doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20220304002

离子束活化对 GF / PEEK 金属化涂层 结合强度的影响^{*}

钟利1金凡亚1但敏1童洪辉1敬星2

(1. 核工业西南物理研究院中核同创(成都)科技有限公司 成都 610207;

2. 中国核动力研究设计院核燃料元件及材料研究所 成都 610213)

摘要:为了解决玻纤/聚醚醚酮复合材料(GF/PEEK)因界面惰性导致的金属化涂层结合强度弱的问题,采用低能离子束对 基材进行表面活化处理,再以磁控溅射和电镀技术制备 Cu 膜,从而实现复合材料表面大厚度、高性能金属化层的制备。分 别采用 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂混合气体进行离子束活化,通过对比活化前后基材的润湿性能、微观形貌和表面特性变化,对 离子束活化的作用机理展开研究,制备 Cu 膜并对 Cu 膜的结合强度进行判定,探讨不同气体活化对结合强度的影响规律。结 果表明,经离子束活化后,复合材料的表面润湿性得到显著改善,极性官能团的相对含量明显提高,表面和浅表面玻纤的结 构完整性受到破坏,采用 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂离子束活化处理后,Cu 膜的结合强度由未经活化的0.1MPa 逐渐提高至0.4 MPa、 1.49 MPa、7.97 MPa 和 11.51MPa。离子束活化技术能够有效改善复合材料的表面活性,显著提高金属化涂层的结合强度,延 长金属化层的使用寿命,为其工程化应用奠定了理论和数据基础。

关键词:表面金属化;离子束活化;聚醚醚酮;结合强度 中图分类号:TQ311;TQ316;TQ317

Bonding Strength of Metallized Coatings on GF / PEEK Surface after Ion Beam Activation

ZHONG Li¹ JIN Fanya¹ DAN Min¹ TONG Honghui¹ JING Xing² (1. Tongchuang (Chengdu) Technology Co. of CNNC, Southwest Institute of Physics, Chengdu 610207, China;

2. Nuclear Fuel Element and Material Sub-institute of NPIC, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: GF / PEEK composites, prepared with polyetheretherketone as the substrate and glass fiber as the reinforcing phase, can balance mechanical properties with lightweight engineering needs and have become one of the most popular materials for engineering applications. However, GF / PEEK composites have poor electrical, thermal, and magnetic conductivity. Therefore, when specific functionality, such as electromagnetic shielding, filtering, and thermal radiation resistance, is required, a thin metal layer must be prepared on the surface to achieve structural–functional integration without changing the basic properties of the material. However, as the GF / PEEK composite is particularly chemically inert, it has weak molecular interactions at the interface with the metal layer and weak bond strength because of the heterogeneous material mismatch at the interface. This has limited the research and application of metallization. To address these problems, a Hall ion source is used to generate a broad, low-energy ion beam for the surface activation of the substrate, thereby improving the surface activity of the material. On this basis, a Cu conductive seed layer is deposited by DC magnetron sputtering technology, after which a Cu thickening layer is electroplated on the seed layer, thus realizing the preparation of large-thickness, high-performance metallic Cu films on the surface of composite insulating materials. For the ion beam activation, the

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (11875039) and Innovative Projects of Southwest Institute of Physics (202001XWCXYD002).

^{*} 国家自然科学基金(11875039)和西物创新行动(202001XWCXYD002)资助项目。

²⁰²²⁰³⁰⁴ 收到初稿, 20220923 收到修改稿

working gases are Ar, H₂, O₂, and an H₂+N₂ mixed gas. The mechanism of the ion beam activation is investigated by comparing the changes in the wetting properties, micromorphology, and surface properties of the substrates before and after activation with the different gases. On this basis, the Cu films are prepared, and the binding strengths of the Cu films are determined by qualitative and quantitative methods to explore the influence of the activation of the different gasses. The results showed that the structural integrity of the GF / PEEK material surface and shallow surface glass fibers is significantly disrupted after ion beam activation, and the surface energy gradually increases from 41.57 to 69.83, 70.38, 73.65, and 75.05 mJ • m⁻² for the different gasses, respectively, with significant improvement in the surface wettability of the material. After activation, the original long chain structure of the substrate is interrupted, many short chains and free radicals are generated, the concentration of polar functional groups on the surface is significantly increased, and the surface activity is improved. After activation, the molecular interaction between the polymer substrate and the metallic copper film is enhanced, and they adhere to each other more effectively. The sufficiently high adhesion energy counteracts the stress caused by the thermal increase and decrease; therefore, the film substrates are more closely bonded to each other. After activation with the Ar, H₂, O₂, and H₂+N₂ ion beams, the bond strength of the Cu coatings is improved from 0.1 MPa / Level 5 without activation to 0.4 MPa / Level 2, 1.49 MPa / Level 1, 7.97 MPa / Level 0, and 11.51 MPa / Level 0, respectively, of which the O₂ and H₂+N₂ showed the most obvious improvement. The ion beam activation technology can effectively improve the surface activity of the composite materials, significantly increase the bonding strength of metallized coatings, and prolong the service life of metallized layers, which presents the theoretical and data basis for its engineering application.

