

Krystalit – mrożone kwiaty

Jedną ze specyficznych odmian cynowania jest wytwarzanie powłok krystalitowych, którymi zdobione bywają obudowy budzików, przyrządów pomiarowych, tablice czołowe aparatów, czy też sprzęt oświetleniowy.

Krystalitem nazywamy cienką cynową powłokę, w której w sztuczny sposób została uwydatniona jej struktura krystaliczna. Cyna, podobnie jak i woda, krzepnąc w odpowiednich warunkach wytwarza krystaliczną powierzchnię o charakterystycznym pięknym deseni. Proces wytwarzania prowadzi się tak, aby otrzymać wymaganej wielkości kryształy ułożone w wyraźnie wybrany przez nas deseń. Poza jego bezspornymi walorami estetycznymi, wielką zaletą krystalitu jest prostota i szybkość przygotowania powierzchni. W przeciwieństwie bowiem do powłok galwanicznych oraz większości powłok lakierowanych nie wymagają one znużonego i pracochłonnego szlifowania, a co najważniejsze – polerowania.

Zasady procesu

W ogólnym zarysie technika krystalitowa wygląda następująco: metalowe przedmioty po odpowiedniej wstępnej obróbce pokrywamy bardzo cienko (grubość około 3–5 μm), elektrolitycznie cyną. Następnie przedmiot ogrzewamy do takiej temperatury, aby warstwa cyny uległa stopieniu (temperatura 300–400°C). Podczas stygnięcia cyna krzepnie tworząc piękne krystalitowe wzory.

W zależności od szybkości chłodzenia oraz rodzaju metalu podłoża powstają małe lub duże kryształy ułożone w odpowiednie desenie. Dotykając krzepnącej powłoki cyny zimnym, metalowym przedmiotem można dodatkowo „tworzyć” kwiaty o odpowiedniej wielkości. Aby otrzymany deseń jeszcze uwydatnić, po ochłodzeniu prowadzi się tzw. wywoływanie kryształów, a następnie ewentualnie ich barwienie. Tak otrzymana powłoka jest już w zasadzie gotowa. W celu nadania jej mechanicznej odporności (cyna jest przecież bardzo miękka) pokrywa się ją

zwykle bezbarwnym lakierem nitro, olejnym lub spirytusowym.

Chwilę musimy się jeszcze zatrzymać nad omówieniem wpływu rodzaju podłoża. Powłoki krystalitowe wytwarzamy najczęściej na stali, miedzi, niklu, mosiądzu i cynku. Wielkość kryształów cyny zależy przede wszystkim od rodzaju metalu podłoża. Ma to bezpośredni związek z przewodnictwem cieplnym i elektrycznym metali oraz ze zjawiskami termoelektrycznymi, zachodzącymi na granicy między powłoką cynową a podłożem. Metale o większym przewodnictwie cieplnym i elektrycznym, jak np. miedź, tworzą mniejsze kryształy. Małe przewodnictwo ciepłe metalu podłoża, jak np. niklu, wpływa na przedłużenie czasu chłodzenia, a więc i zestalania stopionej cyny. W związku z tym powstaje mniej zarodków kryształów, dzięki czemu kryształy są większe. W zestawieniu zamieszczonym w tabeli podany jest rodzaj kryształów pokrycia krystalitowego w zależności od metalu podłoża.

Metal podłoża lub podwarstwy	Rodzaj powstających kryształów
srebro	bardzo drobne
miedź	bardzo drobne
złoto	bardzo drobne
cynk	drobne
nikiel	średnie
stal	grube
chrom	bardzo grube

Po zapoznaniu się z tym zestawieniem łatwo wyciągnąć wniosek, że wielkość kryształów możemy dowolnie regulować, dobierając odpowiedni metal podłoża. Oczywiście na to, aby otrzymać np. kryształy bardzo małe, przedmiotu nie musimy wykonywać z miedzi. Zupełnie wystarczy stalowy przedmiot po prostu galwanicznie pomieścić. Podobnie, gdy chcemy wytworzyć kryształy większe, stal galwanicznie pokrywamy nikiem itd.

