

УДК 539.612

В.В. Семенычев¹, Р.К. Салахова¹**ОЦЕНКА АДГЕЗИИ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО ПОКРЫТИЯ К СТЕКЛУ- И УГЛЕПЛАСТИКУ МЕТОДОМ ЦАРАПАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-6-6

На образцы из конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ), таких как стеклопластик и углепластик осаждали никелевое покрытие в гальванической ванне и методом электронатирации, после чего покрытие царапали с помощью склерометра при различных уровнях нагружения. На образовавшихся бороздках изучали морфологию их русла и измеряли их ширину и глубину в зависимости от величины приложенной нагрузки. С использованием формулы Вивера проведены расчеты напряжений, приводящих к локальным разрушениям покрытия. Установлено, что никель-кобальтовое покрытие имеет высокую прочность сцепления с обоими видами ПКМ, сколов и отслоений покрытия от подложек не обнаружено.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: скретч-тестер, гальваническое никелевое покрытие, прочность сцепления, конструкционные ПКМ, геометрическая форма царапин, микроскопические исследования.

A nickel coating was deposited on samples from structural composite materials such as fiberglass and carbon plastic in the galvanic bath by the electrodeposition method and then the surface was scratched by the hardness meter under various degree of loading. The morphology of the scratches channels is studied; their width and depth depending on the applied load are measured. The calculations of tensions heading to local destructions are conducted using Viver's formula. It is established that nickel-cobalt coating has high strength of adhesion with both kinds of composite materials; no chippage or exfoliation is detected.

Work is executed within the frames of the complex scientific direction 13.2. «Constructional PCM» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: scratch tester, galvanic nickel coating, adhesion strength, constructional FRP, scratch geometry, microscopic research.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Уровень развития авиации в будущем могут обеспечить только принципиально новые материалы и технологии, так как традиционные уже исчерпали себя. Разработка новых технологических процессов, обеспечивающих получение функциональных и защитных покрытий с повышенным уровнем свойств, является важной материаловедческой задачей [1]. Сегодня мир стоит на пороге шестого технологического уклада, который характеризуется развитием и применением нанотехнологий, микромеханики, фотоники, квантовых технологий и термоядерной энергетики [2].

В связи с тем, что авиационная техника эксплуатируется в самых разных климатических условиях, следует учитывать наличие в конструкции разнородных соедине-

ний при назначении защиты от коррозии покрытиями [3–5], которые по возможности должны быть беспористыми, а процесс их нанесения экологически чистым [6, 7]. В настоящее время на мировом рынке обращает на себя внимание смещение акцента в применении конструкционных материалов – от металлических к неметаллическим, при этом объем использования конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ), таких как стекло- и углепластики, значительно возрос в силу ряда существенных преимуществ перед металлами. Разработаны новые прогрессивные технологические процессы получения ПКМ [8], а также нестандартные методы оценки их свойств [9].

Сведения об использовании ПКМ с функциональными гальваническими покрытиями, обладающими достаточно высокими значениями микротвердости (4000–9000 МПа), а значит, и износостойкости, и в отечественной, и в зарубежной литературе отсутствуют. Не встречаются также сведения и о применении ПКМ в контакте с металлизированными поверхностями. Опубликовано несколько работ в области нанесения на углепластики медных покрытий и исследования их свойств, а также о структурно-фазовых превращениях на границе раздела фаз «углепластик–медь» [10, 11], есть публикации по никелированию непосредственно углеволокна [12].

Несмотря на то что стекло- и углепластики являются конструкционными материалами с достаточно высокими механическими характеристиками, они склонны к механическим повреждениям, таким как забоины и царапины, которые могут привести к локальной потере жесткости конструкции. Поэтому целью данной работы являлось изучение прочности сцепления никель-кобальтового покрытия с угле- и стеклопластиками, а также оценка влияния гальванического покрытия на локальную повреждаемость ПКМ методом склерометрии.

Материалы и методы

В качестве образцов для исследований выбран углепластик КМУ-11тл, наполнителем которого являлась углеткань УТ-900-2,5, а связующим ЭДТ-69Н, а также стекло-текстолит СТ-520 с наполнителем в виде стеклоткани Т-15 (П76) и связующим ФПР-520.

Царапины на образцах из стекло- и углепластиков в исходном состоянии и с гальваническим никель-кобальтовым покрытием наносили с помощью изготовленного авторами скретч-тестера, схематически изображенного на рис. 1.

