

УДК 620.179.4

DOI: 10.18372/0370-2197.3(88).14929

О. Б. ГРИН, Д. Г. КОРОЛЯНЧУК

*Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро*

## ПІДВИЩЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ПОЛІМЕРНОГО ПОКРИТТЯ ДО МЕТАЛЕВОЇ ФОЛЬГИ

*Досліджена адгезійна міцність системи “полімерне покриття / металева фольга” у взаємозв’язку з морфологією поверхні електрохімічної мідної або нікелевої фольги. Встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадженого металу. Визначено напрям практичного використання в ракетно-космічній техніці явища електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.*

**Ключові слова:** адгезійна міцність, електрохімічна металева фольга, морфологія поверхні, полімерне покриття.

**Вступ.** Проблема підвищення міцності адгезійного зчеплення будь-якого покриття з металевою основою є актуальною не тільки для процесів тертя та зношування, а й відшарування покриттів в процесі експлуатації призводить як до відмови роботи технологічних систем, так і до зниження якості продукції [1].

Для підвищення адгезійної міцності системи «покриття / основа» застосовують різноманітні методи модифікування поверхні основи перед нанесенням покриття. Ці методи включають попередню обробку поверхні основи фізичними [2], хімічними [3] чи механічними [4] чинниками для створення певної морфології [5], шорсткості [6] чи пористості [7] основи. Також застосовують модифікування поверхні основи нанесенням проміжних шарів [8, 9] або прошарку [10] як підґрунтя тощо. Отже, модифікування поверхні основи перед нанесенням покриття потребує застосування додаткових технологічних операцій, що призводить до здороження продукції.

**Постановка завдання.** Для вилучення додаткових операцій модифікування поверхні основи уявлялося доцільним виготовляти основу з уже заздалегідь заданими характеристиками морфології поверхні. В даній роботі показана можливість вирішення поставленого завдання для поліпшення адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги у виробі спеціального призначення для потреб ракетно-космічної техніки.

Актуальність вирішення даного завдання обумовлена тим, що поліпшення робочих характеристик високоточних систем досягається удосконаленням конструкцій та пристроїв, в той час як підвищенню фізико-механічних характеристик матеріалів, наприклад, адгезійної міцності, не приділяється достатньої уваги.

**Обґрунтування шляхів вирішення завдання.** Адгезійна міцність системи «полімерне покриття / металева фольга» залежить від площі контакту між цими матеріалами, яка визначається в першу чергу мікрорельєфом контактуючої поверхні фольги, що використовується в якості основи. Тому створення розгалуженої морфології поверхні металевої фольги в процесі її виготовлення забезпечить високу міцність адгезійного зчеплення покриття з фольгою при відшаруванні.

В якості металевої фольги зазвичай використовують електрохімічну мідну чи нікелеву фольгу, оскільки при її виготовленні легко витримуються вимоги з однорідності фазового складу та товщини по перерізу.

**Мета дослідження** полягала у підвищенні адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги на базі практичного використання явища електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану. Існування вищевказаного явища підтверджено результатами найостанніших публікацій [11-14].

**Ідея дослідження** містилася в тому, що в разі існування явища електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану відкривається можливість цілеспрямовано одержувати електрохімічні покриття, плівки та фольги із заздалегідь завданою структурою, текстурою і морфологією поверхні.

Тому, якщо мідну або нікелеву фольгу, які використовують в якості основи, одержувати методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу (на відміну від звичайного метода електрохімічного осадження), то можна отримувати фольгу з дуже розгалуженою морфологією, характерною як для поверхневих шарів, так і для будь-яких шарів по перерізу. Використання такої фольги при налагоджуванні високоточних систем забезпечить не тільки їх високу потужність, а й стабільність параметрів в процесі тривалої експлуатації.

