

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22249**

(13) **С1**

(46) **2018.12.30**

(51) МПК

C 25D 11/06 (2006.01)

C 25D 11/22 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ
АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ В ЧЕРНЫЙ ЦВЕТ**

(21) Номер заявки: а 20131027

(22) 2013.08.27

(43) 2015.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Аль-дилами Ахмед Али Абдуллах; Врублевский Игорь Альфонсович; Чернякова Екатерина Викторовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) RU 2467096 С2, 2012.

ВУ 5846 С1, 2003.

ВУ 15052 С1, 2011.

RU 2353717 С1, 2009.

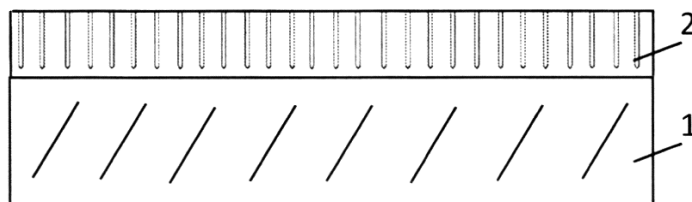
SU 645601 А, 1979.

US 4310586 А, 1982.

US 5674371 А, 1997.

(57)

Способ электрохимического окрашивания анодированного алюминия в черный цвет, при котором проводят первое анодирование алюминия в порообразующем электролите с формированием пористого оксида алюминия при постоянном напряжении с номиналом 50 В в течение от 5 до 10 мин при комнатной температуре электролита, затем после промывки и сушки анодированного алюминия последовательно напыляют тонкие пленки тантала и алюминия, проводят второе анодирование алюминия в том же электролите и при тех же режимах, что и на операции первого анодирования, при этом пленку алюминия окисляют полностью и одновременно частично пленку тантала с получением наноразмерного микрорельефа поверхности в форме зубчиков, используемого для отражения света.



Фиг. 1

ВУ 22249 С1 2018.12.30

Изобретение относится к области электрохимической обработки алюминия с целью придания декоративных и защитных свойств и может быть использовано в приборостроении, машиностроении и других областях техники, где необходима декоративная отделка изделий из анодированного алюминия с получением черного цвета.

Широкое использование алюминия в промышленности, как правило, предусматривает методы химического или электрохимического оксидирования, как самого простого и дешевого способа защиты от коррозии. В настоящее время широкое распространение получила вторичная электрохимическая обработка анодированного алюминия с целью придания ему декоративной окраски.

Известен способ окрашивания анодированного алюминия методом адсорбции органических красителей в порах оксидного слоя [1]. При обработке с использованием черного красителя образцы окрашиваются в черный цвет. Такой способ позволяет получать черный цвет с хорошей чистотой тона, однако органические красители обладают неудовлетворительной термической стабильностью и световой устойчивостью.

Решить проблему термической и световой устойчивости окрашивания анодированного алюминия позволяет способ электрохимического осаждения металлосодержащего пигмента из электролита, содержащим катионы металлов Cu, Ni, Co, Sn, Ag и др., под действием тока переменной полярности [2]. Электрохимическая обработка на переменном токе с использованием кислого раствора, содержащего соли Cu, позволяет получить черный цвет анодного оксида алюминия. Наночастицы металлов, распределенные на дне и поверхности пор оксидного слоя, обеспечивают анодным оксидным пленкам поглощение в видимой области спектра и соответственно окраску образцов.

