czy nawet czarną.

Niestety, większość tych barw jest nietrwała, gdyż związki o tym zabarwieniu wytworzone na powierzchni miedzi mają charakter przejściowy i ulegający różnym przemianom pod wpływem tlenu, wilgoci itp. W związku z tym barwa pierwotna z biegiem czasu ciemnieje.

Aby temu zapobiec, to znaczy, aby utrwalić daną barwę wytworzoną na miedzi, przedmiot pokrywa się przezroczystym lakierem caponowym.

Wyjątek stanowią barwy czarna, ciemnobrązowa oraz zielononiebieska. Tak zabarwiona miedź ma bardzo trwałe kolory i nie wymaga dodatkowego zabezpieczenia lakierem.

Patyna — sztuczna starość

Zielonkawoniebieski nalot na miedzi doskonale związany z metalem wytwarza się sam pod wpływem działania

czynników atmosferycznych. Stare przedmioty miedziane, bądź brązowe, a więc dachy kościołów, posągi czy różne ozdoby, np. w muzeach, pokryte są miłym dla oka, zielonkawoniebieskim nalotem, zwanym patyną.

W powietrzu znajduje się zawsze trochę dwutlenku węgla oraz nieco siarkowodoru. W obecności wilgoci atmosferycznej z gazów tych na powierzchni miedzi i brązu tworzy się niesłychanie cienka powłoczka zasadowego węglanu oraz siarczku miedziowego. Na skutek działania tlenu atmosferycznego, siarczek miedziowy po wielu latach przechodzi w zasadowy siarczan. Zarówno zasadowy siarczan, jak i zasadowy węglan miedziowy powstają bardzo powoli, a dzięki temu pokrywają one szczelną warstwą powierzchnię danego przedmiotu. Ponadto powolne powstawanie tych związków zapewnia tworzenie się specyficznej, drobnokrystalicznej struktury. Na to jednak, aby w zwykłych warunkach na miedzi czy brązie wytworzyła się naturalna powłoczka patyny, trzeba czekać co najmniej kilkanaście lat.

Spośród najróżniejszych metod sztucznego i szybkiego wytwarzania patyny, stosunkowo najlepsze wyniki daje następujące postępowanie. Przedmioty miedziane o odpowiednio starannie przygotowanej powierzchni zwilża się 30—40% roztworem kwasu octowego. Następnie zwilżony przedmiot umieszcza się w przestrzeni bogatej w dwutlenek węgla.

W celu otrzymania powierzchni patynowej zwilżone kwasem octowym przedmioty zawieszają się w szczelnie zamkniętej drewnianej skrzyni lub dużym szklanym słoju, a na jego dnie stawia się głęboki talerz szklany lub porcelanowy z kredą obficie polaną kwasem octowym. Pod wpływem działania kwasu octowe-





go na kredę, wydzielają się stosunkowo duże ilości dwutlenku węgla. Kwas octowy i dwutlenek węgla powodują tworzenie się na powierzchni miedzi zasadowego węglanu miedziowego i octanu miedziowego. Mieszanina tych związków na powierzchni miedzi wyglądem swym bardzo przypomina naturalną patynę.

Przedmioty powinny pozostawać w skrzyni lub słoju przez 3—4 dni. Następnie wyjmuje się je, suszy i ponownie umieszcza w skrzyni, odnowiwszy uprzednio w naczyniu porcję kredy z kwasem octowym.

Po trzykrotnym powtórzeniu takiego zabiegu, na przedmiotach powstanie ładna i trwała powłoka sztucznej patyny.

O wiele szybciej, ale za to z gorszym skutkiem (mniejsza trwałość), można wytwarzać na miedzi lub brązie sztuczną patynę, zwilżając kilkanaście razy przedmioty roztworem o następującym składzie:

woda	1000 ml
octan miedziowy, (CH_3COO) ₂ Cu	20 g
chlorek amonowy (salmiak), NH_4Cl	20 g
kwas octowy 80% (esencja)	20 ml
albo	
woda	1000 ml
chlorek amonowy (salmiak), NH_4Cl	10 g
azotan miedziowy, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	30 g

Jednym z podanych roztworów szmatką lub tamponem z gazy zwilża się równomiernie przedmioty unikając nadmiaru płynu. Po każdorazowym zwilżeniu trzeba przedmiot całkowicie wysuszyć i dopiero wtedy można go zwilżać ponownie. Zabieg ten powtarza się 5—6 razy.

