

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20230317001

等离子体处理对 CFRP 筒状件内壁活化效果的影响*

万俊豪 但 敏 黄佳俊 唐国庆 黄 熠 金凡亚
(核工业西南物理研究院 成都 610207)

摘要: 为解决碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 筒状件内壁表面化学惰性较高导致与金属涂层结合强度差的问题, 采用射频辉光放电对其内表面进行活化处理来提高其表面活性。通过接触角测试和红外光谱分析, 探究等离子体处理气压、射频电源功率、处理时间和离子种类对活化效果的影响。结果表明, 经射频辉光放电等离子体处理后 CFRP 筒状件内壁表面等离子体活化效果明显, 表面能显著提高。其他工艺参数相同情况下, 活化效果随气压增大先提升后降低, 随射频电源功率和处理时间的增大而提高, 以氧等离子体活化效果最佳。其中, 在处理气压 0.5 Pa、射频电源功率 500 W、处理时间 60 min、氧等离子体条件下效果最为显著, 水和二碘甲烷的接触角分别由 71.29°、49.36° 降低到 4.93°、5.39°, 表面能从 38.85 mJ·m⁻² 提升到 74.73 mJ·m⁻²。通过红外光谱分析, 经等离子体处理后的 CFRP 中 C-H 和 C=C 等非活性键被打断, 带有 C=O 的醛基和羧基活性基团增多, 浸润性大幅提高。活化后的 CFRP 基体与金属薄膜的膜基结合力由不足 0.1 MPa 提升至 0.49 MPa。研究通过射频辉光放电对 CFRP 筒状件内壁表面进行活化处理, 为制备高结合强度的金属涂层打下基础。

关键词: 复合材料; 筒状件内壁; 射频辉光放电; 等离子体活化; 表面能

中图分类号: TG17; TB332

Plasma Treatment on the Activation Effect of the Inner Wall of CFRP Cylindrical Parts

WAN Junhao DAN Min HUANG Jiajun TANG Guoqing HUANG Yi JIN Fanya
(Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610207, China)

Abstract: To improve the corrosion resistance of the inner walls of carbon fiber-reinforced plastic (CFRP) cylindrical components to special gases, metal coatings can be applied to their inner surfaces. However, carbon-fiber composite surfaces exhibit high chemical inertness, low catalytic activity, and low bonding strength with metal atoms. To address this, the surface of the CFRP matrix undergoes plasma activation prior to coating with the aim of improving the bonding strength between the matrix and the metal coating. By increasing the chemical activity of the CFRP inner-wall surface, an ideal interfacial morphology is obtained, forming the basis for creating high-performance metallized coatings on the surface. Prior studies has successfully employed Hall ion source for activating planar CFRP materials. However, this technological approach is not suitable for the plasma activation of the inner walls of cylindrical parts due to the size mismatch between the components and the Hall ion source. Plasma activation of the inner-wall surface of the cartridge is performed before the coating of the inner wall takes place, by replacing the power supply of the coating equipment with a radio frequency (RF) power supply and modifying the cartridge installation. An RF glow discharge is used to activate the CFRP inner-wall surface. A column electrode is inserted into the cylinder, with one end connected to the RF power supply and the other to the vacuum chamber. The vacuum chamber achieved a level of less than 3 mPa through the pumping system. The working gas is introduced until the desired air pressure is reached, and the RF power supply is activated to generate plasma by glow discharge, effectively activating the inner-wall surface of the cylindrical components. Post-activation, the RF power supply is replaced with a

* 国防重点实验室基金资助项目 (SYSKFJ2022)。

Fund: Supported by National Defense Key Laboratory Fund of China(SYSKFJ2022).

