

ANODISOIDUN ALUMIININ VÄRJÄÄMINEN LUONNONVÄRIAINEILLA



Konetekniikan opinnäytetyö

Insinööri, konetekniikka

Kevät 2023

Janina Savela

Insinööri, konetekniikka

Tiivistelmä

Tekijä Janina Savela

Vuosi 2023

Työn nimi Anodisoidun alumiinin värjääminen luonnonväriaineilla

Ohjaaja Juha Jordan

Työn tarkoituksena oli tutkia, miten alumiini värjäytyy luonnonväriaineilla anodisoinnin avulla. Työ tehtiin Hamk Tech -tutkimuskeskuksella ja hankkeen toimeksiantaja on Biocolour -hanke. Taustalla on tavoite löytää vähemmän luontoa kuormittavia, biopohjaisia vaihtoehtoja synteettisille väriaineille.

Työssä käytettiin kolmea erilaista luonnonväriainetta pajua, indigoa ja karmiinihappoa. Jokainen näistä testeissä käytetyistä luonnonväreistä edusti eri väriainetyyppiä. Alumiinina käytettiin elintarvikekaupasta saatavaa alumiinifoliota, yhtä testiä lukuun ottamatta. Viimeinen testi tehtiin parhaiten toimineelle luonnonvärille ja anodisoimiseen sopivalla alumiinilaadulla EN AW-6063 T6.

Värimittaukset anodisoiduista ja luonnonväreillä värjätyistä alumiineista suoritettiin Datascolor 600 TM -spektrofotometrillä. Tuloksista voidaan todeta värin tarttuneen osaan testeistä merkittävästi ja osaan testeistä heikommin. Parhaiten luonnonväreistä toimi karmiinihappo, seuraavaksi indigo ja huonoiten paju. Saatuja tuloksia tullaan käyttämään hyödyksi tulevissa jatkotutkimuksissa.

Avainsanat alumiini, anodisointi, luonnonvärit

Sivut 53 sivua ja liitteitä 4 sivua

The thesis investigated how anodized aluminum is colored with natural dyes. The work was done at the Hamk Tech research center, and the project was commissioned by the Biocolour project. The background is the goal of finding bio-based alternatives to synthetic dyes that have less impact on nature.

Three different natural dyes were used: willow, indigo and carminic acid. Each of the natural dyes used in these tests represented a different type of dye. Except for one test, aluminum foil available from the grocery store was used in the tests of the thesis. This one test was done with the EN AW-6063 T6 aluminum grade that worked best for natural color and anodizing.

Color measurements of natural colored and anodized aluminum test pieces were performed with a Datacolor 600 TM spectrophotometer, the measurement results of which are based on the CIELAB system. From the results, it can be stated that the color stuck to some of the tests significantly and some of the tests less well. Of the natural dyes, carminic acid worked best, followed by indigo and the least by willow. The results obtained will be useful in future further studies.

Keywords aluminum, anodizing, natural dyes

Pages 53 pages and appendices 4 pages

Sisälllys

<u>1</u>	<u>Johdanto</u>	1
<u>2</u>	<u>Väriaineet</u>	1
	<u>2.1</u> <u>Luonnonvärit</u>	2
	<u>2.1.1</u> <u>Luonnonväriainetyypit</u>	3
	<u>2.1.2</u> <u>PH:n vaikutuksia luonnonväreillä värjäämiseen</u>	3
	<u>2.2</u> <u>Luonnonvärien tulevaisuudennäkymät</u>	4
	<u>2.3</u> <u>Synteettiset värit</u>	4
<u>3</u>	<u>Alumiini ja anodisointi</u>	5
	<u>3.1</u> <u>Anodisointi</u>	6
	<u>3.1.1</u> <u>Anodisointiprosessi</u>	7
	<u>3.1.2</u> <u>Värjäysmenetelmät</u>	9
	<u>3.1.3</u> <u>Tiivistys</u>	12
<u>4</u>	<u>Työn tilaaja esittely</u>	12
	<u>4.1</u> <u>Hamk Tech</u>	13
	<u>4.2</u> <u>Biocolour</u>	13
<u>5</u>	<u>Työssä käytetyt menetelmät ja luonnonväriaineet</u>	14
	<u>5.1</u> <u>Anodisointi Hamk Tech -laboratoriossa</u>	14
	<u>5.2</u> <u>Paju (Salix)</u>	17
	<u>5.3</u> <u>Indigo/Morsinko, Isatis tinctoria</u>	18
	<u>5.4</u> <u>Karmiinihappo, kokenillikirva (Dactylopus coccus)</u>	19
	<u>5.5</u> <u>Värimittaus</u>	21
<u>6</u>	<u>Testit</u>	21
	<u>6.1</u> <u>Synteettinen väri</u>	22
	<u>6.1.1</u> <u>Suola, synteettinen väri</u>	22
	<u>6.1.2</u> <u>Etikka, synteettinen väri</u>	22
	<u>6.2</u> <u>Paju</u>	23
	<u>6.2.1</u> <u>Paju ensimmäinen testi</u>	23
	<u>6.2.2</u> <u>Paju, kiehuva vesi</u>	23
	<u>6.2.3</u> <u>Paju, koe 1, pH 2,3</u>	24
	<u>6.2.4</u> <u>Paju koe 2 pH 4,86</u>	24

6.2.5	Paju koe 3 pH 2,3	25
6.3	Indigo	25
6.3.1	Ensimmäinen indigo	25
6.3.2	Indigo, pH 10,98 koe 1	26
6.3.3	Indigo, pH 10,83 koe 2	26
6.3.4	Indigo koe 3 pH 9,89	26
6.3.5	Indigo koe 4 pH 7,35	27
6.3.6	Indigo koe 5 pH 6,06	27
6.3.7	Indigo koe 6 pH 4,0	27
6.3.8	Indigo vetyperoksidi	28
6.4	Karminihappo	29
6.4.1	Karminihappo, suola	29
6.4.2	Karminihappo etikka	29
6.4.3	Karminihappo suola 0 g pH 4,12	30
6.4.4	Karminihappo, suola 20 g, pH 3,08	30
6.4.5	Karminihappo, suola 40 g pH 3,25	31
6.4.6	Karminihappo testi alumiini EN AW-6063 T6	31
7	Tutkimustulokset ja niiden tulkintaa	32
7.1	Synteettisen värimuutos	33
7.2	Paju	34
7.3	Indigo	35
7.4	Karminihappo	36
8	Johtopäätökset ja pohdinta	37
	Lähteet	40

Liitteet

- Liite 1 Sanodal deep black MLW -kastoväriin käyttösuositukset ja värjäysnesteen käyttöhuolto

1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia anodisoidun alumiinin värjäystä luonnonväreillä. Luonnonvärit, joita työssä käytettiin, valikoituivat kolmesta eri luonnonväriainetyypistä. Työ toteutettiin yhteistyössä Hämeen Ammattikorkeakoulun alaisuudessa toimivalle Hamk Tech-tutkimusyksikön kanssa ja toimeksiantaja oli Biocolour-hanke.

Nykypäivänä on lisääntynyt erilaisten luonnollisten valmistustapojen tutkiminen ja kehittäminen. Ajatus kestävyys- ja kiertotaloudesta luovat tarpeen tuotteista ja valmistustavoista, jotka vahingoittavat luontoa mahdollisimman vähän. Tämän työn pohjana on myös tavoite löytää biopohjaisia vaihtoehtoja synteettisille väriaineille.

Työssä keskitytään kolmen luonnonvärin tarttumiseen anodisoituun alumiiniin. Luonnonväreinä käytettiin pajuja, indigoa ja karmiinihappoa. Paju kuuluu luonnonväriainetyypeistä peittausväriaineisiin, indigo kyypiväreihin ja karmiinihappo happoväreihin. Alumiinina käytössä oli elintarvikekaupasta saatava alumiinifolio, hyvän värintarttuvuus ominaisuuden ja edullisuutensa vuoksi. Parhaiten värimuutoksessa toiminut luonnonväri testattiin viimeiseksi alumiinilaatu EN AW-6063 T6:lla.

Työn kokeellisessa osuudessa alumiini anodisoitiin ja värjättiin luonnonväriliuoksessa. Osa testeistä tiivistettiin värjäysprosessin jälkeen. Luonnonväreille väriliuos valmistettiin joko tekstiilivärjäyksen tai synteettisen väriaineen ohjeiden mukaan. Värimittaus suoritettiin Datacolor 600 TM -spektrofotometrillä ja värinmuutoksen tuloksia verrattiin anodisoituun ja värjäämättömään alumiiniin. Muita testejä, kuten esimerkiksi valonkestoja, ei tehty. Työn kuvat (5–15) ovat itse otettuja.

2 Väriaineet

Värjäyksissä käytettäviä väriaineita luokitellaan kemiallisen rakenteen, värjäystekniikan tai käyttöominaisuuden mukaan. Osaan väriaineista vaikuttaa niiden kemiallisen rakenne tai miten ne kestävät käyttöä. Väriaineita saadaan joko luonnosta tai niitä voidaan valmistaa keinotekoisesti.

Luonnosta saadaan luonnonväriaineita ja keinotekoisesti valmistettuja värejä kutsutaan synteettisiksi väriaineiksi. Nämä molemmat voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia. (Hintsanen, n.d.-b)

Väriaineiden tarve jo pelkästään tekstiilimarkkinoilla tulee kasvamaan arviolta 5 prosenttia seuraavaan viiden vuoden aikana. Näiden teollisuudessa käytettyjen väriaineiden kaupallinen arvo on useita kymmeniä miljardeja euroja. (Taitoliitto/Käsi- ja teollisuusliitto Taito ry, 10.1. 2022)

2.1 Luonnonvärit

Orgaaniset luonnonvärit syntyvät hiiliyhdisteistä, joiden pohjana eläin- tai kasvimaailmasta saadut aineet (Hintsanen, n.d.-b). Kasveista luonnonväriä saadaan lehdistä, kukista, juurista, kuoresta, hedelmistä, jäkälistä ja sienistä. Lähtökohtana on, että jokainen kasvi voi tuottaa väriä, mutta luonnonvärin on oltava värjätysmateriaalissa valon ja pesun kestävä. Eläinperäisistä lähteistä luonnonvärejä saadaan erotettua hyönteisistä ja nilviäisistä. (Boutrup & Ellis, 2018, s. 25) Luonnonvärejä, joita voi käyttää värjykseen, saadaan aikaan ihmisten keksimien uuttamis- ja värjäysmenetelmien avulla jopa värittömistä luonnonaineista. (Cardon, 2007, s. xiii)

Taiteen maisteri Päivi Vaarula (henkilökohtainen tiedonanto, 9.11.2022) kertoo luonnonväreistä, niiden historiasta ja värjyksestä. Luonnonvärejä on käytetty kautta aikojen tekstiilien värjäämiseen. Varhaisimmat tiedot luonnonvärien käytöstä ulottuvat nykytiedon mukaan kivikaudelle, jolloin luonnonvärejä on käytetty tekstiilien ja nahan värjäämiseen. Synteettiset väriaineet syrjäyttivät kasvivärit 1900-luvulla, mutta kiinnostus kasvivärienkäyttöön on taas kasvanut. Tämän voi havaita esimerkiksi tutkimuksista, joita maailmalla tehdään ja kasvavista sosiaalisen median kasvivärjäys-ryhmistä.

Synteettisten väriaineiden koostumus on yleensä yhdestä väriainemolekyylisestä, kun taas luonnonvärit koostuvat useiden eri väriaineiden kumuloivasta yhteisvaikutuksesta (Cardon, 2007, s. xiii). Tämä johtaa siihen, että värjääminen luonnonväreillä on monimutkaisempaa kuin synteettisillä väriaineilla (Cardon, 2007, s.1).

2.1.1 Luonnonväriainetyypit

Seuraavaksi käsitellään työn kannalta tärkeitä, värjäyksessä käytettäviä luonnonvärityyppejä: peittäusväriaineita, kyyppivärjäystä ja happovärejä. Luonnonvärien suurin värityyppiryhmä on peittäusväriaine. Peittäusväriaineella tarkoitetaan, että luonnonväri kiinnitetään värjättävään kuituun metallisuolan avulla. Metallisuolaa kutsutaan luonnonvärjäyksessä peitta-aineeksi eli puretteeksi. Värimolekyylit yhdessä metallisuolan kanssa muodostavat värihiukkasia, joilla on kyky kiinnittyä kuituun. Tämä tapahtuu, koska negatiivisesti varautuneet väriainemolekyylit kiinnittyvät positiivisiin metalli-ioneihin ja nämä metalli-ionit voivat sitoutua kuidun negatiivisiin ryhmiin. Yleisimmät puretusaineet ovat alumiini-, rauta-, tina ja kuparisuolat.

Kyyppivärjäys eroaa kahdesta muusta työssä käytetystä värjäysmetodeista huomattavasti. Tunnetuin kyyppiväreistä on indigo. Kyyppiväri ei suoraan liukene veteen, vaan se pitää muuttua veteen liukenevaksi. Veteen liukeneminen edesauttaa sitä, että väriaine pystyy tarttumaan kuidun pintaan. Kuitu ei kuitenkaan muodosta kemiallista sidosta väriaineen kanssa, vaan väri kiinnittyy hiukkasina kuidun pinnalle. Kyyppivärjäyksessä värjäytyminen tapahtuu siinä vaiheessa, kun materiaali otetaan pois kypistä ja hapettuminen alkaa.

Happoväreistä suurin osa on karboksyylihappoja ja sisältävät COOH-ryhmiä. Nämä COOH-ryhmät taas ionisoituvat liuoksessa COO⁻-ryhmiksi. Väriin kiinnittyminen happovärjäyksessä perustuu siihen, että anionisella, negatiivisesti varautuneella värimolekyylillä ja kationisella, positiivisesti varautuneella kuidulla on välillään vetovoima. Kuidun molekyyliketjut muuttuvat happaman väriliuoksen ansioista niin, että positiivisesti vastanneita yksiköitä tulee enemmän ja isompi määrä negatiivisesti varautuneita väriaineita voi tarttua kuituun. Väriliuoksen pH:n tulisi olla happoväreillä värjätessä alle 7:n. (Räisänen ym., 2020, ss. 203–204)

2.1.2 PH:n vaikutuksia luonnonväreillä värjäämiseen

Luonnonväreistä suurin osa on vesiliukoisia, lukuun ottamatta indigoa ja klassista purppuraa (Boutrup & Ellis, 2018, s. 14) Vesiliukoisina nämä sisältävät OH-ryhmiä, joiden molekyylit ionisoituvat pH:sta riippuen eri tavalla. Luonnonvärit ovat hyvinkin alttiita pH:n muutoksille. Ionisoituminen aiheuttaa elektronien lisääntymisen, jonka vuoksi molekyyli imee itseensä

aallonpituuden muuttumisen pidemmän aallonpituuden suuntaan. Tämä vaikuttaa värjäyksessä syntyvään värisävyn. Sama väri voi happamassa väriliemessä tuottaa erilaisen värin, kuin emäksisessä väriliemessä. (Räisänen ym., 2020, s. 213)

2.2 Luonnonvärien tulevaisuudennäkymät

Nykyään ilmasto- ja kestävyystavoitteet kannustavat käyttämään biopohjaisia materiaaleja ja tuotteita. Näiden tavoitteiden pohjalta väriaineet ja niiden käyttö ovat nousseet tarkastelun kohteeksi. Väriaineet halutaan osaksi kiertotaloutta, jossa prosessoidaan tuotteet raaka-ainestaan korkealaatuisemmiksi.

Lähtökohtaisesti tuotteista halutaan tehdä mahdollisimman vaarattomia ja kestäviä.

