

2.3.2. Absorpcyjne barwienie barwnikami organicznymi

Barwienie tego rodzaju (zwane także barwieniem w zanurzeniu) polega na zanurzeniu detali z powłoką tlenkową w wodnym roztworze lub natrysku organicznymi, kompleksowymi środkami barwiącymi. Miarą absorpcji jest nagromadzenie się cząsteczek barwnika na powierzchni kapilarów powłoki anodowej, wynoszące 20 m²/g warstwy utlenianej.

Po zanurzeniu anodowanego metalu w kąpeli barwionej następuje dyfuzja w głąb porów powłoki. Jeżeli kąpiel jest roztworem rzeczywistym lub koloidalnym o dużej dyspersji, to barwnik swobodnie dyfunduje w głąb powłoki, docierając do warstwy dielektrycznej. Wewnątrz komórki barwnik zostaje zaabsorbowany przez tlenek glinowy na dnie i bocznych ściankach kapilary. Zjawisko dyfuzji barwnika w głąb powłoki a następnie jego absorpcji wewnątrz porów określa się jako absorpcję (sorpcja wgłębna) barwnika przez powłokę tlenkową.



Opisany wyżej charakter zachowań wykazują przede wszystkim barwniki bezpośrednie i kwasowe. Barwniki zasadowe i kwasowo – chromowe ulegają absorpcji a ponadto, w większości przypadków, tworzą związki kompleksowe z tlenkami glinu.

Ilość barwnika zaabsorbowanego w kapilarach zależy od objętości cząsteczkowej barwnika i od własności tlenku glinowego. Im bardziej bezpostaciowy i uwodniony jest tlenek, tym wyższe ma zdolności absorpcyjne. Dużymi zdolnościami absorpcyjnymi odznaczają się powłoki o drobnoziarnistej strukturze i dużej porowatości, tzn. jeśli powłoka ma liczne i wąskie pory to zaabsorbowane cząsteczki barwnika są równomiernie rozmieszczone w całej objętości komórki.

W procesie barwienia środkami organicznymi stosuje się między innymi zasadowe i kwaśne barwniki: azowe, alizarynowe, barwniki kwasowe antrachinonowe, indygowe, ftalocyjaninowe, azynowe, ksantynowe, trójfenylo-metanowe.

Uzyskany odcień barwy zależy od właściwości warstwy utlenionej i od stopnia dyspersji barwnika. Barwniki muszą głęboko wnikać w warstwę i posiadać wysoką odporność na światło. Ta ostatnia właściwość zależy od rodzaju stopu, rodzaju procesów jakimi została wytworzona powłoka tlenkowa i od metody uszczelniania.

Na absorpcję barwnika znaczny wpływ wywiera pH roztworu barwiącego. Niewłaściwy dla danego barwnika odczyn kąpeli może powodować słabe zabarwienie lub jego zupełny brak. Część barwników wymaga kontroli pH kąpeli, lecz istnieją także barwniki których absorpcja w niewielkim stopniu zależy od pH.

Dla pierwszego typu barwników istnieje szerszy lub węższy zakres pH, przy którym zachodzi maksymalne pochłanianie barwnika. Otrzymane przy optymalnym zakresie wybarwienia odznaczają się wyższą odpornością na światło niż uzyskane z kąpeli o niewłaściwym pH nawet gdy intensywność wybarwienia jest taka sama. Dla drugiego typu barwników wartość pH nie ma zasadniczego wpływu na stopień absorpcji barwnika i na odporność na światło uzyskanych powłok. Na ogół odczyn kąpeli barwiącej może mieć wartość w granicach pH 3 ÷ 9. Roztwory silniej alkaliczne lub bardziej kwaśne będą częściowo rozpuszczać powłokę anodową i mogą przyspieszać rozkład barwnika w kąpeli.

Dla większości barwników organicznych proces barwienia najlepiej przebiega w temperaturze 50 – 60°C. Powyżej 70°C może zaistnieć zjawisko polegające na tym, że uszczelnianie nastąpi szybciej niż proces barwienia. Przy niższych temperaturach szybkość dyfuzji jest mniejsza i nie występuje odpowiednie przenikanie w głąb powłoki ponieważ cząsteczki barwnika, zanim dotrą do warstw głębiej położonych, są wcześniej absorbowane przez zewnętrzną część powłoki. Efektem jest przebarwienie powłoki a także odbarwienie się powłok i ich niższa trwałość.