Keywords: mechanical property surface metallisation; plasma activation; polyetheretherketone; the bonding strength

0 前言

聚醚醚酮 (PEEK) 是一种具有线性芳香族半结 晶结构的低密度热塑性聚合物,由于在韧性、硬度 和弹性方面具有特殊的物理和化学特性而广泛应用 于航空航天、能源、汽车和医疗等行业^[1-6]。PEEK 通常用玻璃纤维 (GF)^[7-8]、碳纤维 (CF)^[9-10]、聚 四氟乙烯 (PTFE)纤维^[11]和晶须^[12-16]等作为增强 材料来制得高性能的复合材料,其中玻璃纤维增强 聚醚醚酮复合材料 (GF / PEEK)具有优异的刚性、 蠕变强度和尺寸稳定性,以GF / PEEK 或GF / PEEK 与合金组成的混合材料取代传统金属来作为结构材 料,能够兼顾机械性能和轻量化,已成为目前工程 结构塑料的发展趋势之一。

为了实现材料的某些特定需求如电磁屏蔽、滤 波、抗热辐射等,常需要在不改变材料基础性能的 前提下实现表面金属化。然而 GF / PEEK 复合材料 化学惰性强,与金属材料的分子相互作用弱,在进 行金属化处理时存在界面失配、结合强度弱等困难。 因此,业内常通过表面活化处理来提高金属涂层与 复合材料的结合强度^[17]。常见的活化技术有化学活 化、物理活化和等离子体活化,其中化学活化是指 采用化学制品对基材进行表面处理,通过催化、腐 蚀、氧化等手段改变表面状态,包括阳极氧化法(电 化学氧化表面处理)、液相氧化法、气相氧化法、气 液双相氧化法等^[18],物理活化是指通过升温、抛光 等改变表面能和粗糙度的方式改变表面活性。这两 种处理技术操作工艺简单且经济高效,但存在精度 低、易引入杂质等弊端。低温等离子体表面活化技 术是利用真空腔室内产生的高能等离子体表击基片 表面,通过气体离子的动量交换和热能累积来改变 基片表面状态,产生更多的自由基和极性官能团, 从而提高表面活性,是目前新兴的干式处理方 法^[19],具有节能环保、高效、高精度、高纯净度等 优点,在制备高性能薄膜领域具有极大的优势。

由于氩气经济易得,所以目前等离子体活化处 理最常用的气体是氩气^[20-21]。但是,材料表面活性 与表面粗糙度和化学成分密切相关,以氩气进行活 化仅能改变基材的表面粗糙度、增加自由基,却无 法引入新的活性基团,其活化效果十分有限。因此, 为了引入羧基(-COOH)、氨基(-NH₂)、羟基(-OH) 等极性较高的基团,拟选用氢气(H₂)、氧气(O₂)、 氢气和氮气的混合气体(H₂+N₂)来进行离子束活 化试验,以期达到增强表面活性、提高结合强度的 目的。

1 材料与方法

1.1 样品制备

基材选用由 30%玻璃纤维和聚醚醚酮模压成型 制得的 GF/PEEK 复合材料,经机加工切割为 28 mm×28 mm×4 mm 的均匀块材。基材经丙酮和 无水乙醇超声清洗后烘干。采用核工业西南物理研 究院研制的无灯丝条形结构霍尔离子源产生低能、 宽幅、大束流的离子束对基片进行离子束活化处理, 工作气体分别为 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂混合气体(气体流量比例 1:1)。等离子体放电电压 1.2 kV,电流为 0.8 A,处理时间 25 min。活化后先采用磁控溅射镀膜技术制备 0.35 μ m 的 Ti 过渡层和 0.5 μ m 的铜种子层,再在种子层上以电镀技术制备 20 μ m 的铜增厚层。

1.2 测试

选用 Biolin 的 Theta Lite 100 型表面接触角仪 来对基材的表面浸润性进行测试和表征,以其配备 的不锈钢材质的平尖头针头来开展约束停滴法^[22] 测试液滴的轮廓,通过拟合来分析出液滴的表观接 触角值,溶液分别为纯水和二碘甲烷(CH₂I₂),液 滴体积 2.5~3.0 μL。选用美国 Nicolet 6700 型傅里 叶红外光谱仪测试材料表面特性,其波数精度为 0.01 cm⁻¹,分辨率为 0.09 cm⁻¹。采用 JSM7500F 型 冷场发射高分辨扫描电镜(SEM)观测涂层的表面 和断口形貌,并用配套的 X 射线能谱分析系统 (EDS)进行微区成分扫描,分析和推测不同镀膜技 术对成分的影响规律。基材与金属 Cu 膜的结合强 度判定参考标准 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》^[23],采用划格测试对金属膜层的 附着力等级进行定性评判,采用拉拔测试对结合强 度进行定量表征。

2 结果与讨论

2.1 活化处理对界面特性的影响

2.1.1 对润湿性的影响

分别以水和二碘甲烷(CH₂I₂)为测试介质,测量 基材在经Ar、H₂、O₂和H₂+N₂活化后的表面接触角, 并计算其极性分量、色散分量和表面能,测试结果见 图 1、2和表 1。其中,以水测试的接触角记为 θ_1 ,以 CH₂I₂测试的记为 θ_2 ,基材的整体表面能记为 g_0 ,极性 分量表面能记为 g_1 ,其相对含量占比记为 ω_1 ,色散分 量表面能记为 g_2 ,其相对含量占比记为 ω_2 。



