

## WICZENIE 11

### CHEMICZNE BARWIENIE METALI I STOPÓW

#### WPROWADZENIE

Jednym ze sposobów obróbki powierzchni metali i ich stopów jest barwienie. Proces ten prowadzi się w celach dekoracyjnych, nadania patyny lub dla ochrony powierzchni metali przed wpływami atmosferycznymi. Przykładowo, przedmiotom artystycznym, jak posąg, rzeźby czy ozdobne puchary nadaje się pozory starych brązów poprzez tzw. patynowanie, natomiast kute kraty, balustrady, girandole oraz okucia poddaje się czernieniu. Czernieniu poddaje się także wyroby stalowe takie jak: narzędzia, części maszyn, części broni i wyposażenia militarnego.

Barwa większości metali jest podobna – szaro-srebrzysta (wyjątek stanowi: złoto i miedź), jednak można ją zmienić poprzez zastosowanie obróbki chemicznej lub elektrochemicznej, bądź cieplnej. *Barwienie chemiczne* polega na reakcji chemicznej pomiędzy powierzchniami warstw metalu a związkami chemicznymi znajdującymi się w odpowiednio dobranym roztworze z wytworzeniem barwnych produktów. Są to najczęściej tlenki (np. na aluminium), zasadowe sole (np. zielonkawe zasadowe siarczany lub węgla na miedzi), siarczki (np. czarne lub brunatne siarczki na miedzi), chromiany i fosforany (np. na stali) lub metale (np. brunatna miedź na cynku lub elazie). Tworzone cienkie warstewki (o grubości rzędu  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$ ) dobrze przylegają do podłoża, a ich skład nie ulega zmianie w czasie użytkowania przedmiotu.

Barwa powłoki zależy od rodzaju podłoża<sup>1</sup>, składu kąpiel, czasu prowadzenia procesu, temperatury i sposobu wykonania barwienia (zanurzanie w kąpiel na określony czas bądź stopniowe wyjmowanie z roztworu, nacieranie roztworem powierzchni metalu).

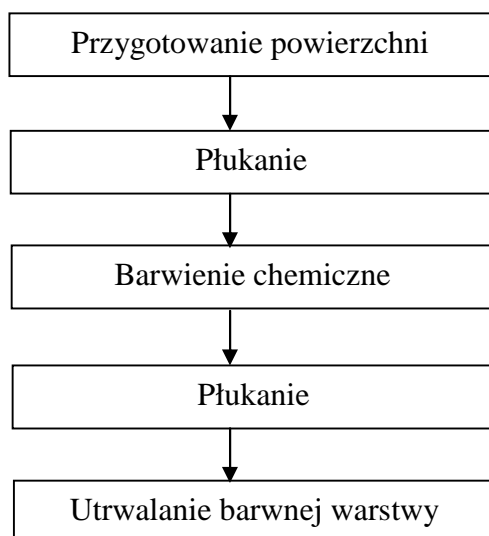
Barwieniu chemicznemu poddaje się najczęściej:

- miedź i jej stopy (mosiądz, brąz) – barwi się na: złoty, czerwony, pomarańczowy, czarny, niebieski, zielony (patynowanie), brązowy
- elazo i stal oraz nikiel – barwi się zwykle na czarno, brunatno i niebiesko
- srebro – barwi się na szaro lub czarno
- cynk i kadm – barwi się na czarno, brązowy, zielony, złoty
- aluminium i jego stopy – barwi się na złoty, pomarańczowy, brązowy i czarno

Wytwarzanie barwnych warstw na metalach i stopach jest jednym z końcowych etapów procesu technologicznego produkcji przedmiotów dekoracyjno-użytkowych. Na rys.11.1 przedstawiono schemat przebiegu procesu.

---

<sup>1</sup> Rezultat barwienia zależy od rodzaju metalu, składu stopu, sposobu obróbki metalu (metal lany, kuty), stanu powierzchni (matowa, błyszcząca).



Rys.11.1. Schemat blokowy barwienia chemicznego metali i stopów.