Известен способ окрашивания анодированного алюминия в черный цвет с использованием электролита, содержащего сульфаты меди в условиях обработки током переменной полярности при напряжении 12-18 В [3]. В предлагаемом способе пленку анодного оксида алюминия для последующего окрашивания получают в одном из кислотных электролитов пористого типа с применением постоянного тока. Электролитически окрашенные пленки анодного оксида алюминия имеют высокую коррозионную, термо- и светостойкость. Однако недостатком данного способа является неравномерность окрашивания анодированного алюминия по площади образца. Это объясняется тем, что пористый оксид алюминия, полученный при анодировании в режиме высокой плотности тока, имеет различную толщину барьерного слоя на дне пор по площади образца из-за различия в условиях охлаждения. Различная толщина барьерного слоя приводит к различию в электрическом сопротивлении в отдельных порах при электрохимической обработке на переменном токе и изменению условий осаждения наночастиц металлов. Кроме того, этот способ предназначен для окрашивания пористых пленок, создаваемых на изделиях, толщина которых в несколько десятков раз превышает толщину окрашиваемой пленки.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ электрохимического окрашивания анодированного алюминия, описанный в [4]. Согласно этому способу образец алюминия последовательно анодируют в двух электролитах с применением постоянного тока. В качестве первого электролита анодирования предлагается использовать водный раствор серной или щавелевой кислот, а в качестве второго - водный раствор сульфосилициловой кислоты. Затем окрашивание анодированного алюминия проводят с использованием тока переменной полярности в электролите, содержащем катионы Cu. Насыщенность цвета анодированного алюминия при дальнейшей обработке материала в электролите окрашивания зависит от времени анодирования в первом электролите - в сульфатном или щавелевом электролитах. Время анодирования во втором электролите на основе сульфосилициловой кислоты используется фиксированное. С использованием второго процесса анодирования алюминия в электролите, имеющем малую скорость оксидного роста и, соответственно, небольшое тепловыделение, добиваются равномерности толщины барьерного слоя пористого оксида алюминия по всей пло-

шади образца. В данном способе периодические отражающие структуры из осажденных наночастиц металла на поверхности образца получены с использованием наноразмерных пор анодного оксида алюминия. Окрашивание в черный цвет анодированного алюминия обусловлено особенностями отражения и поглощения света поверхностью, модифицированной на уровне наноструктур. Основным недостатком данного способа является сложность технологической реализации процесса окрашивания из-за необходимости точного соблюдения всех условий анодирования алюминия как на постоянном токе, так и на переменном токе процесса электролитического окрашивания, а также использование электролитов окрашивания сложного состава с дорогостоящими компонентами.

Задачей изобретения является создание технологического способа электрохимического окрашивания анодированного алюминия, позволяющего получить эффект интерференционной окраски в черный цвет за счет использования отражающего слоя тантала с наноструктурированным микрорельефом. Использование такого решения позволяет снять жесткие требования к толщине барьерного слоя и пористости оксидного слоя для процесса окрашивания, исключить операцию обработки в электролите окрашивания на переменном токе и, в итоге, упростить технологический процесс окрашивания анодированного алюминия в черный цвет.

Целью изобретения является упрощение процесса электрохимического окрашивания анодированного алюминия в черный цвет. Цель достигается путем проведения двух процессов анодирования алюминия в порообразующем электролите при постоянном напряжении и получении наноструктурированной отражающей тонкой пленки металла у дна пор оксидного слоя. Для достижения поставленной цели согласно настоящему изобретению проводят первое анодирование алюминия в порообразующем электролите с формированием пористого оксида алюминия при постоянном напряжении с номиналом 50 В в течение от 5 до 10 мин при комнатной температуре электролита, затем после промывки и сушки анодированного алюминия последовательно напыляют тонкие пленки тантала и алюминия, проводят второе анодирование алюминия в том же электролите и при тех же режимах, что и на операции первого анодирования, при этом пленку алюминия окисляют полностью и одновременно частично пленку тантала с получением наноразмерного микрорельефа поверхности в форме зубчиков, используемого для отражения света.

Техническим результатом изобретения является получение высококачественного черного цвета на алюминии и его сплавах, обладающего высокой светостойкостью и термической стойкостью.

Предлагаемый способ электрохимического окрашивания анодированного алюминия в черный цвет представляет собой простой технологический процесс, основными операциями которого являются пористое анодирование алюминия в кислом растворе и напыление тонких пленок тантала и алюминия. Изобретение иллюстрируется схемой процесса получения электрохимического окрашивания анодированного алюминия, представленной на фиг. 1-3.

