



Сверхпоглощающие свойства никель-фосфорного сплава

Д. В. Марусев

АО «Научно-исследовательский институт микроприборов-К», Москва, Россия

В работе представлены результаты исследований свойств светопоглощающих покрытий на основе никель-фосфорного сплава. Проведен анализ спектральных характеристик отражения на разных этапах их изготовления. Установлена причина сверхпоглощения сплава NiP и описана возможность его применения в качестве материала, подавляющего рассеянный световой фон внутри оптического тракта оптоэлектронных устройств, например в блендах звездных датчиков системы ориентации космических аппаратов.

Ключевые слова: сплав NiP, светопоглощающие покрытия, сверхпоглощение.

Статья получена: 25.03.2020
Принята к публикации: 10.05.2020

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование оптических информационных систем, применяемых на борту космических аппаратов (КА), актуально в современной аэрокосмической отрасли. Одной из причин, снижающей качество изображения, является рассеянный световой фон в оптическом тракте оптоэлектронных устройств. Для его подавления перед входным зрачком оптической системы устанавливается бленда с расположенными внутри нее диафрагмами [1]. Дополнительным способом подавления рассеянного излучения является чернение внутренней поверхности бленды – нанесение специальных покрытий с функцией поглощения света. При этом, чем выше их показатели поглощения, тем меньше массогабаритные характеристики аппаратуры. Использование светопоглощающих покрытий позволяет улучшить отношение сигнал/шум

Super Absorbing Properties of Nickel-Phosphorus Alloy

D. V. Marusev

Joint Stock Company “Science research institute Micro Devices-C”, Moscow, Russia.

The paper presents the research of the properties of light-absorbing coatings based on nickel-phosphorus alloy. The spectral characteristics of reflection of the coatings were analyzed at different stages of their manufacture. The reason of the super-absorption of the NiP alloy is established and the possibility of its use as a material suppressing the scattered light inside the optical path of optoelectronic devices is described, for example, in blends of stellar sensors of a spacecraft orientation system, is described.

Keywords: NiP alloy, light-absorbing coatings, super-absorption.

Received: 25.03.2020

Accepted: 10.05.2020

INTRODUCTION

Improving the optical information systems used on board spacecraft is relevant in the modern aerospace industry. One of the reasons that reduces image quality is the scattered light background in the optical path of optoelectronic devices. To suppress it, a hood with diaphragms located inside it is installed in front of the entrance pupil of the optical system [1]. An additional way to suppress scattered radiation is to blacken the inner surface of the hood by applying special coatings with the function of light absorption. Moreover, the higher their absorption indices, the lower the overall dimensions of the equipment. The use of light-absorbing coatings improves the signal-to-noise ratio of optoelectronic receivers and, accordingly, the modulation transmission function of optical information systems operating in polychrome or hyperspectral modes.

оптоэлектронных приемников и соответственно функцию передачи модуляции оптических информационных систем, работающих в полихромном или гиперспектральном режимах.

На данный момент существует большой выбор светопоглощающих покрытий, отличающихся друг от друга типом механизма поглощения излучения, технологией изготовления, стойкостью к внешним воздействующим факторам (ВВФ), стоимостью и т.д. Критерием, характеризующим поглощающую способность покрытий, является коэффициент диффузного отражения электромагнитного излучения от их поверхности. Чем он ниже, тем эффективнее происходит поглощение света.

Наиболее распространенным светопоглощающим материалом являются черные матовые эмали. На протяжении длительного времени они применялись для подавления рассеянного излучения в оптических устройствах КА, но недостаточно низкие показатели отражения электромагнитного излучения от их поверхности (коэффициент диффузного отражения $\approx 5\%$) и чувствительность их оптико-физических свойств к ВВФ вынуждают искать альтернативные технологии чернения.