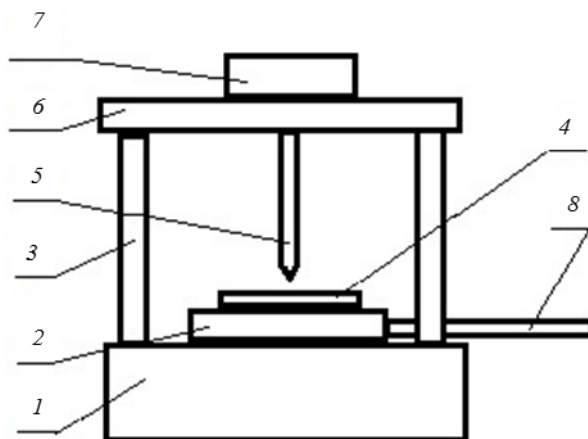


Рис. 1. Принципиальная схема скретч-тестера:

1 – неподвижная платформа; 2 – подвижная платформа; 3 – направляющие; 4 – образец; 5 – алмазный индентор; 6 – грузовая платформа; 7 – груз; 8 – механизм подачи

Образец 4 закрепляется на подвижной платформе 2, установленной на неподвижной платформе 1 при поднятом алмазном инденторе 5, после опускания индентора

по направляющим 3 до касания с образцом 4 на грузовую платформу 6 устанавливается необходимый груз 7. Далее с помощью механизма подачи 8 подвижная платформа с образцом перемещается и на него наносится царапина индентором 5. В разработанной авторами установке индентор представляет собой стандартный алмазный конус, угол при вершине которого составляет 120 град, а радиус скругления вершины равен 0,2 мм. Грузовая платформа позволяет разместить на ней груз массой до 10 кг, скорость перемещения индентора составляет 1 мм/с.

Образцы представляли собой пластины размером 50×50 мм, толщина стеклопластика составляла 1,5 мм, а углепластика: 2 мм. Царапины на исходные образцы наносили при нагрузке на индентор, равной 30 Н, а на никелированные образцы при 30, 50 и 70 Н. Для осаждения никель-кобальтового покрытия выбрали сульфаминовокислый электролит никелирования [13, 14]. Введение в этот электролит солей кобальта и наноразмерных частиц оксида алюминия позволило повысить скорость осаждения никель-кобальтового покрытия на 10%, исключить пористость при толщинах покрытий >20 мкм и получить величину его микротвердости до 7000 МПа [15], сопоставимую с микротвердостью стандартного хромового покрытия в соответствии с ГОСТ 9.303 (7350 МПа). Наноразмерные частицы представляли собой сферические образования диаметром 5–120 нм, среднее значение диаметра наночастиц составляло 40 нм, а удельная поверхность 32 м²/г. Для исключения коагуляции и обеспечения седиментационной устойчивости введенных в электролит наноразмерных частиц последний подвергали ультразвуковому диспергированию.

Осаждение никель-кобальтового покрытия осуществляли в ванне на предварительно подготовленную поверхность стекло- и углепластиков в виде слоя меди толщиной 1–1,5 мкм. Технологические режимы никелирования: плотность тока 5–12 А/дм², температура электролита 20–60°C, pH=3,5–4,5. Помимо этого, на ряд образцов наносили покрытие «никель-кобальт», применяя метод электронатирания, принципиальное отличие которого от осаждения покрытия в ванне заключается в том, что гальваническая ванна как таковая отсутствует, а электролит по силиконовым трубкам подается насосом к покрываемой поверхности через анод, заключенный в полипропиленовый чехол [16, 17]. Концентрация кобальта в покрытии при обоих методах осаждения достигала 20%.

Исследование геометрической формы образовавшихся бороздок проводили с помощью микроскопа «Олимпус» при увеличении ×200, при этом измеряли ширину и глубину бороздок, а также оценивали наличие отслаиваний и сколов покрытия. Толщина никель-кобальтового покрытия составляла 25–30 мкм, а величина его микротвердости достигала 7000 МПа.