**Матеріали та методи дослідження.** Для порівнювального аналізу морфології поверхні та адгезійних властивостей фольги останню одержували як звичайним методом електроосадження, так і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу. Останній метод розроблено із використанням явища електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану [15]. Суттєвим є те, що цей метод не потребує істотних капітальних витрат.

Мідну або нікелеву фольгу товщиною 70 мкм одержували в сірчанокислих електролітах при перемішуванні на титановій основі з подальшим відокремленням. Температура розчинів складала 20 °С, густина струму – 5,0 А/дм<sup>2</sup> (для одержання мідної фольги) та 2,0 А/дм<sup>2</sup> (для одержання нікелевої фольги). В якості модельного полімерного покриття застосовували шар полістиролу товщиною 30 мкм та шириною 10 мм.

Морфологію поверхні фольги досліджували із використанням скануючого електронного мікроскопу *REM-106I* в режимі отримання зображення у вторинних електронах. Фазовий склад фольги контролювали із застосуванням модернізованого і автоматизованого рентгенівського дифрактометра *DRON-3* в *Cu-K $\alpha$*  випромінюванні ( $U = 30$  кВ і  $I = 20$  мА).

Адгезійну міцність полімерного покриття до мідної або нікелевої фольги досліджували із використанням високочутливого електротензометричного методу [16]. Для кількісної оцінки адгезійної міцності системи “полімерне покриття / металева фольга” застосовували величину зусилля, необхідного для відшарування покриття від фольги по лінії певної довжини, перпендикулярної напрямку дії зусилля. Перед проведенням досліджень проводили калібрування тензодатчика при чутливості вимірювальної схеми пристрою 23 і 11 мкА. Похибка ви-

значення величини адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги не перевищувала 3 Н/м.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Результати аналізу одержаних даних дозволили переконатися в принципових відмінностях в морфології поверхні мідної фольги, отриманої за традиційним методом і по запропонованому варіанту (рис. 1). Так, *SEM* зображення мідної фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, характеризуються дуже розвинутою морфологією поверхні (рис. 1, б). Така морфологія поверхні у порівнянні зі згладженою морфологією поверхні фольги, що отримана звичайним методом електроосадження (див. рис. 1, а), вочевидь, вже не потребує подальшого модифікування для забезпечення необхідних показників адгезійної міцності.

Вищевказані відмінності в морфології поверхні мідної фольги, отриманої за звичайним і запропонованим методами, наочно проявляються при порівнянні *SEM* зображень окремих агрегатів зерен. Так, зеренні агрегати поверхневих шарів мідної фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, мають вторинний мікрорельєф окремих утворень і значну неоднорідність по висоті (рис. 1, з). На відміну від зазначеної будови мідна фольга, яка отримана звичайним методом електроосадження, характеризується незначними поверхневими утвореннями (рис. 1, в).