Одним из таких способов является нанесение никель-фосфорного сплава. Специальная обработка в растворе кислот (травление) химически или гальванически осажденных пленок NiP создает развитую морфологию поверхности в виде множества конусообразных воронок, которая обеспечивает сверхнизкие показатели отражения электромагнитного излучения от их поверхности в диапазоне длин волн от УФ до ближнего ИК (БИК) [2, 3]. В дополнении к этому повышенная стойкость никель-фосфорных покрытий к ВВФ позволяет применять их для подавления рассеянного излучения в оптических информационных системах КА. К тому же, в отличие от эмалей, они обладают высокими электропроводными свойствами, что исключает возможность накопления статического заряда на конструктивных элементах оптических устройств. Уникальность свойств светопоглощающих покрытий на основе никель-фосфорного сплава вызывает интерес в их дальнейшем изучении.

В работе представлены результаты исследований спектральных характеристик отражения сплава NiP на разных этапах изготовления светопоглощающих покрытий, их стойкости к различным дестабилизирующим факторам и возможности применения в качестве материала, подавляющего рассеянный световой фон внутри оптического тракта оптоэлектронных устройств КА.

At the moment, there is a large selection of light-absorbing coatings that differ from each other by the type of radiation absorption mechanism, manufacturing technology, resistance to external factors, cost, etc. The criterion characterizing the absorbing ability of coatings is the coefficient of diffuse reflection of electromagnetic radiation from their surface. The lower it is, the more efficient is the absorption of light.

The most common light-absorbing material is matte black enamel. For a long time, they were used to suppress scattered radiation in optical devices of a spacecraft, but the insufficiently low reflectivity of electromagnetic radiation from their surface (diffuse reflectance $\approx 5\%$) and the sensitivity of their optical and physical properties to external factors compel us to look for alternative ink technologies.

One such method is the deposition of a nickel-phosphorus alloy. Special processing in an acid solution (etching) of chemically or galvanically deposited NiP films creates a developed surface morphology, in the form of many cone-shaped funnels, which provides ultra-low reflectivity of electromagnetic radiation from their surface in the wavelength range from UV to near IR (NIR) [2, 3]. In addition to this, the increased resistance of nickel-phosphorus coatings to external factors allows them to be used to suppress scattered radiation in optical information systems of a spacecraft. Furthermore, unlike enamels, they have high conductive properties, which eliminates the possibility of accumulation of static charge on the structural elements of optical devices. The uniqueness of the properties of light-absorbing coatings based on a nickel-phosphorus alloy is of interest in their further study.

The paper presents the results of studies of the spectral characteristics of the reflection of the NiP alloy at different stages of the manufacture of light-absorbing coatings, their resistance to various destabilizing factors, and the possibility of using as a material that suppresses the scattered light background inside the optical path of spacecraft optoelectronic devices.

OBJECT OF RESEARCH

The study of light-absorbing nickel-phosphorus coatings was carried out on round test samples with a diameter of 30 mm and a thickness of 1 mm, from steel 35, stainless steel 12X18H10T, duralumin AMg6, titanium VT1-0 and invar 36N.

The manufacturing technology of light-absorbing coatings obtained by the galvanic method consists of three stages, shown in Fig. 1.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование светопоглощающих никель-фосфорных покрытий проводилось на тестовых образцах круглой формы, диаметром 30 мм и толщиной 1 мм, из стали 35, нержавеющей стали 12X18H10T, дюрали АМг6, титана ВТ1-0 и инвара 36Н.

Технология изготовления светопоглощающих покрытий, полученных гальваническим способом, состоит из трех этапов, представленных на рис. 1.

Процесс осаждения осуществлялся из электролита, содержащего гипофосфит натрия, сернокислый никель и борную кислоту. Травление проходило в водных растворах азотной кислоты и серной кислоты с азотнокислым натрием. Предварительная химическая обработка – стандартная операция для подготовки поверхности перед гальваническим осаждением никелевых пленок.

СПОСОБЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования поглощающих свойств никель-фосфорного сплава осуществлялось с помощью измерения его спектральных коэффициентов полного и диффузного отражений на спектрофотометре Lambda 1050 с Приставкой 150 мм Интегрирующая сфера.

Изучение морфологии поверхности светопоглощающих никель-фосфорных покрытий производилось с использованием двухлучевого растрового электронно-ионного микроскопа FEI Helios 650 Nanolab.