Vaarattomuudella tarkoitetaan, että väriaineiden valmistus käytön haitallisuus on minimoitu ympäristölle. (Taitoliitto/Käsi- ja teollisuusliitto Taito ry, 10.1. 2022)

2.3 Synteettiset värit

Synteettisiä väriaineita ei sellaisenaan löydy luonnosta, vaan niitä valmistetaan teollisesti. Niiden valmistus on aikanaan aloitettu kivihiilitervasta, mutta laatu ja kestävyys oli heikkoa. Erityisesti kivihiilitervasta valmistettujen väriaineiden valonkesto oli erityisen alhainen. Nykyisten synteettisten väriaineiden kesto-ominaisuudet ovat parempia. Värit valmistetaan petrokemikaaleista johdettuina. Väriaineiden valmistusmateriaali on raakaöljy ja pääkomponentteja ovat bentseeni, tolueeni, kylieni, naftaleeni ja etyleeni. (Hintsanen, n.d.-b)

Taiteen maisteri Päivi Vaarula (henkilökohtainen tiedonanto 9.11.2022) kertoo haastattelussa tekstiiliteollisuuden haasteista nykyhetkessä. Suurimpia saastuttajia ovat värjäys ja viimeistely. Värjäysprosesseissa väriaineita ja apuaineita pääsee jäteveteen, osa väriaineista on haitallisia ja jopa myrkyllisiä. Nämä synteettisten väriaineiden aiheuttamat ympäristö- ja terveysongelmat, ovat suurin syy suureen kiinnostukseen luonnosta saataviin väriaineisiin. Nyt tutkitaan myös, miten väriaineet voitaisiin irrottaa tekstiileistä uudelleen käytettäväksi.

3 Alumiini ja anodisointi

Alumiinin luetaan kevytmetalliksi sen alhaisen tiheyden ja keveyden vuoksi. Alumiini on käytössä olevista metalleista yksi kevyimmistä. Alumiinin tiheys on $(2,70 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3)$ se on noin kolmasosa teräksen tai kuparin tiheydestä. Erinomaiseksi alumiinin tekee keveyden lisäksi ulkonäkö, helppo valmistus, hyvä korroosionkestävyys, korkea lujuus-paino-suhde ja korkea murtumakestävyys. Näiden ominaisuuksiensa vuoksi, alumiini on taloudellinen ja rakenteellisesti tehokas materiaali. (Key to metals AG, n.d.)

Alumiinia ei löydy sellaisenaan maaperästä, vaan esiintyy luonnossa vain oksideina. Oksidit ovat hapen ja piin yhdisteinä. Alumiini kuuluu booriryhmään alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä. Maankuoressa alumiinin pitoisuus on noin 8,8 %. Tärkein malmi, josta alumiinia louhitaan, on bauksiitti. Bauksiitti on syväkivilajien rapautumistuote ja tämän sisältämä alumiinihydroksidi on sen merkittävin ainesosa. Bauksiitti sisältää alumiinia noin 20–30 %. (Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET, 2002, s. 30)

Kun alumiini altistuu ilmalle, sen pinnalle alkaa muodostumaan oksidikerros. Tämä kerros tekee alumiinille erinomaisen korroosionkestävyyden. Oksidikerros kestää happoja paremmin kuin emäksisiä aineita.

Puhtaan alumiinin vetolujuus on huono, mutta sitä voidaan parantaa seostamalla. Tyypillisiä seosaineita, ovat mangaani, piit, kupariaja magnesium. Alumiinin lämmönjohtokyky on erinomainen, teräkseen verrattuna jopa kolme kertaa suurempi. Lämmönjohtokyky, myrkyttömyys ja hyvä sähkönjohtavuus tekevät alumiinista laajasti käytössä olevan metallin. (Key to metals AG, n.d.)

Alumiinin käyttökohteita ovat rakennusteollisuus, konepajateollisuus, sähköteollisuus, autoteollisuus, lentokone- ja avaruusteollisuus. Myös pakkausmateriaalina alumiini on eriomainen sen muotoiltavuuden, ilmatiiviiden ja myrkyttömyyden takia. (Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET, 2002, ss. 20–28)

3.1 Anodisointi

Alumiinin pintaan alkaa muodostumaan jo luonnostaan alumiinioksidikerros (Al_2O_3), kun se reagoi hapen kanssa. Pinta on luja, kiinnipysyvä ja kestää hyvin normaaleissa ilmasto-olosuhteissa. Naarmuuntuessa pinta alkaa välittömästi muodostumaan uutta oksidia vioittuneeseen kohtaan. Tätä prosessia pystytään nopeuttamaan ja paksuntamaan kerrosta jopa 1000 kertaiseksi sähkökemiallisella pintakäsittelyprosessilla, anodisoinnilla. Anodisoinnilla luonnollisesti syntynyttä kerrosta voidaan parantaa 2–5 nanometriä. Prosessina anodisointi on tunnettu ja paljon teollisuudessa käytetty. (Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET, 2002, ss. 129–131) Anodisointi on määritelty pinnoitesanastossa seuraavasti: Anodisointi on elektrolyyttinen hapetusprosessi, jossa metallin pintakerros muutetaan pinnoitteeksi, jolla on suojaavia, koriste- tai toiminnallisia ominaisuuksia (Tunturi P. 1999, s.116)

Alumiinioksidikerroksen paksuus vaihtelee tapauskohtaisesti, tähän vaikuttaa anodisointiin käytetty aika ja tekotapa. Pinnasta tulee anodisoinnin jälkeen hyvin kulutusta kestävä, tiivis ja kova. Metallin pintaan jää anodisoinnin jälkeen läpinäkyvä alumiinioksidikalvo. (Siikanen, 2009, s. 204).

Menetelmiä, joilla anodisointia voi suorittaa on useita, mutta ne ovat periaatteiltaan samanlaisia. Elektrolyytti, jota anodisoinnissa käytetään, määrittää anodisoitujen kerrosten ominaisuuksia. Rikkihappoa suositetaan sen edullisuuden ja käyttöystävällisyyden vuoksi. Suurin kerrospaksuus, jonka rikkihapon avulla anodisoinnissa alumiinille voi saada on 30 mikrometriä. Kun käytetään rikkihappoa anodisoinnin elektronina, menetelmä on silloin joko normaali anodisointia tai kova-anodisointia. Kuvassa (1) nähdään suositeltavat kerrospaksuudet, joita normaalilla anodisoinnilla voidaan tehdä. Kova-anodisointi valitaan, kun halutaan pinnan kerroksista erikoiskovia. (Tunturi, P. 1994, s. 49)

Kuva 1. Normaalin anodisoinnin oksidikerroksen paksuus käyttötarkoituksen mukaan (Alumeco Group, n.d.).

Normaali anodisointi	
10 µm	Normaali kuormitus sisätilassa.
15 µm	Kova kulutus sisä- tai ulkotilassa kuivassa ja puhtaassa ilmassa.
20 µm	Normaalista huomattavaan kuormitukseen ulkotilassa (esim. kuljetus- ja rakennusala). Huomattava kuormitus kemiallisten vaikutuksien alaisena sisätilassa (esim. elintarviketeollisuus).
25 µm	Pinta altistuu suurelle kuormitukselle korrosoivassa ympäristössä tai kulutuksen seurauksena

Alumiinin hitsaus ja muovaus on tehtävä ennen alumiinin anodisointia. Anodisoinnin jälkeen alumiinin pinnasta tulee eristävä, eikä pinta näin ollen sovellu enää hitsaamiseen. Alumiinin muovaus tehdään myös ennen anodisointia, koska anodisoitu kerros ei kestä sitä.

Kaikkia alumiiniseoksia voidaan anodisoida, mutta niitä ei tämän jälkeen pystytä enää lämmittämään yli 100 °C, koska oksidikerros alkaa halkeilemaan. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.130) Anodisointia voi alumiinin lisäksi suorittaa titaanille, magnesiumille, niobiumille ja tantaalille (Antila ym. 2008, ss. 182–184).

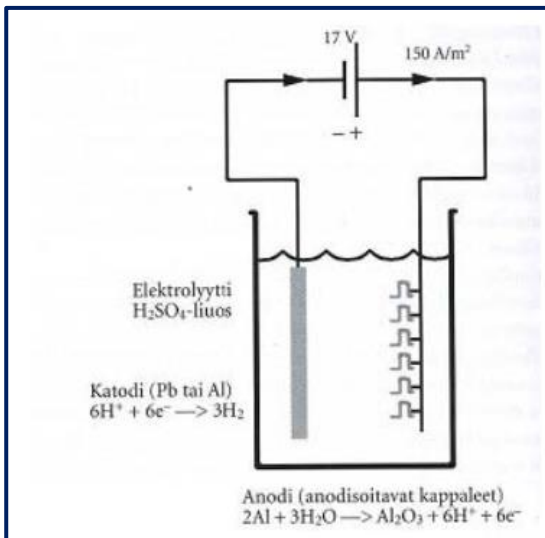
3.1.1 Anodisointiprosessi

Anodi, katodi ja elektrolyytti ovat suljetun virtapiirin keskeisiä osia, näistä muodostuu anodisoinnin sähkökemiallinen systeemi. Kuvassa (2) havainnollistetaan anodisointi prosessin kulkua. Yksi tärkeä osa tätä sähkökemiallista systeemiä on myös ulkoinen jännitelähde, mistä virran syöttö tapahtuu. (Antila ym. 2008, ss. 182–184.)

Anodi on anodisoitava kappale, katodina toimii alumiini, hiili, ruostumaton teräs tai lyijy ja elektrolyytinä happo. Tavallisin käytetty happo on rikkihappo, mutta myös kromihappo,

fosforihappo tai oksaalihappo käy tähän tarkoitukseen. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.132)

Kuva 2. Alumiinin anodisointiprosessi (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET, 2002, s. 132).



Anodi on anodisoitava kappale, katodina toimii alumiini, hiili, ruostumaton teräs tai lyijy ja elektrolyytinä happo. Tavallisin käytetty happo on rikkihappo, mutta myös kromihappo, fosforihappo tai oksaalihappo käy tähän tarkoitukseen. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.132)

Kun elektrolyysiin syötetään tasa- virtaa, alkaa anodina toimivan alumiinin pinnalla tapahtua muutos, jossa siihen alkaa muodostua oksidia. Katodista vapautuu samaan aikaan vetyä. Näiden yhteisestä vaikutuksesta syntyy alumiinin pinnalle kerros oksidista ja mikrohuokosista. Huokosia muodostuu kerrokseen, koska alumiinioksidi liukenee osittain alumiinisulfaattina. Tämä on edellytys prosessin jatkumiselle, koska oksidikerroksella ei ole sähkönjohtokykyä.

(Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.131)

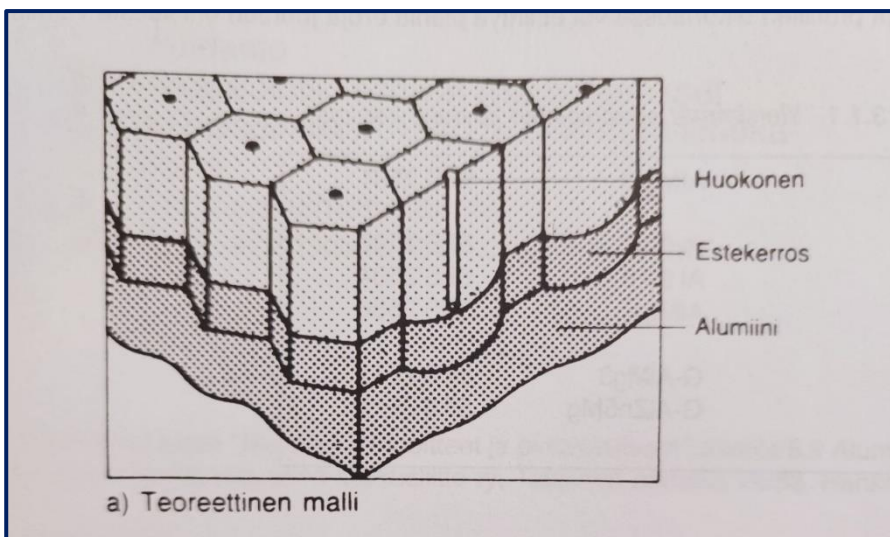
Jännite, jota anodisoinnissa käytetään vaikuttaa huokosten lukumäärään. Korkeammalla jännitteellä saadaan aikaan vähemmän huokosia. Myös alumiinin seostyyppi ja elektrolyysi vaikuttaa siihen, minkä kokoisia huokokset ovat halkaisijoiltaan. Huokosten halkaisija ovat kooltaan 1,2–3,3 mikrometriä. Huokosten koko ja lukumäärä vaikuttaa syöpymiskestävyyteen,

sähkövastukseen, mekaaniseen kulutuskestävyyteen ja anodisointikerroksen kykyyn absorboida väriaineita. (Tunturi, 1994, s.47)

Anodisointi aikaan saa pinnan, jossa on kolme kerrosta. Alimpana kerroksessa on alumiini, seuraavana estekerros ja päällä huokonen. Kuvassa (3) on esitelty anodisoidun pinnan eri kerrokset. Anodisointiin tekoon käytetyllä menetelmällä ei ole väliä, lopputulos kerroksille on samanlainen, joka kuvasta nähdään. Estekerros on kolmesta kerroksesta keskellä, lähimpänä metallia. Estekerroksen kasvuun vaikuttaa miten elektrolyytti liuottaa kerrosta.

Jos liuotusta ei tapahdu, jännite kasvaa ja samalla viran tulo laskee ja estekerros jää ohueksi. Jos liotus elektrolyytin ja kerroksen välillä tapahtuu, kasvaa estekerros pylväsmäisesti. Liukenemista kutsutaan pisteliukenemiseksi, koska se jättää huokosiin reiän. Reiän pituus huokosessa jatkuu yläpinnasta estekerrokseen saakka. Estekerros on hyvin tiivis ja paksuudeltaan pieni, noin 2 mikrometriä. (Kunnossapitoyhdistys ry, 2004, ss. 638–639)

Kuva 3. Anodisoidun alumiinin pinta (Kunnossapitoyhdistys ry, 2004, s 638)



3.1.2 Värjäysmenetelmät

Anodisoidun alumiinin voidaan värjätä monella erilaisella tavalla. Teollisuudessa käytössä olleita menetelmiä on ollut epäorgaaninen kemiallinen kastovärjäys, orgaaninen kemiallinen

kastovärijäys, erikoisseosten integraalivärijäys sulfoonihapolla, 2 –vaiheinen sähköinen vaihtovirtavärijäys metallisuoloilla ja sähköisen ja adsorpoivan värijäyksen yhdistelmä. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.134)

Orgaanisten väriaineiden käyttö kastovärijäämisellä on kustannus- ja ekologisista syistä kuitenkin syrjäyttänyt osan näistä edellä mainituista menetelmistä (Clariant, 2015, s.4).

