



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 D / 258 756 4

(22) 28.12.83

(44) 02.05.85

(71) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, 9010 Karl-Marx-Stadt, PSF 964, DD

(72) Kurze, Peter, Dr. sc. nat.; Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat.; Schreckenbach, Joachim, Dipl.-Chem.; Ditt-
rich, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Schwarz, Thomas, DD

(54) Verfahren zur Erzeugung einer strahlungsabsorbierenden Oberfläche

(57) Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, in einem Einstufenprozeß auf sperrschichtbildenden Metallen in einfacher Weise dunkel gefärbte Oxidschichten zu erhalten, die ein großes, konstantes Absorptionsvermögen der einfallenden Strahlung im Sichtbaren und den angrenzenden Bereichen aufweisen. Dem Grundelektrolyten nach DD-WP 142 360 werden dunkelfärbende Metallsalze als Farbstoffbildner, insbesondere $K_4[Fe(CN)_6]$ in den Konzentrationen von 0,8 bis 2,0 mol/l gemeinsam mit NH_4OH in dem Maße zugefügt, daß die Zündspannung bis zu 150 V erhöht und der pH-Wert der ammoniakalischen Elektrolytlösung auf 9 bis 12 eingestellt wird. Durch die Anwendung der anodischen Oxidation unter Funkenentladung bildet sich bei Nutzung dieses Elektrolyten ein schwarzes Eisen-Aluminium-Spinell in den Oxidschichten. Das Verfahren ist nicht zuletzt auch durch das hohe Streuvermögen des Elektrolyten, welches für gute Innenbeschichtungen eine notwendige Voraussetzung ist, im optischen und/oder feinmechanischen Gerätebau, insbesondere bei der Beschichtung von Fernrohrhülsen, Kamergehäusen sowie in der Vakuumtechnik, insbesondere bei der Beschichtung von Vakuumkammerwänden, einsetzbar.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung einer strahlungsabsorbierenden Oberfläche unter Anwendung der anodischen Oxidation unter Funkenentladung auf sperrschichtbildenden Metallen mittels Gleich- und/oder Impulsspannungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Grundelektrolyten dunkelfärbende Metallionen wie Fe, Ni, Co, Cu u. a. in Verbindung mit NH_4OH bis pH-Wert 9 bis 12 zugesetzt, dadurch die Zündspannung bis zu 150 V erhöht wird und mittlere Rauhheiten von 10 bis $30\text{ }\mu\text{m}$ in einem Einstufenprozeß erzeugt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der schwarze Farbstoffbildner $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in den Konzentrationen von 0,8 bis 2,0 mol/l vorliegt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß sich ein schwarzes Eisen-Aluminium-Spinell bildet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung ist im optischen und/oder feinmechanischen Gerätebau, insbesondere bei der Beschichtung von Fernrohrhülsen, Kameragehäusen sowie in der Vakuumtechnik, insbesondere bei der Beschichtung von Vakuumkammerwänden, einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es werden große Anstrengungen unternommen, um Gegenstände mit stark strahlungsabsorbierender Oberfläche, insbesondere im IR-, UV- und VIS-Bereich, herzustellen. Bekannte optisch schwarze Überzüge, z. B. 3M-Samtschwarzfarbe oder Parson's Schwarz zeigen gutes Absorptionsvermögen, können aber, da sie leicht abblättern und entgasen, in ihrer Haltbarkeit und Dauerfestigkeit keinesfalls befriedigen.

Strahlungsabsorbierende Oberflächen werden auch durch anodische Oxidation von Metalloberflächen geschaffen, (GB-PS 821 237). Diese besitzen aber auf Grund der glatten Oberfläche ein hohes Reflexionsvermögen, und dadurch wird das Einsatzgebiet beschränkt.

Durch ein aufwendiges, neun Stufen umfassendes Verfahren nach DE-PS 2358642 können Oberflächen mit gutem Absorptionsvermögen erzeugt werden. Dabei wird die Oberfläche durch Besprühen mit Al_2O_3 -Schrot aufgeraut und anschließend für die Zeitdauer von zwei Stunden anodisch oxidiert. Nachteilig wirken sich dabei sowohl das geringe Streuvermögen des Al_2O_3 -Schrots während des Besprühens auf die Oberflächenrauigkeit als auch der ungenügende Umgriff des Elektrolyten bei der anodischen Oxidation bei kompliziert geformten Teilen aus. Für die Praxis notwendige Innenbeschichtungen, z. B. an Kameras, können nur in unzureichender Qualität ausgeführt werden. Durch die zeit- und arbeitsaufwendigen Arbeitsschritte ist dieses Verfahren unökonomisch.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, dauerfeste, stark strahlungsabsorbierende Oberflächen im sichtbaren Strahlungsbereich und/oder den angrenzenden Bereichen herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in einfacher Weise die zu beschichtenden Oberflächen so aufzurauen und einzufärben, daß sie ein hohes, dauerfestes Absorptionsvermögen besitzen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch die Anwendung der anodischen Oxidation unter Funkenentladung dem wäßrigen Grundelektrolyten dunkelfärbende Metallsalze zugesetzt werden und der pH-Wert der Lösung mittels NH_4OH auf 9 bis 12 eingestellt wird, so daß Oxidschichten mit einer Vielzahl von Erhöhungen und Vertiefungen entstehen und die Anzahl der Reflexionen einer einfallenden Strahlung bis zum Erreichen des Bodens der Vertiefungen signifikant erhöht und damit eine maximale Absorption erreicht wird. Durch den Zusatz dunkelfärbender Metallsalze in Verbindung mit NH_4OH wird erreicht, daß die Zündspannungen bis zu 150 V höher liegen als beim Verfahren zur Erzeugung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Schichten nach DD-WP 142360. Die Ursache der Zündspannungserhöhung besteht darin, daß die Viskosität der Elektrolytlösungen herabgesetzt und der Gasfilm destabilisiert wird. Das für eine Funkenentladung notwendige Gas, in dem die Plasmaentladung vor sich geht, besteht auf Grund hohen Dampfdruckes von NH_3 in der Lösung nicht nur aus Sauerstoff, sondern auch aus NH_3 . Für NH_3 wird eine höhere Ionisierungsenergie benötigt. Durch die Vergrößerung der Zündspannung wird damit auch die Energie des Einzelentladungsimpulses erhöht, so daß die mittlere Rauheit und die mittlere Schichtdicke der so hergestellten ANOF-Schichten vergrößert werden und Werte von 10 bis $30\text{ }\mu\text{m}$ in der mittleren Rauheit und bis $50\text{ }\mu\text{m}$ in der mittleren Schichtdicke entstehen.

