

Część II

W części I omówiliśmy chemiczne metody trawienia, wybyszczenia, utrwalania połysku oraz metody chemicznego polerowania stali, aluminium i miedzi. Teraz zajmiemy się chemicznym polerowaniem pozostałych popularnych metali, ich stopów oraz metodami ich barwienia.

**Polerowanie (c. d.)**

**Cynk i kadm** – Do polerowania tych metali stosujemy roztwór:

kw. octowy stęż.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  70  $\text{cm}^3$ ,  
kw. azotowy stęż.  $\text{NH}_3$  30  $\text{cm}^3$ .

Temperatura kąpeli – 20°C, czas polerowania  $n \times 5$  s. Polerowany przedmiot zanurza się do podanej kąpeli na 5 sekund, wyjmując, po tym, podobnie jak przedmioty mosiężne, natychmiast spłukuje silnym strumieniem wody i ponownie zanurza w kąpeli do polerowania na następne 5 sekund. Operację polerowania i płukania wodą powtarza się 3–4 razy.

**Stopy ZnAl (ponad 90% Zn)**

Stosuje się dwa typy roztworów:

A. Roztwory zawierające kwas chromowy i kwas siarkowy:

Skład roztworu

1 2  
100 g 150 g kwasu chromowego,  $\text{CrO}_3$

1,67 g 3,75 g kwasu siarkowego stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

1000  $\text{cm}^3$  1000  $\text{cm}^3$  wody

Czas – 2–30 s.

Temperatura: 20–30°C.

Pewne zmiany składu są możliwe, ale jeżeli stosunek  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4$  jest mniejszy od 20, to na powierzchni tworzy się żółtawa błonka nierozpuszczalna w wodzie. Podobna błonka tworzy się w przypadku, gdy stężenie trój-

wartościowego chromu przekroczy 10 g / 1  $\text{dm}^3$ . W obu przypadkach powstałą błonkę można usunąć płuczając wyroby w rozcieńczonym roztworze (około 2%) kwasu siarkowego. Podczas obróbki w czasie 2–30 s rozpuszcza się warstewka grubości 1–10 mikrometrów metalu.

B. Roztwory zawierające nadtlenek wodoru.

Skład roztworu:

70  $\text{cm}^3$  nadtlenu wodoru (30%)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
3  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

927  $\text{cm}^3$  wody –  $\text{H}_2\text{O}$ ,

Czas – 15–20 s.

Temperatura: 20–30°C.

Jeżeli roztwór zawiera za dużo kwasu, to na powierzchni przedmiotu tworzy się biały natłot. Jeżeli natomiast jest za dużo nadtlenu wodoru, to proces wybyszczenia następuje szybciej, ale roztwór jest bardzo nietrwały. Kwas siarkowy może być zastąpiony innymi kwasami, na przykład solnym, octowym lub mlekowym. Roztwory należy przechowywać w naczyniach ze szkła lub w wannach ze stali kwasoodpornej. W celu uniknięcia zanieczyszczenia roztworu wyroby przeznaczone do polerowania należy wstępnie zanurzyć do 1% roztworu kwasu siarkowego, a następnie wypłukać w wodzie. Roztwór ten jest tańszy i prostszy w eksploatacji niż roztwory chromowe, jednak połysk i odporność korozyjna powierzchni polerowanej jest mniejsza niż w przypadku roztworów chromianowych.

Podane przepisy zdają doskonale egzamin w przypadku czystego cynku, jak też i stopów zawierających co najmniej 90% Zn.

Jeżeli natomiast przeznaczone do polerowania wyroby zawierają więcej Al, należy do podanych roztworów dodać 20–30% kwasu ortofosforowego. Natomiast stopy o większej zawartości Al, a zwłaszcza stopy Al-Mg-Zn lub Al-Cu-Mg czy Al-Cu doskonale poleruje się chemicznie w 70% roztworze kwasu ortofosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Czas polerowania 1–5 minut, temperatura kąpeli 80–100°C.

**Ołów** – metal ten daje się dobrze polerować chemicznie w roztworze zawierającym:

kwas octowy stęż.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  80  $\text{cm}^3$ ,  
 nadtlenek wodoru 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  20  $\text{cm}^3$   
 Temperatura kąpieli – 20°C, czas polerowa-  
 nia – 5–15 s.

**Nikiel** – nikiel można polerować w roztworach, które podaliśmy dla czystej miedzi lub również w kąpieli o poniższym składzie:

kwas octowy stęż.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  50  $\text{cm}^3$ ,  
 kwas azotowy stęż.  $\text{HNO}_3$  30  $\text{cm}^3$ ,  
 kwas siarkowy stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10  $\text{cm}^3$ ,  
 kwas ortofosforowy stęż.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10  $\text{cm}^3$ .