Статистический анализ значений входных диаметров воронок светопоглощающих покрытий проводился с помощью программного расчета их средних значений диаметров Фере по изображениям развитой морфологии поверхности, полученным с помощью электронного микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гальванические никель-фосфорные пленки (после 2-го этапа техпроцесса) внешне блестящие из-за их высокой отражательной способности. Свойства сверхпоглощения электромагнитного излучения они приобретают после травления в кислородосодержащих кислотах (3-й этап техпроцесса). Это связано с тем, что в результате травления происходит формирование развитой морфологии поверхности в виде множества конических углублений разных размеров, которые являются эффективными световыми ловушками. Многократное отражение электромагнитного излучения внутри воронок делает покрытия оптически черными. Внешний вид морфологии поверхности светопоглощающего никель-фосфорного сплава представлен на рис. 2.

The deposition process was carried out from an electrolyte containing sodium hypophosphite, nickel sulfate and boric acid. Etching took place in aqueous solutions of nitric acid and sulfuric acid with sodium nitrate. Chemical pretreatment is a standard operation for surface preparation before galvanic deposition of nickel films.

RESEARCH METHODS

The absorption properties of the nickel-phosphorus alloy were studied by measuring its spectral coefficients of total and diffuse reflections on a Lambda 1050 spectrophotometer with a 150 mm Integrating Sphere attachment.

The morphology of the surface of light-absorbing nickel-phosphorus coatings was studied using a FEI Helios 650 Nanolab double-beam scanning electron microscope.

A statistical analysis of the values of the input diameters of the funnels of light-absorbing coatings was carried out using a programmed calculation of their average values of the Feere diameters from images of developed surface morphology obtained using an electron microscope.

RESEARCH RESULTS

Electroplated nickel-phosphorus films (after the 2nd stage of the process) are externally shiny, due to their high reflectivity. They acquire the properties of superabsorption of electromagnetic radiation after

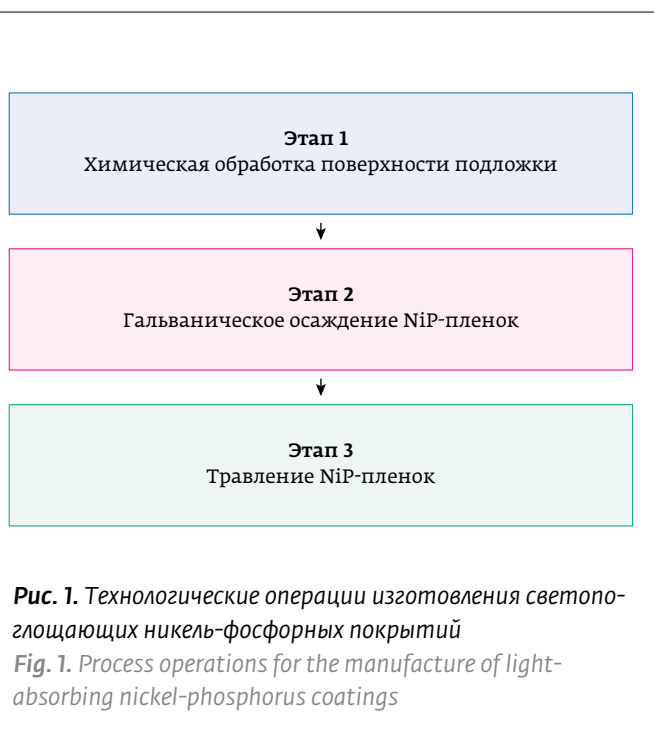


Рис. 1. Технологические операции изготовления светопоглощающих никель-фосфорных покрытий

Fig. 1. Process operations for the manufacture of light-absorbing nickel-phosphorus coatings

Оптические свойства сплава NiP (спектральные коэффициенты полного и диффузного отражений) на разных этапах изготовления светопоглощающих покрытий представлены на рис. 3. Развитая морфология поверхности позволяет снизить спектральный коэффициент полного отражения покрытий 2-го этапа техпроцесса в среднем от 70% (кривая 1, рис. 3) до десятых долей процента (кривая 3, рис. 3). Она также меняет характер отражения. Электромагнитное излучение диффузно рассеивается от поверхности светопоглощающего покрытия. Его спектральные характеристики полного и диффузного отражений практически одинаковые (кривые 3 и 4, рис. 3), в отличие от пленок после 2-го этапа техпроцесса, которые обладают коэффициентом зеркального отражения в среднем 60%.

