

С.С. Перевозников, научн. сотр.;  
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;  
В.С. Шендюков, мл. научн. сотр.;  
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)  
А.Г. Кононов, ст. научн. сотр.;  
В.А. Кукареко, нач. отдела, профессор  
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ ПРОГРЕВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ–ФОСФОР**

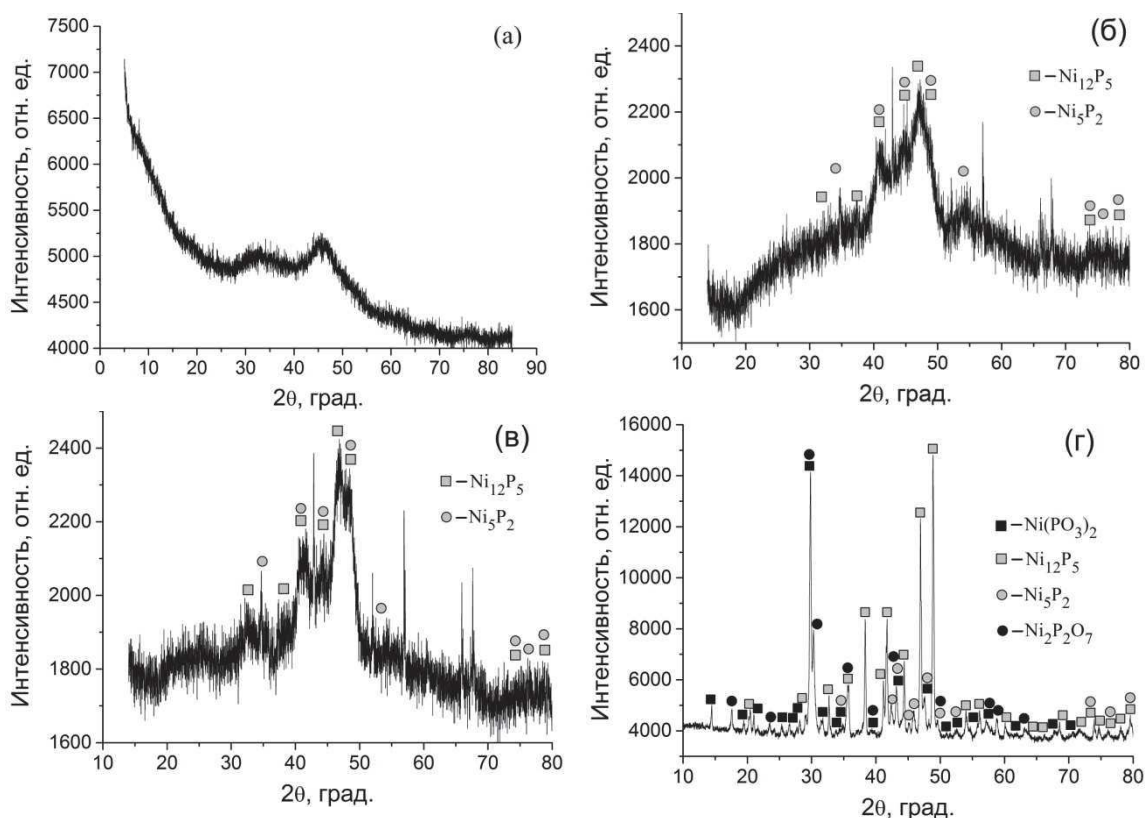
Светопоглощающие покрытия с низким коэффициентом отражения в видимой области спектра находят применение для снижения рассеянного светового фона в оптических приборах с повышенной разрешающей способностью. В качестве таких покрытий используются химически или электрохимически осажденные покрытия Ni–P, прошедшие обработку в растворах минеральных кислот для придания их поверхности уникальной морфологии и высокой светопоглощающей способности [1-3]. Однако механизм формирования морфологии светопоглощающей поверхности, а также ее фазовый состав до сих пор остаются до конца неизученными.

Цель работы состоит в исследовании фазового состава светопоглощающей пленки, сформированной на поверхности покрытия Ni–P, как в исходном состоянии, так и после прогрева в вакууме.

Покрытия Ni–P получены методом электрохимического осаждения из разработанного авторами состава электролита и оптимизированных условиях осаждения [2]. Последующее травление полученных покрытий Ni–P осуществляли в 4,5 М растворе азотной кислоты до полного и глубокого почернения поверхности. Затем образцы помещали в минимальное количество этилового спирта (96 %) и подвергали воздействию ультразвукового поля частотой 35 кГц и мощностью 80 Вт в течение 2 минут. Происходило отделение слабо сцепленных с поверхностью частиц и образование коллоидного раствора. Образовавшуюся суспензию выпаривали, и черный остаток сушили на воздухе до прекращения изменения массы. Фазовый состав черного порошка изучали, как в исходном состоянии, так и после прогрева в вакууме. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK $\alpha$ -излучение) в режиме сканирования по точкам. Температуры, при которых происходят изменения химического состава черного порошка

определяли по спектрам ДСК, изменение массы – по термограммам (ТГ), записанным с помощью прибора NETZSCH SNA 449С. Образцы порошка массой ~ 3 мг помещали в тигель, проводили их нагрев от 25 до 900 °С со скоростью 10 К/мин. в среде азота.