Сущность изобретения заключается в том, что первое анодирование алюминия (1) в порообразующем электролите при постоянном напряжении (токе) с формированием пористого оксида алюминия (2) используется для создания микрорельефа поверхности с регулярно чередующимися отверстиями пор диаметром 40-60 нм в зависимости от выбранного типа электролита анодирования алюминия (фиг. 1). При осаждении тонкой пленки тантала (3) толщиной не более 1000 нм такой микрорельеф поверхности приводит к формированию волнистой поверхности пленки, имеющей регулярно повторяющиеся участки с толщиной меньшей вблизи отверстий пор, чем на удалении за счет дополнительного запыления стенок пор металлом (фиг. 2). Последующее осаждение пленки алюминия (1) толщиной 300-1000 нм обеспечивает полное запыление отверстий пор анодного оксида алюминия и выравнивание микрорельефа поверхности. В процессе второго анодирования при постоянном напряжении (токе) в том же электролите, что и при первом анодировании,

пленка алюминия окисляется полностью и одновременно частично через поры оксида алюминия пленка тантала с образованием оксида тантала (4). Такой процесс анодирования двухслойной пленки алюминий - тантал приводит к формированию наноструктурированного микрорельефа в форме зубчиков поверхности пленки тантала за счет дугообразной формы дна элементарных ячеек пористого оксида алюминия (фиг. 3). Свой вклад в получение наноструктурированного микрорельефа вносит также и волнистая поверхность исходной пленки тантала. Эффект электрохимической окраски анодированного алюминия в черный цвет достигается за счет наноструктурированного микрорельефа поверхности отражающей пленки тантала, обеспечивающей интерференцию, дифракцию и рассеивание падающего света. Данный способ за счет проведения первого анодирования алюминия на небольшую толщину (300-500 нм) позволяет обеспечить сохранение первоначального блеска поверхности образца.

Методики электрохимического окрашивания анодированного алюминия приведены в примерах конкретного исполнения.

Пример 1.

Исходным образцом служит ситалловая подложка (марки СТ50-1-1-0,6), имеющая размеры 46×60 мм и толщину 0,6 мм. На подложку методом электронно-лучевого испарения наносят пленку алюминия толщиной 300-500 нм в вакуумной установке "Оратория-9". Режим процесса вакуумного осаждения алюминия следующий. Нагрев подложек до 413К и выдержка при этой температуре в течение 20 мин. Остаточное давление в вакуумной камере - $7,0 \cdot 10^{-4}$ Па. Ток луча 1,25 А, ускоряющее напряжение потока электронов - 8 кВ. Скорость осаждения пленки алюминия около 5 нм/с. Затем проводят первое анодирование и на поверхности напыленной пленки алюминия формируют пористый оксид алюминия. Для этого подложку с напыленной пленкой помещают в качестве анода в ванну анодирования. Состав электролита: 3 %-ный водный раствор щавелевой кислоты. Вместо раствора щавелевой кислоты в качестве электролита анодирования можно использовать 4 %-ный водный раствор фосфорной кислоты. Катодом в ванне анодирования служит пластина из нержавеющей стали. Напряжение анодирования 50 В подается от источника питания постоянного тока Б5-50. Рабочая температура электролита комнатная. Время анодирования 5-10 мин. Подложка, на которой сформирован анодный оксид, имеет серебристый цвет по всей площади. После анодирования подложку промывают холодной дистиллированной или деионизованной водой и сушат с помощью обдува теплым воздухом. Затем на образец последовательно напыляют пленки тантала и алюминия. Напыление пленок тантала и алюминия проводят в едином вакуумном цикле в установке "Оратория-9". Режим осаждения пленки тантала следующий. Предварительный нагрев подложки до 523 К и выдержка при этой температуре в течение 10 мин. Охлаждение до 473 К. Остаточное давление в вакуумной камере - $7,0 \cdot 10^{-4}$ Па. Ток луча - 0,85 А, ускоряющее напряжение потока электронов - 8 кВ, скорость осаждения пленки тантала - 6 нм/с. Напыленная пленка тантала имела толщину 50-70 нм. Режимы осаждения пленки алюминия использовались такие, как и при первом процессе вакуумного осаждения алюминия. Затем проводят второе анодирование. Для этого подложку с напыленными пленками помещают в качестве анода в ванну анодирования. Электролит и режимы анодирования те же, что и на операции первого анодирования. После того, как в процессе анодирования алюминия начался спад тока, процесс продолжают еще 10 мин и затем отключают напряжение. При этом на всей площади подложки происходит сквозное окисление алюминия с образованием оксида алюминия и частичное окисление через поры пленки тантала. В результате поверхность образца анодированного алюминия приобретает структурный черный цвет.