Выбор метода склерометрии для качественной и количественной оценки прочности сцепления кластерного никель-кобальтового покрытия с примененными в работе композиционными материалами обоснован условиями эксплуатации стекло- и углепластиков, которые могут быть подвержены локальным повреждениям в виде забоин и царапин. Для оценки величины прочности сцепления никель-кобальтового покрытия с ПКМ использованы теоретические предпосылки отслаивания металлического покрытия от металлической подложки при критической нагрузке, впервые предложенные Ц. Вивером в работах [18, 19], где он обосновывает зависимость критической нагрузки от прочности сцепления покрытия и материала подложки и от твердости осажденного покрытия. Прочность сцепления покрытия с конструкционным материалом рассчитывали по формуле

$$\sigma_A = k / \sqrt{\pi R} \cdot \sqrt{W_c H},$$

где σ_A – прочность сцепления, МПа; R – радиус индентора при вершине, мм; W_c – наблюдаемая критическая нагрузка, кг; H – твердость покрытия, кг/мм²; k – коэффициент Вивера (принимается равным 1).

В данном случае за разрушение покрытия принималось его растрескивание в русле бороздки, при этом учитывали минимальные нагрузки, при которых наблюдалось растрескивание.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана зона бороздки, образовавшаяся после воздействия индентора с нагрузкой 30 Н на исходные образцы стекло- и углепластиков. На представленных снимках видно, что поверхности как стеклопластика, так и углепластика легко повреждаются, на фотографиях видны разрушенные волокна, размочаленные и вырванные из монолита полимерного композиционного материала.

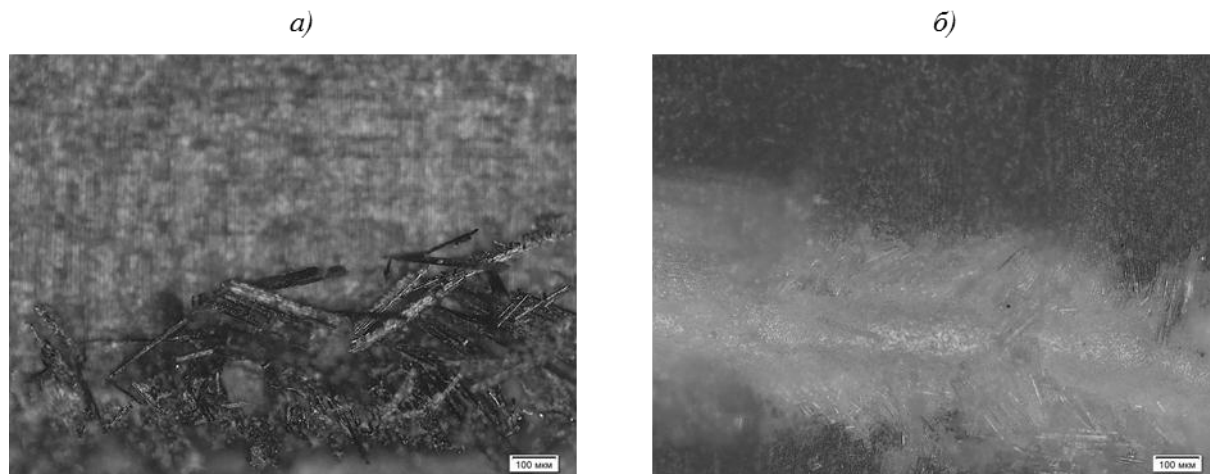


Рис. 2. Разрушение волокон углепластика (а) и стеклопластика (б) в районе бороздки