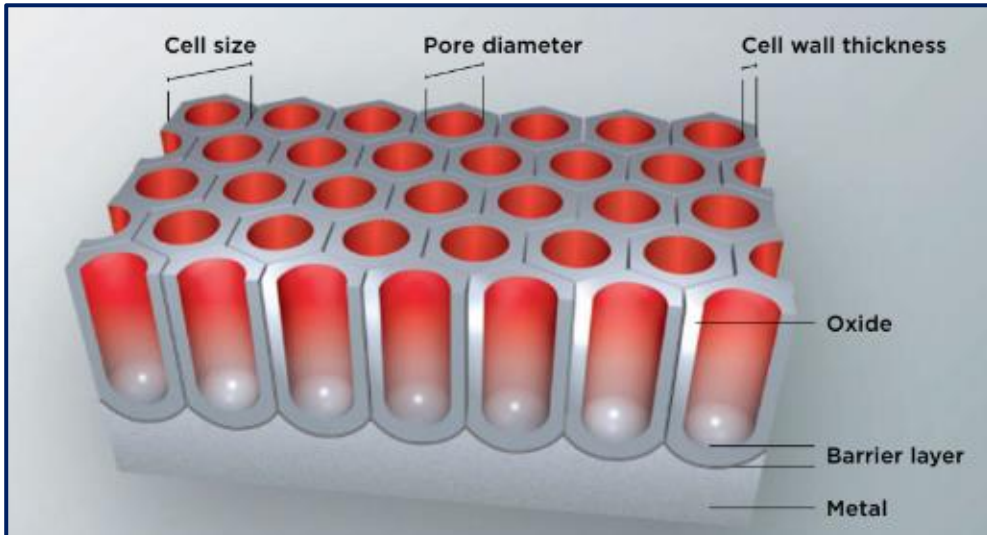
Anodisoitu alumiinia voidaan myös värjätä itsevärijäysprosessissa, jolloin värjäytyminen tapahtuu anodisointiprosessissa. Värjäytymisen saa aikaan anodisoinnissa käytetty erikoiselektrolyytti, erikoisseos tai näiden kahden yhdistelmä. (Tunturi, 1994, s. 50)

Osa alumiinin ja alumiiniseosten laaduista vaikuttaa värijäyksessä saavutettuun sävyyn, koska niiden luontainen pohjasävy vaihtelee, riippuen käytetystä seoksesta. Magnesiumin ylittäessä 5 % koostumuksen, anodisoidusta pinnoitteesta tulee himmeää. Mangaani ja kromi pieninä määrinä antaa kellertävää ja isompina määrinä tummentavaa sävyä. Pii taas harmaannuttaa, jos sitä on yli 1 %. Kuparilla pienissä määrinä ja sinkillä ei ole merkittävää vaikutusta alumiinin sävyihin. (Clariant, 2015, s.8)

Alumiinin värijäysprosessi on välivaihe, joka tapahtuu anodisoinnin ja tiivistyksen välissä. Jotta värijäys onnistuu ja saadaan kestoiltaan erinomaisia värejä, on koko prosessi suoritettava tarkasti ja oikein. Värijäysprosessi voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen. Ensimmäisenä väriainemolekyylit siirtyvät huokosiin, toiseksi adsorptio tapahtuu anodisen pinnoitteen ulkopuolella ja kolmantena diffuusio, jolloin väriainemolekyylit siirtyvät ulkopinnalta huokosen reikien kautta pinnoitteen sisäpuolelle. (Clariant, 2015, s.6)

Anodinen pinnoite koostuu kuusikulmaisista kennoista ja jokaisen kennon keskellä on huokonen, jonne väriainemolekyylit pitäisi asettua värijäysprosessissa. Kuvassa (4) on havainnoinninen kennojen rakenne. Värijäysprosessiin vaikuttaa, miten väriainemolekyylit laskeutuvat pinnoitteen huokosjärjestelmään. (Clariant, 2015, s.5)

Kuva 4. The aluminum oxide coating (Clariant, 2015, s.5)



Anodisoidun alumiinin värjäysprosessissa väriaineen kiinnitys perustuu siihen, että vetysulfaatti-ionit vaihtavat paikkaa negatiivisten ionien kanssa. Tätä sitoutumisprosessia voidaan yrittää voimistaa vetysilloilla tai van der Waals voimilla. Alumiinin pinnan jäykkyys on syy siihen, että nämä voimistamiskeinot eivät toimi yhtä hyvin, kuin esimerkiksi tekstiiliväräyksessä käytettäville selluloosa- ja proteiinimolekyyleille. (Clariant, 2015, s.6)

Pääasiat, jotka vaikuttavat alumiinin värjäykseen rikkihappo- tasavirta anodisoinnin avulla ovat värjäyslämpötila, värjäämiseen käytetty aika, optimaalinen pH väriaineelle, värikonsentraatio eli väriainepitoisuus ja mahdolliset epäpuhtaudet. Anodisoitu alumiini suositellaan huudeltavan ennen värjäystä, jotta epäpuhtauksien kulkeutuminen minimoituu värinesteeseen. Värinesteen pH:n stabilointi ja säätäminen on tarpeen toistuvissa värjäyksissä, koska pH muuttuu muun muassa veden, anodisointi hapon vaikutuksesta. PH:n säätöaineita on esimerkiksi natriumasetaatti, ammoniumasetaatti, ammoniakki ja etikkahappo. Värjäyksessä käytettäväksi vedeksi suositellaan ionivaihdetta vettä. Veden ei suositella sisältävän suurelta osalta klorideja, fosfaatteja, silikaatteja tai rautaa. (Clariant, 2015, ss. 18–23)

Kuten edellä jo on mainittu, orgaanisten väriaineiden käyttö on vakiinnuttanut paikkansa anodisoidun alumiinin värjäyksessä. Myynti- insinöörinä Candor Oy:ssä toimiva Hannu Pyörilä kertoo sähköpostihaastattelussa, että Suomessa suosituin väri anodisoinnissa on kastoväri musta Sanodal deep black MLW. Tämän värin käyttöosuus on noin 90 % kaikista käytössä olevista väreistä. Työn liitteeksi on lisätty tämän värin käyttösuositukset ja värjäysnesteen käyttöhuolto kokonaisuudessaan auttamaan anodisoinnin hahmottamista teollisesti.

3.1.3 Tiivistys

Kun halutaan mahdollisimman suuri korroosion kestävyys, on anodisoitu alumiinin pinta tiivistettävä. Värjäys suoritetaan ennen tiivistystä. Tähän tarkoitukseen sopivin on ionivaihdettu kuuma vesi tai höyryttäminen. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.133)

Yksinkertaisimmillaan tiivistys voidaan tehdä kastamalla anodisoitu kappale kuumaan veteen. Anodisoidun alumiinin huokokset sulkeutuvat, koska alumiinioksidi muuttuu bohemiitiksi tilavuuden muutoksen aikana. Muita tiivistysmenetelmiä on höyrytys, tiivistys nikkeliaseatilla, tiivistys dikromaattilla, kylmätiivistys ja tiivistys orgaanisella aineella. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET. 2002, s.137)

Suotuisat olosuhteet tiivistykseen, kun käytetään metodina veteen kastamista: lämpötila 99°C (minimissään 96 °C mutta alle 100 °C), pH:n arvo 5,5–6,5, johtokyky alle 50 mikrosekuntia per senttimetri ja aika 1–3 minuuttia. (Kunnossapitoyhdistys ry, 2004, s.639)

Tiivistyksen aikana huokosiin muodostuu bohemiittia, koska alumiinioksidi reagoi veden kanssa. Bohemiitti on ominaistilavuudeltaan suurempi kuin alumiinioksidin. Tästä johtuen huokokset menevät kiinni ja sen jälkeen tämä kerros ei enää ime itseensä korroosiota aiheuttavia aineita. (Kunnossapitoyhdistys ry, 2004, s. 640)

4 Työn tilaaja esittely

Työn kokeelliset osuudet, anodisointi ja värjäys, tehtiin Hamk Tech- tutkimusyksikön laboratoriossa. Toimeksiantaja ja tilaaja työlle oli Biocolour- hanke.

4.1 Hamk Tech

Hämeenlinnassa Hämeen Ammattikorkeakoulun alaisuudessa toimiva Hamk Tech on tutkimusyksikkö. Hamk Tech -tutkimuskeskuksen nimi oli aiemmin Ohutlevykeskus, mutta tämä muutettiin vuonna 2018, toimintaa paremmin kuvaavaksi. Nimen muuttaminen mahdollistaa tutkimuksien laajentamisen alkuperäisestä ohutlevy- ja teräsrakennus tutkimusyksiköstä moniin muihinkin tutkimuksiin. Tämä nykyinen toiminta kattaa muun muassa 3D-teknologioihin, rakennusten energiatehokkuuteen ja valmistuksen robotiikkaan liittyviä T&K-toimia. Tutkimusyksikkö on ollut toiminnassa hiukan yli kaksikymmentä vuotta ja maailmanlaajuisesti se on jo saavuttanut kärkitason ensimmäisillä tutkimustasoillaan ohutlevy- ja teräsrakentamisen saralla.

Hamk Tech -työntekijät ovat hyvin monesta eri kansallisuudesta ja tutkimuskeskus panostaa kansainväliseen tutkimustoimintaan. Näin on mahdollista tukea yhteistyöyritysten kansainvälistä kilpailukykyä. Isoimpia yhteistyökumppaneita Hamk Tech -ohutlevykeskuksella on teollisuudessa. Erityisesti Hamk Tech -tutkimusyksikköä kiinnostaa yritykset, joilla on edellytykset vientiin sekä kuntien ja kaupunkien yhdyskuntarakenteista ja rakentamisesta vastaavat toimijat. Muutamia yrityksiä ovat muun muassa SSAB Europe Oy:n, Ruukki Construction Oy:n ja Sisu Akselit Oy:n. Hamk Tech -ohutlevykeskuksen yhtenä keskeisenä tavoitteena on ekologisuus teknologiaratkaisuissa, innovatiivisuutta unohtamatta.

4.2 Biocolour

Biocolour on hanke, johon kuuluu monia eri yrityksiä, kuten myös edellä mainittu Hamk Tech tutkimusyksikkö. Hankkeen päätarkoitus tutkia ja kehittää menetelmiä, joilla voidaan tuottaa bioväriaineita teolliseen tuotantoon. Bioväriaine on luonnonväri, mutta myös biopohjaiset väriaineet kuuluvat tähän ryhmään. Biopohjaisia värejä ovat värit, joiden rakennetta tai syntytapaa on muunneltu biotekniikan avulla. (Biocolour, n.d.)

Hankkeen tulevaisuus on turvattu vuoteen 2025 asti rahoituksen avulla, jonka on myöntänyt Strategisen tutkimuksen neuvosto. Biocolour -hankkeessa on kahdeksan eri yliopistoa tai

tutkimuslaitosta Suomesta ja myös ulkomailta. Myös useat yritykset ovat mukana, esimerkiksi Nanso, joka valmistaa tekstiilejä. Yritykset ovat antaneet hankkeelle tuoteprototyyppejä testattavaksi bioväriaineilla. (Tutkijat haastavat synteettisten värien valta-aseman – myös luonnonvärejä voidaan tuottaa teollisessa mittakaavassa, 2021)

Koska Biocolour -hankkeesta halutaan saada hyötyä myös jatkossa tutkijoille ja yrityksille, tehdään siitä laaja tietokanta. Tähän tietokantaan siirretään tieto mistä väriaineita saatiin, miten ne toimivat ja mihin niitä voidaan käyttää. (Biocolour, n.d.)

5 Työssä käytetyt menetelmät ja luonnonväriaineet

Seuraavana esitellään työssä käytetyt anodisointimenetelmä, luonnonväriaineet ja väriaineliuosten valmistaminen. Viimeisenä kerrotaan värianemittauksesta Datacolor 600 TM -spektrofotometrillä, joka suoritettiin kaikille testeille värjäyksen jälkeen.

5.1 Anodisointi Hamk Tech -laboratoriossa

Työssä alumiinin anodisointi- ja värjäystestit tehtiin Hamk Tech –tutkimuskeskuksen laboratoriossa. Alumiinina käytettiin, yhtä testiä lukuun ottamatta, elintarvikekaupasta saatavaa alumiinifoliota, jonka paksuus oli 12 mikrometriä. Yhdessä testissä käytetty alumiininlaatu oli EN AW-6063 T6. Elektrolyttinä oli käytössä 2 molaarinen rikkihappo (H_2SO_4).

Alumiinin pinnan aktivoiminen ennen anodisointia suoritettiin 1,5 molaarisella natriumhydroksidilla (NaOH). Väriiliuokset sekoitettiin lämpölevyllisellä magneettisekoittajalla Yellow line MAG HS 7 -laitteella ja pH:n mittaukset suoritettiin Mettler Toledo -merkkisellä pH-mittarilla. Virtalähteenä käytettiin UniSource PS-3010 Single Output Power Supply -laitetta. Kuvassa (5) on näkyvillä käytetty laitteisto, jolla anodisointi suoritettiin ja väriaineena oli kuvanottohetkellä paju.

Kuva 5. Anodisoinnissa käytetty laitteisto, Hamk Tech- tutkimuskeskus

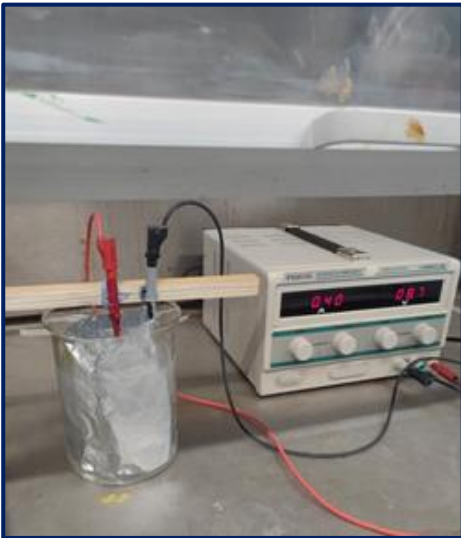


Alumiinifoliosta leikattiin 15 cm leveydeltään 40 cm pituudeltaan kokoinen pala, joka toimi katodina. Katodina toiminutta alumiinia pystyttiin käyttämään testeissä, jotka tapahtuivat 8 h aikana. Leikattu alumiinifoliopala puhdistettiin asetonin avulla, ennen asettamista noin 800 ml kokoiseen dekanterilasiin. Dekanterilasiin alumiinifolio asetettiin sylinterimäisesti, lyhyet sivut vastakkain. Kaksi molaarista rikkihappoa (H_2SO_4) kaadettiin dekanterilasiin, niin että katodi oli kokonaan rikkihapon peitossa.

Anodi, anodisoitava alumiinifolio oli kooltaan 3 cm ja leveydeltään 10 cm pituudeltaan kokoinen. Näitä tarvittiin kaikissa testeissä yhteensä 21 kappaletta. Jokainen kappale puhdistettiin ensin asetonin avulla ja sen jälkeen upotettiin 5 sekunniksi NaOH- liuokseen. NaOH- liuoksen tarkoitus oli aktivoida alumiinifolion pinta ennen anodisointia, tämä näkyi kuplintana, kun vetykaasu vapautui alumiinista. Tämän jälkeen anodit huudeltiin ionivaihdetulla vedellä huolellisesti ja kappaleet olivat valmiit anodisointiin.

Anodina toiminut alumiinifolio kiinnitettiin virranlähteen plus anturiin ja asennettiin rikkihappoliuokseen niin, ettei katodi ja anodi koskenut toisiinsa. Katodiin kiinnitettiin virtalähteen miinus anturi. Kuva (6) havainnollistaa alumiinin anodisointiprosessia, jossa punaiseen plusanturiin on kiinnitetty anodi ja mustaan miinusanturiin on kiinnitetty katodi. Virran syöttö on myös käynnissä kuvassa.