20230317 收到初稿, 20230911 收到修改稿

magnetron power supply. Argon gas is introduced to initiate magnetron sputtering, resulting in the application of a metal coating to the inner wall of the cylindrical component. The effects of the plasma treatment parameters on the activation process, including air pressure, discharge power, treatment time, and ion type, are investigated using contact angle tests and infrared spectral analysis. The results show that the plasma activation effect is evident on the inner-wall surface of the CFRP cylinder after the RF glow discharge plasma treatment. Consequently, the contact angle of both liquids on the CFRP substrate decreases significantly, while the surface energy and percentage of polar components increase significantly. Under identical process parameters, the activation effect initially increases and then decreases with rising air pressure, whereas it increases consistently with an increase in discharge power and treatment duration, with the most favorable results observed for oxygen plasma activation. The most significant effect is achieved when the parameters included a discharge pressure of 0.5 Pa, an RF discharge power of 500 W, a treatment duration of 60 min, and the use of oxygen plasma. Under these conditions, the contact angles for water and diiodomethane decrease substantially from 71.29° , 49.36° to 4.93° , 5.39° , respectively. The surface energy increases from $38.85 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ to $74.73 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The inactive bonds of the plasma-treated carbon fiber composites, including C-H and $\text{C}\equiv\text{C}$, are broken, the number of aldehyde and carboxyl groups with $\text{C}=\text{O}$ increases, and the wettability is greatly improved. A comparison of the surface microscopic morphology before and after activation is performed using scanning electron microscopy (SEM). The impurity particles that have adhered to the carbon fiber surface and between the carbon fibers are completely removed, establishing favorable interfacial conditions, and thereby enhancing the bonding strength of the metal coating. The film-based bonding force between the activated CFRP substrate and the metal film increases from less than 0.1 MPa to 0.49 MPa.

Keywords: composite materials; inner wall of cylindrical parts; RF glow discharge; plasma activation; surface energy

0 前言

碳纤维增强树脂基复合材料 (Carbon fiber reinforced plastics, CFRP) 结合了碳纤维和树脂基体的优良性能, 是一种低密度、高比强度、高比模量、抗疲劳性好、耐热性好的新型复合材料, 在航空航天、汽车制造、能源开发、电子器件等多个领域得到广泛应用^[1-5]。

随着各行业的飞速发展, 对材料性能需求不断提升, 现有 CFRP 某些部件已经不能满足使用要求, 如更高强度的力学性能、更好的电磁性能等, 因此, 对 CFRP 进行升级改性十分必要^[6-10]。LIN 等^[11]对碳纤维增强聚合物进行大气压等离子体处理, 提高基材表面的活性, 利于胶粘剂界面结合强度的提升。当使用气体为氧气时, CFRP 接头的剪切强度从 8.6 MPa 提高到 31.5 MPa。CHUNG 等^[12]研究了等离子体处理对 CFRP / 铝泡沫复合材料粘合强度的影响, 基体表面形成更多的活性官能团, 确定了最佳处理时间, 使其弯曲和剪切强度分别提高了 7.5% 和 650%。

为了提高 CFRP 筒状件内壁对特殊气体的耐腐蚀性能, 可以在其内表面镀金属涂层。但是, 碳纤维复合材料表面化学惰性高、催化活性低、与金属原子之间结合强度低^[13-15]。为提高 CFRP 基体与金属涂层之间的结合力, 在镀膜之前对基体表面进行

活化处理, 增加其浸润性来获得理想的界面形态。以往研究大多是对平面进行等离子体处理^[16-20], 对筒状部件内表面改性的研究很少。倪新亮等^[21]采用霍尔离子源对平面 CFRP 材料进行活化处理, 效果明显, 但该技术方法不适于筒状件内壁等离子体活化。本文采用射频 (Radio frequency, RF) 辉光放电等离子体对 CFRP 筒体内壁表面活化, 探究不同参数对活化效果的影响和作用机理。提高其界面化学活性有利于与金属原子的结合, 研究结果为筒体内壁表面制备高性能的金属化涂层打下基础。