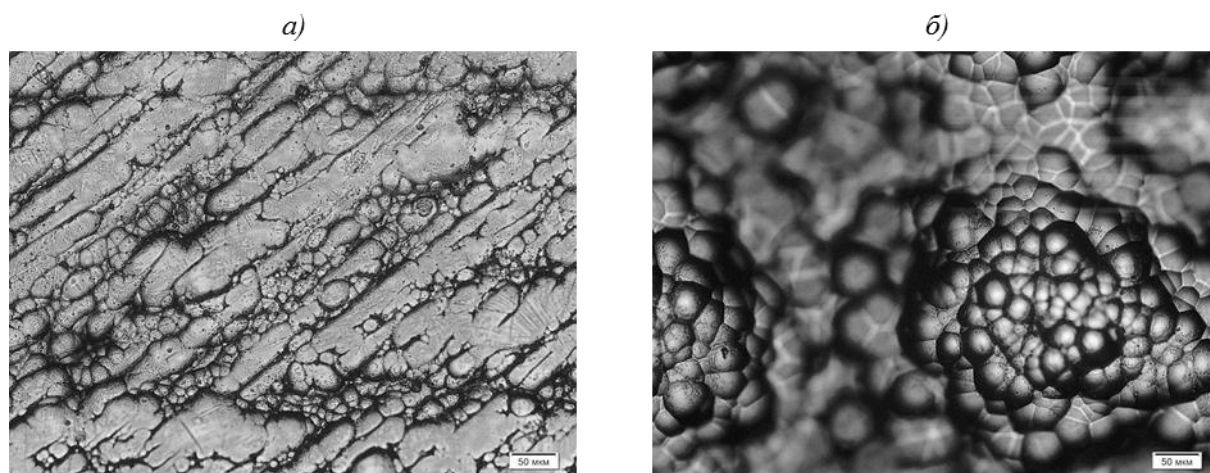


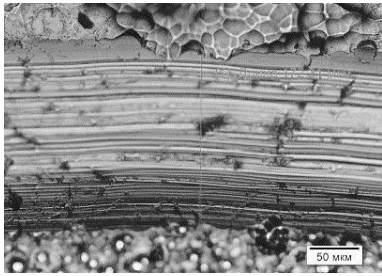
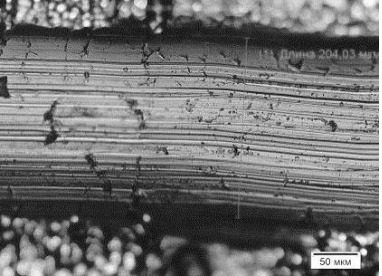
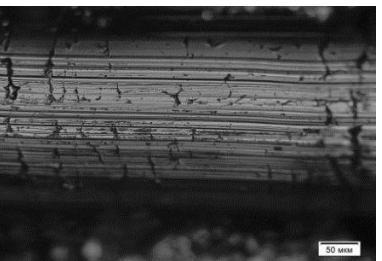
Рис. 3. Морфология поверхности никель-кобальтового покрытия при осаждении натиранием (а) и в ванне (б)

На рис. 3 показано строение поверхности никель-кобальтового покрытия, полученного методом электронатирания и осажденного в ванне. Видно, что покрытие, осажденное в ванне, имеет ярко выраженную глобулярную структуру, в отличие от покрытия, полученного натиранием, где глобулы ориентированы в направлении возвратно-поступательного движения специального электрода для локального осаждения покрытия. В табл. 1 приведены замеренные характеристики бороздок, сформированных при различных нагрузках на никель-кобальтовом покрытии, осажденном на стеклопластик.

Из результатов, приведенных в табл. 1, следует, что увеличение нагрузки на индентор приводит одновременно к росту и ширины, и глубины бороздки. Повышение нагрузки на индентор на 20 Н приводит к росту ширины бороздки в 1,1–1,2 раза, а глубины – в 1,5 раза. Русла бороздок ровные, границы четкие, надрывы и сколы по границам бороздок с плоскостью никель-кобальтового покрытия отсутствуют. Дно бороздок покрыто сетью поперечных трещин, однако прочность сцепления стеклопластика и покрытия достаточно высока, чтобы допустить адгезионное разрушение. Следует отметить, что трещины в русле бороздок обнаружены при всех использованных уровнях напряжений. Видно, что чем больше приложенная к индентору нагрузка, тем интенсивнее растрескивание покрытия.

Таблица 1

Характеристики бороздок на покрытии Ni–Co, осажденном на стеклопластик

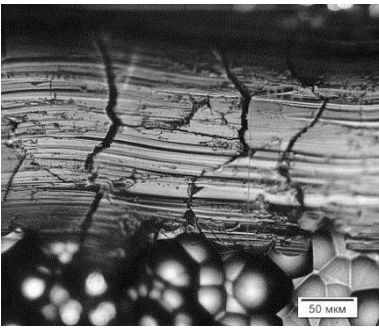
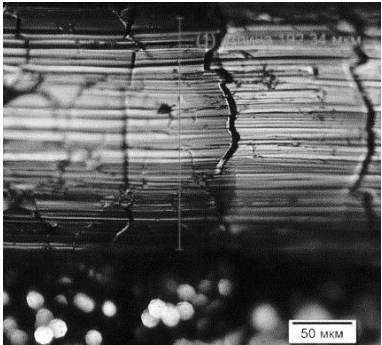
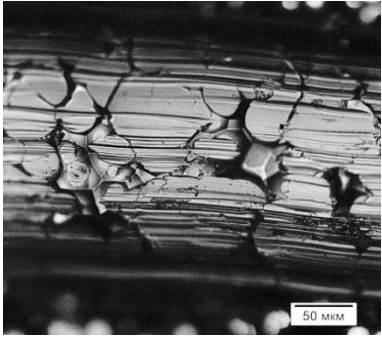
Нагрузка, Н	Ширина, мкм	Глубина, мкм	Внешний вид
30	172	8,4	
50	204	12	
70	230	19	