(a) Test droplets:water

(b) Test droplets:CH₂I₂

图1 经不同气体活化处理后的接触角测试







经离子束活化处理后,基材的表面接触角出现 了明显的降低。经 Ar 活化后的接触角分别从 67° (水)和47°(CH₂I₂)降为23°和27.1°,降低了 66% 和43%;经H₂活化后降为20°和21.84°,降幅为70% 和54%;经O₂活化后降为9.02°和17.13°,降幅为 87%和64%;经H₂+N₂活化后降为7.03°和13.53°, 降幅为90%和71%,降低幅度最为明显,说明基材 的表面润湿性能得到有效提升。在非金属基材表面 制备金属化膜的过程中,基片表面的润湿性能决定 了金属粒子到达表面后铺展和黏附的程度,将在很 大程度上影响界面处形核密度和界面结合强度。材 料表面润湿性能取决于材料的表面能和表面形貌, 其中表面能是指表面粒子相对于内部粒子所多出的 能量,为极性分量和色散分量的总和。其中极性分 量表现为亲水性,色散分量表现为疏水性^[21]。经计 算,经Ar、H₂、O₂和H₂+N₂活化后,基材的表面 能由 41.57 mJ \cdot m⁻² 逐渐增加至 69.83、70.38、73.65 和 75.05 mJ \cdot m⁻²,其中极性分量分别由 30.89%逐 渐增加至 52.54%、54.60%、55.13%和 55.58%,致地 呈现出线性增加的趋势,说明经 Ar、H₂、O₂和 H₂+ N₂活化处理后,基材的表面能和亲水性逐渐提高。

Act gas	Contant angle $\theta_1 / (^\circ)$	Contant angle $\theta_2/(^\circ)$	Surface energy $g_0 / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Surface energy $g_1 / (mJ \cdot m^{-2})$	Relative content $\omega_1 / \%$	Surface energy $g_2 / (mJ \cdot m^{-2})$	Relative content $\omega_2/\%$
Origin	67	47	41.57	12.84	30.89	28.73	69.11
Ar	23	27.1	69.83	36.69	52.54	33.14	47.46
H_2	20	21.84	70.38	38.43	54.60	31.91	45.40
O_2	9.02	17.13	73.65	40.60	55.13	33.05	44.87
$\mathrm{H}_2{+}N_2$	7.03	13.53	75.05	41.71	55.58	33.64	44.42

表 1 经不同气体活化后的润湿性能 Table 1 Wettability of the substrates on different interfaces

在离子束活化过程中, 气体原子携带了较高的 动能^[24],到达基材后通过弹性碰撞和热振动迅速将 多余能量传递给基材表面原子,将基材原子推出晶 格位置成为气相逸出、实现辉光溅射清洗的同时, 使自己的能量降低到和基材表面原子同样的热运送 能量,这种能量耗散过程提高了基材的局域有效温 度^[25],对聚合物基材的表面和近表面化学键带来了 破坏,并对表面粗糙度造成了改变。材料的表面能 与表面微观粗糙度和化学成分有关: 材料表面越粗 糙,金属液滴越易被"架"在起伏的微小尖峰之 间,与基材的实际接触面积大幅减少,使得金属 与基材之间的空隙增大,异种材料界面上分子相 互作用减弱,最终导致膜基结合强度降低;不同 的化学元素形成不同的官能团,从而表现出不同 的极性,极性分量的增加有利于提高材料相互接 触时分子或原子的交互作用,这将为后续提高表 面金属化涂层的结合强度提供有力条件。经离子 束活化处理后, 基体表面的润湿润性得到明显改 善,能够降低镀膜时的形核势垒,加快热量传递, 减少缺陷的形成,并改善应力集中问题,能够有 效提高成膜效率和成膜质量。

2.1.2 对微观形貌及成分的影响

基材是由编织后的玻璃纤维增强相(GF)与聚 醚醚酮粉体(PEEK)按照一定的成分比例(玻纤 30%)模压成型后,再经机械切削而得的块体。其 中 PEEK 是主链结构中含有一个酮键和两个醚键的 重复单元所构成的高聚物,分子结构如下所示。



GF 的主要成分是 SiO₂ 和少量的金属氧化物。 基材经机加后表面存在纳米大小的凸起颗粒 / 凹 陷痕迹和部分切削加工痕迹,如图 3 中所示。经 测试,经离子束活化处理后的基材表面均出现聚 醚醚酮与玻璃纤维分离的现象,图 3 和图 4 分别 为活化处理后基材表面聚醚醚酮区域和玻纤区域 的微观形貌。