1 试验与表征

1.1 试验过程

使用核工业西南物理研究院的专用等离子体表面金属化工艺设备, 筒状件 ($\phi 160 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$) 内壁表面通过等离子体射频辉光放电进行活化处理。将直径为 70 mm 的柱状电极伸入筒内, 射频电源一端与柱状电极相连, 另一端与真空室相连接地, 筒状件安装如图 1 所示。为后续测试方便, 将 CFRP 切割成尺寸为 $30 \text{ mm} \times 35 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试片, 再粘贴到筒体内部, 与柱状电极间距 43 mm, 样品编号如图 1 所示。试验前分别用去离子水和无水乙醇超声清洗 10 min, 将其表面污渍去除。真空室本底真空优于 3 mPa, 通入工作气体, 通过调节送气流量大小达到设定工作气压, 启动射频电源, 筒状件内

部开始辉光放电,产生的等离子体作用于 CFRP 筒状件内壁表面。试验参数如表 1 所示,参数变量为处理气压 p 、射频电源功率 P 、处理时间 t 和离子种类。

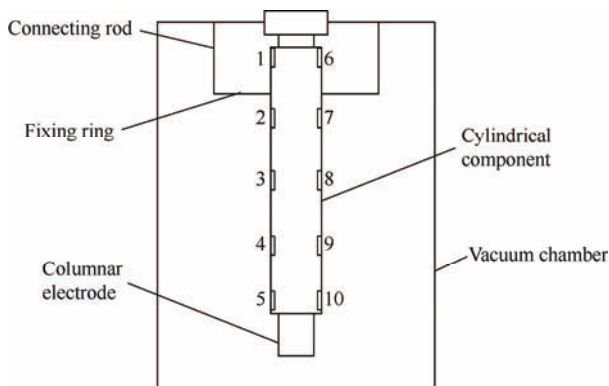


图 1 筒状件安装示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the installation of the cylindrical components

表 1 试验参数

Table 1 Testing parameters

No.	Treatment pressure p / Pa	RF power P / W	Treatment time t / min	Ionic species
P1	0.1	500	30	O ₂
P2	0.5	500	30	O ₂
P3	1	500	30	O ₂
P4	1.5	500	30	O ₂
W1	0.5	400	30	O ₂
W2	0.5	500	30	O ₂
W3	0.5	600	30	O ₂
W4	0.5	700	30	O ₂
T1	0.5	500	15	O ₂
T2	0.5	500	30	O ₂
T3	0.5	500	45	O ₂
T4	0.5	500	60	O ₂
A1	0.5	500	60	Ar
N1	0.5	500	60	N ₂

1.2 测试与表征

采用瑞典 Theta Lite 接触角测量仪测量样品表面接触角。液滴大小为 3 μL , 测量温度 20 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 30%。每个试样测量四次, 一组试验 10 个样品, 结果取平均值。试验后, 可根据液体接触角计算基体材料的总表面能、色散分量和极性分量, 研究不同等离子体处理参数对材料活化效果的影响。材料总表面能、色散分量和极性分量可根据以下公式计算获得:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2)$$

式中, γ_L 为检测液体本征表面能 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); θ 为采用检测液体下材料表面水接触角 ($^{\circ}$); γ_s^d 为材料表面的色散分量 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); γ_s^p 为材料表面的极性分量 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); γ_L^d 为检测液体的色散分量 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); γ_L^p 为检测液体的极性分量 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); γ_s 为材料总表面能 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)。

试验中测试液体选取去离子水和二碘甲烷, 两者表面能参数如表 2 所示。

表 2 测试液体的表面能参数 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)

Table 2 Surface energy parameters of the tested liquids ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)

Liquid	Surface energy γ_L	Dispersion component γ_L^d	Polarity component γ_L^p
H ₂ O	72.8	21.8	51.0
CH ₂ I ₂	50.8	48.5	2.3

采用赛默飞 IS5 型傅立叶红外光谱仪测试等离子体处理前后复合材料表面官能团变化。扫描模式: 衰减全反射 (Attenuated total reflectance, ATR), 扫描范围: 400~4 000 cm^{-1} , 扫描次数: 32。