В табл. 2 приведены результаты исследований бороздок, образованных при различных нагрузках на никель-кобальтовом покрытии, осажденном на образцы из углеродного волокна. Эти результаты свидетельствуют о том, что заметных различий в измеренных значениях ширины и глубины бороздок, если сравнивать обе таблицы, не отмечено. В данном случае, так же как и в случае с образцами из стеклопластика, повышение нагрузки на индентор, естественно, приводит к росту и ширины, и глубины бороздок. При этом сохраняются и приведенные выше коэффициенты, характеризующие рост

ширины или глубины бороздок от увеличения нагрузки на индентор. Геометрическая форма бороздок, сформированных на никель-кобальтовом покрытии, осажденном на стекло- и углепластик, мало чем отличается друг от друга и, действительно, различие этих образцов заключается лишь в покрываемых подложках, а само покрытие осаждалось при одинаковых технологических режимах.

Таблица 2

Характеристики бороздок на покрытии Ni-Co, осажденном на углепластик

Нагрузка, Н	Ширина, мкм	Глубина, мкм	Внешний вид
30	166	7	
50	192	11	
70	227	17	

Границы бороздок с плоскостью покрытия ровные и четкие, сколы и надрывы покрытия отсутствуют. Дно бороздок, так же как и в первом случае, покрыто сетью поперечных трещин, но на фотографиях в табл. 2 они выражены ярче, так как, несмотря на одинаковое увеличение, здесь выбран больший масштаб. Прочность сцепления никель-кобальтового покрытия с углепластиковой подложкой также достаточно высока, именно поэтому случаев адгезионного разрушения не отмечено.

Исследования дна бороздок на образце из углепластика позволили выявить участок русла, в котором глубина проникновения индентора превысила толщину покрытия, и на углепластике образовался след от индентора. Фотография этого участка приведена на рис. 4, следует отметить, что эта бороздка получена при нагрузке на индентор, равной 90 Н. Анализ этого снимка позволил сделать вывод о том, что расслоения наполнителя (в отличие от образца без покрытия – рис. 2, а) не произошло, однако произошло разрушение никель-кобальтового покрытия, а не его деформация (как в предыдущих случаях). Только тщательные микроскопические исследования позволили выявить отдельные участки берегов бороздки с отслоениями покрытия. Таким образом, проведенный эксперимент свидетельствует о том, что при эксплуатации деталей и узлов из ПКМ с никель-кобальтовым покрытием последнее является экраном, защищающим конструкционный материал от локальных разрушений.



Рис. 4. След от индентора на углепластике

На рис. 5 приводится внешний вид бороздки, полученной на никель-кобальтовом покрытии, осажденном методом электронатирания на углепластик. Необходимость применения метода электронатирания для нанесения покрытия обусловлена тем, что ПКМ склонны к влагонасыщению и их погружение в электролиты на водной основе ведет к потере прочностных свойств [20]. С учетом того, что вода проникает в конструкцию из ПКМ по торцам с открытыми окончаниями волокон и что при осаждении покрытия методом электронатирания обрабатывается только рабочая поверхность, следует признать этот метод более предпочтительным. Другим преимуществом этого метода является то, что осаждение покрытия возможно и на крупногабаритные детали, размеры которых не позволяют вести обработку в ванне.



Рис. 5. Бороздка на покрытии, полученном натиранием

Показанная на рис. 5 бороздка получена при нагрузке на индентор, равной 50 Н, ширина бороздки составила 190 мкм (для сравнения в табл. 2 показана аналогичная бороздка, у которой русло ровное, сколы и надрывы покрытия отсутствуют). На фотографии четко просматривается структура плоскости покрытия, ориентированная в направлении движения анода. Таким образом, различий между бороздками, полученными на покрытиях, сформированных в ванне и натиранием, не отмечено.