Jeżeli natomiast chcemy, aby patyna miała zabarwienie turkusowe, a więc bardziej niebieskie, wówczas użyjemy roztworu o składzie:

woda	1000 ml
węglan amonu, (NH_4) ₂ CO ₃	120 g
chlorek amonu, NH_4Cl	40 g
skrobia rozpuszczona w wodzie	2 g

W przypadku wytwarzania sztucznej patyny, uprzednie polerowanie przedmiotu jest oczywiście zbędne.

Zabarwienie brązowe

Brązowe zabarwienie miedzi o różnych odcieniach otrzymujemy stosując roztwór o następującym składzie:

woda	100 ml
siarczan miedziowy, CuSO ₄ · 5H ₂ O	15 g
nadmanganian potasowy, KMnO ₄	0,3 g
chloran potasu, KClO ₃	6 g

Odpowiednio przygotowane przedmioty miedziane zanurza się w podanym roztworze na przeciąg 1 doby. Roztworem tym, ogrzewanym do 50°C, można za pomocą szmatki nacierać barwione przedmioty, unikając ich zanieczyszczenia. Dzięki podwyższonej temperaturze zabieg trwa zaledwie kilkanaście minut.

Gdy zechcemy otrzymać zabarwienie miedzi brunatne z lekkim odcieniem zielonego, powinniśmy użyć roztworu o składzie:

woda	100 ml
octan amonowy, NH ₄ (CH ₃ COO)	5 g
octan miedziowy, Cu(CH ₃ COO) ₂	3 g
chlorek amonowy, HN ₄ Cl	0,3 g

Po rozpuszczeniu wszystkich składników, do roztworu należy dodać 1—2 krople wodorotlenku amonowego (NH_4OH) i całość ogrzać do wrzenia.

Brązowe zabarwienie powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów można uzyskać szybko i łatwo przez zanurzenie ich we wrzącym roztworze o następującym składzie:

woda	100 ml
siarczan miedziowy,	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 g
chlorkan potasowy, KClO_3	6 g

Czas barwienia we wrzącym roztworze trwa tylko kilka minut, potem przedmiot płucze się dokładnie w zimnej wodzie, a następnie w gorącej i suszy. Suche już przedmioty przeczyszczakować należy miękką szczotką, a na koniec natłuścić.

Zabarwienie czarne

Miedź bardzo łatwo, ładnie i trwale daje się barwić na kolor czarny. W tym celu należy sporządzić roztwór o składzie:

woda	100 ml
azotan miedziowy, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20 g
azotan srebrowy, AgNO_3	0,2 g

W 80 ml wody destylowanej rozpuszcza się azotan miedziowy, a osobno w 20 ml wody destylowanej — azotan srebrowy. Bezpośrednio przed czernieniem oba roztwory zlewa się razem, miesza i umoczoną w nim szmatką zwilża odpowiednio już przygotowane przedmioty miedziane. Po zwilżeniu całego przedmiotu, opala się go nad ogniem, np. świecącym płomieniem gazowym. Początkowo przedmiot należy ogrzewać powoli, następnie zaś nad silnym płomieniem. Proces ogrzewania należy prowadzić tak długo, aż utworzone początkowo zielone zabarwienie przybierze kolor czarny. Po ostygnięciu przedmiot czyści się miękką szczotką, a jeżeli cała powierzchnia nie uzyskała równomiernego koloru czarnego, zwilża się ją roztworem ponownie i znów opala. Na zakończenie procesu po wyszczyszczakowa-



niu (bez mvcia), przedmiot naciera się lekko oliwą lub wazeliną.

Miedź można również czernić przez, zwykle nacieranie, bez opalania, takim oto roztworem:

woda	10 ml
wielosiarczek potasowy, K_2S_4	3 g
chlork amonowy, NH_4Cl	1 g

Odpowiednio przygotowane przedmioty naciera się podanym wyżej roztworem. Początkowo, natychmiast po zwilżeniu, miedź nabiera barwy ciemnoszarej, jednak szybko przechodzi ona w głęboką czerni.

Gdy uzyska się już pożądaną barwę, przedmiot trzeba dokładnie umyć w zimnej, a następnie w gorącej wodzie i wysuszyć. Suchy już przedmiot, aby nadać mu piękny połysk oraz dużą odporność na wilgoć, naciera się lekko czarnym woskiem szwajcarskim i przeczyszczakowuje miękką, włosianą szczotką.