Proces absorpcji barwnika zachodzi stopniowo i dlatego anodowany wyrób musi odpowiednio długo przebywać w kąpeli barwiącej. W praktyce czas barwienia na gorąco wynosi 20 – 30 min. Zawsze korzystniej jest przedłużyć czas barwienia niż zwiększać stężenie kąpeli, gdyż zabarwieniom ulega powierzchnia warstwy tlenkowej a samo zabarwienie ma niską trwałość.

Barwienie w kąpielach zimnych, zależnie od stężenia barwnika w roztworze, realizowane jest w różnym czasie, od 1 – 2 min. dla bardzo jasnych wybarwień kończąc na 30 min dla bardzo intensywnych barw.

Odcień i intensywność barwy zależą od ilości zaabsorbowanego barwnika przez powłokę tlenkową, a ilość wchłoniętego barwnika jest z kolei zależna od właściwości powłoki tlenkowej. Stąd np. przy utlenianiu aluminium w kwasie siarkowym podnosi się koncentrację kwasu i temperaturę aby otrzymać grubsze i bardziej porowate warstwy. Jednak warunki takie mogą doprowadzić do powstawania warstw miękkich, o ograniczonym zastosowaniu, wymagany jest zatem kompromis między zdolnością absorpcji a cechami użytkowymi anodowanych przedmiotów.

Po anodowaniu następuje dokładne płukanie i neutralizacja np. w roztworach amoniaku, wodorowęglanu sodowego i ponowne płukanie. Jeśli detale mają być składowane przejściowo do czasu rozpoczęcia barwienia, należy zwrócić uwagę aby nie pozostawiać odcisków palców, kropli cieczy na powierzchni dekoracyjnej, a także chronić detale przed kurzem. Barwienia nie należy jednak długo odwlekać ponieważ z upływem czasu zmniejszają się zdolności absorpcyjne powłoki.

Mechanizm barwienia w barwnikach organicznych

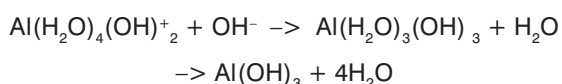
Tlenek aluminium po procesie utleniania jest pokryty anionami kwasu, które powiązane są wiązaniami kowalencyjnymi lub występują jako uwodnione jony (teoria Gilesa):



Podczas barwienia aniony te zastępowane są przez anion barwnika, przy czym możliwe są różne rodzaje wiązań między barwnikiem a tlenkiem aluminium: wiązania kowalencyjne, chelatowe, wodorowe lub jonowe.

Większość badaczy uważa, że w procesie barwienia najpierw odbywa się nadtrawianie warstwy powierzchniowej tlenku glinu, dzięki czemu zwiększa się powierzchnia absorpcyjna a to sprzyja wchłanianiu większych ilości barwnika. Dalej następuje intensywna adsorpcja barwnika na warstwie wierzchniej a następnie dyfuzja barwnika w głąb porów. Proces dyfuzji barwnika osiąga stan równowagi w temperaturze 60°C po 10 godzinach.

Według Cotroniego przy anodowaniu powstaje jonowy związek kompleksowy $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^+_2$, który wchodzi w związki z barwnikami. W czasie uszczelniania związek ten tworzy wodorotlenek aluminium w reakcji:



Metody otrzymywania wybarwień barwnikami organicznymi.

Proces barwienia w zależności od przeznaczenia barwionych detali, rodzaju użytego barwnika i innych czynników realizowany jest w procesach na gorąco lub na zimno. Znacznie szersze zastosowanie ma barwienie na gorąco z uwagi na trwałość wybarwień.

Barwienie w kąpeli gorącej

Proces realizowany jest w temperaturze 60 – 65°C a intensywność wybarwień zależy od grubości warstwy tlenkowej i od stężenia barwnika w roztworze.

Grube powłoki trudno barwią się na bardzo jasne kolory, a jeśli nawet będzie je można uzyskać poprzez znaczne obniżenie stężenia kąpeli to ich odporność na światło będzie bardzo niska. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest bardzo mała ilość barwnika w jednostce objętości barwnika i zjawisko sorpcji powierzchniowej. W przypadku wybarwień intensywnych lub czarnych wymagane są powłoki o dużej grubości ponieważ stężenie barwnika w powłoce jest ograniczone jej zdolnościami absorpcyjnymi.

Aby wykonać barwienie w wodnych roztworach barwników organicznych zanurza się je po anodowaniu w mieszanej



powietrzem kąpeli barwiącej. Należy przy tym postępować tak by unikać powstawania plam i zacieków. Po barwieniu detale podlegają płukaniu a potem uszczelnianiu. Z uwagi na to, że w metodzie zanurzeniowej potrzebne są bardzo duże objętości kąpeli, opracowano technikę barwienia natryskowego. Kąpiel barwiąca rozpylana jest ze zbiornika zapasowego systemem pomp i dysz, tworząc układ zamknięty.