采用 Thermo Scientific Apreo 2 扫描电镜观测基材表面活化前后的微观形貌; 采用万能拉拔试验机测量活化前后的涂层结合强度。

2 结果与分析

2.1 处理气压

如表 3 所示, 经过射频放电活化后, 两种液体在 CFRP 基体上的接触角均显著下降, 表面能明显增加, 极性分量占比大幅提升。试样的接触角随气压增大先减小后增加。当气压为 0.5 Pa 时, 活化效果最好, 去离子水和二碘甲烷的接触角分别由 71.29 $^{\circ}$ 、49.36 $^{\circ}$ 降至 11.67 $^{\circ}$ 、8.92 $^{\circ}$, 表面能由 38.85 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 升至 73.61 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由表 4 可知, 一组 10 个样品水接触角的方差随气压增大而增大。在 0.1 Pa 和 0.5 Pa 低气压下都是较低水平, 说明筒内壁的活化均匀性较好; 气压在 1 Pa 和 1.5 Pa 时, 方差都在 80 以上, 活化均匀性差。这是由于气压过小时, 真空室内氧气含量不高, 参与反应的氧离子较少, 活化效率较低; 气压过高时, 真空室内氧气增多, 离子之间碰撞几率增大, 使得离子能量损失, 离子能量对基体表面清洗作用降低, 不利于材料表面的活化效果。

处理后的 CFRP 红外光谱如图 2 所示。经过等离子体活化后, 样品在 2 970 cm^{-1} (CH₃ 的 C-H 伸缩)、2 900 cm^{-1} (CH₂ 的 C-H 伸缩)、2 361 cm^{-1} 和 2 338 cm^{-1} 的叁键和累积双键 (如 C $\equiv$ C) 等非极性

键的特征峰基本无变化。由于处理时间较短, 这些非活性键基本不发生反应。当气压为 0.5 Pa 和 1.5 Pa 时, $1\,703\text{ cm}^{-1}$ (羧基上的 $\text{C}=\text{O}$) 的特征峰增大, 活性基团的增多可以提升筒状件内壁表面能。

表 3 不同气压处理后 CFRP 接触角及表面能 ($P=500\text{ W}$, $t=30\text{ min}$)

Table 3 Contact angle and surface energy of CFRP after various air pressure treatment ($P=500\text{ W}$, $t=30\text{ min}$)

Parameter No.	Contact angle $\theta / (^{\circ})$		Surface energy $\gamma_s / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Polarity component $\gamma_s^p / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Polarity component proportion $\alpha_p / \%$	Dispersion component $\gamma_s^d / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Dispersion component proportion $\alpha_d / \%$
	H_2O	CH_2I_2					
Untreated	71.29	49.36	38.85	10.62	27.3	28.23	72.7
P1	15.64	21.66	71.80	39.71	55.3	32.09	44.7
P2	11.67	8.92	73.61	38.89	52.8	34.72	47.2
P3	14.24	17.60	72.50	39.35	54.3	33.15	45.7
P4	13.82	10.88	73.03	38.48	52.7	34.55	47.3

表 4 不同气压处理后 CFRP 去离子水接触角方差 ($P=500\text{ W}$, $t=30\text{ min}$)

Table 4 Variance of water contact angle of CFRP after various air pressure treatment ($P=500\text{ W}$, $t=30\text{ min}$)

Treatment pressure p / Pa	0.1	0.5	1	1.5
Variance of water contact angle	26	30	85	81