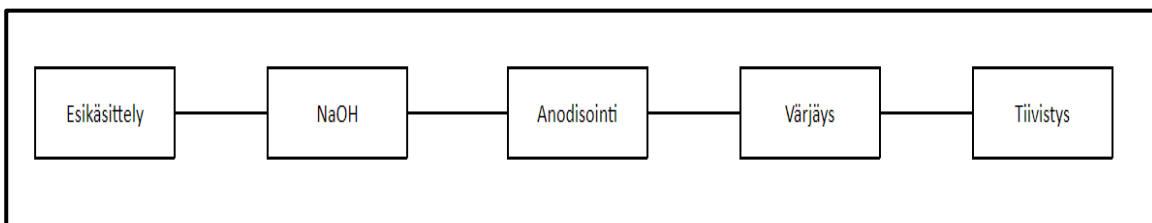
Kuva 6. Hamk Tech - laboratorio, anodisointi



Virtalähde laitettiin päälle ja jännite asennettiin 8–9 volttiin ja virraksi tuli 0,4 ampeeria (A). Elektrolyysiä alkoi tapahtumaan, kun katodissa (vety) näkyi kuplimista. Elektrolyysiä pidettiin käynnissä 20 minuuttia. Tämän jälkeen alumiinitestit olivat valmiita värjättäväksi. Väriliuoksen lämpötila, värjäysaika ja pH määräytyivät värinä käytetyn luonnonvärin mukaan. Värjäys tapahtui yksinkertaisesti kastamalla testikappale värinesteeseen ennalta määräytyksi ajaksi.

Anodisoidun ja värjätyin alumiinin tiivistys tapahtui värjäysprosessin jälkeen. Osa testeistä jätettiin tiivistämättä. Ionivaihdettua vettä lämmitettiin 100 °C ja testikappaletta pidettiin siinä 10 minuuttia. Kuvassa (7) anodisointiprosessin vaiheet esitetty yksinkertaisena kaaviona. (Royal society of chemistry, n.d.)

Kuva 7. Anodisointiprosessin vaiheet työssä



5.2 Paju (*Salix*)

Paju on laajasti Suomessa levinnyt puulajike. Erityisen paljon paju viihtyy kosteilla kasvupaikoilla. Pelkästään Suomessa pajulajeja esiintyy kahtakymmentä erilaista ja niillä on yhdeksän alalajeja (Räisänen ym., 2020, s. 109)

Pajusta ja tarkemmin ottaen sen kuoresta, on saatu erotettua ruskeaa väriainetta. Pajusta on saatu myös erotettua mustaa väriä juurista, silmuista keväisin esiintyvää punaista ja keltaista väriä lehdistä. Kasveista, joista saadaan ruskeaa väriainetta, toimii värjäävinä ainesosina flavonoidit ja tanniinihapot. (Biertümpfel & Wurl, ss. 50–51)

Tanniini on ominaisuudeltaan heikko happo. Vesiliukoisena tanniini pystytään uuttamaan lämpimään veteen. Tanniineilla on kyky yhdistyä proteiini- että selluloosakuituihin. Yhdistettynä pieneen määrään rautaa saadaan tanniinista aikaan harmaa tai musta.

Tekstiilivärjäyksessä tanniinin yhdistyessä peittäusaineisiin, ne muodostavat veteen liukenemattomia mineraali tannaatteja. Väriaineenlähteenä tanniini ovat haalistumista hyvin kestäviä.

Tanniinihappo saattaa antaa myös ruskean lisäksi punaista väriä, tämä johtuu siitä, että sisältää tiivistynyttä tanniinia. Nämä kuitenkin ovat usein laadultaan heikompia tanniinin lähteitä ja reagoivat huonommin rautapeittäusaineisiin. Näiden käyttökohteita ovat: proteiinikuiduille suoraan värjäys tai peittäusvärinä proteiinille ja selluloosalle. Lisäksi ruskeita sävyjä tuottavat värit vaativat usein pitkän värikylvyn tekstiilivärjäyksessä. (Boutrup & Ellis, 2018, ss. 43-48)

Uutolla tarkoitetaan kemiallista erotusmenetelmää ja tässä työssä uuttoa käytettiin pajun värjäysprosessissa. Uutossa käytetään hyväksi erilaisten yhdisteiden liukoisuus ominaisuuksia. Nämä riippuvat siitä, millainen yhdisteiden ja liuottimien kemialliset luonteet ovat ja miten ne toimivat. Parhaiten toimivat ne, joilla ne ominaisuudet ovat mahdollisimman samanlaiset. Yhtenä pääperiaatteena voidaan pitää, että pooliset liuottimet liukenevat poolisiin ja toisinpäin poolittomat poolittomiin. (Orgaanisen kemian verkosta, n.d.)

Pajun uutto suoritettiin opinnäytetyössä laboratoriotiloissa. Uuttoja suoritettiin kahdella eri tavalla. Erot uuttoihin muodostuivat nesteen ja hakkeen keittolämpötilojen välillä.

Uutto 1: pajuhaketta mitattiin 100 grammaa ja laitettiin 10 litraiseen teräskattilaan. Ionivaihdettua vettä, 3 litraa, kaadettiin hakkeiden sekaan. Seosta keitettiin 90 minuuttia 100 °C vedessä. Tämän jälkeen suoritettiin imusuodatus, jonka avulla saatiin suodatettua pajuhakkeet pois nesteestä. Hakkeet jäähdytettiin ja heitettiin roskeen. Nestettä haihdutettiin 100°C niin kauan, että siitä oli jäljellä 450 millilitraa. Uutto jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi ja säilytettiin jääkaapissa.

Uutto 2: pajuhaketta mitattiin 100 grammaa ja laitettiin 10 litraiseen teräskattilaan. Ionivaihdettua vettä 3 litraa kaadettiin hakkeiden sekaan. Tätä seosta keitettiin 80 °C 90 minuuttia. Seuraavaksi tehtiin imusuodatus samalla tavalla kuin ensimmäisessä uutossa.

Imusuodatuksen jälkeen nestettä oli 2 litraa, jota haihdutettiin kattilassa 80 °C niin kauan, että nestettä oli jäljellä 1,5 litraa. Uutto jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi ja säilytettiin jääkaapissa.

5.3 Indigo/Morsinko, *Isatis tinctoria*

Suomessa viljellään morsinko-kasvia ja sitä myös esiintyy luonnossa. Esiintymisalueet luonnon morsingolla on lähinnä ilmastoltaan leudoimmalla rannikolla. Tämän on epäilty olevan Suomen alkuperäislaji, aikaisemman ilmastokauden ajalta. Viljeltynä morsinko viihtyy parhaiten ravinteikkaassa maassa. Kasvi on kaksi- vuotinen ja kukkiessaan sen terälehdet ovat keltaiset. (Luontoportti, n.d.) Maailmalla morsinkoa tavataan luonnossa Euroopassa, läntisessä Aasiassa ja pohjoisessa Afrikassa (Hintsanen, n.d-d).

Morsingon viljelyä on tutkittu Suomessa Lukessa eli Luonnonvarakeskuksessa. Tuloksista selviää, että morsingon viljelyä voidaan tehdä läpi vuoden, talvella myös kasvihuoneolosuhteissa. Morsingon tuotanto edellyttää riittävää kasvihuonetekniikkaa ja valotuskalustoa sekä ravinteiden määrän seuranta. (Tikkanen, 2020)

Morsinko sisältää indigoa, josta sininen väri saadaan aikaan. Indigo on morsingossa värittömänä indikoineina. (Hintsanen, n.d-d) Ainoa värjäyksen kestävä sinistä luonnonväriä saadaan vain

indigoa sisältävistä kasveista (Riihelä n.d-d). Morsingon lehdissä sijaitsee värittömät sinisen värin esiasteet. Tämä pigmentti pelkistetään vesiliukoiseksi leuko-muotoon, jolloin värjättävä tekstiili ottaa vastaan kuituihin liukoisessa muodossa olevan väriaineen. Ilman happi hoitaa vaikutuksellaan värjäytymisen siniseksi, kun tekstiili otetaan pois värikylvystä. (Räisänen ym., 2020, s. 34)

Indigon värjäysprosessi on vaativampaa kuin useiden muiden luonnosta saatavien väriaineiden. Synteettinen indigo on molekulaarisesti identtinen luonnon indigon kanssa, mutta synteettinen indigo valmistetaan teollisin, kemiallisin prosessein ja on ympäristöä kuormittavaa. (Boutrup & Ellis, 2018, ss. 48-49)

Kyppivärjäys on todella vanha jo rautakaudelta peräisin oleva värjäysmetodi (Elävä perintö, 2022). Kyppivärejä ovat muun muassa indigo, indantreenovärit ja dibromi-indigo (Riihelä n.d-d).

Työssä käytettiin värjäystesteissä kyppivärjäysmenetelmää, kun haluttiin testata indigoväriainetta anodisoidun alumiinin värjäykseen. Värikyypin tekeminen aloitettiin ottamalla 800 millilitran dekantterilasiin vettä 15 millilitraa ja lämmittämällä 50 °C. Tästä dekantterilasista tuli vesihaude pienemmälle 250 millilitran kokoiselle dekantterilasille. Pienempään dekantterilasiin sekoitettiin natronlipeää 30 millilitraan ionivaihdettua vettä. Natronlipeä muutti nesteen pH:n 10–11. Indigovärijauhetta 2 grammaa sekoitettiin nesteeseen seuraavaksi, natronlipeän jälkeen.

Erilliseen dekantterilasiin mitattiin lämmintä vesijohtovettä 6 millilitraa, johon sekoitettiin 2 grammaa hydrosulfaattia. Sekoittunut hydrosulfaatti-vesiseos kaadettiin indigo- natronlipeän sekaan. Seosta pidettiin vesihauteessa 30–60 min, ja vesihauteen lämpötila oli tasaisesti 50°C koko lämmityksen ajan. Indigo väriaine pelkistyy käyttökelvottomaksi yli 60°C, joten lämmitysvaiheessa on oltava tarkkana lämpötiloista. Kun väriliuos oli ollut tarvittavan ajan vesihauteessa, oli se valmis värjäykseen.

5.4 Karmiinihappo, kokenillikirva (*Dactylopus coccus*)

Karmiinihappoa tuottavat naaraspuoliset kokenillikirvat. Väriaine saadaan keräämisen jälkeen erotettua, kuivattamalla ja murskaamalla kirvat. Yhteen kilogrammaan kokenilliä tarvitaan 150 000

kappaletta kirvoja. Karminihappoa on yhdessä kirvassa noin 17–24 % sen painosta. Väriaine, jota kirvoista saadaan, on karminihapon glykosidia. (Hintsanen n.d-c)

Alkuperäisesti kokenillikirvat on kotoisin Meksikosta, mutta niitä on viety trooppisiin ja subtrooppisiin maihin. Peru on tällä hetkellä isoin kokenil -tuottaja maailmassa, mutta myös etelä- ja keski-Amerikassa sekä Kanarian saarilla on kasvatusta ja vientitoimintaa. Suurin osa kokenil -väriaineista tuotetaan kosmetiikkaan ja elintarvikkeisiin, vähenemissä määrissä tekstiilivärykseen. (Hintsanen n.d-c) Kokenillista saatavat värit ($C_{22}H_{22}O_{13}$) on punaisen värin eri sävyjä ja violettiä, riippuen värjättävästä materiaalista, pH:sta ja käytettävistä pureteaineista. (Hintsanen n.d-c)

Kokenil -väriaine, tekstiiliväryksessä reagoi pH:n muutoksiin herkästi. Kun värjäysnesteeseen pH on happopitoinen, syntyy värjäyksessä punaista. Emäksinen neste värjää tekstiiliä violetin suuntaan. Tinalla on saatu aikaan kokenillilla värjäämiseen syvempää punaista, purppuraa ammoniakilla ja syvää violettiä käyttämällä rautaa. Villan värjäyksessä kokenillia voidaan käyttää ilman pureteaineita. Yleensä sitä käytetään sekä proteiini- että selluloosakuiduille pureteväriinä. (Boutrup & Ellis, 2018, s.31)

Tämän työn karminihappotesteissä käytettiin kokenil -väriainetta, kun testattiin karminihappoa anodisoidun alumiinin värjäämiseen. Samalla jauheella voi kotiolosuhteissa värjätä esimerkiksi villalankoja. Työssä käytettiin samoja määriä kokenil -väriainetta, kuin synteettiselle väriaineelle tehdyissä testeissä.

Kokenil -värinesteeseen valmistus aloitettiin mittaamalla värijauhetta 1,5 grammaa ja lisäämällä jauhe 1 desilitraan kiehuvaa vettä. Tätä värijauhe -vesiseosta sekoitettiin niin kauan, että se oli liuennut veteen. Seuraavaksi väriaine -vesi seoksen päälle kaadettiin 7 desilitraa kylmää vettä ja seosta oli yhteensä 8 desilitraa. Tämä määrä puolitettiin ja jaettiin kahteen eri dekanterilasiin, joihin molempiin tuli värinestettä 4 desilitraa. Näihin kahteen eri liuokseen laitettiin toiseen väkiviinaetikkaa (etikahappopitoisuus 10 %) 10 grammaa ja toiseen suolaa 10 grammaa, tarkoituksena saada kaksi erilaista pH:ta värinesteisiin. Värinesteet olivat näiden vaiheiden jälkeen valmiita käytettäväksi värjäämiseen. (Riihelä, n.d)

5.5 Värimittaus

Värimittaukset värjäytyistä testikappaleista suoritettiin Datacolor 600 TM -spektrofotometrillä. Väri mitattiin jokaisesta testistä yhdestä kohtaa, joka oli puhdistettu vedellä ennen mittauksen ottoa. Mittaustulokset perustuvat CIELAB-systeemiin, jonka tuloksena saadaan L-, a ja b-arvot. Näiden yhteistuloksena muodostuu väriavaruus, joista tulosten muutosta voidaan analysoida. L- arvoilla mitataan testitulosten valoisuutta, arvoasteikko on nolasta sataan. Nolla kuvastaa mustaa näytettä ja sata on täysin kirkas valkoinen. A-arvot kertovat testituloksien vihreydestä ja punaisuudesta, jotka ovat toistensa vastavärit. Kun tulos on miinuksen (-a) puolella, sitä vihreämpi on näyte ja positiivisempi (+a) tulos on punaisempi. B- arvot värimittauksessa kertovat tuloksen sinisyydestä ja keltaisuudesta. Nämä kaksi väriä ovat myös toistensa vastavärit. Negatiivinen (-b) tulos antaa sinisemmän tuloksen ja positiivinen (+b) keltaisemman tuloksen.

Tässä työssä keskityttiin pääasiallisesti DE- kokonaisvärimuutoksiin, jotka voidaan laskea L-, a- ja b- arvojen perusteella. Mitä suurempi tämä DE-arvo on testituloksissa, sen suurempi on myös kokonaisvärimuutos.

6 Testit

Testit suoritettiin Hamk Tech -tutkimuskeskuksen laboratoriossa. Anodisointi suoritettiin jokaiselle testikappaleelle mahdollisimman yhteneväisellä tavalla. Eroavaisuuksia testeissä oli väriliuoksien värjäämislämpötiloissa tai testikappaleiden värjäysajoissa sekä pH:n arvoissa. Osa testeistä jätettiin anodisoinnin ja värjäämisen jälkeen tiivistämättä tarkoituksenmukaisesti.

Alumiinifoliotestikappaleet olivat kooltaan 10 cm pitkiä ja leveydeltään 3 cm. Alumiinina testeissä käytettiin alumiinifoliota, yhtä testiä lukuun ottamatta. Tämä yksi testi tehtiin alumiini laadulle EN AW-6063 T6. Etikkahappo, jota testeissä käytettiin pH:n muutoksissa apuna, oli elintarvikekaupasta saatavaa väkiviina etikka ja tämän etikkahappopitoisuus oli 10 %. PH:n muutoksissa suolan avulla, testeissä käytettiin korroosiotesteissä käytettävää Sodium chloride -merkkistä suolaa eli natriumkloridia.