Temperatura pracy kąpieli 85–90°C, czas polerowania 0,5–1,5 min. Wypolerowane przedmioty płucze się bardzo dokładnie zimną, a następnie gorącą wodą.

### Chemiczne metody barwienia metali

Po trawieniu i wyblyszczaniu zajmujemy się teraz chemicznymi metodami barwienia metali.

Jak wykazuje doświadczenie, w praktyce bardzo często zachodzi potrzeba nadania powierzchni metali odpowiedniej barwy. Właściwie dobrana i wytworzona barwa podnosi walory artystyczne wyrobu metalowego, zwiększa estetykę wyglądu, a często dodatkowo jeszcze chroni przed korozją. Istnieje wiele metod nadawania metalom barw, czy wręcz umożliwia właściwą eksploatację, jak np. czernienie elementów optyki itd. Są to z reguły metody chemiczne, polegające na wytwarzaniu na powierzchni barwionych metali konwersyjnych warstewek tlenków, węglanów, siarczków, octanów itd. W sto-

sunkowo prosty, a więc domowy czy warsztatowy sposób, barwić możemy stal, miedź i jej stopy, cynę, cynk i srebro.

Zupełnie inaczej natomiast przedstawia się chemiczne barwienie aluminium i jego stopów. Barwienie tego metalu musi być poprzedzone obróbką elektrochemiczną, polegającą na anodowym utlenianiu. Chodzi mianowicie o to, aby na powierzchni aluminium wytworzyć mikroporowatą warstewkę tlenkową, która wchłania barwniki niczym tkanina.

### Obróbka przygotowawcza:

Metalowe przedmioty przeznaczone do barwienia, po wyszlifowaniu i ewentualnym mechanicznym wypolerowaniu, należy następnie odłuszczyć i wytrawić.

Odłuszczenie – zabieg ten, mający na celu usunięcie z powierzchni przedmiotów resztek pasty polerowniczej, smaru, tłuszczu, potu z rąk przeprowadzić można za pomocą acetonu lub wodorotlenku wapniowego (wapno gaszone), zarobionego wodą na papkę. Odłuszczone powierzchnie przemywa się gałgankiem nasyconym rozpuszczalnikiem lub naciera papką wodorotlenku wapniowego, po czym dokładnie płucze się w wodzie. Trawienie – czynność ta ma na celu usunięcie powierzchniowej warstewki tlenków oraz zaktywowanie powierzchni metalu, przez co powierzchnia metalu staje się podatniejsza do barwienia, a wytwarzana barwa jest równomierna.

**Stal** – 10–15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , temp. 30°C, czas trawienia – 5 minut.

**Miedź i jej stopy** – trawienie przeprowadza się dwustopniowo:

a)  $\text{HNO}_3$  stęż. 1  $\text{dm}^3$  +  $\text{HCl}$  stęż. 10  $\text{cm}^3$ , temp. pokojowa, czas – 2–4 min.

b)  $\text{HNO}_3$  stęż. 1  $\text{dm}^3$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. 1  $\text{dm}^3$  + 20  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  stęż. + 10 g sadzy, czas trawienia 2–3 minuty, temp. pokojowa.

Po wytrawieniu metalowe przedmioty należy dokładnie opłukać gorącą wodą i od razu je barwić.

### Czernienie żelaza i stali:

Oksydowane lufy broni myśliwskiej, pistolety, czarne elementy aparatury pomiarowej czy optycznej, odznaczają się niejednokrotnie pięknym czarnym kolorem. Barwę ciemną, do czarnej, nadaje się żelihu i stali w sposób sztuczny przez kąpanie w odpowiednich roztworach. Jest to tzw. kolorowa-



nie, bądź też barwienie chemiczne, polegające na wytworzeniu na powierzchni metalu, zabarwionej na czarno lub granatowo, warstewki tlenków. Warstewka ta spełnia nie tylko rolę dekoracyjną. Przez swą bierność chemiczną, po dodatkowym natłuszczeniu, chroni ona dosyć skutecznie stal przed korozją. Jakość i wygląd tej warstewki tlenkowej zależy przede wszystkim od sposobu i staranności przygotowania powierzchni przedmiotu. Przygotowanie przedmiotu polega na szlifowaniu, polerowaniu, odtłuszczeniu i trawieniu.

Gdy chcemy, by przedmiot po czernieniu był błyszczący, wówczas nie wolno opuścić polerowania. Przedmioty nie polerowane po czernieniu będą matowe.