На рис. 6 приводятся фотографии шлифов поперечного сечения бороздок, полученных после царапания (нагрузка 70 Н) никель-кобальтового покрытия, осажденного на углепластик (рис. 6, а) и стеклопластик (рис. 6, б). Видно, что никель-кобальтовое покрытие, осажденное на стекло- или углепластик, под воздействием индентора не царапается, т. е. не уменьшается по толщине, а деформируется, вдавливаясь в подложку (в отличие от покрытий на стальных образцах). Учитывая то, что бороздка формируется под воздействием индентора, алмазный наконечник которого имеет радиус скругления 200 мкм, ширина бороздки будет соответствовать диаметру шарового сегмента, образованного отсекающей его плоскостью, совпадающей с плоскостью поверхности образца, а высота шарового сегмента – глубине бороздки.

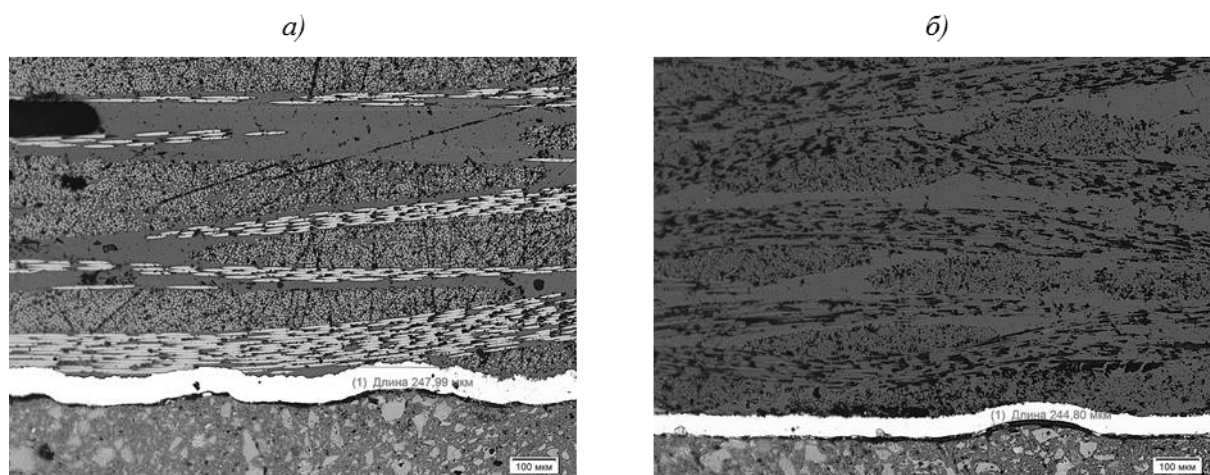


Рис. 6. Поперечные шлифы бороздок на никель-кобальтовом покрытии углепластика (а) и стеклопластика (б)

Для завершения анализа полученных результатов приведем количественную оценку величины текущих напряжений, возникающих в никель-кобальтовом покрытии под воздействием индентора. Логично, что нагруженный индентор деформирует никель-кобальтовое покрытие и вызывает напряжения как в самом покрытии, так и в материале подложки, при этом зона, расположенная под индентором, – сжатая, а граница бороздки и покрытия – растянутая.

Возвращаясь к описанному случаю с разрушением никель-кобальтового покрытия (рис. 4), оценим прочность сцепления покрытия с углепластиком по приведенной выше формуле. С учетом того, что усилие на индентор составляло 90 Н, после проведенных вычислений получим $\sigma_A=1000$ МПа – таковы максимальные напряжения, возникающие в никель-кобальтовом покрытии при нанесении царапины. Благодаря уравнению Вивера [21] возможно произвести расчет текущих напряжений в материале покрытия при любых заданных параметрах нагружения индентора. Так, при нагрузке на индентор, равной 30 Н, напряжения в области плоскости покрытия и края бороздки будут составлять 570 МПа, при нагрузке в 50 Н напряжения будут соответствовать 745 МПа, а при нагрузке 70 Н: 880 МПа. Проведенный анализ объясняет и факт образования

трещин в русле бороздок, которые являются следствием превышения текущими напряжениями в покрытии предела его прочности, составляющего ~500 МПа. Фотографии бороздок, приведенные в табл. 2 и 3, как раз и свидетельствуют о том, что с ростом напряжений в покрытии повышается интенсивность его растрескивания.