Размеры воронок светопоглощающих покрытий влияют на эффективность поглощения электромагнитного излучения в разных спектральных диапазонах длин волн. Управление технологическими режимами 2-го этапа техпроцесса – состав электро-

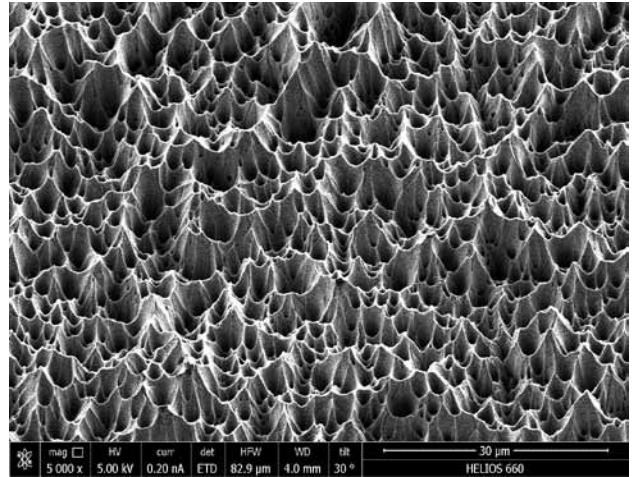


Рис. 2. Морфология поверхности светопоглощающего никель-фосфорного покрытия

Fig. 2. Surface morphology of the light-absorbing nickel-phosphorus coating

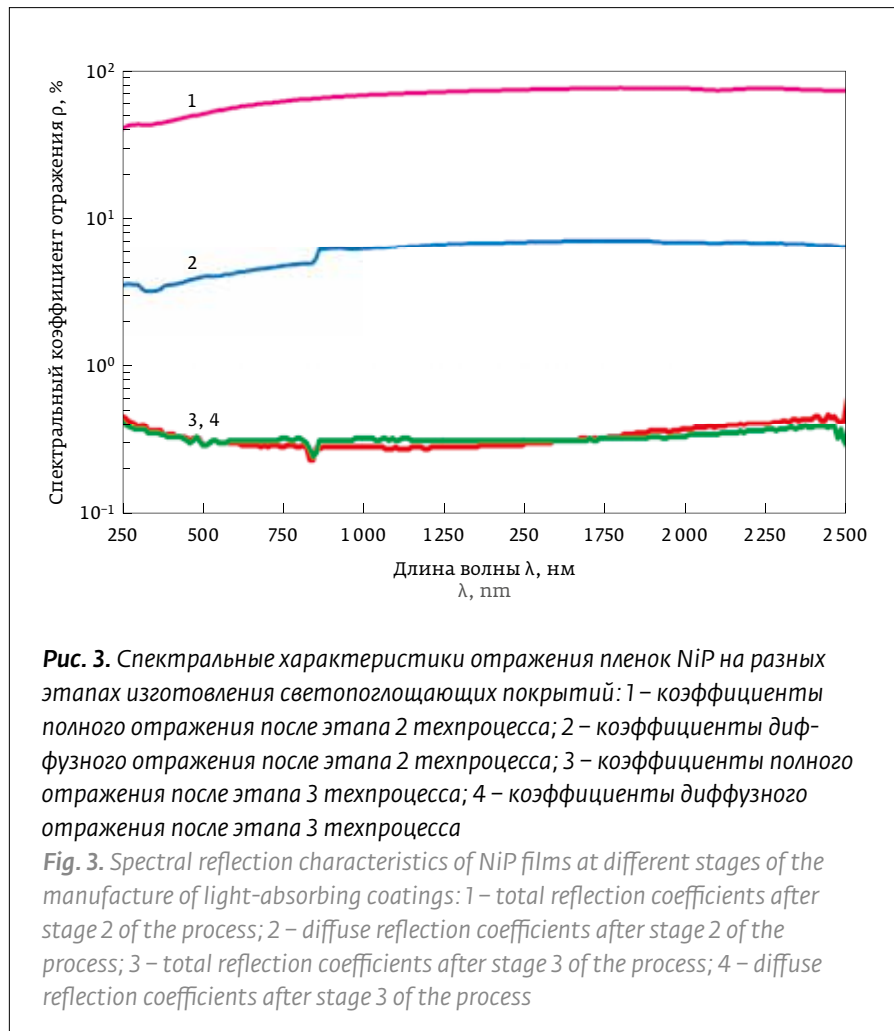


Рис. 3. Спектральные характеристики отражения пленок NiP на разных этапах изготовления светопоглощающих покрытий: 1 – коэффициенты полного отражения после этапа 2 техпроцесса; 2 – коэффициенты диффузного отражения после этапа 2 техпроцесса; 3 – коэффициенты полного отражения после этапа 3 техпроцесса; 4 – коэффициенты диффузного отражения после этапа 3 техпроцесса

Fig. 3. Spectral reflection characteristics of NiP films at different stages of the manufacture of light-absorbing coatings: 1 – total reflection coefficients after stage 2 of the process; 2 – diffuse reflection coefficients after stage 2 of the process; 3 – total reflection coefficients after stage 3 of the process; 4 – diffuse reflection coefficients after stage 3 of the process

etching in oxygen-containing acids (stage 3 of the process). This is due to the fact that, as a result of etching, a developed surface morphology is formed, in the form of many conical depressions of different sizes, which are effective light traps. Multiple reflection of electromagnetic radiation inside the funnels makes the coatings optically black. The appearance of the surface morphology of the light-absorbing nickel-phosphorus alloy is shown in Fig. 2.