Najprostszy sposób czernienia stali, to tzw. czernienie ogniowe. Oczyszczony przedmiot ogrzewa się do temperatury około 200°C i następnie naciera szmatką na kiju, umoczoną w oleju roślinnym (np. oleju jadalnym). Przy tego rodzaju czernieniu powstaje duża ilość bardzo gryzącego o nieprzyjemnym zapachu dymu.

O wiele trwalsze czernienie uzyskamy, kąpiąc przedmiot przez 30 minut w roztworze o składzie:

woda	500 cm <sup>3</sup> ,
wodorotlenek sodu, NaOH	400 g,
azotyn sodu, NaNO <sub>2</sub>	600 g.

Przed użyciem kąpiel tę należy ogrzać do temperatury 140°C. Wówczas dopiero stanie się ona płynna, gdyż w temperaturze pokojowej jest gęsta i krupkowata. Przygotowane już przedmioty, zawieszane na żelaznym drucie, zanurza się w gorącej kąpieli i często poruszając trzyma 30 minut. Aby otrzymać powłoki czarne, błyszczące i o dużej odporności korozyjnej, należy stosować czernienie dwustopniowe.

#### Skład kąpeli I

wodorotlenek sodu, NaOH	850 g,
azotan potasu, KNO <sub>3</sub>	25 g,
woda do obj.	1 dm <sup>3</sup> .

Kąpiel umieszczoną w żelaznym lub stalowym naczyniu, ogrzewa się do temp. 140°C i zanurza w niej czernione stalowe wyroby na 10 minut. Aby powłokę pogrubić i utrwalić, przedmiot bez płukania należy przenieść do naczynia z kąpielą II.

Tabela 1

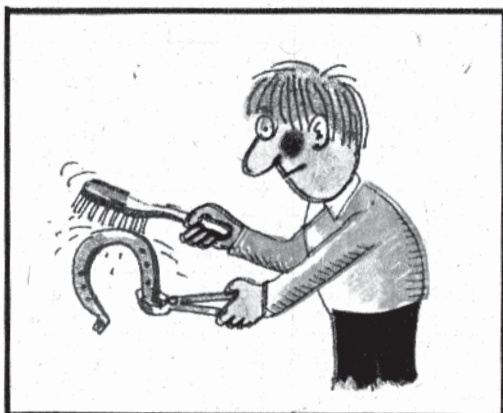
Poz.	Skład roztworu		Warunki procesu	
	składniki	ilość	temperatura °C	czas obróbki min.
	w 1 dm <sup>3</sup> wody	g		
1	NaOH	700-800	początkowa 138-140	20-120
	NaNO <sub>3</sub> NaNO <sub>2</sub>	200-250 50-70	końcowa 142-146	
2	NaOH	1000-1100	początkowa 145-150	60-90
	NaNO <sub>3</sub>	150-140	końcowa 152-156	
3/1	NaOH KNO <sub>3</sub>	800-900 25-50	140-145	5-10
3/2	NaOH KNO <sub>3</sub>	1000-1100 50-100	150-155	20-30
4/1	NaOH KNO <sub>3</sub>	800-900 25-50	140-145	5-10
4/2	NaOH KNO <sub>3</sub>	1300-1500 50-100	163-165	20-30
5	NaOH	650-700	136-138	40-60
	NaNO <sub>3</sub>	30-35		
	NaNO <sub>2</sub>	16-18		
	NaCl	18-20		

#### Skład kąpeli II

wodorotlenek sodu, NaOH	1100 g,
azotan potasu, KNO <sub>3</sub>	80 g,
woda	950 cm <sup>3</sup> .

Temperatura kąpeli 115°C, czas trwania procesu 35 minut. Po skończeniu czernienia w kąpieli II, przedmioty starannie płucze się wodą, suszy w trocinach, po czym lekko natłuszcza oliwą lub wazeliną. Dobrze wykonane czernienie nadaje przedmiotom stalowym piękny, lśniący, czarny kolor.

Czernienie dużych przedmiotów stalowych można też wykonać nie tylko przez kąpiel, lecz przez nacieranie odpowiednim roztworem. Aby taki roztwór wykonać, do zlewki odmierza się 5 cm<sup>3</sup> denaturatu i 2 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego, NHO<sub>3</sub>, 7,5 g chlorku żelazowego, FeCl<sub>3</sub> i 0,5 g siarczanu miedziowego, CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O po czym związki te wysypuje się do zlewki. Gdy całość się już rozpuści, roztworem tym należy nasycić tampon z waty i nacierać nim raz koło razu świeżo przygotowane przedmioty. Przedmiot taki musi potem wyschnąć, a następnie trzyma się go w parze wodnej przez 30 minut. Na końcu zabiegu musi nastąpić płukanie w wodzie, suszenie i natłuszczenie.



chni wyrobu, należy przed wysuszeniem zanurzyć go w rozcieńczonym wodnym roztworze mydła.