Zaletą tej metody są:

- lepsze wykorzystanie kąpeli barwiącej,
- mniejsze zużycie energii,
- mniejsza ilość ścieków,
- elastyczność produkcji.

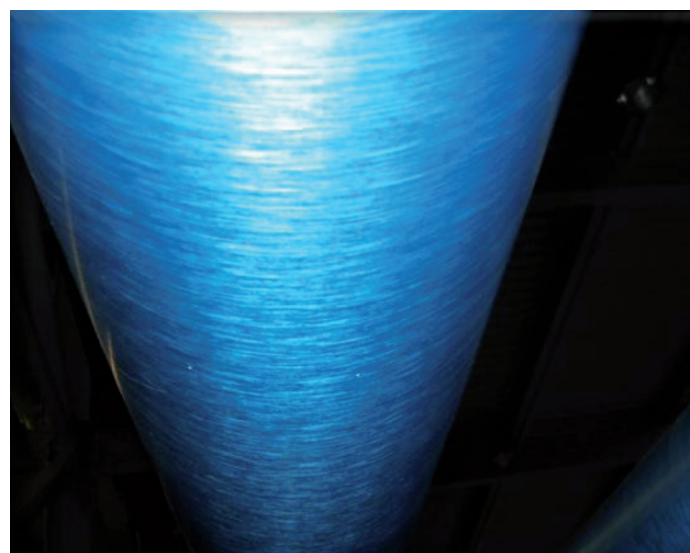
Parametry typowego składu kąpeli do barwienia na kolor czarny:

Wsad	10 g/l Alficolor Schwarz 611
Wytrawianie	H ₂ SO ₄ : warunkowo HNO ₃ :
Barwienie na zimno	Nadaje się tylko dla odcieni szarych
Temperatura	60° C
Czas barwienia	5 - 30 minut
Wartość pH	4,0 - 4,5
Odporność na światło	> 8 (przy barwieniu na czarno)
Odporność na temperaturę	ca. 175°C przy 48 godzinach

Barwienie w kąpeli zimnej.

Proces przebiega w temperaturze 18 – 30°C. Stężenia roztworów barwnika są znacznie wyższe (ok. 2,5 raza) niż w metodzie gorącej, lecz czasy są znacznie krótsze. Intensywność wybarwień regulowana jest stężeniem roztworu i czasem barwienia, natomiast czas anodowania a tym samym grubości warstwy tlenkowej są jednakowe tak dla kolorów jasnych jak i ciemnych.

Po barwieniu na zimno i płukaniu stosowany jest zabieg wstępnego rozszczelniania powłoki w środowisku suchej pary wodnej (100°C, 15 min). Po procesie wstępnego uszczelniania realizowany jest proces uszczelniania zasadniczego. Wybarwienia uzyskane metodą zimną charakteryzują się niższą trwałością i użytecznością niż wytwarzane metodą gorącą.



Przykład barwienia warstwy anodowej w barwnikach organicznych

Ogólne wskazówki dotyczące techniki barwienia:

• Mieszanie kąpeli

Podobnie jak w kąpielach do anodowania także w kąpielach barwiących należy zwrócić uwagę na odpowiednie mieszanie. Przeważnie miesza się przez wdmuchiwanie powietrza. Dozowanie mieszania powietrzem należy tak wybrać, aby uzyskać równomierne mieszanie bez silnego wirowania. Anodowane części muszą być cały czas równomiernie opłukiwane roztworem barwiącym podczas całego czasu ekspozycji.

• Stężenie roztworu barwiącego

Koncentracja roztworu barwiącego zależy od typu barwnika. Ogólnie można powiedzieć, że wysokie stężenia (> 8g/l) dają wyższe natężenia barwy. Należy jednak wiedzieć, że podwyższenie stężenia roboczego powyżej zadanej wartości granicznej nie daje żadnych dalszych efektów. Jeśli barwi się grubsze warstwy tlenkowe to można uzyskać niskimi stężeniami barwnika odpowiednie odcienie. Przez odpowiednie próby wstępne należy ustalić dla konkretnego spektrum częściowego, w zależności od wymaganej grubości warstwy, optymalne stężenie barwnika. Z powodów ekonomicznych należy zwrócić uwagę, że wysokie stężenie barwnika powoduje wysoką ratę wynoszenia. Jednocześnie przez wysoką ratę wynoszenia dochodzi do silnego obciążenia ścieków. Aby uzyskać powtarzalne wyniki konieczny jest odpowiedni nadzór analityczny zgodnie z zaleceniami producenta.

