

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ УЛЬТРАЧЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

О.Г. Пуровская, Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская
*НИУ «Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко БГУ», Минск*

Проблема снижения рассеянного светового фона видимого диапазона длин волн в оптических приборах и разработки эффективных светопоглощающих покрытий остается одной из актуальных проблем современной науки и практики создания новых материалов. В измерительных оптических приборах рассеянный свет увеличивает шумы детекторов и снижает чувствительность аппаратуры. Ультрачерные покрытия, как слабо отражающие, существенно улучшают оптические характеристики тепловых детекторов, снижают эффект побочного и рассеянного света в оптических приборах, что особенно важно при их миниатюризации.

Наиболее распространенными поглощающими покрытиями являются ультрачерные пленки на основе оксидов, гидроксидов, сульфидов никеля или меди. Для их получения используют процессы химического или электрохимического осаждения покрытий из меди или композиции никель – фосфор, с последующим их окислением в растворах сильных окислителей, например, неорганических кислот [1 – 3].

Цель данной работы состояла в получении ультрачерного покрытия на основе химически осажденного сплава Ni-P с низким коэффициентом отражения от диффузной поверхности ($K < 3\%$), а также в изучении влияния различных факторов – химического состава, структуры и морфологии покрытий Ni-P на способность к окислению и степень черноты получаемых пленок.

Химическое осаждение покрытия Ni-P осуществляли при $T = 85 - 90\text{ }^\circ\text{C}$ из раствора состава (г/л): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 25$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 8 - 60$, $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 15$, $\text{NH}_2\text{COOH} - 20$, $\text{pH} = 5,2$ на алюминий и его сплавы (ДТ16Т, силумин и др.), титан, латунь. Количество фосфора в сплаве определяли спектрофотометрическим и рентгенофлуоресцентным методами. Погрешность анализа не превышала 5%. Толщину покрытия Ni-P оценивали гравиметрическим методом, черной окисленной пленки – металлографическим методом (по шлифу поперечного разреза образца). Измерения коэффициента отражения (K) от черной поверхности проводили на

интегральном фотометре относительным методом на длине волны 532 нм. Структуру и морфологию свежееосажденных, термообработанных и оксидированных покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном CoK_α -излучении с использованием режима сканирования (шаг сканирования $\theta, 1$ град, время набора импульсов на точку 15 с). Прогрев покрытий проводили в инертной атмосфере аргона при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Микрорельеф поверхности покрытий и оксидированных черных пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Варьируя состав электролита – pH, концентрацию гипофосфита, природу и концентрацию лигандов Ni(II) и стабилизирующих добавок, получали покрытия с содержанием неметаллического компонента от 2 до 14 вес. %; матовые, полублестящие и блестящие; поликристаллические и аморфные. Установлено, что с ростом концентрации NaH_2PO_2 в растворе никелирования от 8 до 60 г/л содержание фосфора в покрытии увеличивалось от 2,9 до 12,9 вес. % (рис. 1, вставка). Чем больше содержание фосфора в покрытии, тем труднее протекал процесс оксидирования: требовалось увеличение времени и повышение температуры раствора. Коэффициент отражения от диффузной поверхности черных пленок с ростом содержания фосфора от 5 до 10 вес. % увеличивался от 0,5 до 3,0 %. Покрытия с более высоким содержанием фосфора (10 – 12,9 вес. %) при оксидировании не достигали глубокого черного цвета из-за высокой коррозионной стойкости [2], и коэффициент отражения превышал 5 %. Наиболее глубокий черный цвет с самым низким коэффициентом отражения ($K \leq 0,5$ %) был достигнут на покрытиях Ni-P с содержанием в них фосфора 6 – 7 вес. %.

Итак, оптимальными условиями получения ультрачерных покрытий на основе никеля являлись: химическое осаждение Ni-P из ацетатного раствора толщиной не менее 20 мкм при концентрации гипофосфита натрия в растворе 20 – 25 г/л, pH = 5,1 – 5,2 при температуре осаждения 85 – 90 °C и последующее оксидирование покрытия Ni-P в течение 20 – 40 секунд в смеси серной и азотной кислот при $T = 20 - 2^\circ\text{C}$.