The optical properties of the NiP alloy (spectral coefficients of total and diffuse reflections) at different stages of the manufacture of light-absorbing coatings are shown in Fig. 3. The developed surface morphology makes it possible to reduce the spectral coefficient of total reflection of coatings of the 2nd stage of the manufacturing process on average from 70% (curve 1, Fig. 3) to tenths of a percent (curve 3, Fig. 3). It also changes the nature of reflection. Electromagnetic radiation diffusely scatters from the

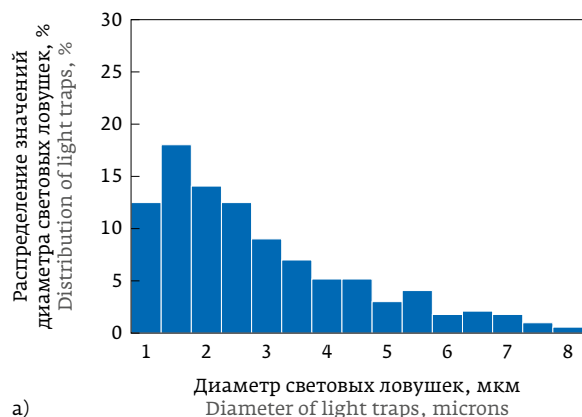


Рис. 4. Распределения диаметров световых ловушек светопоглощающих покрытий образцов: а – отражающий в БИК области; б – с величиной коэффициента отражения независимой от длины волны

Fig. 4. Diameter distribution of the light traps of the light-absorbing coatings of the samples: a – reflecting in the NIR region; b – with a reflection coefficient independent of wavelength

лита, значение pH и величина плотности тока при осаждении сплава, а также 3-го этапа – концентрация кислотных растворов, время и температура травления – позволяет оптимизировать их поглощающую способность для конкретных задач

surface of the light-absorbing coating. Its spectral characteristics of total and diffuse reflections are almost identical (curves 3 and 4, Fig. 3), in contrast to films after the 2nd stage of the process, which have an average reflection coefficient of 60%.