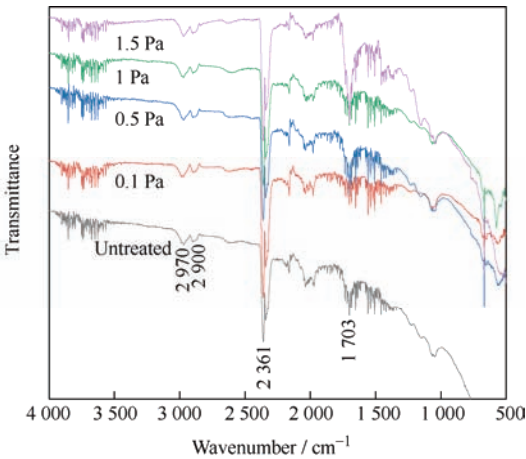


图 2 不同气压处理后 CFRP 内表面红外光谱图 ($P=500\text{ W}$, $t=30\text{ min}$)

Fig. 2 Infrared spectra of the inner surface of CFRP after various air pressure treatment ($P=500\text{ W}$, $t=30\text{ min}$)

2.2 射频电源功率

如表 5 所示, 活化效果整体随射频电源功率增加而增强。当 $P=700\text{ W}$ 时, 去离子水和二碘甲烷的接触角分别由 71.29° 、 49.36° 降至 5.12° 、 4.90° , 去离子水的接触角降低了 92.8%, 表面能由 $38.85\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 升至 $74.73\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。如表 6 所示, 活化后水接触角的方差随着射频电源功率先增大后减小, 方差变化较气压变化较小, 说明射频电源功率对活化均匀性影响较小。

处理后的 CFRP 红外光谱如图 3 所示, 在射频电源功率为 600 W 和 700 W 时, 可以看出在 $2\,361\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,338\text{ cm}^{-1}$ 的叁键和累积双键 (如 $\text{C}\equiv\text{C}$) 的特征峰明显变小, 与 400 W 和 500 W 的小幅降低形成对比。因为射频电源功率提升使气体电离程度变高, 产生的等离子体密度变大, 离子能量变大, 与材料表面更激烈的碰撞将表面原有的污染物和附着物去除, 清洗和刻蚀效果更为明显, 内壁表面更多的非极性键被打断, 但是这也会使 $1\,703\text{ cm}^{-1}$ (羧基上的 $\text{C}=\text{O}$) 的特征峰变小, 即射频电源功率过大产生的高能粒子会将原有的活性基团破坏, 不利于材料表面浸润性的提升。

表 5 不同射频电源功率处理后 CFRP 接触角及表面能 ($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

Table 5 Contact angle and surface energy of CFRP after various RF power ($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

Parameter No.	Contact angle $\theta / (^{\circ})$		Surface energy $\gamma_s / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Polarity component $\gamma_s^p / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Dispersion component proportion $\alpha_p / \%$	Dispersion component $\gamma_s^d / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Dispersion component proportion $\alpha_d / \%$
	H_2O	CH_2I_2					
Untreated	71.29	49.36	38.85	10.62	27.3	28.23	72.7
W1	8.39	9.94	74.16	39.73	53.6	34.43	46.4
W2	11.67	8.92	73.61	38.89	52.8	34.72	47.2
W3	5.02	13.93	74.37	40.76	54.8	33.61	45.2
W4	5.12	4.90	74.73	39.84	53.3	34.89	46.7

表 6 不同射频电源功率处理后 CFRP 去离子水接触角方差
($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

Table 6 Variance of water contact angle of CFRP after treatment with various RF power
($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

RF power P/W	400	500	600	700
Variance of water contact angle	11	30	22	18

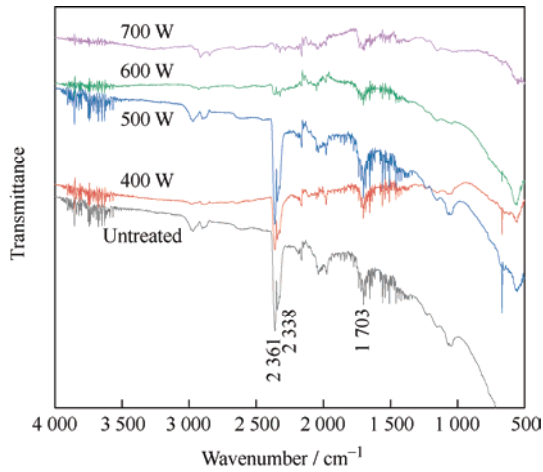


图 3 不同射频电源功率处理后 CFRP 内表面红外光谱图
($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