Пример 2.

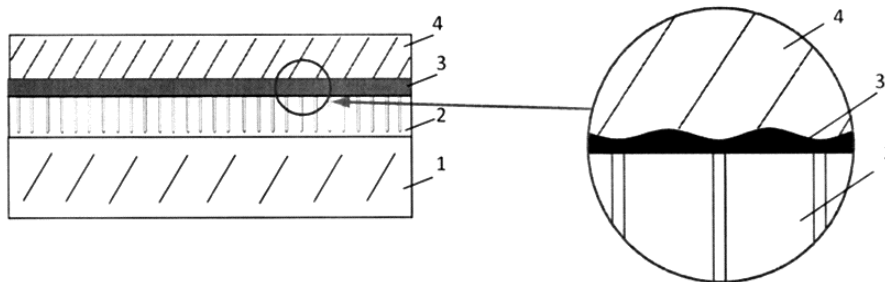
Пластины алюминия (типа АД-1) обезжиривают в водном растворе гидроксида натрия (100 г/л) при температуре 60 °С в течении 30 с. Промывают в проточной воде и осветляют в водном растворе азотной кислоты (200 г/л) в течение 3 мин. После промывки и

BY 22249 C1 2018.12.30

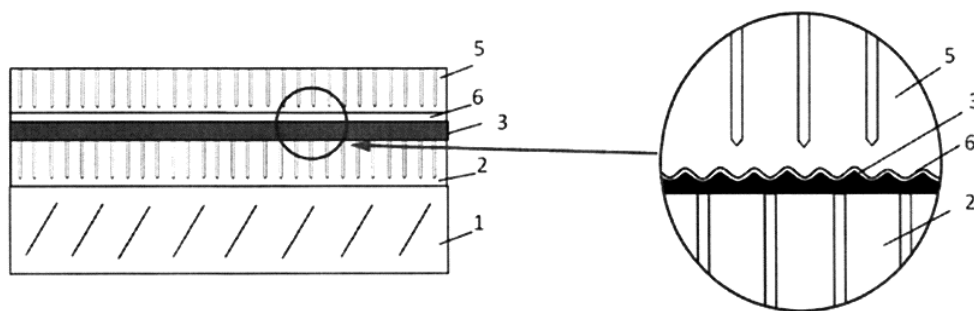
сушки пластину анодируют в 3 %-ном водном растворе щавелевой кислоты. Напряжение анодирования 50 В, рабочая температура электролита комнатная. Время анодирования 5-10 мин. После анодирования образец промывают холодной дистиллированной или деионизованной водой и сушат с помощью обдува теплым воздухом. Затем на образец напыляют пленки тантала и алюминия, как в примере 1. Второе анодирование пленки алюминия проводят, как в примере 1. В результате поверхность образца анодированного алюминия приобретает структурный черный цвет.

Источники информации:

1. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. - М.: Химия, 1981. - С. 326.
2. Ягминас А.И. Исследование процессов электрохимического окрашивания анодированного алюминия: Автореф. дис. ... канд. хим. Наук. - Вильнюс, 1979. - С. 20.
3. Справочник по электрохимии / Под редакцией А.М. Сухотина. - М.: Химия, 1981. - С. 328.
4. Патент RU 2467096, МПК С 25D 11/22, 2012 (прототип).



Фиг. 2



Фиг. 3