W zasadzie bezpośrednio na stali można wytwarzać powłoki krystalitowe, jednak praktycznie nieuniknione jest wówczas tworzenie się mniejszych lub większych kropelek cyny, które są nie do usunięcia i które wyraźnie szpecą powłokę. Dlatego też, aby uzyskać dobre wyniki, stalowe przedmioty

poddaje się galwanicznemu niklowaniu lub miedziowaniu, zależnie od tego, jakiej wielkości pragniemy otrzymać kryształ. Taka podwarstwa miedzi lub niklu powinna mieć grubość 4–6 μm , czyli w przeciętnych warunkach należy ją nakładać około 20 minut.

Przygotowanie powierzchni

Metalowe przedmioty musimy oczyścić pilnikiem lub papierem ściernym z rdzy i grubej warstwy tlenków (po spawaniu i walcowaniu). Szlifowanie i polerowanie, jak już wspominaliśmy, jest zbędne, wytworzony bowiem następnie wzór krystaliczny, w przeciwieństwie do powłok galwanicznych, świetnie maskuje wszelkie wady powierzchni, takie jak rysy lub drobne wżery.

Odtłuszczanie

Przedmioty dokładnie przemywamy tamponem waty obficie nasyconym acetonem, a następnie bardzo starannie nacieramy przez 10 minut papką z wapna gaszonego. Użyte do tego celu wapno powinno być świeżo gaszone. Odtłuszczane przedmioty trzymamy zamocowane na miedzianym lub mosiężnym drucie i przecieramy papką wapna gaszonego za pomocą niewielkiej szczoteczki, najlepiej miękkiej szczoteczki do zębów. Następnie wapno spłukujemy strumieniem zimnej, a potem gorącej wody. Resztki wapna muszą być dokładnie i całkowicie usunięte. Należyte odtłuszczenie poznamy po tym, że przedmiot jest całkowicie przez wodę zwilżony.

Uwaga: odtłuszczonych już przedmiotów nie wolno dotykać rękami.

Trawienie

Zadaniem tego procesu jest usunięcie z powierzchni przedmiotów niewidocznej dla oka warstewki tlenków, która uniemożliwia dobrą przyczepność cyny do metalu podłoża.

Stal i żeliwo należy trawić w roztworze o składzie:

kwask solny stężony HCl	50 ml
woda	50 ml

Czas trawienia w temperaturze pokojowej wynosi przeciętnie 2–5 minut, przy czym

koniec trawienia określamy wizualnie. Trawiony metal nie powinien zawierać na powierzchni plam, tuszczących się warstw ani żadnego nalotu.

Miedź i mosiądz trawimy w roztworze o składzie:

kwask azotowy stężony HNO_3	50 ml
woda	75 ml

Przy trawieniu miedzi i mosiądzu musimy przestrzegać tych samych zasad, co i przy trawieniu stali.

Niklowanie

Do niklowania pod kryształ radzimy zastosować najprostszą kąpiel zapewniającą otrzymanie matowych powłok. Kąpiel ta co prawda jest mało sprawna, ale za to bardzo prosta, trwała i nie wymaga ciągłego mieszania ani filtrowania. Kąpiel ma następujący skład:

siarczan nikławy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180 g
siarczan sodu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	120 g
chlerek sodu NaCl	5 g
kwask borowy N_2BO_3	20 g
woda do objętości	1 litra

W 200 ml gorącej wody rozpuszczamy kwask borowy. Osobno w 500 ml gorącej wody rozpuszczamy pozostałe składniki. Następnie oba roztwory mieszamy uzupełniając gorącą wodą do objętości 1 litra i całość na gorąco przesączamy.

Kąpiel pracuje w temperaturze pokojowej przy gęstości prądu 0,3–1 A/dm^2 pokrywanej powierzchni. Po 20 minutach pokrywania otrzymamy powłokę grubości 4–6 μm , która jest już wystarczającą podwarstwą pod cynę. Po skończonym niklowaniu przedmiot dokładnie płuczemy zimną wodą i od razu, nie dotykając palcami, przenosimy do kąpeli cynującej. Wadliwie nałożone powłoki nikłowe najprościej jest usunąć w mieszaninie 25 ml kwasu azotowego i 50 ml kwasu siarkowego.

Miedziowanie

Jeżeli decydujemy się otrzymać małe kryształy krystalitowe musimy uzyskać podwarstwę miedzi. W amatorskich warunkach proces ten sprawia pewne trudności.