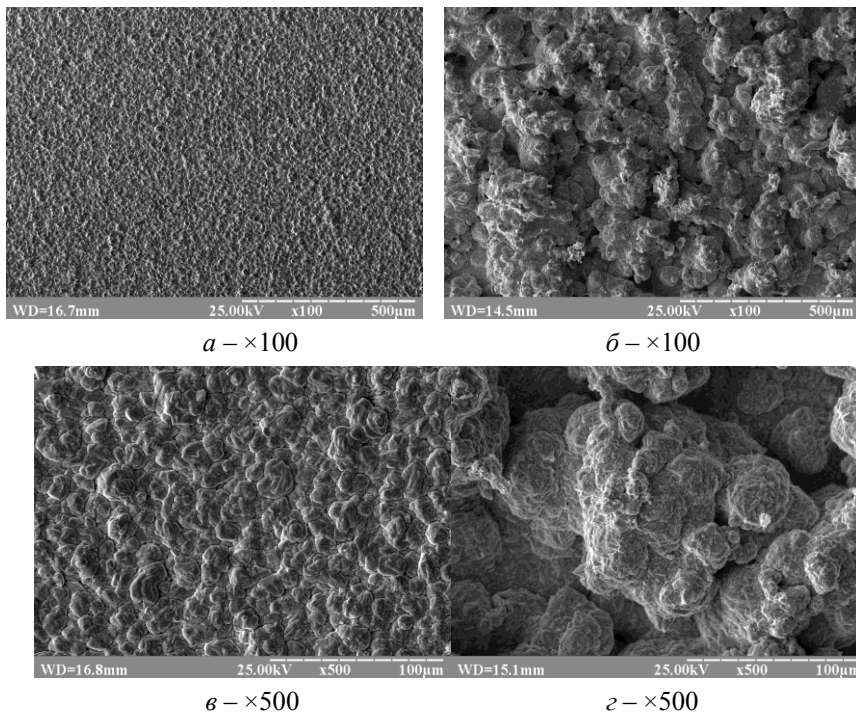


Рис. 1. *SEM* зображення мідної фольги, одержаної звичайним методом електроосадження (а, в) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б, з), що демонструють відмінності в морфології поверхні

Аналогічний результат одержано і при порівнювальному аналізі морфології поверхні нікелевої фольги, одержаної за двома методами. Так, *SEM* зображення нікелевої фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердін-

ні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю, свідчать про наявність вищезазначених особливостей морфології поверхні фольги (рис. 2).

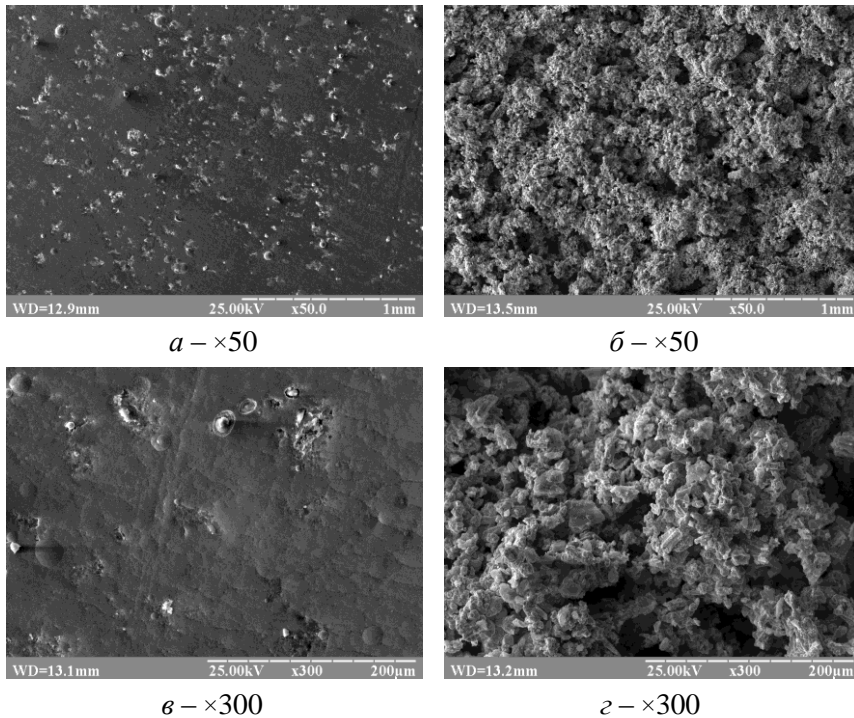


Рис. 2. SEM зображення нікелевої фольги, одержаної звичайним методом електроосадження (а, в) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю (б, з), що ілюструють відмінності в морфології поверхні

За даними рентгенофазового аналізу, ніяких додаткових фаз окрім міді та нікелю в досліджуваних фольгах виявлено не було (при чутливості методу 5%).

Результати виконаних іспитів адгезійної міцності полімерного покриття до мідної чи нікелевої фольги при відшаруванні представлені на рис. 3. Як видно з одержаних даних, адгезійна міцність полімерного покриття до мідної фольги, що отримана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, в 8,9 разів перевищувала аналогічну величину адгезійної міцності такого ж покриття до мідної фольги, яка була отримана звичайним методом електроосадження (рис. 3).