6.1 Synteettinen väri

Ensimmäisinä testeinä työssä tehtiin alumiinin värjäys anodisoinnin avulla synteettisellä Nitor - tekstiilivärillä. Tässä testissä väriliuoksia tehtiin kaksi, molemmat eri pH:n arvoilla. PH:n arvot muutettiin suolan ja etikkahapon avulla. Väriliemen valmistukseen käytettiin myyntipakkauksessa olevia käyttöohjeita tekstiilivärjäykselle väriliuoksen teossa.

Väriliemen valmistus aloitettiin sekoittamalla Nitor-värijauhetta 1,5 grammaa 100 °C asteiseen ionivaihdettuun veteen, jota oli 1 desilitra. Tähän lisättiin sekoituksen jälkeen 7 desilitraa kylmää vettä. Tämä 8 desilitran väriaineseos puolitettiin jälkeen ja saatiin kaksi 4 desilitran väriaineliuosta. Toiseen 4 desilitran väriaineseokseen laitettiin etikkahappoa 10 grammaa ja toiseen väriliemeen 10 grammaa suolaa.

6.1.1 Suola, synteettinen väri

Suola, synteettinen väri- testi aloitettiin anodisoimalla alumiinifolio. Tämän jälkeen anodisoitu alumiinifolio laitettiin suola- väriaine liuokseen 20 minuutiksi ja nestettä pidettiin tasaisesti 85 °C koko värjäyksen ajan. Suola-väriseoksen pH:n arvo oli 8.52, ennen anodisoidun testikappaleen laittoa väriaineseokseen. Värjäyksen jälkeen testipala laitettiin dekanterilasiin kiehuvaan 100 °C veteen, jotta anodisoitu alumiini tiivistyisi.

6.1.2 Etikka, synteettinen väri

Etikka, synteettinen väri- testi aloitettiin anodisoimalla alumiinifolio. Etikka-väriaine liuoksen pH:n arvo oli 3.27. Anodisoinnin jälkeen alumiinifolio laitettiin etikkahappo- väriaine liuokseen 20 minuutiksi ja nestettä pidettiin tasaisesti 85°C värjäyksen ajan. Värjäyksen jälkeen testipala tiivistettiin 100 °C vedessä 10 minuutin ajan. Kuva (8) havainnollistaa synteettisen värin tarttuvuuden anodisoituun alumiinifolioon. Tarttunut väri oli enemmän oranssi kuin punainen.

Kuva 8. Synteettinen väri, vasemmalla suola + synteettinen väri ja oikealla etikka + synteettinen väri



6.2 Paju

Pajulla tehtiin yhteensä viisi erilaista testiä. Eroavaisuudet tulivat värjäyksessä käytettävien aikojen ja lämpötila erojen kautta. Pajulla tehdyissä testeissä, myös uuttoa tehtiin laadultaan kahta erilaista.

6.2.1 Paju ensimmäinen testi

Paju ensimmäinen- testissä käytettiin väriliuoksen valmistuksessa uuttoa 1:stä. Alumiinifolio anodisoitiin ja tämän jälkeen alumiinifoliokappale laitettiin paju- väriliuokseen 10 minuutiksi. Värineste pidettiin koko tämän väräyksen ajan 80 °C. Alumiinifolio tiivistettiin värjäyksen jälkeen 100 °C vedessä 10 minuuttia

6.2.2 Paju, kiehuva vesi

Paju, kiehuva vesi- testissä käytettiin väriliuoksen valmistuksessa uuttoa 1:stä. Alumiinifolio anodisoitiin ja tämän jälkeen alumiinifoliokappale laitettiin paju- väriliuokseen 10 minuutiksi. Värineste pidettiin koko tämän väräyksen ajan 100 °C. Tiivistystä ei tehty.

6.2.3 Paju, koe 1, pH 2,3

Pajun seuraavat kolme testiä tehtiin käyttäen värinestettä, jonka tekemiseen oli käytetty uutto 2:sta. Lisäksi kahdessa viimeisessä testissä käytettiin samaa värinestettä molempien testikappaleiden värjämisessä, eli testeissä Paju, koe 2 pH 4,86 ja Paju koe 3 pH 2,3.

Paju, koe 1, pH 2,3- testi aloitettiin anodisoimalla alumiinifolio. Värieste lämmitettiin 100 °C ja anodisoimisen jälkeen alumiinifoliota pidettiin väriesteessä 15 minuuttia. Väriesteen pH:n mitattiin, kun värjättävä alumiinifolio oli ollut nesteessä 5 minuuttia. PH:n arvo oli tällöin 2,5. Tiivistystä ei tehty värjäamisen jälkeen.

6.2.4 Paju koe 2 pH 4,86

Paju, koe 2, pH 4,86 aloitettiin alumiinifolion anodisoinnilla. Värieste lämmitettiin 80 °C ja siitä mitattiin pH:n arvo, joka oli 4,86. Anodisoitu alumiinifolio laitettiin väriesteeseen ja viiden minuutin kuluttua värjäyksen aloituksesta, mitattiin pH:n arvo uudestaan. PH:n arvo oli siinä hetkellä 2,3. Värjäysaika kokonaisuudessaan oli 15 minuuttia. Värjäyksen ajan jälkeen alumiinifolio otettiin pois väriesteestä ja laitettiin kuivumaan vetokaappiin ilman tiivistystä.

Kuva 9. Vasemmalta oikealle Paju ensimmäinen- testi, Paju, kiehuva vesi- testi, Paju, koe 1, pH 2,3- testi, Paju, koe 2, pH 4,86- testi, Paju, koe 3 pH 2,3- testi



6.2.5 Paju koe 3 pH 2,3

Paju, koe 3 pH 2,3-testi tehtiin heti Paju, koe 2, pH 4,86 jälkeen ja molempiin testeihin käytettiin samaa väriliuosta. Alumiinifoliolle suoritettiin anodisointi ja testi laitettiin 80 °C väriliuokseen ja pidettiin siinä 60 minuuttia. Tiivistystä ei tehty vaan testi laitettiin kuivumaan vetokaappiin. Kuvassa (9) esitetään kaikkien paju testien tarttuvuus alumiinifolioon.

6.3 Indigo

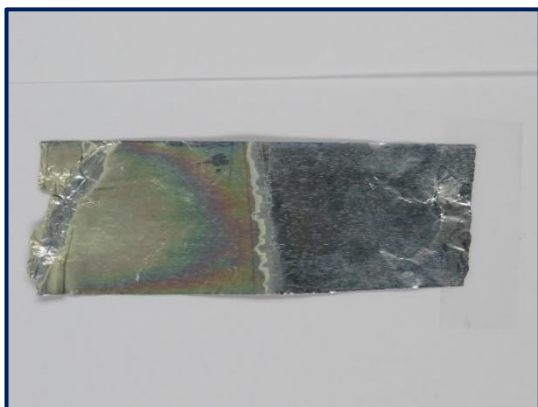
Indigo luonnonväriaineelle tehtiin yhteensä 6 erilaista testiä. Yhtäkään näistä testeistä ei anodisoinnin ja värjäyksen jälkeen tiivistetty, koska kyyppiväri tarvitsee happea värin tarttumiseen materiaaliin.

6.3.1 Ensimmäinen indigo

Ensimmäinen indigo- testin alumiinifolio anodisoitiin ja laitettiin värikyypin 15 minuutiksi. Indigo kyyppin pH:n arvo oli ennen värjäystä noin 11. Indigo värikyypistä pidettiin 80 °C kokovärjäyksen ajan. Värjäyksen jälkeen alumiinifolio laitettiin kuivumaan vetokaappiin. Tiivistystä ei tehty Ensimmäinen- indigo testille. Kuvassa (10) on havainnollistettu Ensimmäinen indigo- testin värin tarttuvuus.

Indigo- kyyppiin laitettiin anodisoidun alumiinifolion kanssa samankokoinen anodisoimaton alumiinifolio. Tätä pidettiin 15 minuuttia värikyypissä. Anodisoimaton ja värinesteessä ollut alumiinifolio nostettiin värikyypistä pois ja laitettiin vetokaappiin kuivumaan.

Kuva 10. Ensimmäinen indigo- testi



6.3.2 Indigo, pH 10,98 koe 1

Indigo pH 10,98 koe 1 on ensimmäinen 6:den osan testisarjasta indigokyyppille, jossa muutettiin testien värinesteiden pH:n arvoja. Testi aloitettiin anodisoimalla alumiini. Tämän jälkeen alumiini kuivattiin käsipaperiin tarkasti ennen indigovärikyppiin laittoa. Värikyppi pidettiin 80 °C koko värjäysprosessin ajan, jonka kesto oli 15 minuuttia. PH:n arvo oli ennen anodisoidun alumiinin laittoa 10,98 ja värjäyksen lopuksi mitattuna 10,83. Alumiinifolio nostettiin pois värikyypistä ja pyyhittiin käsipaperilla kuivaksi ja annettiin kuivua vetokaapissa vuorokausi.

6.3.3 Indigo, pH 10,83 koe 2

Indigo pH 10,83 koe 2 - testissä jatkettiin saman värikyypin käyttöä kuin Indigo pH 10,98 koe 1- testissä. Alumiinifolio anodisoitiin ja kuivattiin käsipaperilla ennen värjäysprosessin aloittamista. Värikyppi lämmitettiin 80 °C ja anodisoitua alumiinia pidettiin siinä 15 minuutin ajan. PH mitattiin värikyypistä ennen alumiinifolion pois ottoa ja arvoksi saatiin 10,77. Värjäysprosessin jälkeen alumiinifolio laitettiin ilman pinnan pyyhkimistä tai tiivistystä vetokaappiin kuivumaan.

6.3.4 Indigo koe 3 pH 9,89

Indigo koe 3 pH 9,89-testiä jatkettiin samalla värikyypillä kuin edelliset kaksi testiä. Alumiinifolio anodisoitiin ja kuivattiin käsipaperilla ennen värjäysprosessin aloittamista. Värikyypin pH oli 10,77

ja tämä muutettiin etikkahapon avulla 9,89. Anodisoitu alumiinifolio laitettiin värikyppiin 15 minuutiksi ja värikyppiä pidettiin 80 °C tämä aika. Värjäysprosessin jälkeen alumiinifolio laitettiin ilman pinnan pyyhkimistä tai tiivistystä vetokaappiin kuivumaan.

6.3.5 Indigo koe 4 pH 7,35

Indigo koe 4 pH 7,35-testiä jatkettiin käyttämällä samaa kyyppiä kuin aikaisemmissa kolmessa testeissä. Värikyypin pH:n arvo oli testiä aloitettaessa 9,89. Tämä pH muutettiin etikkahappoa ja pH- mittaria apuna käyttäen 7,35. Alumiinifolio anodisoitiin ja kuivattiin käsipaperilla ennen värjäysprosessin aloittamista. Alumiinifolio laitettiin värikyppiin 15 minuutiksi ja värikyppiä pidettiin 80 °C tämän ajan. Värjäysprosessin jälkeen alumiinifolio laitettiin ilman pinnan pyyhkimistä tai tiivistystä vetokaappiin kuivumaan vuorokaudeksi.

6.3.6 Indigo koe 5 pH 6,06

Indigo koe 5 pH 6.06-testiä jatkettiin käyttämällä samaa kyyppiä kuin aikaisemmissa testeissä. Värikyypin pH:n arvo oli testiä aloitettaessa 7,35. PH muutettiin etikkahappoa ja pH -mittaria apuna käyttäen 6,06. Alumiinifolio anodisoitiin ja kuivattiin käsipaperilla ennen värjäysprosessin aloittamista. Alumiinifolio laitettiin värikyppiin 15 minuutiksi ja värikyppiä pidettiin 80 °C tämän ajan. Värjäysprosessin jälkeen alumiinifolio laitettiin ilman pinnan pyyhkimistä tai tiivistystä vetokaappiin kuivumaan seuraavaksi vuorokaudeksi.

6.3.7 Indigo koe 6 pH 4,0

Indigo koe 6 pH 4,0-testiä jatkettiin käyttämällä samaa kyyppiä kuin aikaisemmissa testeissä. Värikyypin pH oli testiä aloitettaessa 6,06. Tämä pH muutettiin etikkahappoa ja pH-mittaria apuna käyttäen 4,0. Alumiinifolio anodisoitiin ja kuivattiin käsipaperilla ennen värjäysprosessin aloittamista. Alumiinifolio laitettiin värikyppiin 15 minuutiksi ja värikyppiä pidettiin 80°C tämän ajan. Värjäysprosessin jälkeen alumiinifolio laitettiin ilman pinnan pyyhkimistä vetokaappiin kuivumaan seuraavaksi vuorokaudeksi.

Kuvassa 11 vasemmalta oikealle Indigo pH 10,98 koe 1- testi, Indigo pH 10,83 koe 2- testi, Indigo koe 3 pH 9,89-testi, Indigo koe 4 pH 7,35-testi, Indigo koe 5 pH 6.06-testi ja Indigo koe 6 pH 4,0-testi



6.3.8 Indigo vetyperoksidi

Indigolle tehtiin viimeisenä värjäystestinä koe vetyperoksidin avulla ja kuvassa (12) on havainnollistettu testin tulos. Testiin tehtiin uusi kyypä, jonka pH ennen vetyperoksidin laittoa oli noin 11 ja myöhempään pH:n mittausta ei tehty. Alumiinifoliolle suoritettiin anodisointi ja pyyhittiin käsipaperilla ennen värikyppiin laittoa. Indigo värikyppiin lisättiin 0,5 millilitraa vetyperoksidia ja lämmitettiin värieste 80 °C. Anodisoitu alumiinifolio laitettiin indigo-vetyperoksidi kyppiin 15 minuutiksi. Lämpötila pidettiin 80°C koko värjäyksen ajan.

Kuva 12. Indigo vetyperoksidi -testi



6.4 Karminihappo

Karminihapolle tehtiin yhteensä 6 erilaista testiä. Väriesteen pH:n muutokset tehtiin suolan ja etikkahapon avulla. Viimeinen testi, näistä 6, tehtiin alumiinilaadulle EN AW-6063 T6.

6.4.1 Karminihappo, suola

Karminihappo, suola- testissä lisättiin värjäyksessä käytettävään kokenil -väriliuokseen 10 grammaa suolaa. PH:n mittauksessa väriliuoksen arvo oli 4,51, suolan lisäämisen jälkeen. Alumiinifoliolle suoritettiin anodisointi ja tämän jälkeen se laitettiin kokenill -suola väriliuokseen 15 minuutiksi. Väriliuosta pidettiin 80 °C värjäyksen ajan. Väriliuoksen pH:n arvo oli 10 minuutin kuluttua värjäyksen aloittamisesta 2,80. Värjätty ja anodisoitu alumiinifolio tiivistettiin 100 °C vedessä, 10 minuuttia. Tiivistyksen jälkeen alumiinifolio nostettiin vetokaappiin kuivumaan vuorokaudeksi.

6.4.2 Karminihappo etikka

Karminihappo, etikka- testissä lisättiin värjäyksessä käytettävään kokenil -väriliuokseen 10 grammaa etikkahappoa. PH:n mittauksessa väriliuoksen arvo oli 3,02, etikkahapon lisäämisen jälkeen. Alumiinifoliolle suoritettiin anodisointi ja laitettiin kokenill -väriliuoksen 15 minuutiksi. Väriliuosta pidettiin 80 °C koko värjäyksen ajan. Väriliuoksen pH:n arvo oli 10 minuutin kuluttua värjäyksen aloittamisesta 2,65. Värjätty ja anodisoitu alumiinifolio tiivistettiin 100 asteisessa vedessä 10 minuuttia. Tiivistyksen jälkeen alumiinifolio nostettiin vetokaappiin kuivumaan vuorokaudeksi.