Erfindungsgemäß verhindert der Zusatz von NH_4OH zum Funkenentladungselektrolyten das Ausfallen der Schwermetallionen, da eine partielle pH-Werterhöhung vermieden wird. Werden starke Basen (NaOH , KOH) zugegeben, fallen sofort die Schwermetallionen in Form von Oxiden und/oder Hydroxiden aus und sind erst bei hohen pH-Werten wieder in Lösung zu bringen. Bei diesen hohen pH-Werten ist eine Funkenentladung auf Grund der Verfahrensspezifik nicht mehr durchführbar. Insbesondere ist erfindungsgemäß die für die Funkenentladung notwendige Voraussetzung einer Passivschichtbildung auf dem sperrschichtbildenden Metall unterbunden. Durch das sich bei der Funkenentladung ausbildende gleichmäßige Potential an der Phasengrenze Gas/Festkörper wird auch bei sehr kompliziert gestalteten Bauteilen besonders in Hohl- und Innenräumen eine gleichmäßige Schichtdicke erzielt.

Durch metallsalzhaltige Elektrolyte (z. B. Fe, Co, Ni, Cr u. a.) in Kombination mit NH_4OH werden die Voraussetzungen geschaffen, farbige dunkle Oxidschichten in einem Einstufenprozeß durch Oxidation mit Gleich- und/oder Impulsspannungen herzustellen. Bei dem Einsatz eines eisenhaltigen ammoniakalischen Elektrolyten zur anodischen Oxidation unter Funkenentladung entstehen schwarze Schichten, die ein großes konstantes Absorptionsvermögen der einfallenden Strahlung im Sichtbaren und den angrenzenden Bereichen aufweisen. Verglichen mit 3M-Samtschwarzfarbe, Parson's-Schwarz u. a. zeigt sich, daß das Absorptionsvermögen dieser so hergestellten ANOF-Schichten besser ist. Dem konventionellen Elektrolyten nach DD-WP 142360 wird 0,8 bis 2,0 mol/l $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als Farbstoffbildner zugesetzt und mit NH_4OH ein pH-Wert zwischen 9 und 12 eingestellt. Die Mindestkonzentration an $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ muß 0,8 mol/l zum ANOF-Grundelektrolyten betragen, um eine tiefschwarze Färbung mit hohem Absorptionsvermögen für die einfallende Strahlung im Sichtbaren und den angrenzenden Bereichen zu erreichen.

Die mittels dem angeführten Verfahren hergestellten Schichten haben eine Haftfestigkeit bis 45 MPa. Das ist durch den hohen Energieeintrag, verursacht durch die großen Zündungsspannungen, bedingt. Es erfolgt ein gutes Anschmelzen der Schicht auf der Oberfläche des sperrschichtbildenden Metalls. Außerdem beeinflusst das sich bei der Funkenentladung bildende Ferraspinell (FeAl_2O_4) positiv die Haftfestigkeit der Schicht zum Grundmaterial.

Ausführungsbeispiel

In einer Grundelektrolytkombination, die 0,5 mol/l NaF, 0,5 mol/l NaH_2PO_4 , 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 0,1 mol/l NH_4F enthält, wird als Metallsalz 1,0 mol/l $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zugegeben und mit NH_4OH in eine basische Lösung bis pH-Wert 12 überführt. Ein als Anode geschaltetes alkalisch gebeiztes 100 mm langes Rohr aus Al 99,5 mit einem Durchmesser von 50 mm wird bei einer Spannung von 190 V bei Elektrolyttemperaturen von 25 °C unter Funkenentladung allseitig oxidiert. Man erhält gleichmäßige, geschlossene schwarze Schichten mit einer mittleren Rauheit von 25 μm sowohl innen als auch außen, welche ein sehr großes konstantes Absorptionsvermögen im Sichtbaren und den angrenzenden Bereichen der einfallenden Strahlung aufweisen. Röntgenographisch wird in den erzeugten Schichten Ferrosinell FeAl_2O_4 identifiziert.