Аналогічний результат був одержаний і при порівнювальному аналізі адгезійної міцності полімерного покриття до нікелевої фольги, отриманої запропонованим і звичайним методами електроосадження. Так, адгезійна міцність полімерного покриття до нікелевої фольги, що отримана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю, перевищувала аналогічну величину адгезійної міцності такого ж покриття до нікелевої фольги, одержаної звичайним методом електроосадження, у 8,5 разів (рис. 3).

Таким чином, встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металеві фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.

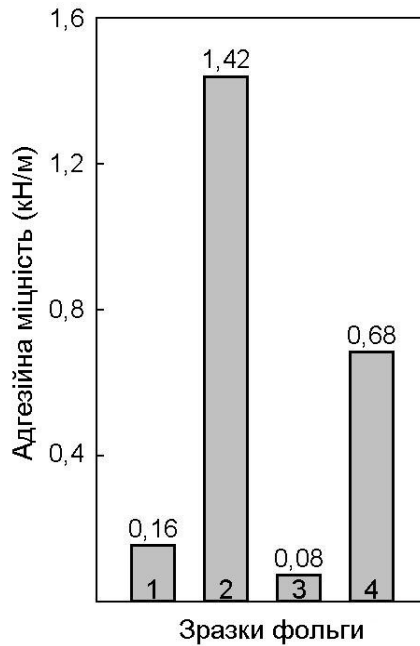


Рис. 3. Міцність адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною (1 і 2) та нікелевою (3 і 4) фольгою при відшаруванні; 1 і 3 – фольга, одержана звичайним методом електроосадження; 2 і 4 – фольга, одержана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадженого металу

Виявлений ефект пояснюється тим, що в результаті стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадженого металу швидкість утворення зародків значно перевищує швидкість їх росту, що призводить до розгалуженої морфології поверхні одержуваної фольги, яка забезпечує високу адгезійну міцність на межі розділу покриття / фольга.

На основі одержаних даних визначено напрям практичного використання в ракетно-космічній техніці явища електрохімічного фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану. Для подальшої реалізації визначеного напрямку доцільно виконати прикладні дослідження з розробки оптимального варіанту виготовлення фольги із заданою морфологією поверхні, яка б забезпечувала найвищі показники адгезійної міцності системи «полімерне покриття / металева фольга».

#### Висновки:

1. Встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металевої фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадженого металу.

2. Визначено напрям практичного використання в ракетно-космічній техніці явища електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

#### Список літератури

1. MacDonald D. Understanding adhesion / D. MacDonald, A. Nastic, B. Jodoin // In: Cold-Spray Coatings. Cavaliere P. (ed.). Springer, Cham. – 2018. – P. 421 – 450.