Методом рентгенофазового анализа показано, что в зависимости от содержания неметаллического компонента можно получать как поликристаллические, так и аморфные покрытия Ni-P. При концентрации фосфора < 7 вес. % покрытия поликристаллические и представляют собой твердый раствор замещения фосфора в гранцентрированной кубической решетке никеля, см. рис. 1 (1). При содержании фосфора ≥ 7 вес. % – рентгеноаморфные, см. рис. 1 (2, 3). Оксидно-гидроксидные пленки никеля, об-

разующиеся при оксидировании покрытий Ni-P, не приводят к изменению структуры покрытий; не зафиксировано также изменений их фазового состава (рентгенограммы для свежесажженного и оксидированного покрытия идентичны). Это может быть обусловлено тем, что, с одной стороны, оксидно-гидроксидные пленки очень тонкие (~ 1 мкм), с другой стороны, продукты реакции (NiO, Ni(OH)₂ и NiOOH) аморфные. Прогрев свежесажженных аморфных покрытий, согласно рентгенографическим данным, приводит к кристаллизации фазы никеля и появлению новой фазы фосфида никеля (Ni₃P), рис. 2 (1). Прогрев оксидированных покрытий Ni-P приводит к появлению наряду с фазой Ni₃P фазы оксида никеля (NiO), см. рис. 2 (2).

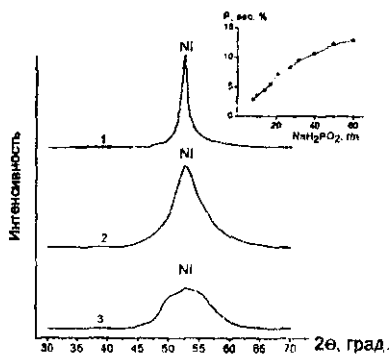


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм свежесажженного и оксидированного покрытий Ni-P (1 - 3) от содержания в них фосфора, вес. %: 1 - 5; 2 - 7; 3 - 10

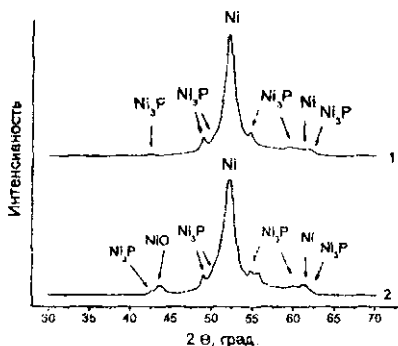


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм аморфного покрытия Ni-P (7 вес. % фосфора) после прогрева (1), после оксидирования и прогрева (2)

Электронно-микроскопическое исследование показало, что свежесажженные покрытия имеют сглаженную поверхность, зерна в форме скругленных многоугольников плотно прилегают друг к другу (рис. 3, б). После оксидирования поверхности таких покрытий образуется специфическая микроструктура, объемная и сильно разветвленная, с большим количеством кратеров, являющихся хорошими ловушками видимого света (см. рис. 3, д). При уменьшении содержания фосфора в покрытии до 5 вес. % или при его увеличении до 10 вес. % границы зерен становятся более выраженными и пространственно разделенными, поверхность менее сглаженной (см. рис. 3, а, в). При оксидировании таких покрытий по всей поверхности образуется сеть каналов (см. рис. 3, г, е), которые с увеличением

концентрации фосфора в покрытии становятся более глубокими. В каналах интенсивно протекает процесс растворения никеля, и содержание фосфора в оксидированных покрытиях становится выше в среднем на 1 – 1,5 вес. %.