Заключение

Исследованы геометрические характеристики бороздок на никель-кобальтовом покрытии, образовавшиеся в результате царапания алмазным индентором при различных уровнях нагружения. Показано, что увеличение нагрузки приводит к пропорциональному росту ширины и глубины бороздок.

Использование формулы Вивера позволило количественно оценить величины напряжений в никель-кобальтовом покрытии при различных уровнях нагружения индентора и дать объяснение образованию поперечных трещин в русле бороздок превышением уровня текущих напряжений предела прочности покрытия. Показано, что аналогичную зависимость можно получить для любого покрытия, подставляя в формулу Вивера значения его микротвердости. Примененный в исследованиях скретч-тестер позволил дать лишь качественную оценку адгезионной прочности покрытия с ПКМ из-за отсутствия в приборе возможности измерения сдвиговых напряжений. Тем не менее с его помощью установлено наличие высокой адгезии покрытия с подложкой.

В результате проведенных исследований установлено, что царапание никель-кобальтового покрытия, осажденного на стекло- и углепластиковые образцы, не приводит к адгезионному разрушению покрытия при нагрузках ниже критических, и что при нагрузке на индентор до 70 Н включительно никель-кобальтовое покрытие, деформируясь, вдавливаясь в подложку из ПКМ, не изменяя своей толщины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. №12. С. 1–7.
4. Титарева А.С., Кириллов В.Н., Старцев О.В. Поведение материалов в элементах конструкций авиационной техники, изготовленных с применением ПКМ и систем ЛКП в условиях умеренного теплого климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 81–85.
5. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Оценка токов коррозии различных пар материалов методом прямого измерения // *Практика противокоррозионной защиты*. 2015. №2 (76). С. 44–50.
6. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. №2. С. 7–10.
7. Семенычев В.В., Кошелев В.Н., Панарин А.В. Экологически безопасный технологический процесс нанесения защитных пиролитических алюминиевых покрытий без наводороживания стальной подложки // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т. 1. Специальный выпуск. С. 18–23.
8. Бирюк В.И., Голован В.И., Гуняев Г.М., Крючков Е.И. Применение композиционных материалов в концевой части крыла для снижения веса крыла в целом // *Труды ЦАГИ*. Сер.: Прочность, колебания, ресурс авиационных конструкций и сооружений. 2002. Вып. 2658. С. 44–49.

9. Ерасов В.С., Крылов В.Д., Панин С.В., Гончаров А.А. Испытания полимерного композиционного материала на удар падающим грузом // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 60–64.
10. Борисова Н.В., Артеменко А.А., Сладков О.М. Исследование процессов на границе раздела фаз при нанесении металлических покрытий на углепластик // *Пластические массы*. 2009. №1. С. 7–9.
11. Попова С.С. Металлизация углепластиков гальваническим способом // *Пластические массы*. 2007. №3. С. 27–29.
12. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. 496 с.
13. Электролит никелирования: пат. 2293803 Рос. Федерация; заявл. 01.08.05; опубл. 20.02.2007 Бюл. №5. 6 с.
14. Электролит никелирования: пат. 2449063 Рос. Федерация; заявл. 05.04.11; опубл. 27.04.12 Бюл. №12. 7 с.
15. Нагаева Л.В. Применение нанопорошков в электролитах никелирования, как способ получения никелевых покрытий, по свойствам, не уступающим хромовым покрытиям // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №9. С. 32–36.
16. Салахова Р.К., Семеньев В.В., Тюриков Е.В. Избирательное нанесение защитных электрохимических покрытий // *Гальванотехника и обработка поверхности*. Т. XVI. 2008. №4. С. 36–40.
17. Налетов Б.П., Сысоев Е.К., Салахова Р.К., Тюриков Е.В. Локальные методы нанесения гальванических покрытий // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т. 1. Специальный выпуск. С. 33–37.
18. P. Benjamin, C. Weaver. Measurement of Adhesion of Thin Films // *Proc. Royal. Society. London*. 1960. P. 163–176.
19. Weaver C. Adhesion of Thin Films // *Vac. Sci. Technol*. 1975. P. 18–25.
20. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: Научные основы и технологии, 2010. 558 с.
21. Синькевич Ю.В., Беляев Г.Я., Янковский И.Н. Влияние электроимпульсного полирования подложки на прочность сцепления гальванических покрытий // *Прогресивні технології і системи машинобудування*. 2009. №1–37 (37). С. 228–232.