从图 3 可看到, 经 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂共 4 种气体离子活化后基材的聚醚醚酮区域均较为平 整,Ar 活化后的表面最为致密和洁净,而 H₂、 O2 和 H2+N2 气体粒子活化后表面均出现了不同 程度的蓬松、减小的隆起和微细裂纹, 说明这 3 种气体形成的高能等离子体的持续轰击给基材带 来了更加明显的改变,最终呈现出不可逆的表面 状态改变。从图 4 可以看到, 基材经过 4 种气体 形成的等离子体轰击后均出现了不同程度的玻纤 被与聚醚醚酮的脱离,其中经 Ar 处理后裸露的玻 纤数量最少、形成的沟壑深度较浅,且玻纤大多 仍能保持完整的圆柱形状;经H2处理后的玻纤基 本已被破坏,难以维持原有的圆柱状,呈现为大 而宽的扁平状; 经 O₂和 H₂+N₂活化处理后的玻 纤呈细柱状破碎,沟壑数量较多,并往基材内部 持续延伸,说明玻纤和玻纤与 PEEK 之间的黏附 被轰击破坏的程度非常高。



(a) Substrate

(b) Substrate after Ar activation



(c) Substrate after H2 activation

(d) Substrate after O₂ activation

(e) Substrate after $\mathrm{H}_2\!+\!\mathrm{N}_2$ activation

Fig. 3 Surface morphology of the substrate after activation by different gases (polyetheretherketone area)

基材经不同气体活化后的表面形貌(聚醚醚酮区域)



(a) Substrate

图 3

(b) Substrate after Ar activation



(c) Substrate after H2 activation

(d) Substrate after O₂ activation

(e) Substrate after H₂+N₂ activation

图 4 基材经不同气体活化后的表面形貌(玻纤区域)

Fig. 4 Surface morphology of the substrate after activation by different gases (glass fibre area)

图 5 为基材经 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂活化后的 表面微区元素成分扫描结果(EDS-Mapping)。EDS 为半定量的分析测试手段,能够为微区的化学元素 提供一定的参考价值。

基材 GF / PEEK 是含有 30%玻璃纤维增强相的 热塑性复合材料,在原始基材微区中 C、O 占主导 地位,另有少量的 Si、Ca 等来自玻纤增强相,Mg、 Al、Ti、Cu 等元素是来源于真空腔室和大气环境中 的杂质。在原始样品以及经 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂ 活化处理后的 5 件样品表面,元素成分差别较小, 主导元素均为 C 和 O。经 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂活 化处理后,杂质元素的相对总含量 Atoms%由 2.67% 逐渐降低至 1.18%、0.27%、0.17%和 0.06%,杂质元 素的相对含量逐渐减少,说明 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂ 活化处理后基材表面的洁净度越来越高、气体活化 的溅射清洗效果越来越好。



Fig. 5 Surface composition of substrates after activation by different gases (mapping)

这是因为活化处理时等离子体中含大量离子、 激发态分子、自由基等多种活性粒子,通过高能活 性离子撞击基材,破坏表面吸附杂质与基体之间的 粘结,从而去除基材表面的金属杂质元素,达到等 离子体辉光溅射清洗的效果。溅射清洗的关键在于 离子传递给基片的能量必须大于表面杂质的吸附能, 当离子能量约5eV时,即可使表面吸附的杂质脱附, 达到清洗的目的。分别以Ar、H₂、O₂和H₂+N₂共4 种气体进行活化处理时,虽然气体离子的动量不同, 但均处于 0~20eV 范围内,能够有效去除杂质元素, 为镀膜提供洁净的表面环境。其中,以O₂和 H₂+N₂ 活化时产生的等离子体浓度和离子总动量相比Ar、H₂ 等离子体更高,因而基材表面残留的金属杂质元素相 对含量更低,溅射清洗的效果更好。

当活化时的离子能量达到基材原子的结合能 时,即可使基材表面原子迁移并造成表面损伤,形 成等离子体刻蚀。等离子体微刻蚀能够在基材表面 形成大量纳米级别的微细坑洼、凸起或沟堑,可以 增大基材比表面积,从而在一定程度上提高表面的 润湿性能。分别以Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂进行活化 时,产生的等离子体浓度和离子总动量逐渐升高, 对基材表面的刻蚀愈发明显,对涂层的性能提升效 果越来越好。

2.1.3 对表面特性的影响

PEEK 是以大分子链为主体的高分子聚合物, 在高能气体离子的持续轰击下,其线性长键极易被 打断,从而形成自由基或生成新的官能团。图 6 为 经不同气体活化处理后基材的红外吸收光谱。



GF / PEEK 是 30%的玻纤与 PEEK 经模压后制 得的复合材料。在原始样品的红外吸收峰谱中, 玻 纤的结构水振动峰出现在 3 378 cm⁻¹ 处, 无定形 SiO₂ 峰位于 805 cm⁻¹ 处^[26]; PEEK 基中酮键 C=O 的 特征红外吸收峰在 2 920 cm⁻¹ 处出现, 峰谱中 1 648 cm⁻¹ 处的吸收峰与酮键 C= O 的伸缩振动有 关;在1592、1 487 处和1216、1 184 cm⁻¹ 处的特 征峰分别由醚键 Ar-O-Ar (Ar 为芳烃基,下同)的 平面振动和不对称伸缩振动引起;1 308、924 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 C-O 单键的平面振动和对称伸 缩振动;1 155、1 003 cm⁻¹ 处和 835、766 cm⁻¹ 处分 别为甲基苯衍生物中 C-H 的面内弯曲振动和面外弯 曲振动^[25]。