Jeśli kąpiel barwiąca wykazuje brak aktywności pomimo wystarczającego stężenia i regularnych pozostałych parametrów pracy to należy sprawdzić zawartość obcych

jonów. Zawartość obcych jonów w roztworze jest bardzo istotnym czynnikiem dla poprawnej pracy roztworu barwiącego. Zbyt wysoka ich zawartość wpływa negatywnie na żywotność kąpeli, ma tak zwane „zachowanie wyzwalające” (to znaczy szybkość reakcji procesu barwiącego) a także odporność na światło powstających zabarwień. Szczególnie jony aluminium i siarczanów są w praktyce jonami zakłócającymi proces barwienia. Obecność zanieczyszczeń jest uwarunkowana procesem, są wnoszone do kąpeli na obrabianym materiale i tylko dzięki dokładnej technice płukania można zredukować ich obecność do minimum.

- **Wartość pH**

Wartość pH jest bardzo ważna dla „zachowania wyzwalającego” barwnika. Dla różnych barwników producenci podają specyficzne robocze wartości pH. Zazwyczaj optymalna wartość robocza pH jest w zakresie pomiędzy 5–6.

Do różnych barwników producenci dodają odpowiednie substancje buforowe, które powodują stabilizację wartości pH.

Należy zwrócić uwagę, że skutkiem nieodpowiedniego płukania jest wynoszenie kwasu siarkowego z procesu anodowania i w związku z tym wartość pH stale spada.

- **Temperatura**

Temperatura roztworu barwiącego określa istotnie czas barwienia i wynikające z tego natężenie barwy. Wysokie temperatury uzyskują krótkie czasy barwienia dla ciemnych odcieni. Przy tym trzeba jednak pamiętać, że przy temperaturach > 70°C rozpoczyna się już efekt uszczelniania dodatkowego. Oznacza to, że wielkość por zmniejsza się a w związku z tym zdolność wchłaniania barwnika. Jako standardową temperaturę barwienia podaje się zakres 50-60°C.

- **Czas barwienia**

Czas barwienia dopasowywany jest do osiągnięcia wymaganego odcienia względnie natężenia barwy. Zazwyczaj pracuje się w zakresie 5-10 minut barwienia.

Przy określaniu czasu barwienia należy unikać barwienia, jeśli to możliwe, poniżej 4 minut. Im krótszy jest czas barwienia tym trudniej jest reproduковать jeden odcień w wielu partiach towaru z wystarczającą równomiernością.

- **Korekta wadliwych zabarwień**

Pomimo zachowania staranności w obróbce nie da się uniknąć wadliwych zabarwień. Wadliwe zabarwienia usuwa się umieszczając części w zimnym stężonym kwasie azotowym lub siarkowym. Dochodzi wtedy do zniszczenia barwników w porach, bez negatywnego wpływu na strukturę warstwy tlenkowej. Ważne jest dokładne końcowe płukanie w celu usunięcia z por wszystkich resztek kwasu. Odbarwione w ten sposób części mogą być znów barwione. Należy jednak pamiętać, że tak odbarwione części bardzo często przy ponownym barwieniu wykazują wysoką reaktywność – uzyskuje się przy krótszych czasach barwienia wymagane odcienie barwy.

- **Odporność na światło**

Odporność na światło to odporność barwnika na blaknięcie spowodowane działaniem światła widzialnego.

Barwniki różnią się stopniem odporności na blaknięcie – wszystkie mają jednak tendencję do lekkiego odbarwiania ze względu na pochłanianie nieodbijających fal. Światło jest rodzajem energii absorbowanej przez pigmentowane związki co może prowadzić do ich degradacji. Odporność na światło określana jest w skali od 1 do 8 wg PN-76/H-04606.04 – Aluminium i stopy aluminium. Metody badań anodowych powłok tlenkowych. Badanie odporności na światło powłok barwionych.

Obok barwników rozpuszczalnych w wodzie używa się do specjalnych zastosowań także barwniki rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach. Ma to zastosowanie w celach artystycznych jak np. produkcja fotografii na anodowanym aluminium. Znaczenie takich zastosowań jest jednak znikome i z tego powodu nie będą one przedmiotem naszych rozważań.

□

W opracowaniu artykułu wykorzystano:

1. Praca zbiorowa – Poradnik Galwanotechnika Politechnika, WNT Warszawa 1983
2. Schneider H. – Wytwarzanie warstw anodowych jako sposób uszlachetniania powierzchni aluminium, Niemcy 2000
3. Cz. Garda, W. Gąsowski – Barwienia aluminium i jego stopów. WNT Warszawa, 1968,
4. Birtel, H.; Leute, W.: Aluminium 41(1965), S. 52