Mianowicie, jak już wiemy, stal można miedziować bezpośrednio jedynie z kąpeli cyjankowej alkalicznej. Ponieważ kąpiele takie ze względu na wielką toksyczność cyjanoków nie mogą być brane w naszych warunkach w ogóle pod uwagę, trzeba się uciec do pewnego wybiegu. Wybiegiem tym jest poprzednie bardzo cienkie poniklowanie stali. Na tak pokrytą stal można już nakładać powłoki miedziane dowolnej grubości z prostej i nietoksycznej kwaśnej kąpeli. Niklowanie podkładowe trwa 8–10 minut. Skład odpowiedniej kwaśnej kąpeli miedziowej pod nakładanie powłok krystalicznych jest następujący:

siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 g,
kwas siarkowy stężony H_2SO_4	35 ml,
woda do objętości	1 l

W 600 ml gorącej wody rozpuszczamy siarczan miedziowy, roztwór na gorąco przesączamy, dodajemy kwas siarkowy, po czym uzupełniamy wodą do objętości 1 litra.

Kąpiel ta pracuje w temperaturze pokojowej przy gęstości prądu 1–3 A/dm² powierzchni pokrywanego przedmiotu. Czas nakładania powłoki miedzianej przy gęstości prądu 1 A wynosi 25–30 minut. Pracując w tych warunkach, otrzymamy powłoki miedziane grubości 8–10 m. Powłoka o tej grubości jest najodpowiedniejsza pod krystalit. Przedmioty pomiedziowane płuczemy dokładnie zimną wodą i natychmiast zawieszamy w kąpeli do cynowania.

Cynowanie

Zabieg ten decyduje o wyglądzie przyszłego pokrycia krystalitowego. Aby więc pokrycie to było ładne, przedmiot musimy pocynować galwanicznie, bardzo równomiernie i przy tym niezbyt cienko, lecz jednocześnie i nie za grubo. Zbyt gruba warstwa jest przyczyną tworzenia się podczas stapiania kropeł cyny, natomiast cienka warstwa w czasie stapiania utlenia się, wskutek czego powstają ciemne plamy, na których nie tworzy się wzór krystalitowy. Tylko równomierna powłoka grubości 2–3 m, stapia się, nie tworząc kropli i nie utlenia się w czasie stapiania. Odpowiednią grubość powłoki cynowej oblicza się z czasu nakładania i stosowanej gęstości prądu.

Ze względu na znane już trudności związane z wytwarzaniem i pracą kąpeli alkalicznych, ograniczymy się tylko do zapoznania z kwaśną kąpielą, w której możemy cynować przeznaczone pod powłoki krystalitowe przedmioty stalowe, miedziane, mosiężne oraz stalowe uprzednio miedziane lub niklowane. Jeżeli siarczan cynawy zamierzamy wytworzyć chemicznie, to do roztworu otrzymanego zgodnie z przepisem podanym poprzednio, musimy jeszcze dodać następujące składniki:

siarczan sodu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50 g,
fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	5 g,
klej stolarski (rozpuszczony)	7 g.

Warunki pracy kwaśnej kąpeli siarczanowej stosowanej do wytwarzania krystalitu są, niezależnie od metody otrzymania, następujące:

temperatura – pokojowa,
gęstość prądu – 1,5–2 A/dm² pokrywanej powierzchni,

czas cynowania – przy gęstości prądu 1,5 A – 12 minut.

Do cynowania przedmioty płuczemy starannie, najpierw w zimnej, a następnie gorącej wodzie i suszymy.

Zabezpieczanie topnikiem

Zabieg ten, polegający na pokrywaniu przedmiotu roztworem topnika, ma chronić przed utlenianiem warstewkę cyny podczas stapiania oraz nadać jej połysk.

Sporządzamy roztwór o składzie:

chlorek cynkowy ZnCl_2	37 g,
chlorek amonu NH_4Cl	12 g,
woda do objętości	1 l.

Tamponem z waty umoczoną w tym roztworze zwilżamy pocynowane przedmioty bezpośrednio przed umieszczeniem ich w piecu.