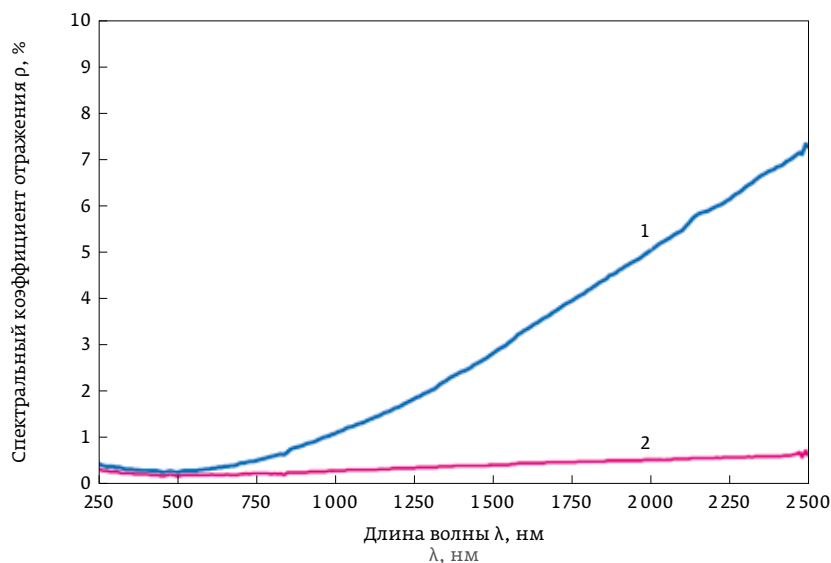
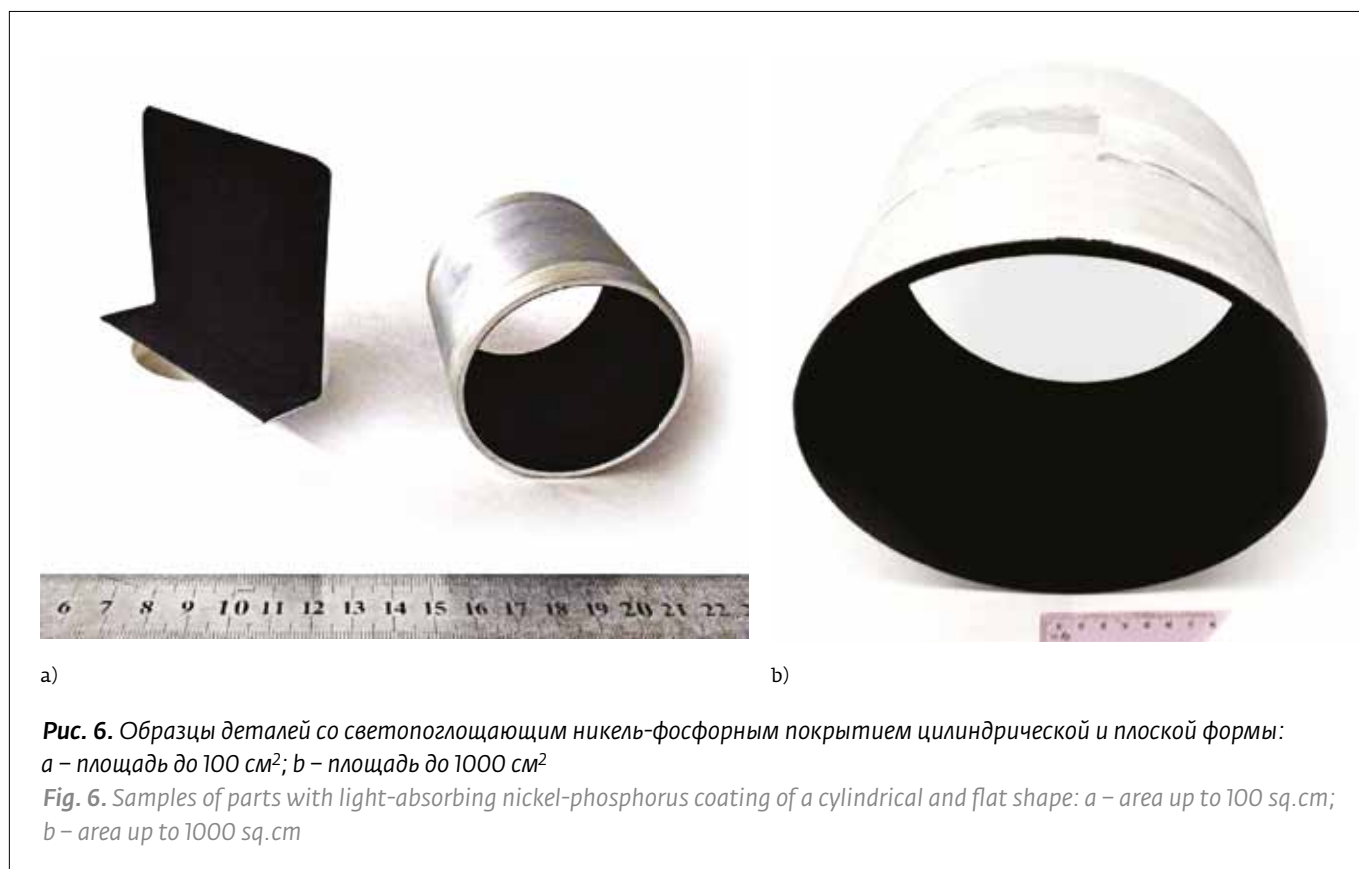