经 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂活化后,峰谱发生了 明显的变化。活化时产生的等离子体能量为 0~ 20 eV, 而聚合物中大部分的键能为 0~10 eV, 因此 高能离子轰击基材后,足以将表面的原有长键打断, 等离子体中的自由基将与这些键形成网状的交联结 构,从而大大地改善材料的表面活性。活化后结构 水和 SiO₂ 无定形峰几乎完全消失不见, 说明玻璃纤 维整体遭到了高能离子的破坏。 芳环中 C-H 伸缩 峰、酮键 C=O、醚键 Ar-O-Ar 和 C-O 单键的数量和 强度明显降低, 但于 1300 cm^{-1} 附近羧酸根 COO 的 对称伸缩峰和870 cm⁻¹附近NH₂扭曲特征峰明显增 强(在O2和H2+N2活化样品中尤为明显),说明大 量原有长键在活化过程被高能活性离子打断,生成 大量自由基,自由基与高能气体离子相互作用、发 生键的转化和重组,活化处理后原有醚键 Ar-O-Ar、 酮键 C=O的相对含量降低, 羧基 COOH、氨基 NH2 的相对含量增加,高聚物的对称性变差、偶极矩随 之发生变化。

值得注意的是, 经活化后的特征峰上绝大部分

特征峰均消失不见了, 仅余极少量的芳环 C-H、C-O 等弱吸收峰,这是因为原有的长键被打断后,自由 基无法与电子轨道满载的氩气离子发生反应,无法 引入新的活性基团。此外,在活化后的振动曲线 上, C-O 单键和甲基中 C-H 的振动峰半高宽略有 增加,说明晶体结构中键长与键角出现差别,从 而引起振动频率发生变化,这与基团的孤对电子 和电子云分布有关; 醚键 Ar-O-Ar 和甲基的谱峰位 置向左偏移,这是由于苯环在高能离子的轰击下 发生亲电取代反应,活化基出现,形成斥电子基 团, 键强度增强。聚醚醚酮是具有非极性芳香主 链的线性高分子聚合物,含有大量芳环、醚键及 酮键,由于醚类官能团的极性弱,故其表面浸润 性较差。经高能离子活化后,基体上的醚键和酮 键被打断,产生大量自由基、孤电子和自由离子。 同时活化离子与基材表面原子发生弹性碰撞,一 方面将能量和热量传递给基体,在线性聚合长链 上产生诱导效应和共轭效应,促使取代基改变芳 香环的电子云分布,形成具有活化基的极性基团, 最终反映为峰位左移,从而改善材料的表面浸润 性能,一方面也改变玻纤的表面环境,使玻璃中 的结构水直接与 PEEK 基材脱附。

2.2 活化处理对涂层性能的影响

2.2.1 对涂层微观形貌及成份的影响

图 7 和图 8 分别为原始状态和经 Ar、H₂、O₂ 和 H₂+N₂ 活化处理后再制备铜涂层的的表面及断 口微观形貌。



(a) Unactivated coating

(b) Coating after Ar activation



(c) Coating after H₂ activation

(d) Coating after O₂ activation图 7 不同状态下所镀膜层的表面微观形貌

(e) Coating after $H_2 + N_2$ activation

Fig. 7 Surface microstructure of the coatings deposited in different states









对比观察制备的铜涂层的表面形貌,所有样品 表面的铜涂层均匀平整,无鼓泡、翘曲、气孔等缺 陷。其中原始状态下制备的铜层表面随机分布有纳 米尺寸的颗粒,颗粒相互堆积形成微米大小的聚集 物滞留在表面,对涂层的平整度造成不利影响。经 气体活化后所制备的涂层表面平整度有所改善,表 面未见明显的聚集物,但经 Ar、H₂、O₂和 H₂+ N2 活化后制备的涂层表面均密集分布有细密的 纳米级小颗粒,其中经 Ar 活化后制备的铜膜上颗 粒尺寸最大、密度最大,尺寸约 ø0.04~0.2 μm 的 块状颗粒在表面密集堆垛,颗粒相互之间的空隙 大且深,在涂层表面充斥了大量空气; 经 H₂、O₂ 和 H₂+N₂活化后制备的涂层表面形貌几乎相同, 在致密度、平整度、表面颗粒尺寸及密度上均未 见明显差异,这是由界面处的细微差异被电镀层 所覆盖导致。

对比观察金属膜的断口形貌,5 件样品的涂层 厚度均为20μm左右,且所有涂层上均未观察到明 显的结晶特征。未经活化、直接涂镀和活化后再沉 积的涂层在界面位置上差别较大。原始状态下镀的 涂层在界面位置与基材出现了明显的分离沟壑,而 经气体活化处理后镀的涂层与基材之间依然紧密连 接,未观察到任何孔洞、沟壑和阴影覆盖区域等缺 陷。这是因为未经活化处理的基材表面化学惰性较 大,界面处异种材料的物化特性差异较大,金属与 高聚合基材之间的分子相互作用较弱,涂层与基体 之间连接生硬,因此结合强度不佳。而断口是经 -198 ℃液氮彻底冷却后掰断制得,铜膜与聚醚醚酮 基材在热膨胀系数差异带来的应力作用下出现了极 细微的脱离。而经 Ar、H2、O2和 H2+N2活化处理 后的基材表面化学活性更高、与金属铜膜的分子相 互作用得到增强,因而黏附得更加紧密和牢固,足 够的黏附能足以抵消制样时因热涨落带来的应力, 因而呈现出结合紧密的断口形貌。