Stapianie cyny

Pomimo, że temperatura topnienia cyny wynosi tylko 232°C, to jednak proces stapiania warstewki tego metalu musimy przeprowadzić w wyższej temperaturze – 300–360°C, aby przedłużyć czas stygnięcia, a tym samym i krystalizacji cyny. Czas stapiania zależy od masy samego przedmiotu (jego

pojemności cieplnej) i wynosi od 2 do 15 minut. Musimy jednak pamiętać, że w żadnym wypadku nie można przedmiotów przetrzymywać zbyt długo w piecu, w temperaturze topnienia bowiem cyna pomimo stosowania topnika utlenia się i powierzchnia uzyskuje z początku słomkowożółty, a potem fioletowy odcień oraz traci połysk. Na takiej powierzchni nie udaje się już wytworzyć kryształów cyny. Jeżeli natomiast cynowa powłoka nie ulegnie w piecu całkowitemu stopieniu, wówczas na powierzchni pozostają białe plamy i w tych miejscach nie tworzą się kryształy w czasie wywoływania.

Zwilżone roztworem topnika przedmioty umieszczamy szybko w nagrzanym już piecu (np. gazowym piekarniku) i przez szczelinę obserwujemy wygląd powłoki. Z chwilą stopienia się powłoki cynowej przedmioty nabierają srebrzystego połysku. Od tego momentu przedmiot ogrzewamy jeszcze 1-2 minuty a potem szybko wyjmujemy go z pieca.

Chłodzenie

Ten zabieg jest w zasadzie bardzo prosty, gdyż przebiega samorzutnie, ale zarazem daje pole do popisu. Od czasu i sposobu stygnięcia zależy bowiem wielkość i kształt wzorów krystalita. Na przykład do wyjętych z pieca przedmiotów możemy przykładać zimny, metalowy pręt. Wówczas najszybciej do stanu się osrodkiem, z którego promieniście zaczynają rozchodzić się smugi „kwiatów”. Inny z kolei sposób kształtowania deseni polega na dmuchaniu poprzez cienką rurkę na powierzchnię krzepnącej cyny. Wodząc rurką nad powierzchnią można wprost rysować desenie. Wytworzony podczas krystalizacji wzór krystalitu jest jeszcze mało widoczny, trzeba go więc „wywołać”. Proces wywoływania musi jednak poprzedzić ostrożne trawienie.

Trawienie

Ostudzone do temperatury pokojowej przedmioty zanurzamy na 1-2 minuty w roztworze zawierającym 500 ml wody i 30 ml stężonego kwasu solnego. Po wytrawieniu przedmioty starannie płuczemy w zimnej wodzie i bezpośrednio przenosimy do kąpielii wywołującej.

Wywoływanie

Zabieg ten przeprowadza się w celu uwytklenia rysunku kwiatów i nadania całemu rysunkowi większej plastyczności i wyrazistości. Wywoływanie kryształów można przeprowadzić chemicznie, elektrochemicznie lub galwanicznie.

Wywoływanie chemiczne

Przedmioty zawieszamy na 8-10 minut w 5-procentowym roztworze kwasu solnego. Zabieg ten jest bardzo prosty, ale niestety nie daje zbyt dobrych wyników.

Wywoływanie elektrochemiczne

Przedmioty zawieszamy jako anody w 10-procentowym kwasie solnym i przepuszczamy prąd o gęstości 0,5-0,6 A/dm². Takie rozpuszczanie anodowe trwa 2-3 sekundy.

Wywoływanie galwaniczne

Ten rodzaj wywoływania daje najlepsze wyniki. Przedmioty zawieszamy jako katody w kąpeli, która już poprzednio służyła do cynowania. Podczas wywoływania stosuje się jednak bardzo małą gęstość prądu - 0,1-0,4 A/dm² i czas od 6 do 20 minut. Zależność czasu i gęstość prądu jest następująca:

gęstość prądu	czas wywoływania
A/dm ²	minuty
0,1	20
0,2	10
0,3	7
0,4	6

Najlepsze wyniki, a więc najwyraźniejsze kryształy, można wywołać przy najmniejszej gęstości prądu.

Po skończonym wywoływaniu przedmioty należy dokładnie opłukać wodą, wysuszyć i od razu pokryć lakierem.

Do lakierowania krystalitu można stosować lakiery: nitrocelulozowy, olejny, spirytusowy lub epoksydowy. Nie można natomiast z uwagi na jego silnie alkaliczny odczyn, używać bezbarwnego lakieru do podłóg (Chemosil).

Stefan Sekowski