*Przygotowanie powierzchni* metalu przed barwieniem polega na usunięciu z niej wszelkich produktów korozji lub pozostałości zgorzelin oraz nadaniu jej odpowiedniej jakości. W tym celu prowadzi się wstępne obróbki mechaniczne (szlifowanie, polerowanie), odfłuszczenie (w roztworach alkalicznych lub organicznych), a niekiedy także trawienie i polerowanie elektrochemiczne.

*Płukanie* prowadzi się po każdym etapie obróbki przygotowawczej i po barwieniu (wyroby powinny być płukane wodą przynajmniej dwukrotnie, co zapewnia wymagany jakościowy efekt barwienia).

Do *barwienia* metali stosuje się roztwory o znanych powszechnie składach (przykłady składowe podane w Tabelach 11.1-11.6), jak również preparaty handlowe<sup>2</sup>. W obu przypadkach należy zwracać szczególną uwagę na dokładne spełnianie warunków ich stosowania: przygotowania powierzchni, składu, temperatury, czasu, warunków płukania i innych operacji technologicznych oraz czynności dorywcowych.

*Utrwalanie warstewek barwnych* stosuje się, jeżeli powstała błonka barwna jest krucha, porowata, wykazuje słabą odporność na działanie warunków zewnętrznych (np. pomniki), łatwo ulega starciu lub zmyciu wodą (np. warstwy na srebrze), jest narażona na uszkodzenia mechaniczne. Warstewki barwne chroni się dodatkowo poprzez nakładanie warstwy olejowej (np. elementy mosiężne do dużych obiektów budowlanych lub pomniki, broń), cienkiej warstewki lakierniczej (mosiężne i srebrne elementy użytkowe produkcji seryjnej np. okucia meblowe, galanteria budowlana, biuteria, bibeloty, wyposażenie wnętrza) bądź woskowanie (mosiężne pomniki i eksponaty muzealne).

---

<sup>2</sup> Roztwory o składzie chronionym patentem. Zawierają składniki wspomagające proces (np. katalizatory, przyspieszacze), które pozwalają na uzyskanie wymaganych efektów barwienia w niższych temperaturach lub przy niższych stężeniach składników niż w przypadku klasycznych składowisk opisanych w poradnikach.

### CEL WICZENIA

Celem wiczenia jest przeprowadzenie barwienia chemicznego metali (miedź, srebro, cynk, cyna, aluminium, elazo) i stopów (mosi dż, stal) w roztworach soli nieorganicznych.

### MATERIAŁY I APARATURA

10 płytek Cu, Zn, Sn, Al, Ag (1,5×5 cm)	96 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
10 płytek mosi dż, stal (1,5×5 cm)	Mydło
10 zlewek 50 cm <sup>3</sup>	2,5% HCl
kuchenka elektryczna	roztwory do barwienia chemicznego
termometr	

### WYKONANIE WICZENIA

1. Płytki metalicznie należy wyczyścić dokładnie papierem ciemnym, bardzo dokładnie wypłukać pod bieżącą wodą (można dokładnie umyć mydłem) i opłukać alkoholem.
2. Przygotowane próbki należy poddać barwieniu roztworami soli nieorganicznych metodą zanurzeniową. Warunki barwienia podano w Tabelach 11.1-11.6. Czas barwienia wynosi od 1 min do 45 min. Należy zwrócić uwagę na efektywność barwienia w zależności od temperatury roztworu i czasu prowadzenia procesu. Uzyskane wyniki należy zapisać w Tabeli 11.7.

**Uwaga!** Należy zachować szczególną ostrożność w czasie realizacji wiczenia.

### OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Należy opisać efekty barwienia metali (barwa, równomierność uzyskanej powłoki, wpływ czasu trwania reakcji i temperatury na efektywność barwienia).
2. Na podstawie literatury i dostępnych informacji należy opisać szczegółowo technologię przemysłowego barwienia chemicznego wybranego metalu lub stopu.