对 3 种样品的断口进行线扫描,以观察涂层-界面-基体内部的元素变化趋势,结果如图 7 所示。 所有样品的 Cu 含量变化趋势相同,都在 20 µm 扫 描范围内处于所有扫描元素中的主导地位,且含量 基本不变,这与理论完全一致。

2.2.2 对涂层结合强度的影响

参考标准 GB / T 9286—1998《色漆和清漆 漆 膜的划格试验》^[23],采用划格测试来判定金属涂层 的附着力等级(详见表 2 中 Q₁),并采用拉拔测试 对膜基结合强度进行定量表征(详见表 2 中 Q₂), 结合力对比结果如图 9 所示。

经划格测试后,由 O₂和 H₂+N₂活化后制备的 膜层保留得较为完整,切割边缘平滑,涂层基本无 脱落,按照标准判定为 0 级;经 H₂活化后制备的膜 层在切口交叉处有少许脱落,脱落面积小于总面积 的 5%,按照标准判定为 1 级;经 Ar 活化后制备的



图 9 不问工 乙酮奋 标 层 的 结 盲 强度 Fig. 9 Bonding strength of coatings deposited by different processes

膜层沿切割边缘有局部脱落,受影响面积小于总面积的 10%,按照标准判定为 2级;未经活化、在原始状态下制备的膜层几乎完全脱落,涂层基本失效,依据标准判定为 5级。

拉拔测试时将铜丝与金属膜焊接结合,在铜丝上施加垂直载荷进行拉拔,逐渐增大载荷直至膜基分离,将膜层失效时的临界载荷判定为膜基结合强度。经计算,未经活化直接镀膜的结合强度均小于0.1 MPa,经Ar活化后镀膜的结合强度为0.4 MPa,经H2活化后镀膜的结合强度为1.49 MPa,经O2活化后镀膜的结合强度为7.97 MPa,经H2+N2活化后镀膜的结合强度为11.51 MPa,经离子束活化处理后,涂层的结合强度得到了明显的提升。其中H2活化的提升效果较弱,O2的活化效果较好,H2+N2活化的提升效果最为理想。

表 2 不同工艺制备涂层的结合强度

Table 2	Bonding	strength o	of coatings	deposited	by (different	processes
---------	---------	------------	-------------	-----------	------	-----------	-----------

Comula	Bonding strength Q_1 —	Bonding strength Q_2 / MPa				
Sample		Test 1	Test 2	Test 3	Average value	
Origin	Level 5	0.10	0.10	0.10	0.10	
Actvated by Ar plasma	Level 2	0.20	0.40	0.60	0.40	
Actvated by H ₂ plasma	Level 1	1.49	1.51	1.46	1.49	
Actvated by O2 plasma	Level 0	7.23	5.83	10.85	7.97	
Actvated by $H_2 + N_2$ plasma	Level 0	10.41	9.80	14.32	11.51	

在离子束活化的过程中,由霍尔离子源产生的 宽束、高能离子撞击基体后主要与表面原子发生原 子碰撞和电离活化两种主要作用,而活化的效果又 与所镀膜的结合强度息息相关,因此活化气体的能 量、电离程度、生成的新官能团种类及浓度就成为 了至关重要的影响因素。在活化过程中,高能离子 能够冲破势垒, 打断基体 PEEK 原本的醚键、酮键, 甚至增强相玻璃纤维中的结构水和 SiO2键, 形成大 量自由基,基材表面和浅表面的官能团发生变化, 玻璃纤维与聚醚醚酮之间的界面粘附被破坏, 气体 离子与自由基发生反应,形成新的官能团。在等离 子体电离过程中, 气体分子被电离的难易程度由内 因和外因两方面共同决定。其中外因是真空环境的 温度、气体分子的浓度以及电场、磁场、偏压等。 电离须要吸收热量,所以真空室内温度越高,气体 分子电离程度越高;真空度越高,相当于工作气体 越稀薄,则离子间的结合机会越少,气体分子越易 电离,电离程度越大;于霍尔源与基材之间施加偏 压,可在一定程度上促进电离。另一个内因是由气 体分子本身性质决定的, 电离能主要受离子键的强弱 程度的影响较大。氢的电离能为 $1312 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氧的电离能为 $1313.9 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,氮的电离能为 1 402.3 MJ•mol⁻¹。其中氢的电离能最低,在真空 度一致的前提下被电离的程度最高,真空室内的带 电离子浓度最高,能够与基材表面的自由氧离子反 应生成极性较高的羟基-OH 和羧基-COOH,从而提 高基材表面活性,所以经H2活化后的基片表面润湿 性能得到了有效改善, 接触角降低至 20° (Water) / 21.84° (CH₂I₂); O₂ 的电离能居于 H₂ 和 N_2 之间,被电离的程度也居中,但 O^{2+} 的相对质量 相较 H⁺更大, 因此其携带的动量更高, 与表面原子 发生原子碰撞的效果更为显著,同时 O²⁺与基材表 面的C和玻纤中的H反应生成高极性羟基和羧基的 概率更高, 对基材表面浸润性和活性的改善效果更 佳明显,因此活化后润湿性能的提升幅度更大,接 触角降至 9.02° / 17.13°; 氮的电离能最高,在理论 上来讲是最不易被离化的,因此以易被离化的氢与 其混合,以此确保真空室内带电离子的浓度, N^+ 、 H^+ 能够与玻纤中的 H 反应生成极性较高的氨 基-NH₂,同时 H^+ 也易与基材表面的自由 O^{2+} 反应生 成羟基和羧基,以 H_2+N_2 混合气体进行活化处理的 时候,真空室内离子浓度高,离子动量大,经高能离 子微刻蚀后的基材表面洁净度最高,且反应生成后的 极性基团种类最多,浓度高,因而呈现出最佳的润湿 性能和表面活性,接触角降低至 7.03°/13.53°。