Рис. 5. Спектральные характеристики полного отражения образцов светопоглощающих покрытий: а – отражающий в БИК области; б – с величиной коэффициента отражения независимой от длины волны

Fig. 5. Spectral characteristics of the total reflection of samples of light-absorbing coatings: a – reflecting in the NIR region; b – with a reflection coefficient independent of wavelength

The dimensions of the funnels of light-absorbing coatings affect the efficiency of absorption of electromagnetic radiation in different spectral wavelength ranges. The control of technological modes of the 2nd stage of the technological process – the composition of the electrolyte, the pH value and the current density during alloy deposition, as well as the 3rd stage – the concentration of acid solutions, time and etching temperature, allows to optimize their absorption capacity for specific observation tasks. In fig. Figure 4 shows the statistical distributions of the input diameters of the light traps of coatings for different types of spectral characteristics of reflection, which are presented in Fig. 5.

Coatings with a funnel diameter distribution corresponding to the Gaussian distribution (Fig. 4b) have values of the total reflection coefficient almost independent of the wavelength (curve 2, Fig. 5).



наблюдения. На рис. 4 приведены статистические распределения значений входных диаметров световых ловушек покрытий для разных типов спектральных характеристик отражения, которые представлены на рис. 5.

Покрытия с распределением диаметров воронок, соответствующих распределению Гаусса (рис. 4b), обладают значениями коэффициента полного отражения практически независимыми от длины волны (кривая 2, рис. 5).

Светопоглощающие никель-фосфорные покрытия устойчивы к различным типам ВВФ. Об этом свидетельствуют результаты испытаний в соответствии с ГОСТ РВ 20.39.304-98 для группы аппаратуры 5.3, которые приблизительно моделируют их нахождение в составе аппаратуры КА: механические нагрузки, солнечное и радиационное излучение, пониженное атмосферное давление, повышенная и пониженная температуры среды, а также ее циклическое изменение. По результатам испытаний значения коэффициента диффузного отражения остались без изменений.

Характеристики светопоглощающих никель-фосфорных покрытий остаются без изменений вне зависимости от типа, площади и конфигурации подложки, на которую они наносятся. На рис. 6





представлены конструкционные детали различной формы площадями до 100 и 1000 см².

Никель-фосфорным сплавом возможно чернить конструкционные детали оптического тракта оптоэлектронных устройств, изготовленных из различных видов, стали, сплавов алюминия, титана и инвара. На рис. 7 приведено изображение образцов бленд со светопоглощающим никель-фосфорным покрытием звездных датчиков системы ориентации КА.