2. Aliasghari S. Influence of coating morphology on adhesive bonding of titanium pre-treated by plasma electrolytic oxidation / S. Aliasghari, A. Němcová, P. Skeldon, G. E. Thompson // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 289. – P. 101 – 109.
3. Zhang S. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings / S. Zhang, Y. S. Wang, X. T. Zeng, K. A. Khor, W. Weng, D. E. Sun // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 5162 – 5167.
4. Liu J. Effect of surface morphology on crack growth at a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface / J. Liu, M. K. Chaudhury, D. H. Berry, J. E. Seebergh, J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak // *The Journal of Adhesion*. – 2006. – V. 82. – P. 487 – 516.
5. Zhang S. Influence of surface morphology on the adhesion strength of epoxy-aluminum interfaces / S. Zhang, R. Panat, K. J. Hsia // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2003. – V. 17. – P. 1685 – 1711.
6. Wanga Y.-Y. Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings / Y.-Y. Wanga, C.-J. Li, A. Ohmori // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 485. – P. 141 – 147.
7. Behera A. Dependence of adhesion strength of plasma spray on coating surface properties / A. Behera, S. C. Mishra // *Journal of Materials & Metallurgical Engineering*. – 2012. – V. 2. – P. 23 – 30.
8. Jeong G. C. Effects of combined surface modification on adhesion strength of CrN coatings for STS420 / G. C. Jeong, H. J. Choi, Y. H. Sohn, S. I. Kwun // *Defect and Diffusion Forum*. – 2010. – V. 297–301. – P. 1334 – 1339.
9. Jaritz M. Influence of residual stress on the adhesion and surface morphology of PECVD-coated polypropylene / M. Jaritz, Ch. Hopmann, H. Behm, D. Kirchheim, S. Wilski, D. Grochla, L. Banko, A. Ludwig, M. Böke, J. Winter // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – V. 50. – 445301.
10. Ayu H.M. Surface modification on CoCrMo alloy to improve the adhesion strength of hydroxyapatite coating / H. M. Ayu, S. Izman, R. Daud, G. Krishnamurthy, A. Shah, S. H. Tomadi, M. S. Salwani // *Procedia Engineering*. – 2017. – V. 184. – P. 399 – 408.
11. Girin O. B. Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: Part 1. Metals / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2020. – V. 56. – P. 28 – 40.
12. Girin O. B. Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: Part 2. Alloys in the form of substitutional solid solutions / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2020. – V. 56. – P. 289 – 300.
13. Girin O. B. Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: Part 3. Alloys in the form of intermetallic compounds / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2020. – V. 56. – P. 501 – 509.
14. Girin O. Discovering and modelling the wave-like shapes on the surface of metal deposits, being electrodeposited under the force impact / O. Girin, I. Kuzyayev, V. Nikolsky, V. Yaris // *Key Engineering Materials*. – 2020. – V. 844. – P. 135 – 145.
15. Гирин О. Б. Явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния / О. Б. Гирин // *Строительство. Материаловедение. Машиностроение*. – 2016. – № 89. – С. 47 – 54.
16. Дудка А. М. Кількісна оцінка адгезійної міцності тонкого покриття з металевою основою / А. М. Дудка, О. Б. Гірін, Є. В. Колесник // *Строительство. Материаловедение. Машиностроение*. – 2007. – № 41, Ч. 4. – С. 14 – 16.

O. B. GIRIN, D. G. KOROLYANCHUK

### INCREASING THE ADHESIVE STRENGTH OF POLYMER COATING TO METAL FOIL

The adhesive strength of the “polymer coating / metal foil” system in relation to the surface morphology of electrochemical copper or nickel foil has been studied. The purpose of the study was to enhance the adhesive strength of the polymer coating to metal foil based on the practical use of the phenomenon of electrochemical phase formation in metals and alloys via a supercooled liquid state stage. The foil was obtained both by the conventional method of electrodeposition and by the method of stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal. The latter method was developed using the phenomenon of electrochemical phase formation in metals and alloys via a supercooled liquid state stage. Copper or nickel foil 70  $\mu\text{m}$  thick was obtained in sulfuric acid electrolytes under stirring, on a titanium substrate with subsequent separation. A layer of polystyrene 30  $\mu\text{m}$  thick and 10 mm wide was used as a model polymer coating. The surface morphology of the foil was examined using the method of scanning electron microscopy; the phase composition of the foil was monitored using the method of X-ray phase analysis. The adhesive strength of the coating to the foil was investigated using a highly sensitive electro-tensiometric method. The study has revealed an effect of enhancing the strength of adhesive bonding of a polymer coating to copper or nickel foil due to the formation of extended surface morphology of the foil as a result of stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal. The above effect is explained by the fact that the stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal causes the rate of nucleus formation to significantly exceed the rate of nucleus growth; it results in extended surface morphology of the obtained foil, which provides high adhesive strength at the coating / foil interface. The obtained data have served as a base for outlining the directions for practical applications of the phenomenon of electrochemical phase formation in metals and alloys via a supercooled liquid state stage in the sphere of rocket and space technology.