Kuva 13. vasemmalta oikealle Karminihappo suola - testi ja Karminihappo etikka -testi



6.4.3 Karminihappo suola 0 g pH 4,12

Seuraavissa kolmessa testissä väriliuoksen pH:n muutokset tehtiin suolan määriä muuttaen, ensimmäisessä testissä suolan määrä oli 0 grammaa, toisessa testissä 20 grammaa ja kolmannessa 40 grammaa. Jokaiselle testille valmistettiin oma väriliuos, jossa värjäys tapahtui.

Karminihappo, suola 0 g pH 4,12 -testiin ei lisätty väriliuokseen ollenkaan suolaa. PH:n pitoisuus ennen testikappaleen laittoa oli 4,12. PH pitoisuus muuttui 10 minuutin kuluttua värjäyksen aloittamisesta 2,88. Alumiinifolio anodisoitiin ja pidettiin väriliuoksessa 15 minuuttia. Nesteen lämpötila oli koko värjäyksen ajan 80 °C astetta. Anodisoinnin ja värjäyksen jälkeen alumiinifolionlehdelle tehtiin tiivistys 100 °C vedessä. Tiivistyksen ajallinen kesto oli 10 minuuttia.

6.4.4 Karminihappo, suola 20 g, pH 3,08

Karminihappo, suola 20 g pH 4,12-testiin kokenill -väriliuokseen lisättiin 20 mg suolaa. PH:n pitoisuus ennen anodisoidun alumiinifolion laittoa oli 4,25. PH:n pitoisuus mitattiin 10 minuutin kuluttua värjäyksen aloittamisesta ja arvo oli tällöin 3,08. Anodisoitua alumiinifolionlehdettä pidettiin väriliuoksessa 15 minuuttia. Väriastian lämpötila oli koko värjäyksen ajan 80 °C. Anodisoinnin ja

värjäyksen jälkeen alumiinifoliolle tehtiin tiivistys 100 °C vedessä. Tiivistyksen kesto oli 10 minuuttia.

6.4.5 Karminihappo, suola 40 g pH 3,25

Karminihappo, suola 40 g pH 3,25-testin kokenill -väriliuokseen lisättiin 40 grammaa suolaa. PH:n pitoisuus ennen anodisoidun alumiinifolion laittoa oli 3,25. PH:n pitoisuus muuttui 10 minuutin kuluttua värjäyksen aloittamisesta 3,01. Alumiinifolio anodisoitiin ja pidettiin väriliuoksessa 15 minuuttia. Nesteen lämpötila oli koko värjäyksen ajan 80 °C. Anodisoinnin ja värjäyksen jälkeen alumiinifoliolle tehtiin tiivistys 100 °C vedessä. Tiivistyksen ajallinen kesto oli 10 minuuttia.

Kuva 14 Karminihappo, suola 0 g pH 4,12-testi, Karminihappo, suola 20 g pH 4,12-testi, Karminihappo, suola 40 g pH 3,25-testi



6.4.6 Karminihappo testi alumiini EN AW-6063 T6

Testiin hankittiin Temeko Oy metallipajasta alumiinikappale. Pituudelta anodisoitava alumiinikappale oli 10 cm, leveydeltä 2 cm ja laatu EN AW-6063 T6. Tällä laadulla on erinomainen soveltuvuus anodisoimiseen.

Kokenill -värijauhetta mitattiin 1,5 grammaa ja sekoitettiin 100 °C Ionivaihdettuun veteen, jota oli määrällisesti 1 desilitra. Tähän värijauhe -vesiseokseen lisättiin seuraavaksi 7 desilitraa kylmää ionivaihdettua vettä. Väriliuos oli tämän jälkeen valmis. Värivesiseoksen pH:n arvo oli ennen anodisoidun alumiini kappaleen laittoa 3,88.

Alumiinitestikappale pestiin ensin huolellisesti Fairy -pesuaineella ja kuivattiin tarkasti. Tämän jälkeen alumiini pyyhittiin asetonilla sekä upotettiin asetoniin dekantterilasissa.

Alumiinitestikappale kastettiin NaOH liuokseen siksi aikaa, että hapettumista esiintyi ja huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä. Tämän jälkeen alumiini testikappaletta anodisoitiin 20 minuutin ajan.

Väriseoksen pH muuttui anodisoinnin aikana 3,61. Testikappale otettiin pois ja pyyhittiin kevyesti ja laitettiin väriliuokseen 15 minuutiksi. Viimeisenä alumiinitestikappale laitettiin 10 minuutiksi 100 °C veteen. Kuvassa (15) näkyy vasemmalla tiivistetty ja värjätty alumiini vaaleana violettina ja sen vieressä värjätty ja tiivistämätön tummempi violetti kohta.

Kuva 15. Karmiinihappo testi alumiini EN AW-6063 T6



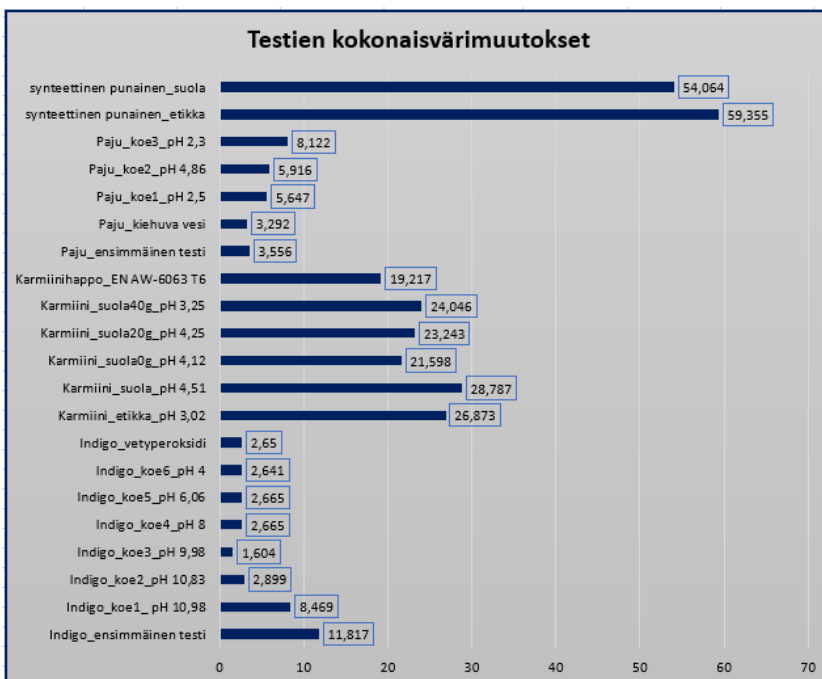
7 Tutkimustulokset ja niiden tulkintaa

Tutkimustuloksissa verrattiin kolmen erilaisen luonnonvärin tarttumista anodisoituun alumiiniin. Luonnonväreistä tehdyt värjäysliuokset tehtiin seuraten ohjeita, joita käytetään tekstiilivärjäyksessä. Värimitaukset tehtiin Datacolour 600 TM -spektrofotometrillä jokaisesta näytteestä, yhdestä kohtaa. Näytteenotto kohta puhdistettiin vedellä huolellisesti ennen mittausta.

Värin määrittäminen spektrofotometrillä perustuu CIELAB- systeemiin. Arvot mitä näytteistä saadaan muodostaa yhdessä väriavaruuden, joilla voidaan arvioida värimuutosta. Tässä opinnäytetyössä tehdyissä testeissä, keskityttiin tuloksissa kokonaisvärimuutokseen eli DE-arvoon.

Anodisoituja ja värjättyjä alumiinikappaleita verrattiin mittauksissa värjäämättömään anodisoituun alumiiniin. Kuvassa (16) on esitetty diagrammissa kaikkien värjättyjen näytteiden muutokset. Vertailussa synteettisen väriaineeseen, väritestauksen tulos osoitti sen, että karmiinihappo tarttui luonnonväreistä parhaiten anodisoituun alumiiniin.

Kuva 16. Kaikkien testien kokonaisvärimuutokset



7.1 Synteettisen värimuutos

Synteettiselle värille tehtiin kaksi väriliuosta, joiden pH muutettiin suolan ja etikkahapon avulla. Suola-väriaine liuoksen pH:n arvo oli 8,52, joten liuos oli emäksinen. Vastaavasti etikka-väriaineliuoksen pH:n arvo oli 3,27 eli hapan. Kuvasta, suola on vasemmalla ja etikka oikealla, voi havainnoida värin tarttuneen suhteellisen voimakkaasti ja tasaisesti. Väriä koitettiin poistaa pinnoilta asetonin avulla, joka ei tuottanut tulosta, vaan väri pysyi kiinni alumiinissa.

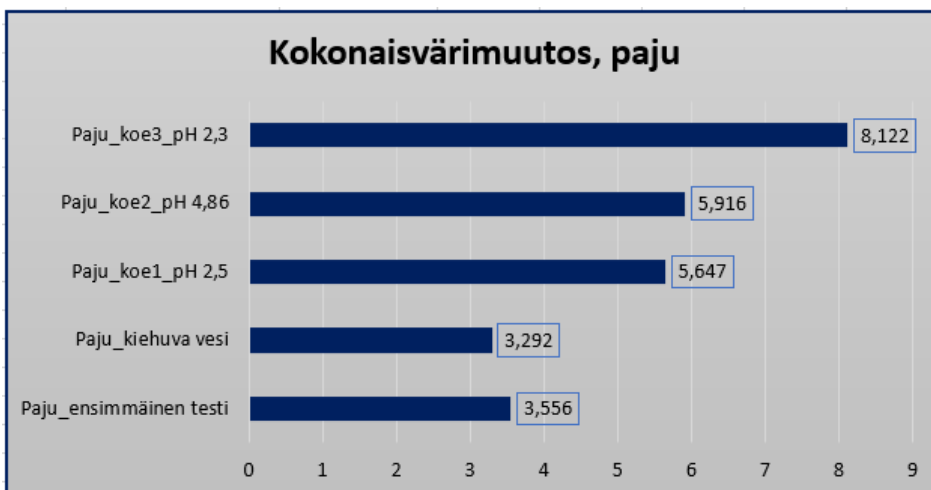
Testi synteettisillä väriaineilla suoritettiin onnistuneesti, joten se auttoi siirtymistä luonnonväreillä testaamiseen. Värimittaus osoitti, että etikkapohjainen väriuos oli tarttunut paremmin kuin anodisoituun alumiiniin kuin suolapohjainen.

7.2 Paju

Pajulle tehtiin kokonaisuudessaan viisi erilaista testiä, joilla testattiin värin tarttuvuutta anodisoituun alumiiniin. Näiden testien kokonaisvärimuutosten tulokset ovat esitettynä kuvassa (17) diagrammin muodossa. Kaksi ensimmäistä testiä tehtiin uutto 1:llä, eli Paju ensimmäinen-testi ja Paju kiehuva vesi- testi. Näiden testien heikon värintarttuvuuden perusteella päätettiin tehdä uusi uutto, muuntaen uuton tekotapaa. Uutto 2 tehtiin samalla määrällä pajuhaketta ja imusuodatus suoritettiin samalla tavalla kuin uutto 1:ssä. Erona uutoissa oli lopuksi tehtävän haihdutuksen lämpötila. Uutto 1, haihdutettiin nestettä 100 °C ja uutto 2 haihdutettiin nestettä 80 °C. Tämä toivottiin lisäävän värimolekyylien määrää uutto 2:seen.

Kokonaisvärimuutosten tuloksista voidaan todeta uutto 2:n käytön värjäyksessä parantaneen pajun tarttuvuutta anodisoituun alumiiniin. Parhain värin tarttuvuus pajulla tehdyistä testeistä oli testillä: Paju, koe 3 pH 2,3. PH:n arvo oli tässä testissä happamin, verrattuna toisiin työssä tehtyihin pajutesteihin ja värjäysaika oli pidempi (60 minuuttia) kuin muilla paju- testeillä. Väri, joka oli tarttunut pajulla tehdyissä testeissä anodisoidun alumiiniin, oli ruskean sävyistä.

Kuva 17. Paju- testien kokonaisvärimuutokset esitettynä diagrammina



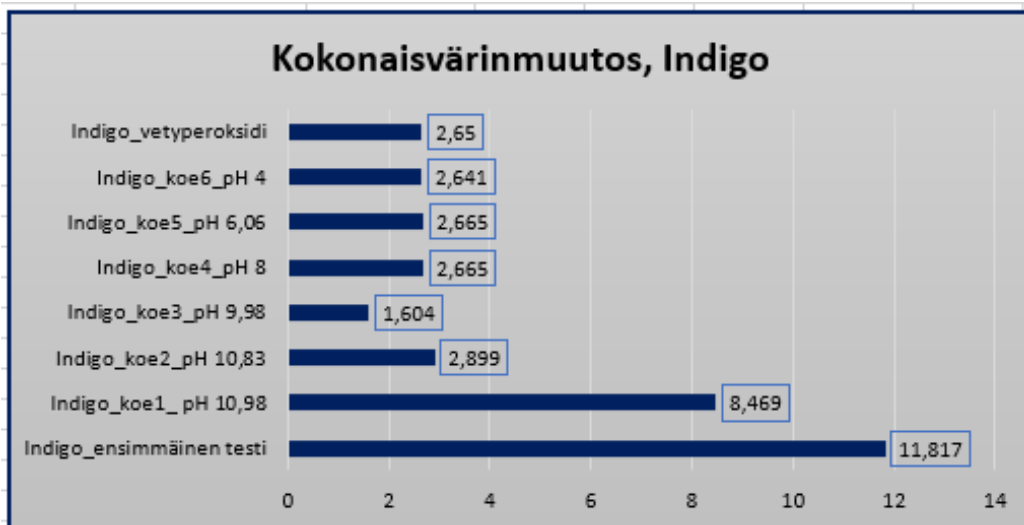
7.3 Indigo

Indigon värjäystä anodisoituun alumiiniin testattiin työssä yhteensä 8 erilaisen testin avulla. Näiden testien tulokset ovat esitettynä kuvassa (18) diagrammin avulla. Muutokset värikyypin pH:n arvoihin tehtiin etikkahapon tai vetyperoksidin avulla. PH:n arvot olivat indigo testeissä 11–4.0 välillä. Ensimmäinen indigo- testiä lukuun ottamatta, kaikki testit pyyhittiin käsipaperilla anodisoinnin jälkeen, ennen värjäysprosessia. Tällä haluttiin välttää liiallista rikkihapon kulkeutumista indigo-värikyppiin, koska rikkihappo muutti väriliuoksen pH:n arvoja. Jokaisessa työn Indigo-testeissä jätettiin tiivistäminen anodisoinnin ja värjäyksen jälkeen tekemättä tarkoituksen mukaisesti. Tekstiilivärjäyksessä Indigo aloittaa värjäytymisen hapen avulla, kun värjättävä materiaali otetaan pois värikylyvystä. Indigo-testit laitettiin värjäyksen jälkeen vetokaappiin ja testien tarkempi tutkiminen aloitettiin vuorokauden kuluttua värjäyksestä.

Indigo ensimmäinen- testissä anodisoidun alumiinifolion pinta muuttui värjäyksen jälkeen öljymäiseksi, joka voidaan nähdä kuvasta (10). Vertailukohtana samaan värikylypyyn laitettiin anodisoimaton alumiinifolio, jotta nähtiin anodisoinnin avulla saatu ero. Anodisoimattomaan ja värjättyyn testikappaleeseen ei tapahtunut värimuutosta. Ensimmäisessä indigo testissä anodisoinnin ja kyppivärjäyksen avulla tapahtui tulosten mukaan värissä muutos, mutta toivottava sininen, väri ei kuitenkaan ollut. Isoin kokonaisvärimuutos oli Indigo ensimmäinen - testissä ja tuloksena 11, 817.