В [1] показано, что при химической обработке покрытия Ni–P в растворе кислот происходит увеличение содержания фосфора и уменьшение содержания никеля, а также фиксируется значительное количество кислорода. Предполагается, что указанные изменения обусловлены образованием на поверхности тонкого слоя продуктов реакции, толщиной ~ 0,7 мкм, играющего важную роль в высокой светопоглощающей способности покрытия. Рентгенофазовый анализ ультрачерных покрытий Ni–P, проведенный в [3], показал, что мощный сигнал от покрытия Ni–P не позволяет установить фазовый состав тонкого слоя продуктов окисления. На рентгенограммах присутствует единственный широкий рефлекс с максимумом при 44,74 град. В настоящем исследовании для устранения сигнала от объема неокисленного покрытия Ni–P продукты окисления были отделены от подложки, собраны в виде черного порошка и изучены методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма такого порошка приведена на рис. 1а.



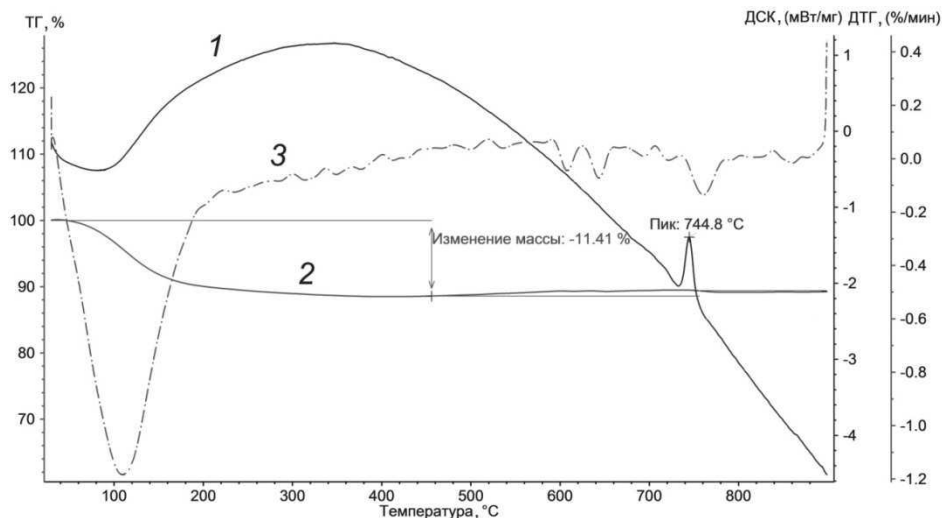
**Рисунок 1 – Дифрактограммы от черного порошка без прогрева (а), а также после прогрева в вакууме при 300 °С (б), 500 °С (в) и 800 °С (г)**

В области углов рассеяния 42 – 48 градусов наблюдается широкий рефлекс, который может относиться к линии  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (200) или линии Ni (111). В то же время в диапазоне углов 30 – 35 градусов присутствует максимум-галло, наблюдаемое для аморфных материалов. Такое нехарактерное расположение более узкого рефлекса при больших углах рассеяния позволяет предположить присутствие в порошке двух фаз различного состава и дисперсности. По-видимому, рефлекс при 42 – 48 градусах обусловлен мелкодисперсными частицами исходного покрытия Ni–P, в то время как широкое галло при 30 – 35 градусах – рентгеноаморфными продуктами его окисления. Для проверки данной гипотезы было проведено рентгенофазовое исследование черного порошка прогретого при различных температурах для стимулирования структурных превращений и однозначного установления продуктов реакции. Температуры прогрева были выбраны на основании данных проведенного ДСК-исследования (рис. 2).

На термогравиметрической кривой (рис.2, кр. 2) видно, что на начальной стадии нагрева происходит значительное уменьшение массы порошка, составляющее 11,4 % по достижении температуры 450 °С. Однако из кривой дифференциальной термогравиметрии (рис. 2, кр. 3) следует, что процесс убыли массы практически заканчивается до 200 °С и, по-видимому, связан с удалением из порошка адсорбционной воды, что подтверждается эндотермическим пиком на кривой ДСК при 85 °С (рис. 2, кр. 1). Из кривой ДСК можно сделать вывод, что в исследуемом порошке не протекает фазовых превращений вплоть до 744,8 °С, при которых наблюдается острый экзотермический пик, по-видимому, связанный с кристаллизационными процессами, протекающими с аморфной составляющей порошка. Плавное изменение теплоемкости на всем участке кривой ДСК, начиная от 100 °С может быть обусловлено постепенным укрупнением кристаллитов имеющейся мелкокristаллической фазы. Для дальнейшего рентгенографического исследования были выбраны следующие температуры прогрева: 300 и 500 °С для изучения фазового состава мелкокristаллической составляющей и 800 °С – для структурных превращений аморфной составляющей порошка (время прогрева 30 мин).