经 Ar、H₂、O₂和 H₂+N₂活化后,制备涂层的 结合性能逐渐上升,这与活化后基材的润湿性能、 表面能及极性分量占比、红外特征峰谱显示出的规 律完全相符,说明气体离子活化能够有效增加表面 能,提高浸润性,改善界面活性,提高膜基之间的 结合强度。此外,Ar活化的改善效果一般,H₂改善 效果较好,O₂和 H₂+N₂的改善效果最为明显。

3 结论

(1)采用霍尔离子源产生低能、宽幅、大束流的离子束对基片进行离子束活化处理,有效改善了 GF / PEEK 复合材料的表面活性和表面金属化层的 结合强度。

(2)对比不同气体离子束活化试验说明纯 O₂ 和 H₂+N₂混合气体具有更高的活化质量,对基材表 面润湿性、微观形貌、表面特性及金属化涂层结合 性能的改善程度最高。得到了表面润湿性能、表面 形貌和涂层结合强度随离子束活化的变化规律,即 当活化气体为氩气(Ar)、氢气(H₂)、氧气(O₂)、 氢气和氮气的混合气体(H₂+N₂)时,活化后的基 材表面自由能和极性分量占比逐渐变大,表面润湿 性能逐渐提高,表面和浅表面玻纤受到破坏的程度 越来越高,在此基础上制备 Cu 膜的结合强度逐渐 增加。

(3) 在 GF / PEEK 复合材料上制备的导电 Cu 膜的厚度为 20 µm,结合强度最高可达 11.51 MPa, 可满足非金属基材料在航空航天、汽车工业等领域 的表面金属化工程应用需求。基于目前研究成果, 可进一步对大厚度、高结合强度的金属膜上展开二 次加工,制备精细化结构图形,研制可应用于航空 装备的频率选择 (FSS)表面。

参考文献

[1] EAST RebeccaH, BRISCOE Adam, UNSWORTH Anthony. Wear of PEEK-OPTIMA[®] and PEEK- OPTIMA[®]-wear performance articulating against highly cross-linked polyethylene[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H: Journal of Engineering in Medicine, 2015, 229(3): 187-193.

- [2] SHEKAR RIndu, KOTRESH TM, RAO PMDamodhara, et al. Properties of high modulus PEEK yarns for aerospace applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 112(4): 2497-2510.
- [3] YEO S M, POLYCARPOU A A. Tribological performance of PTFE- and PEEK-based coatings under oil-less compressor conditions[J]. Wear, 2012, 296(1-2): 638-647.
- [4] LONG Chunguang, HE Liping, ZHONG Zhihua. Tribology studies on the wear resistance PEEK composites for automobile [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(4): 184-187.
- [5] GU Junfeng, SUN Xiujie, LI Zheng, et al. Elastohydrodynamic lubrication analysis of polymeron-polymer artificial hip joint of CF / PEEK composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(39): 50996
- [6] LIN Leyu, EMRICH Stefan, KOPNARSKI Michael, et al. Lubrication performance of a polyetheretherketone (PEEK) and polytetrafluoroethylene (PTFE) blend within a steel / steel tribosystem[J]. Wear, 2021, 484-485: 203997
- [7] SUMER M, UNAL H, MIMAROGLU A. Evaluation of tribological behaviour of PEEK and glass fibre reinforced PEEK composite under dry sliding and water lubricated conditions[J]. Wears, 2008, 265(7-8): 1061-1065.
- [8] LI E Z, GUO W L, WANG H D, et al. Research on tribological behavior of PEEK and glass fiber reinforced PEEK composite[J]. Physics Procedia, 2013, 50: 453-460.
- [9] QIAN Xin, WANG Xuefei, OUYANG Qin, et al. Surface structural evolvement in electrochemical oxidation and sizing and its effect on carbon fiber / epoxy composites properties[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(15): 999-1008.
- [10] KOTA Shiba, MOTOHIRO Tagaya, SADAKI Samits, et al. Effective surface functionalization of carbon fibers for fiber / polymer composites with tailor-made interfaces[J]. Chempluschem. 2014, 79(2): 197-210.
- [11] 张丽. 聚醚醚酮市场分析及发展趋势[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5): 1-6.