### Bruniowanie

Bruniowanie jest specjalną odmianą czernienia stali, stosowaną przede wszystkim do wykończania powierzchni, np. broni myśliwskiej oraz różnych drogiej precyzyjnych wyrobów. Proces ten, jak i poprzednio podane, ma za zadanie wytworzenie cienkiej warstewki tlenków, która nadaje przedmiotowi estetyczny, ciemny kolor, chroni go przy tym przed korozją. Trzeba jednak pamiętać, że proces brunowania jest bardzo żmudny, wymaga dużej staranności i czystości wykonania, ale daje za to bardzo dobre wyniki.

Bardzo starannie wypolerowany, oczyszczony, dokładnie odtłuszczony i wytrawiony przedmiot płucze się spirytusem denaturowanym, a po wyschnięciu zwilża tamponem umoczone w następującym roztworze:

woda	950 cm <sup>3</sup> ,
kwas solny stężony, HCl,	1,5 cm <sup>3</sup> ,
chlorek żelazowy, FeCl <sub>3</sub>	70 g,
chlorek żelazawy, FeCl <sub>2</sub>	10 g,
chlorek rtęciowy, HgCl <sub>2</sub> <sup>*)</sup>	2 g.

Należy unikać nabierania nadmiaru roztworu. Tampon przesuwany po przedmiocie powinien go równomiernie zwilżać. Przedmiot ciemnieje już po pierwszym zwilżeniu. Po dokładnym i równomiernym zwilżeniu całego przedmiotu, suszy się go 5–6 godzin w temperaturze 30–35°C, a następnie 100–110°C.

Dalszym, kolejnym zabiegiem jest kąpiel przedmiotu przez 30 minut we wrzącym roztworze taniny, której 10 g rozpuszcza się w 1 dm<sup>3</sup> wody. Jeżeli po wyjęciu z kąpeli taninowej i osuszeniu na powierzchni przedmiotu powstanie nalot, oczyszcza się go miękką, mosiężną szcztoką drucianą.

Zabieg zwilżania roztworem, suszenia i kąpania w taninie, powtarza się 3–4 razy, aż do uzyskania równomiernego, ciemnostalowego koloru. Cały czas przedmiot należy brać czystymi szczypcami, a nie palcami, aby go nie zatłuścić.

Poczerniony już ostatecznie przedmiot gotuje się 10–15 minut w oleju lnianym i po tym kończy się cały proces brunowania.

**Stefan Sękowski**

<sup>\*)</sup> Chlorek rtęciowy jest silną trucizną, a więc trzeba zachować odpowiednią ostrożność!

Po tych przepisach szczegółowych warto jeszcze parę słów poświęcić ogólnym wiadomościom dotyczącym czernienia stali.

### Przygotowanie powierzchni

Wyroby stalowe niezbyt zatuszczone i bez produktów korozji na powierzchni można bezpośrednio oksydować w stężonych roztworach alkalicznych.

Kąpiele do chemicznego oksydowania stali stanowią stężony roztwór NaOH z dodatkiem azotanu lub azotynu sodu, względnie obydwóch razem. Typowe składy kąpeli podano w tabeli 1. W pozycji 3 i 4 tabeli – roztwory do podwójnego oksydowania. Użytkuje się wtedy większą grubość powłoki i unika czerwonych nalotów tlenkowych powierzchni wyrobów. Temperaturę kąpeli należy dobierać wg zawartości węgla w wyrobach stalowych, co uwidoczono w tabeli 2. Im większa jest zawartość węgla w wyrobach stalowych, tym wyższa musi być temperatura procesu i dłuższy czas czernienia.

W celu zwiększenia odporności na korozję, wyroby oksydowane pokrywa się dodatkowo olejami lub woskiem. Ponieważ jednak powierzchnia metalu z nałożoną powłoką tlenkową jest lepiej zwilżana wodą i wodnymi roztworami elektrolitów niż olejem, co może powodować w takich środowiskach przerwanie warstewki olejowej na powierz-

Tabela 2

Zawartość węgla %	Temperatura roztworu °C	Czas procesu min
0,8	135–137	10–30
0,7–0,4	138–140	30–50
0,4–0,1	142–145	40–60
stale stopowe	142–145	60–90