На рентгенограммах порошка прогретого при 300 и 500 °С (рис. 1 б, в) фиксируется присутствие двух фаз фосфидов никеля  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  и  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , причем рефлекс от образца, прогретого при 500 °С несколько уже, что свидетельствует об укрупнении кристаллитов с ростом температуры. Соотношение элементов в обеих фазах мало отличается, и их брутто-формулы имеют следующий вид:  $\text{Ni}_{2,5}\text{P}$  и  $\text{Ni}_{2,4}\text{P}$ . Прогрев при 800 °С наряду с сильным укрупнением кристаллитов фаз  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  и

$\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  сопровождается выделением кислородсодержащих фаз  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  и  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , до этого находившихся в аморфном состоянии.



**Рисунок 2 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1), термогравиметрии (2) и дифференциальной гравиметрии (3) черного порошка**

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что в исходном покрытии Ni–P, содержащем 3 – 5 ат. % фосфора, присутствуют наноразмерные участки обогащенные фосфором, где его содержание достигает 28 – 29 ат. %. Однако эти области не формируют самостоятельные фазы фосфидов никеля, как предполагалось в [4], а сохраняют кубическую решетку никеля, являясь метастабильным твердым раствором замещения фосфора в никеле. Данные участки обладают повышенной химической стойкостью в растворах кислот и, растворяясь со значительно меньшей скоростью, накапливаются на поверхности покрытия в процессе его кислотного травления. Окисление данных частиц сопровождается формированием на их поверхности аморфных мета- и пирофосфатов никеля. Высокая дисперсность указанных частиц наряду с их высокой светопоглощающей способностью позволяют получать поверхности с экстремально низким коэффициентом отражения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 2749–2754.
2. Патент 17348 РБ. МПК С 25Д 3/56. Способ получения ультрачерных пленок на основе сплава никель–фосфор /

Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Позняк С.К. и др.  
Опубл.30.08.2013г., БИ №4.

3. Wang Y.F., Fu W.G., Feng M., Cao X.W. Investigation of the structure and the physical properties of nickel-phosphorus ultra-black surfaces // Appl. Phys. A. 2008. Vol. 90. P. 549–553.

4. Randin J.-P. Hintermann H. E. Evidence of nickel phosphide Ni<sub>2</sub>P in as-plated electroless nickel // J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science, 1968. Vol. 115, № 5. P. 480 – 484.

UDK 544.6

D.S. Kharitonov<sup>1</sup>, PhD student,  
A. Wrzesinska<sup>2</sup>, PhD student,  
M.A. Osipenko<sup>1</sup>, Student  
I.M. Zharskii<sup>1</sup>, PhD, Professor

I.I. Kurilo<sup>1</sup>, PhD, Docent, Head of Department.

(<sup>1</sup>BSTU, Minsk, email: kharitonov@belstu.by, kurilo@belstu.by;

<sup>2</sup>Lodz University of Technology, email:801106@edu.p.lodz.pl)

## **EFFECT OF SODIUM VANADATE ON CORROSION OF AA6063 ALUMINUM ALLOY IN ALKALINE MEDIA**

The AA6xxx aluminum alloys being extensively used in building and chemical industries for producing roofing panels, chemical equipment, gas lines, gasoline tanks and heat exchangers due to their attractive physical properties such as high mechanical resistance, tensile strength and good formability values are prone to localized corrosion in the form of pitting or intergranular corrosion [1]. Active pitting corrosion of aluminum alloys results from the presence of intermetallic particles which are acting as local anodes or cathodes, leading to localized dissolution of aluminium matrix or selective dissolution of intermetallic particles [2].

One area of current research in the field of corrosion inhibitors is focused on oxoanions with general formula  $Me^{n+}O_4^{(n-8)}$  which are similar to chromate anion  $CrO_4^{2-}$ . Molybdates, permanganates and tungstates are among the most promising inhibitors of such type [1]. Much attention as corrosion inhibitors for aluminum alloys was recently paid to vanadates ( $VO_4^{3-}$ ) [2, 3]. This study aims to investigate the possibility and mechanism of corrosion inhibition of aluminum AA6063 alloy by vanadate aqueous species in alkaline solutions.

All corrosion tests were performed on a 2 mm thick AA6063–T6 samples with  $2 \times 2$  cm surface size in 0.05 M sodium chloride alkaline so-