Tabela 11.1.  
Warunki barwienia miedzi i jej stopów

Nr	Zabarwienie	Skład roztworu		Temperatura, °C
		Składnik	St enie, g/dm <sup>3</sup>	
1	Ziele antyczna	NiSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60 60	70 - 72
2	Ciemna ziele	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,5 50	70 - 72
3	Br z	Roztwór I KClO <sub>4</sub> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Roztwór II (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O KOH	41,2 20,6 180 70 70 70	90-100
4	Br z „czekoladowy”	KMnO <sub>4</sub> CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,5 7,5	93 - 98
5	Patyna	Roztwór I Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl CaCl <sub>2</sub> Roztwór II CH <sub>3</sub> COOH NH <sub>4</sub> Cl (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu	30 30 30 20 20 20	otoczenia
6	Ziele Tiffany’ego	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl NaCl ZnCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COOH Gliceryna	60 30 30 7,5 15 7,5	otoczenia
7	óltawe, złotopomara czowe	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> KClO <sub>3</sub> KMnO <sub>4</sub>	50 10 10 1	70-80
8	Niebieskie	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb	60 25	60-100

Tabela 11.2.  
Warunki barwienia srebra

Nr	Zabarwienie	Skład roztworu		Temperatura, °C	
		Składnik	St enie, g/dm <sup>3</sup>		
1	Czarne	K <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	20	40-45	
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10		
2	Niebiesko-czarne	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	5	80	
3	Brunatne	CH <sub>3</sub> COOH (30%)	960 cm <sup>3</sup>	otoczenia	
		CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1000		
		NH <sub>4</sub> Cl	100		
4	Szare	Roztwór 1	100	80	
		FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O			
		nast pnie	70		otoczenia
		Roztwór 2			
NaOH	10				
PbSO <sub>4</sub>					

\* Roztwór sporz dza si bezpo rednio przed barwieniem (sól nale y rozpu ci w wodzie o podanej temperaturze)

Tabela 11.3.  
Warunki barwienia cynku

Nr	Zabarwienie	Skład roztworu		Temperatura, °C
		Składnik	St enie, g/dm <sup>3</sup>	
1	Czarne	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10	otoczenia
2	Czarne	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	150	otoczenia
		KClO <sub>3</sub>	80	
3	Br zowe	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10	otoczenia
4	Brunatne	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60	otoczenia
		NH <sub>4</sub> Cl	30	
		25% NH <sub>3</sub> aq	60 cm <sup>3</sup>	
5	Ciemno ólte	NiSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60	otoczenia
	Br zowe			
	Czerwono-fioletowe			
	Niebieskie*	NH <sub>4</sub> Cl	60	

\* W zale no ci od czasu zanurzenia metalu w roztworze

Tabela 11.4.  
Warunki barwienia cyny

Nr	Zabarwienie	Skład roztworu		Temperatura, °C
		Składnik	St enie, g/dm <sup>3</sup>	
1	Br zowe z zielonymi refleksami*	Roztwór I	50	otoczenia
		CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O		
		FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	50	
		Roztwór II (5-10s)	300	
Cu(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1 dm <sup>3</sup>			
CH <sub>3</sub> COOH (lodowaty)				

\* Po uprzednim wytrawieniu w 2,5% HCl

Tabela 11.5.  
Warunki barwienia aluminium

Nr	Zabarwienie	Skład roztworu		Temperatura, °C
		Składnik	St enie, g/dm <sup>3</sup>	
1	Czarne	NaOH NaCl	100 nasycony	50
2	Niebieskie	FeCl <sub>2</sub> K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	450 450	70

Tabela 11.6.  
Warunki barwienia elaza i stali

Nr	Zabarwienie	Skład roztworu		Temperatura, °C
		Składnik	St enie, g/dm <sup>3</sup>	
1	Czarne	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH HNO <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	30 20 77 5	otoczenia
2	Czarne	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH HNO <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50 75 150 30	otoczenia
3	Czarne	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50 15 30 12	otoczenia
4	Brunatne	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (96%) FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 cm <sup>3</sup> 15 30 12	otoczenia

Tabela 11.7.  
Efekty barwienia metali i stopów. Metal/stop.....

Nr k pieli	Temperatura, °C	Czas trwania, min	Zabarwienie	Uwagi