Kuuden indigo- testin sarjassa muutettiin etikkahapon avulla pH:n arvoja 10.98–4,0 välillä. Näistä testeistä suurin värimuutos tapahtui Indigo koe 1 pH 10,98. Ja tämän testin kokonaisvärimuutos oli 8,469. Indigo koe 2 pH 10,83-testissä kokonaisvärimuutos laski huomattavasti, 2,899. PH:n arvot välillä 9,98–4, eivät lisänneet indigo värin tarttuvuutta. Näissä kuudessa indigo testissä sinistä väriä oli tarttunut näytteiden pinnalle, mutta sininen väri lähti vedellä ja käsipaperilla pyyhkimällä pois. Väri, mikä näissä testeissä oli tarttunut alumiiniin pinnan huokosiin, oli lähempänä vihreää kuin sinistä. Tämän värimuutos johtuu enimmäkseen anodisoinnista kuin itse indigolla värjäyksestä.

Kuva 18. Indigo testien kokonaisvärimuutokset kuvattuna diagrammina



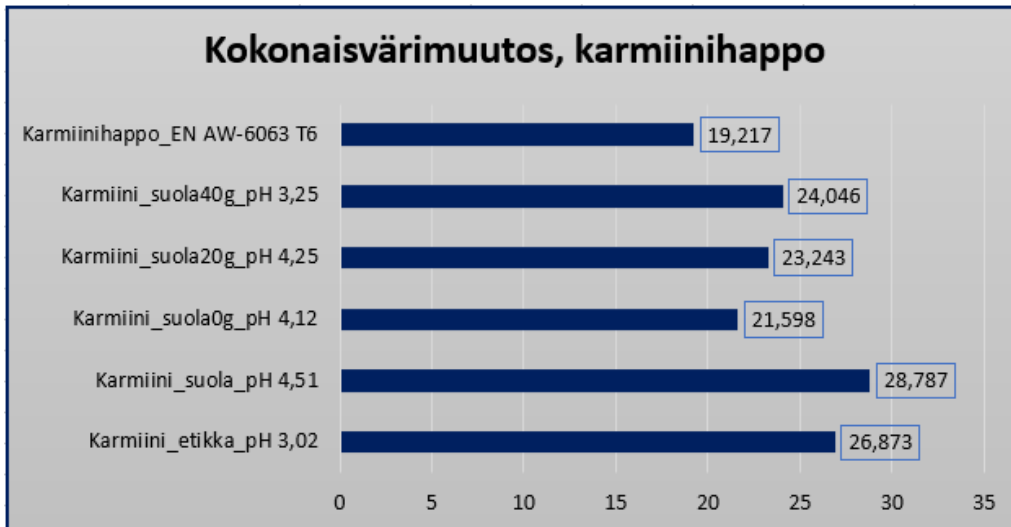
7.4 Karminihappo

Karminihapolle tehtiin yhteensä kuusi testiä. Värimittauksessa saadut tulokset ovat nähtävillä kuvassa (19) diagrammin muodossa. Ensimmäisissä kahdessa testissä väriliemen pH:n muutokset tehtiin etikkahapon ja suolan avulla. Näiden testien värimittaustulosten pohjalta, suolan lisääminen väriliuokseen tuotti paremman tuloksen kuin etikkahapon lisäys. Suola- värineste teki tasaisemman väripinnan kuin etikkahappo- väriliuos (kuva 13).

Kaikista karminihappo testeistä väriä eniten anodisoidun alumiinin pintaan tarttui Karmiini suola pH 4,51. Kuitenkin kaikkien karminihapolla tehtyjen testien värimittaustulosten erot olivat vähäisiä. Alhaisimman värin tarttuvuus tuloksen antoi Karminihappo testi alumiini EN AW-6063 T6. Tämä oli ainoa testi, joka tehtiin alumiinifolion sijasta alumiinille, joten vertailua tällä alumiinilaadulla ei ole muihin työssä testattuihin luonnonväreihin.

Testit karminihapolle tehtiin kolmella erilaisella suolamäärällä ja eri pH:n arvoilla. Suolanmäärän vaihteluilla värinesteessä ei ollut kokonaisuudessa isoja eroja karminihapon tarttumisessa anodisoidun alumiinin pintaan, mutta määrän lisääminen kasvatti värin kokonaisväritulosta. Parhain värimittaustulos saatiin näistä kolmesta testistä, Karmiini suola 40 g pH 3,25.

Kuva 19. Karminihappo -testeissä tehdyt värimittaustulokset esitetty diagrammina



8 Johtopäätökset ja pohdinta

Opinnäytetyössä testattiin kolmen eri luonnonväriaineen tarttumista anodisoituun alumiiniin. Jokainen luonnonväri edusti eri väriainetyyppiä, peittausväriaineväri paju, kyppiväri indigo ja happoväri karminihappo. PH:n vaikutusta anodisoidun ja luonnonväreillä värjätyn alumiinin värisävyihin ei tutkittu tarkemmin vaan keskityttiin kokonaisvärimuutoksiin.

Alumiini on paljon käytetty metalli ja ajatus siitä, että alumiinia pystyttäisiin värjäämään myös luonnonväreillä, oli mielenkiintoinen. Aihe on ajankohtainen, koska synteettiset väriaineet ovat hyvin saastuttavia ja vaihtoehtoja niille tulee löytää mahdollisuuksien mukaan.

Anodisoidun alumiinin pinta kestää paremmin happamia kuin emäksisiä aineita. Teollisessa anodisoinnin avulla värjäyksessä orgaanisten väriaineiden suositellut väriainesten pH on suurimmaksi osaksi 5–6 välissä. Poikkeuksiakin löytyy, esimerkiksi Sanodye Violet orgaanisen kastoväri väriainesten suositeltu pH on 2.0–4.0 ja Sanodye Orangen pH 9.0–11.0 (Clariant, 2015, s.33).

Synteettisten väriaine testien tulosten perusteella, happamalla väriliuoksella tehty testi teki suuremman värimuutoksen kuin emäksinen väriliuos. Pajun ja indigon testeissä, parhaat tulokset

olivat väriliuoksen ollessa emäksistä. Värintarttuvuus kuitenkin molemmilla kahdella luonnonvärillä oli kokonaisuudessaan heikkoa. Karminihapolla taas parhaat tulokset tulivat, kun väriliuos oli pH:n arvoiltaan hapanta.

Vaihtoehto synteettiselle Nitor -suoravärille olisi voinut olla käyttää testeissä metallikompleksiväri, jota käytetään yleisesti alumiinin teollisessa värjäämisessä anodisoinnin avulla.

Metallikompleksivärejä on käytetty myös tekstiilien värjäämiseen, mutta niistä on luovuttu suurimmaksi osaksi ympäristölle haitallisuuden vuoksi. Nitor- suoraväreillä on huono värinkestävyys tekstiilivärjättyissä materiaaleissa, värit eivät kestä yli 60 °C ylitystä pesussa. Synteettisen Nitor -väriaineen käyttö ja väriaineen tarttuminen anodisoituun alumiiniin antoi oletusarvon sille, että myös luonnonväreillä tehtävät testit voivat antaa värimuutoksia.

Pajun värimittaustulokset jäivät alhaisiksi kaikissa tehdyissä testeissä, vaikka ensimmäistä uuttoa yritettiin parantaa tekemällä uusi värimolekyyleiltään vahvempi uutto. Uutto 2 toi parannuksia värin tarttumiseen, mutta kokonaisuudessaan tulokset olivat heikot. Pajun huonoon värintarttumiseen tarttumiseen voi olla syynä, ettei väriainepitoisuus uutoissa siltikään riittänyt tai pajun väriainemolekyyleissä on heikko sähkövaraus. Heikko sähkövaraus johtaa siihen, ettei molekyylit ei tartu huokosiin. Jatkotutkimuksissa pajun uuton koostumuksen voi yrittää eritellä ja yrittää saada molekyylit siihen muotoon, että väriaine värjää anodisoinnin jälkeen alumiiniin. Myös värjäysaika on oleellinen, kun käytetään pajua värjäämisessä. Työn testeissä pärjäsivät parhaiten testit, jonka värjäysaika oli 60 minuuttia. Tämä oli huomattavasti pidempi aika kuin, mitä muilla pajulla tehdyissä testeillä oli. Kaikissa tanniineja sisältävissä väriaineissa on otettava huomioon tämä värjäysaika.

Oletettavasti myös indigolla värjättyissä testeissä, sähkövaraus on vääränlainen. Myös indigon värianalyysin tulokset eivät menneet yhden suuntaisesti pH:n muutoksien kanssa. Indigon kohdalla myös värjäyslämpötilalla saattaa olla vaikutusta. Indigo alkaa hajota yli 60 °C. Indigolla tekstiilejä värjätessä pH on yleensä 10 tienoilla, jotta indigo pysyy vesiliukoisena. Viimeinen testi indigolle tehtiin vetyperoksidin avulla. Vetyperoksidia käytetään tekstiilivärjäyksessä hapettamiseen, kun väri on jo itse materiaalissa. Vetyperoksidi väriliemeen laitettuna aiheutti indigon hapettumisen ja näin ollen muutti sen veteen liukenemattomaksi. Veteen liukenematon

pigmentti tarvitsee liima-aineen tarttuakseen, mitä alumiinilla ei ole. Tämä testi ei tuottanut toivottavaa sinistä väriä. Kokonaisvärimuutos Indigo vetyperoksidi- testissä oli 2,65.

Värimittauksessa saatujen kokonaisväritulosten perusteella voidaan todeta karminihapon tuloksen olleen testattavista luonnonväreistä suurin. Karminihappo lukeutuu happoväreihin, jotka eivät tarvitse puresaineita tekstiilivärjäyksessä. Vertailtaessa synteettiseen väriaineen Nitor -värianalyysituloksia, karminihapon parhaiten tarttuneeseen värianalyysitulokseen, jäi karminihappo -testin kokonaisväritulokset paljon synteettistä väriainetta matalammaksi. Tämä johtuu siitä, että väri, joka tarttui karminihaposta, oli vaaleanvioletin väristä, synteettinen väri voimakkaan oranssia. Synteettinen punainen etikka -testin kokonaistulos oli 59,355 ja vastaavasti karminihappo suola pH 4,51-testin tulos oli 28,787. Indigosta suurin värintarttuvuus saatiin testillä Indigo, ensimmäinen testi, DE-tulos 11,817 ja väriliuoksen pH oli noin 11. Pajun suurin värintarttuvuus oli testillä Paju, koe 3 pH 2,3 ja tämän DE- tulos oli 8,122.

Testit tässä työssä olivat kokeellisia ja antavat alustavaa suuntaa jatkotutkimuksille. Jo näitä käytettyjä testauksia aloitettaessa oli jo tieto siitä, että luonnonväreillä anodisoidun alumiinin värjäminen ei tule olemaan yksinkertaista. Luonnonvärit ovat herkkiä muutoksille. Rikkihappo, jota kulkeutui testi kappaleen anodisoinnin jälkeen värinesteeseen, muutti värinesteen pH:n arvoja. Näytteiden tuloksiin voi tulla muutoksi, jos testit huuhdellaan anodisoinnin jälkeen ionivaihdetulla vedellä ennen värinesteeseen laittoa. Myös värjäysaika voisi kokeilla pidentää jokaiselle luonnonvärille. Työn testeissä värjäysajat olivat lyhyitä, lukuun ottamatta paju testiä, Paju, koe 3 pH 2,3 jonka värjäys aika oli 60 minuuttia. Tekstiilivärjäyksessä kokenillilla värjätessä värjäysaika on noin 60 minuutta.

Tiivistys anodisoiduille ja värjätyille testeille työssä tehtiin kiehuva vedessä, tälle toinen vaihtoehto olisi voinut olla höyryttäminen. Höyryttämisellä väri pysyy huokosissa paremmin eikä ala valumaan niin helposti kuin veteen upottamisella. (Metalliteollisuuden keskusliitto, MET, 2002 s.137) Kuvasta (15) karminihapolla voidaan nähdä värin tarttumisen erot tiivistyksen ja tiivistymättömän välillä. Tiivistyksen aikana väriä on liuennut pois ja kohta, mitä ei ollut tiivistetty oli paljon tummempi.

Lähteet

Alumeco Group. (n.d.). Anodisointi. [Kuva] Haettu 10.11.2022 osoitteesta

<https://www.alumeco.fi/asiantuntemus-ja-teknikka/pintakasittely/anodisointi/>

Alumiini raaka-ainekäsikirja. (2002) *Anodisointiprosessi* [kuva] s.132

Antila, A-M., Karppinen, M., Leskelä M., Mölsä H. & Pohjakallio, M. (2008). *Tekniikan kemia*.
Helsinki: Edita Prima Oy.

Biertümpfel, Adrea., Wurl, Günter. (2009). *Dye Plants in Europe. Handbook of Natural Colorants*.
Chicester: Wiley.)

BioColour, futures palette. (n.d). *Tietoa hankkeesta*. Haettu osoitteesta 2.2.2023

<https://biocolour.fi/tietoa-hankkeesta/>

Boutrup, J. & Ellis, C. (2018). *The art and science of natural dyes*, published by Schiffer Pupliching
Cardon, D. (2007). *Natural dyes*, Archetype Publications Ltd

Clariant. (2015). *The aluminum oxide coating* [kuva].

Clariant. (2015). *The dyeing of anodized aluminum*. Clariant international Ltd.

Elävä perintö. (2022). *Luonnonväriaineilla värjääminen*. Haettu 19.10. 2022 osoitteesta

https://wiki.aineetonkulttuuriperinto.fi/wiki/Luonnonv%C3%A4riaineilla_v%C3%A4rj%C3%A4minen

Hintsanen Päivi. (n.d-a). *Kyppivärit*. Haettu osoitteesta 27.10. 2022

<https://www.coloria.net/varit/kyppivarit.htm>

Hintsanen Päivi. (n.d-b). *Väriainetyyppejä*. Haettu 3.10.2022 osoitteesta

<https://www.coloria.net/fysiikka/variainetyypit.htm>

Hintsanen Päivi. (n.d.-c). *Värjäys: Dactylopius, Dactylopus Kokenillikirva* Haettu 6.10.2022

<https://www.coloria.net/varjays/dactylopius.htm>

Hintsanen Päivi. (n.d-d). *Värjäys: Isatis Tinctoria Värimorsinko*. Haettu osoitteesta 28.3.2023

<https://www.coloria.net/varjays/isatis.htm>

Key to Metals AG., (n.d) *Alumiinin ominaisuudet*. Haettu osoitteesta 20.02 2023

<https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=AluminumProperties&LN=FI>

Koivisto K., Laitinen E., Niinimäki M., Tiainen T., Tillikka P. & Tuomikoski J (1999) *Konetekniikan materiaalioppi*. Oy Edita Ab.

Kunnossapitoyhdistys ry. (2004) s 638) *Anodisoidun alumiinin pinta* [kuva].

Kunnossapitoyhdistys ry. (2004). *Korroosiokäsikirja*. KP- Media Oy

Luontoportti. (n.d.). *Morsinko*. Haettu 5.10.2022 osoitteesta

<https://luontoportti.com/t/1073/morsinko>

Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET. (2002). *Alumiinin anodisointi prosessi* [kuva].

Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET. 2002. Raaka-ainekäsikirja, osa 5: Alumiinit.