**Key words:** adhesive strength, electrochemical metal foil, surface morphology, polymer coating.

#### References

1. MacDonald D. Understanding adhesion / D. MacDonald, A. Nastic, B. Jodoin // In: Cold-Spray Coatings. Cavaliere P. (ed.). Springer, Cham. – 2018. – P. 421 – 450.
2. Aliasghari S. Influence of coating morphology on adhesive bonding of titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation / S. Aliasghari, A. Němcová, P. Skeldon, G. E. Thompson // Surface and Coatings Technology. – 2016. – V. 289. – P. 101 – 109.
3. Zhang S. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings / S. Zhang, Y. S. Wang, X. T. Zeng, K. A. Khor, W. Weng, D. E. Sun // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 5162 – 5167.
4. Liu J. Effect of surface morphology on crack growth at a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface / J. Liu, M. K. Chaudhury, D. H. Berry, J. E. Seebergh, J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak // The Journal of Adhesion. – 2006. – V. 82. – P. 487 – 516.
5. Zhang S. Influence of surface morphology on the adhesion strength of epoxy-aluminum interfaces / S. Zhang, R. Panat, K. J. Hsia // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2003. – V. 17. – P. 1685 – 1711.
6. Wanga Y.-Y. Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings / Y.-Y. Wanga, C.-J. Li, A. Ohmori // Thin Solid Films. – 2005. – V. 485. – P. 141 – 147.
7. Behera A. Dependence of adhesion strength of plasma spray on coating surface properties / A. Behera, S. C. Mishra // Journal of Materials & Metallurgical Engineering. – 2012. – V. 2. – P. 23 – 30.

8. Jeong G. C. Effects of combined surface modification on adhesion strength of CrN coatings for STS420 / G. C. Jeong, H. J. Choi, Y. H. Sohn, S. I. Kwun // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 297–301. – P. 1334 – 1339.
9. Jaritz M. Influence of residual stress on the adhesion and surface morphology of PECVD-coated polypropylene / M. Jaritz, Ch. Hopmann, H. Behm, D. Kirchheim, S. Wilski, D. Grochla, L. Banko, A. Ludwig, M. Böke, J. Winter // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – 445301.
10. Ayu H.M. Surface modification on CoCrMo alloy to improve the adhesion strength of hydroxyapatite coating / H. M. Ayu, S. Izman, R. Daud, G. Krishnamurithy, A. Shah, S. H. Tomadi, M. S. Salwani // Procedia Engineering. – 2017. – V. 184. – P. 399 – 408.
11. Girin O. B. Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: Part 1. Metals / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – P. 28 – 40.
12. Girin O. B. Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: Part 2. Alloys in the form of substitutional solid solutions / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – P. 289 – 300.
13. Girin O. B. Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: Part 3. Alloys in the form of intermetallic compounds / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – P. 501 – 509.
14. Girin O. Discovering and modelling the wave-like shapes on the surface of metal deposits, being electrodeposited under the force impact / O. Girin, I. Kuzyayev, V. Nikolsky, V. Yaris // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 844. – P. 135 – 145.
15. Girin O. B. Phenomenon of electrochemical phase formation in metals via a super-cooled liquid state stage / O. B. Girin // Construction, Materials Science, Mechanical Engineering. – 2016. – No. 89. – P. 47 – 54.
16. Dudka A. M. Quantitative evaluation of the adhesive strength of a thin coating with a metal substrate / A. N. Dudka, O. B. Girin, Ie. V. Kolesnyk // Construction, Materials Science, Mechanical Engineering. – 2007. – No. 41, Part 4. – P. 14 – 16.

**Гірін Олег Борисович** – д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства Українського державного хіміко-технологічного університету, Дніпро, girin@ua.fm

**Королячук Дмитро Георгійович** – асистент кафедри матеріалознавства Українського державного хіміко-технологічного університету, Дніпро.