Zabarwienia różne

Barwienie miedzi na różne kolory, począwszy od żółtego poprzez brązowy, ciemnoniebieski aż do czarnego, można uzyskać regulując czas zanurzenia barwionych przedmiotów w mieszaninie dwóch roztworów o składzie:

roztwór I	
woda	100 ml
tiosiarczan sodowy,	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13 g

roztwór 2	
woda	100 ml
octan ołowiu,	
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	4 g

Oba roztwory zlewa się razem i zanurza w tej cieczy barwiony przedmiot. Przedmiotem trzeba poruszać w roztworze, a co kilkanaście sekund wyjmować go, aby sprawdzić barwę powierzchni.

Początkowo, i to już po kilkunastu sekundach, powierzchnia miedzi stanie się pstra i mieniająca wszystkimi kolorami tęczy. Parominutowa kąpiel spowoduje pojawienie się barwy żółtej, potem — brązowej, ciemnoniebieskiej, aż wreszcie po około godzinie powierzchnia miedzi stanie się ciemnoszara, prawie czarna.

Jedynie ta ostatnia barwa jest trwała. Jeżeli natomiast chcemy zachować na przedmiotach miedzianych jedną z barw poprzednich, to przedmiot po wypłukaniu w zimnej wodzie, a następnie koniecznie w gorącej, suszy się i pokrywa bezbarwnym lakierem caponowym.

Barwienie mosiądzu

Z uwagi na zawartość cynku, roztwory do chemicznego barwienia mosiądzu muszą być różne od roztworów, którymi barwi się czystą miedź.

Mosiądz przed barwieniem musi być wypolerowany, odtluszczony i wytrawiony.

Do trwałego zabarwienia mosiądzu na kolor żółtopomarańczowy, przygotowuje się roztwór o składzie:

woda	100 ml
siarczan miedziowy,	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1,5 g
chloran potasowy, $KClO_3$	1,5 g

Roztwór ogrzewa się do temperatury 50—60°C i zanurza w nim na parę minut barwione przedmioty mosiężne.

Barwę czekoladowobrązową otrzymujemy gotując przedmioty przez 15 minut w roztworze o składzie:

woda	100 ml
octan miedziowy,	
$Cu(CH_3COO)_2$	6,5 g

siarczan miedziowy,	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,5 g
siarczan glinowo-potasowy,	
$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	2 g

Po skończeniu barwienia przedmiot płucze się w zimnej, a następnie w gorącej wodzie, suszy w trocinach i lekko natłuszcza oliwą.

Ze wszystkich rodzajów barwienia mosiądzu, największe praktyczne znaczenie ma czernienie tego stopu. W ten właśnie sposób wykończane są mosiężne części aparatów pomiarowych, fotograficznych i przyrządów optycznych.

Istnieją zasadniczo 2 sposoby barwienia na czarno mosiądzu — z polyskiem oraz matowo.

W pierwszym przypadku, gdy zależy nam na polysku, przedmiot musimy najpierw bardzo starannie wypolerować. Czernienie z polyskiem przeprowadza się przez kąpanie w roztworze o składzie:

woda	100 ml
węglan miedziowy, $CuCO_3$	70 g
wodorotlenek amonowy stężony,	
HN_4OH	400 ml

Roztwór ogrzewa się do temperatury 40°C i zanurza w nim czernione przedmioty na 10—15 minut. Zanurzone przedmioty należy często poruszać.

Gdy zależy nam, aby czerniony mosiężny przedmiot nie powodował odbicia światła (np. wewnętrzne części aparatu fotograficznego lub powiększalnika), wówczas trzeba stosować czernienie matowe. Nie polerowane przedmioty (ale oczywiście i wytrawione), naciera się gorącym roztworem o składzie:

woda	100 ml
azotan miedziowy, $Cu(NO_3)_2$	250 g
azotan srebowy, $AgNO_3$	1,5 g

Azotan miedziowy należy rozpuścić w 90 ml wody, a osobno w 10 ml wody — azotan srebowy. Oba roztwory dopiero przed czernieniem zlewa się razem i ogrzewa do 50°C. W roztworze tym zwilża się tampon z waty i naciera nim czerniony przedmiot.

Mgr Stefan Sękowski