ZHANG Li. Analysis and development trend of PEEK market[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5): 1-6. (in Chinese)

[12] 马娜,隋国鑫. 干摩擦条件下短碳纤维/钛酸钾晶须增强聚醚醚酮复合材料的摩擦机制[J]. 复合材料学报,2013,30(S1): 49-54.

MA Na, SUI Guoxin. The tribological mechanism of short carbon fibers and potassium titanate whiskers reinforced polyetherether-ketone composite in dry sliding[J]. Acta Materiae Compositae Sinca, 2013, 30(S1): 49-54. (in Chinese)

- [13] 华嫚煜. 六钛酸钾晶须 / 聚醚醚酮复合材料力学、摩擦 学性能及界面结合机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
 HUA Manyu. Studies on mechanical / tribological properties of potassium hexatitanate whisker / polyetheretherketone composites and the interfacial bonding mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2014. (in Chinese)
- [14] 郭明波,徐宏,古宏晨. 钛酸钾晶须表面处理及对聚烯 烃增强[J]. 上海交通大学学报,2004(10): 1677-1681.
 GUO Mingbo, XU Hong, GU Hongchen. Surface modification of potassium titanate whiskers and reinforcement effects of polyolefin composite materials[J].
 Journal of Shanghai Jiaotong University, 2004(10): 1677-1681. (in Chinese)
- [15] TJONG S C, MENG Y Z. Properties and morphology of polyamide 6 hybrid composites containing potassium titanate whisker and liquid crystalline copolyester[J]. Polymer, 1999, 40(5): 1109-1117.
- [16] YU Demei, WU Jingshen, ZHOU Limin, et al. The dielectric and mechanical properties of a potassiumtitanate-whisker-reinforced PP / PA blend[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(4): 499-508.
- [17] 申晓. 涤纶纤维表面改性处理及其复合材料性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2018.
 SHEN Xiao. Surface modification treatment of polyester fiber and its composite properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [18] 李艳, 徐卫平, 张兴龙. 碳纤维表面处理的研究进展[J]. 化纤与纺织技术, 2013, 42(3): 22-25.
 LI Yan, XU Weiping, ZHANG Xinlong. Research progress in surface treatment of carbon fibers[J]. Chemical Fiber and Textile Technology, 2013, 42(3): 22-25. (in Chinese)
- [19] 张成,刘兆政,孙明娟,等. 低温等离子体碳纤维表面 处理技术研究[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 294-296.
 ZHANG Cheng, LIU Zhaozheng, SUN Mingjuan, et al. Study on surface treatment technology of carbon fiber in

low temperature plasma[J]. Materials Review, 2018, 32(S1): 294-296. (in Chinese)

- [20] 倪新亮,金凡亚,沈丽如. 等离子体处理碳纤维 / 树脂 复合材料[J]. 复合材料学报,2015,32(3):721-727.
 NI Xinliang, JIN Fanya, SHEN Liru, et al. Plasma-treated carbon fiber / resin composites[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 32(3):721-727. (in Chinese)
- [21] 王新超, 但敏, 张帆, 等. 米级范围内不同距离的等离子 体活化对玻璃纤维/氰酸酯基复合材料表面沉积 AI 涂层 性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2021, 41(8): 7.
 WANG Xinchao, DAN Min, ZHANG Fan, et al. Study on the performance of AI coating deposited on the surface of glass fiber / cyanate composites by plasma activation at different distances in the meter range[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2021, 41(8): 7. (in Chinese)
- [22] 洪振宇. 悬垂液滴研究及表面张力和润湿角测定[J]. 物理试验, 2006, 26(7): 10-12.
 HONG Zhenyu. Surface tension and wetting angle measuring by suspending drops[J]. Physics Experimentation, 2006, 26(7): 10-12. (in Chinese)
- [23] 中华人民共和国化学工业部. GB / T 9286—1998《色漆 和清漆 漆膜的划格试验》[S]. 北京: 国家质量技术监 督局. 1998.

Ministry of Chemical Industry of the People's Republic of China. GB / T 9286—1998, Paints and varnishes-cross cut test for films[S]. Beijing: State Bureau of Quality and Technical Supervision. 1998 (in Chinese)

[24] 吴自勤,王兵,孙霞. 薄膜生长[M]. 北京:科学出版 社,2013.WU Ziqin, WANG Bing, SUN Xia. Thin film growth[M].

Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese)

- [25] LEWIS B, CAMPBELL D S. Nucleation and initial-growth behavior of thin-film deposits[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1967, 4(5): 209-218.
- [26] 翁诗甫,徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017
 WENG Shipu, XU Yizhuang. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017. (in Chinese)

E-mail: 604923859@qq.com

金凡亚(通信作者),男,1978年出生,博士,研究员。主要研究方向 为等离子体技术应用。

E-mail: 59853526@qq.com

作者简介: 钟利, 女, 1987 年出生, 博士。主要研究方向为低温等离 子体应用。