ВЫВОДЫ

1. Сверхпоглощающие свойства никель-фосфорного сплава образуются из-за наличия на его поверхности развитой морфологии в виде множества конических воронок, которые определяют диффузный характер отражения электромагнитного излучения.
2. Технологическое управление значениями входных диаметров воронок развитой морфологии поверхности светопоглощающих покрытий позволяет воздействовать на их спектральные характеристики отражения электромагнитного излучения.
3. Стойкость светопоглощающих никель-фосфорных покрытий к ВВФ позволяет применять их для эксплуатации в условиях космического пространства.
4. Технология изготовления светопоглощающих никель-фосфорных покрытий позволяет наносить их на конструкционные детали оптического тракта из разных типов материалов, различной конфигурации площадью до 1000 см² и более.

Выражаем благодарность за помощь в проведении исследований С. Н. Хаханову и сотрудникам ООО «Системы для микроскопии и анализа», г. Москва, Инновационный центр «Сколково».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панов В. А., Кругер М. Я., Кулагин В. В. и др.** *Справочник конструктора опτικο-механических приборов* / Под общ. ред. д-ра техн. наук В. А. Панова. – Л.: Машиностроение. Ленингр. Отделение. 1980; 352–356.
Panov V. A., Kruger M. YA., Kulagin V. V. i dr. Spravochnik konstruktora optiko-mekhanicheskikh priborov / Pod obshch. red. d-ra tekhn. nauk V. A. Panova. – L.: Mashinostroenie. Leningr. Otdelenie. 1980; 352–356.
2. **Kodama S., Horiuchi M., Kunii T., Kuroda K.** Ultra-Black Nickel-Phosphorus Alloy Optical Absorber. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 1990; 39: 230–232.
3. **Brown R. J. C., Brewer P. J., Milton M. J. T.** The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces. *J. Mater. Chem.* 2002;12:2749–2754.

АВТОР

Д. В. Марусев, инженер, АО «Научно-исследовательский институт микроприборов-К», marusev.niimpk@gmail.com, Москва, Россия.
ORCID ID: 0000-0003-0325-2003

Light-absorbing nickel-phosphorus coatings are resistant to various types of external factors. This is evidenced by the test results in accordance with GOST RV 20.39.304-98 for equipment group 5.3, which approximately simulate their presence in the spacecraft equipment: mechanical loads, solar and radiation, low atmospheric pressure, high and low ambient temperatures, and its cyclical change. According to the test results, the values of the diffuse reflection coefficient remained unchanged.

The characteristics of light-absorbing nickel-phosphorus coatings remain unchanged regardless of the type, area and configuration of the substrate on which they are applied. Fig. 6 presents structural details of various shapes with areas of up to 100 and 1000 sq. cm.

Nickel-phosphorus alloy, it is possible to blacken the structural details of the optical path of optoelectronic devices made of various types, steel, alloys of aluminum, titanium and invar. Figure 7 shows an image of blend samples with a light-absorbing nickel-phosphorus coating of stellar sensors of the spacecraft orientation system.

CONCLUSIONS

1. The super-absorbing properties of the nickel-phosphorus alloy are formed due to the presence of developed morphology on its surface in the form of many conical funnels that determine the diffuse nature of the reflection of electromagnetic radiation.
2. Technological control of the input diameters of the funnels of the developed surface morphology of the light-absorbing coatings allows you to influence their spectral characteristics of the reflection of electromagnetic radiation.
3. The resistance of light-absorbing nickel-phosphorus coatings to external factors allows them to be used for operation in outer space.
4. The manufacturing technology of light-absorbing nickel-phosphorus coatings allows you to apply them to the structural parts of the optical path from different types of materials, various configurations with an area of up to 1000 sq. cm or more.

We are grateful for the help in carrying out research S. N. Khakhanov and employees of Systems for Microscopy and Analysis LLC, Moscow, Skolkovo Innovation Center.

AUTHOR

D. V. Marusev, engineer, JSC "Scientific research Institute of micro instruments-K", marusev.niimpk@gmail.com, Moscow, Russia.
ORCID ID: 0000-0003-0325-2003