Tampere. Tammer-Paino Oy. Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET. 235 s. ISBN 951-817-892-9

Riihelä, L. (n.d). *Indigovärjäys*. Haettu osoitteesta 3.2.2023

<http://riihivilla.blogspot.com/p/indigovarjays.html>

Royal society of chemistry. (n.d). *Anodising aluminium*. Haettu osoitteesta 15.7.2022

<https://edu.rsc.org/experiments/anodising-aluminium/1918.article>

Räisänen R., Primetta A. & Niinimäki K. (2020). *Luonnonväriaineet*. Maahenki oy. ISBN 978-952-301-128-1

Siikanen Unto., (2009). *Rakennusaineoppi*. Rakennustieto oy

Taitoliitto /Käsi- ja teollisuusliitto Taito ry. (10.01.2022) Väriaineet ja värjäys

ympäristöystävällisesti Haettu 12.02.2023 osoitteesta

<https://www.taito.fi/ajankohtaista/kasityoblogi/variaineet-ja-varjays-ymparistoystavallisesti/>

Tikkanen Jouko. (2020) *Siniväriä tuottavasta morsingosta voi saada kasvihuoneessa runsaan*

sadon. Haettu osoitteesta 5.10.2022 <https://puutarha-sanomat.fi/arkistot/18647/>

Tunturi Pirjo. Tunturi Pekka. (1999). Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. MET-julkaisu nro 3.

Tampere. Tammer-Paino Oy. Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET. 189 s. ISBN

951-817-696-5

Tunturi P. J., (1994) *Metallipinta*, Finncorr-Kustannus Oy

Tutkijat haastavat synteettisten värien valta-aseman – myös luonnonvärejä voidaan tuottaa

teollisessa mittakaavassa. (31.12.2021). *MTV uutiset*.

<https://www.mtvuutiset.fi/artikkeli/tutkijat-haastavat-synteettisten-varien-valta-aseman-myos-luonnonvareja-voidaan-tuottaa-teollisessa-mittakaavassa/8323700>

Orgaanisen kemian verkosto. (n.d.). *Uutto*. Haettu 5.10.2022 osoitteesta.

<http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaaninenkemia/labraopas/metodit/erottelu/uutto/uutto.htm>

Liite 1: Sanodal deep black MLW -kastoväriin käyttösuositukset ja värjäysnesteiden käyttöhuolto

1. Dyestuff Specific Data

Physical form:	fine powder
Chemical character:	Azo dyestuff, heavy metal complex
Specific weight:	ca. 800 g/l
Solubility in water:	ca. 50 g/l (20°C)
Storage stability:	practically unlimited; close the packaging well after use.
Ecological and toxicological data:	see safety data sheet.

2. Finishing conditions

	Concentration	Dyeing temperature	Dyeing time	pH
Standard anodized layers thickness (12 µm)	10 g/l	55 – 60°C	10 – 20 min	4,5
Sanodal anodized layer thickness (25 µm)	10 g/l	55 – 60°C	30 – 45 min	4,5

2.1 Setting the bath

We recommend to dissolve the dyestuff in demineralized water. Tap water is suitable as well, but the bath stability can be reduced, however.

The powder dyedstuff should be completely dissolved before addition to the bath. It is best to paste it with some hot water, stirring constantly until a homogeneous paste free from lumps is formed, and then to add more hot water with continued stirring so that the paste goes slowly into solution. In all about 5 parts of water to 1 part dyestuff is necessary.

As a check to make sure the dyestuff is fully dissolved, it is a good practice to run the prepared solution through a fine gauze or wire-mesh filter.

In order to optimise the colouring properties of the dyebath, boil the bath for a short time (approx 1 min) or keep the bath at a temperature of 60 °C (140 °±) for 4-5 h before dyeing.

2.2 pH of the dyebath

The optimum value for dyeing and stabilisation of the dyebath is pH 4.5 (see section 4).

It is advisable to correct pH deviations

- on the acid side with dilute formic acid (dilute sulphuric acid has a less favourable effect)
- on the alkaline side with dilute caustic soda solution.

The life of the bath is shortened by pH values beyond the tolerance region of 4.0 – 4.8 owing to accumulation of aluminium (section 6.1) or ageing (section 5). Moreover lower pH values encourage bronzing of the dyeing (section 9.1).

2.3 Dyeing temperature

The optimum temperature for build-up of the dyestuff is 55 – 60°C.

At the lower temperatures, e.g. room temperature, a smaller amount of dyestuff is adsorbed in the anodic coating in constant dyeing time. Extending the time increases the amount taken up by the coating, although the final amount is not equal to that adsorbed in dyeing at 60°C.

Dyeings produced at lower temperatures are easier to strip (an important point for the manufacture of name plates), but they bleed rather more heavily in the sealing solution.

At temperatures above 60°C the amount of adsorbed dyestuff decreases and cannot be increased by extending the dyeing time.

2.4 Dyeing time

Under the normal anodising and dyeing conditions, i.e.

- coating thickness 12 – 15 µm
- dyeing temperature 60°C
- pH 4.5
- dye concentration 10 g/l

the saturation limit is very nearly reached after dyeing for 20 min. Longer dyeing times do not result in any significant increase in the intensity.

On the thicker or denser (harder) coatings and at lower temperatures, the saturation point is not reached until after dyeing for longer than 20 min.

If the dye bath has been in use for some length of time it may be necessary to dye longer than 20 min and at a temperature of 60°C.

2.5 Sealing

The dyed oxide films must afterwards be sealed according to the guidelines for anodized aluminium, above all in the presence of **Anodal® SH-1 Liquid** or **Sealing Salt ASL**.

3. Light fastness of the dyeings

Sanodal Deep Black MLW is distinguished by its excellent light fastness.

Light fastness of **Sanodal** dyeings: rating > 9 (ISO 2135).

4. Stability of dye baths

Given proper attention, **Sanodal Deep Black MLW** dye baths can be kept in service for months or even years without any falling off in the dyeing capacity. However the following conditions are essential:

- the dyeing tank or vessel should be made of a suitable material such as refined steel, earthenware or a speciality plastic
- during storage the bath should be held at a pH below 5 to minimise "natural ageing"
- foreign substances which interfere with dyeing should as far as possible be screened out (see section 6.)
- the bath pH should be checked periodically and corrected with formic acid or sodium formate

(see section 2.2).

The life of dye baths is reduced by

- water containing phosphates, e.g. chemically softened water
- entrained foreign matter (see section 6.).

5. Ageing dyebaths

In the course of months or years a dyebath may age, even if it has not been used for dyeing. This is reflected in lower building-up capacity at constant concentration due to decreased dye activity.

The natural ageing process can be retarded by taking the following precautions:

- shield the bath from the action of light and air
- keep the bath at room temperature when not in use
- check the pH at regular intervals and maintain the value between 4 and 5 (see section 4.)
- after every lengthy break in dyeing such as occur in the operation of the Sanodal System, check the concentration and activity and if necessary strengthen the bath (see section 7.).

6. Introduction of foreign substances (contaminants)

If foreign ions are introduced and accumulate in the dyebath, the power of build-up of the dyestuff may diminish and dye precipitates may be formed.

The following foreign ions cause interference:

<i>Al</i>	partly drawn in from the anodising bath and partly set free in the dyebath itself (see section 6.1).
<i>Fe</i>	(rust) occurs as an impurity in untreated water and through corrosion of the dyeing tank and fittings if these are made of unsuitable material.
<i>Nitrates</i>	from the nitric acid treatment.
<i>Sulphates</i>	from the anodising bath.
<i>Phosphates</i>	from chemically treated water and the desmutting bath.
<i>Ni, Co, Sn, Cu</i>	from electrolytic dyebaths.

6.1 Metalions

Aluminium ions tend to be carried into the dyebath inadvertently, even when the anodised aluminium is rinsed before dyeing. If the pH is too low during dyeing, Al may also be formed through partial dissolution of the anodic coating. Aluminium not only reduces the power of build-up and causes precipitate formation but also makes it difficult to clear any film formed by partial drying when the aluminium goes into the following rinse water. This can induce bronzing of the dyeing (see section 9.1).

The aluminium content of the dyebath should therefore be kept as low as is practicable. This condition can be met by rinsing the anodised parts thoroughly before entry. Two-stage rinsing gives good results, especially when combined with an intermediate standing rinse bath of deionised water. The pH of the rinse waters should not be lower than 4.

No aluminium, iron, copper or other metal objects should be left lying in the dyebath.

6.2 Oily surface film on the dyebath

If a dyebath has been left standing for several weeks without being used or agitated, an ultrafine oily film may build up on the surface. It may be formed by oil particles from unfiltered compressed air or by minute precipitates in the bath itself. Such a film can easily lead to cloudy dyeings or smudge on the metal surface. To prevent formation of this undesirable film the following steps should be taken:

- use filtered compressed air free from oil
- agitate the bath vigorously from time to time.

7. Strengthening, partial renewal and re-setting of dyebaths

It is advisable to carry out bath control by determining the dye concentration and the activity, as is the practice in the Sanodal System*

See brochure Sanodal for producing light and weather-fast dyeings on anodized aluminium building components.

Depending on the state of the bath, one of the following measures will be necessary:

- strengthening
- partial renewal
- re-setting.

7.1 Strengthening

This is carried out at the latest when the actual concentration has fallen 10 % below the set concentration. The bath should also be strengthened if its activity has declined. In this case the loss in activity must be offset and the consumed dyestuff replaced as well, which may mean that the amount added will raise the concentration above the initial level.

7.2 Partial renewal

This modified form of strengthening is carried out preferably when the actual concentration is significantly higher than the initially set concentration owing to a high content of foreign ions, i.e. when the bath activity has diminished.

Although this calls for uneconomically high additions of fresh dyestuff, they are necessary to reach the required dyeing capacity.

In such cases "regeneration" of the bath by partial renewal has proved effective. A part of the old bath (until 50%) is reject and replace by a new bath with 10 g/l dyestuff.

This partial renewal method has the following advantages:

- the dye concentration remains within acceptable limits for dyeing over a long period of time
- dilution cuts down interference effects from foreign substances
- the working life of the bath is prolonged which eases the effluent treatment situation.

7.3 Re-setting bath

If the bath activity falls to below 70 %, i.e. if a tentative partial renewal proves uneconomic, a fresh bath has to be set.

8. Clarification of dyebaths

Although dissolved foreign substances may depreciate the dyestuffs power of build-up, they do not affect the levelness of the dyeings. Should any variations in intensity appear they are traceable to lack of homogeneity in the anodic coating or in the dyebath. Normally suspended solids (precipitates and other contaminants) are not important unless they remain adhering to the aluminium, in which case they may be visible later as fine specks.

Resinous and oily precipitates are much more damaging because their consistency and low specific gravity enable them to accumulate on the bath surface to form a more or less continuous film. This contaminates the aluminium and produces conspicuous specking.

8.1 Removal of solids

Precipitation and other solids can be removed from the bath by filtration.

The filter units used for the clarification of electroplating baths, which have pore sizes of 8 – 15 µm, have given good service.

Activated carbon filters should not be used since the carbon absorbs dyestuff, thereby reducing the concentration and hence the dyeing power of the bath.

8.2 Removal of oily films

It is not always possible to prevent formation of an oily film on the bath as described in section 6.2. In the industry it has been found that vigorous agitation of the dyebath from time to time is effective in inactivating the film. Often the build-up of an oily film can be prevented by adding a small amount of a nonionic wetting agent, e.g. <0.1 g/l **Ekaline F Liquid**. If this is not successful the thin, barely visible film should be removed.

This can be done by picking it up on absorbent paper, e.g. dry newsprint, or with a charge of oil-absorbing cubes, pellets, flakes, etc.

9. Other causes of faulty dyeings

Even when the recommendations made in sections 2 and 4 are observed, under certain conditions interference effects may occur, the reasons for which are not immediately evident. Such faults include bronzing of the dyeing and galvanic pitting corrosion on the dyed aluminium.

9.1 Bronzing of dyeings

The brownish bronze effect on dyed aluminium may be a thin abradable film or abradable specks; it is particularly liable to occur on rough and dull aluminium surfaces.

Bronzing is due to the following factors:

- Incorrect bath pH

At pH values of < 4, under otherwise correct conditions an uneven bronzing effect may appear. For this reason the pH should invariably remain between 4.2 and 4.8 (see section 2.2).

- Excessive aluminium content – Partial drying of adsorbed solution

When the dyed aluminium is raised for transfer to the next bath, the adhering dye solution may partially dry to form an extremely fine film of solids. This film is bronze in colour and can be wiped off or rinsed off. But as the aluminium content of the dyebath increases the water solubility decreases, making the film increasingly difficult to remove in the rinsing water. Thorough rinsing of the anodised aluminium prior to dyeing, from the moment a freshly prepared dyebath goes into use will very largely prevent the rise of conditions leading to bronzing.

If in spite of this precaution bronzing appears on dyed parts after a certain time, the pH of the bath should be re-adjusted to the optimum value. If this does not solve the problem, the bath needs renewing. When the fresh bath is set it will of course be adjusted to the optimum pH, and from this point on the anodised parts should always be rinsed well before entry.

9.2 Galvanic corrosion

Should the frames and holding clamps be made of titanium instead of aluminium, they may leave small indentations at the edges of the parts with undyed surrounding areas. At these points there is a danger of pitting corrosion.

Pitting corrosion can be brought about by the combined action of minute amounts of a corrosive electrolyte such as common salt on the one hand and weak galvanic currents on the other. In contrast to aluminium which is sheathed in an electrically insulating oxide coating when anodised, titanium connects the metal dye vessel in a circuit with the aluminium that is being dyed, giving rise to galvanic currents and hence corrosion. This may take place in dyeing with **Sanodal Deep Black MLW**, although its content of corrosive salts (chlorides) is extremely low.

As a rule galvanic currents can be eliminated by insulating the holding frame against the dyeing tank, or by installing dye vessels made of a nonconductive material such as plastic or hard rubber.

9.3 Mould formation on the bath

Given unfavourable ambient conditions, mould may grow on the surface of the bath. If a mould film is picked up by the anodised aluminium it will act as a resist and prevent build-up of dyestuff on the affected areas.

Controlling mould formation

- Skim off the mould film
- Raise the dye bath to 90°C/194°F and hold this temperature for a short time which will kill most of the mould spores
- Addition of 0.02 – 0.05 g/l of the biocid Saniprot 98-70 from
SANITIZED Marketing AG
Lyssachstrasse 95
CH-3401 Burgdorf

10. Treatment of spend dyebaths

Spend dyebaths have to be treated, for example with **Anodal WT-1 liquid**. In the technical information of **Anodal WT-1 liquid** the precipitation process is described in detail.

The table below shows the necessary dosing concentration for the precipitation of **Sanodal Deep Black MLW**.

Precipitation method	FeCl ₃ 40 % ml/g dye	Etching lye ml/g dye	Anodal WT-1 liquid ml/g dye	Residual dye in the filtrate mg/l	Chrome content in the filtrate mg/l
A	1,8	-	0,8	< 1	< 0,05
B	1,8	-	0,8	< 1	< 0,05
C	-	1,8	0,8	~ 1,5	< 0,05

Many of their dyestuffs, pigments and chemicals are patented by Clariant Ltd. or its affiliates in numerous industrial countries.

® Trademark registered by Clariant Ltd or Clariant GmbH in numerous countries.

* Trademark licensed to Clariant Ltd in numerous countries.

+ Manufacturer's registered trade mark.

The signs ®, * and + appear only at the first mention of the product.

The information and recommendations presented here were compiled with the utmost care, but cannot be extended to cover every possible case. They are intended to serve as non-binding guidelines and must be adapted to the prevailing conditions.