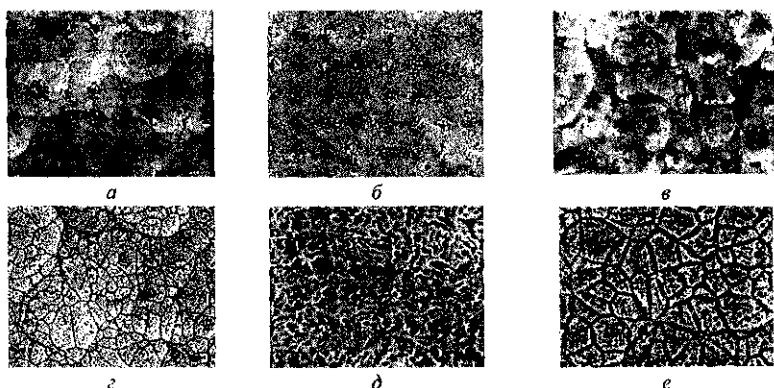


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки покрытий Ni-P, свежесоздаваемых (а – в) и после их оксидирования (z – e). Содержание фосфора, вес. %: а, z – 5; б, d – 7; в, e – 10

В результате проведенного исследования установлено, что ультра-черные покрытия с наиболее низким коэффициентом отражения ($K \leq 0,5\%$) получены при оксидировании химически осажденных покрытий Ni-P с содержанием в них фосфора 6 – 7 вес. %, имеющих достаточно гладкую поверхность без четкого разделения зерен. Такие покрытия равномерно травятся с образованием продуктов травления NiO, NiOOH в виде тонкой черной пленки со специфической микроструктурой.

Литература

1. Brown, R. J. C. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces / R. J. C. Brown, P. G. Brewer, J. Martin // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – Vol. 12. – P. 2749 – 2754.
2. Cui, Guofeng. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coatings / Guofeng Cui, Ning Li, Deyu Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 6808 – 6814.
3. О микроструктуре черных покрытий, образующихся при оксидировании меди и никеля в растворах / Т. Н. Воробьева [и др.] // *Вестні АН Беларусі*. – Сер. хім. навук. – 1994. – № 1. – С. 101 – 107.

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СОВМЕЩЕННЫХ МАТРИЦ И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Л.В. Ахмадиева

*ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения
с Опытным производством»*

Введение. При использовании полимерных композитов в качестве защитных покрытий важное значение для реализации их технического ресурса имеет уровень остаточных напряжений в объеме изделия и характер их распределения по сечению покрытия [1, 2]. При введении в состав полимерной матрицы наполнителей и модификаторов необходимо стремиться к формированию структуры в равновесном состоянии без локальных дефектов или участков с напряженным состоянием. Для достижения этого целесообразно использовать различные методологические подходы: варьирование состава и содержания сшивающих компонентов, введение наполнителей с определенной активностью поверхностного слоя, применение функциональных модификаторов (аппретов) наполнителей и др. [1, 3].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Цель работы – исследовать влияние состава и соотношения компонентов на прочностные, адгезионные и триботехнические характеристики композитов на основе олигомер-олигомерной матрицы (эпоксидная смола (ЭД-20) + ФФС + поливинилбутираль (ПВБ) и ЭД-20 + ПН-1 + ПВБ), содержащих в качестве многофункционального наполнителя дисперсные частицы минералов (талк, мука диабазовая, гранит, NaSiF и др.), аппретированных высокомолекулярными модификаторами.

Установлено, что тип минерального наполнителя не оказывает существенного воздействия на прочностные характеристики ($\sigma_{\text{изг}}$, $\sigma_{\text{сж}}$) композитов на основе матрицы эпоксидная смола (ЭС) + фенолоформальдегидная смола (ФФС) (100 мас.ч. ЭД-20 + 16мас. ч. ФФС + 30 мас. ч. полиэтиленполиамин (ПЭПА) + 2 мас. ч. ПВБ), однако в определяющей степени изменяет их стойкость к воздействию агрессивных сред и усадку. По совокупности указанных характеристик наиболее эффективным наполнителем оказался порошок гранита. Оптимальное содержание гранита в композиции соответствует 70 мас. ч. Высокая химическая стойкость композиций, содержащих гранит, может быть обусловлена наличием на поверхности