Fig. 3 Infrared spectra of the inner surface of CFRP after treatment with various RF power
($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

2.3 处理时间

如表 7 所示, 试样的接触角随处理时间增加而减小。当 $t=60\text{ min}$ 时, 去离子水和二碘甲烷的接触角分别由 71.29° 、 49.36° 降至 4.93° 、 5.39° , 表面能由 $38.85\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 升至 $74.73\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。这与 $P=700\text{ W}$ 、 $t=30\text{ min}$ 时的处理效果相当。而且从表 8 看出, 处理时间为 60 min 的去离子水接触角方差仅为 9。处理时间增加不仅会使复合材料的接触角降低, 还会让筒状件内壁不同位置的活化均匀性变好。

不同时间处理后的 CFRP 红外光谱如图 4 所示, 处理时间在 15 min 、 30 min 、 45 min 时, 在 2361 cm^{-1} 和 2338 cm^{-1} 的叁键和累积双键 (如 $\text{C}\equiv\text{C}$) 的特征峰均减小, 但是都不如 60 min 的降低幅度大, 处理时间增加会使更多的非极性键被打断; 同时在 1703 cm^{-1} (羧基上的 $\text{C}=\text{O}$) 的峰增大, 活性基团增多有利于提升筒体内壁的表面能。在参数编号为 T4 ($p=0.5\text{ Pa}$ 、 $P=500\text{ W}$ 、 $t=60\text{ min}$) 条件下, 等离子体处理既可以生成更多的活性基团, 也能将基材表面的非活性键打断。延长射频等离子体处理时间会使筒体内壁活化效果更均匀, 有利于后续获得均匀性好、结合力强的金属涂层。

表 7 不同时间处理后 CFRP 接触角及表面能 ($p=0.5\text{ Pa}$, $P=500\text{ W}$)

Table 7 Contact angle and surface energy of CFRP after various treatment time ($p=0.5\text{ Pa}$, $P=500\text{ W}$)

Parameter No.	Contact angle $\theta/^\circ$		Surface energy $\gamma_s/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	Polarity component $\gamma_p^\circ/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$		Dispersion component $\gamma_d^\circ/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	
	H_2O	CH_2I_2		Polarity component proportion $\alpha_p/\%$		Dispersion component proportion $\alpha_d/\%$	
Untreated	71.29	49.36	38.85	10.62	27.3	28.23	72.7
T1	8.34	13.20	74.00	40.14	54.2	33.86	45.8
T2	11.67	8.92	73.61	38.89	52.8	34.72	47.2
T3	9.47	8.84	74.03	39.41	53.2	34.63	46.8
T4	4.93	5.39	74.73	39.89	53.4	34.85	46.6

表 8 不同时间处理后 CFRP 去离子水接触角方差
($p=0.5\text{ Pa}$, $P=500\text{ W}$)

Table 8 Variance of water contact angle of CFRP after various treatment time ($p=0.5\text{ Pa}$, $t=30\text{ min}$)

Treatment time t/min	15	30	45	60
Variance of water contact angle	10	30	22	9

2.4 离子种类

如表 9 所示, 更换不同处理气体发现, 较氮气

和氩气而言, 经氧气处理后去离子水和二碘甲烷的接触角下降更为明显, 材料表面自由能提升显著。说明氧气的处理效果最好, 氮气次之, 氩气最差。在之前的研究中^[15], 使用霍尔源进行等离子体放电, 工作气体为氩气, 对 CFRP 平面材料进行活化处理, 基体表面的水接触角由 72° 降为 20° 。在筒状构件中, 氩等离子体处理效果与之相当, 当工作气体更换为氧气时, 比之前平面材料的活化效果要好得多。

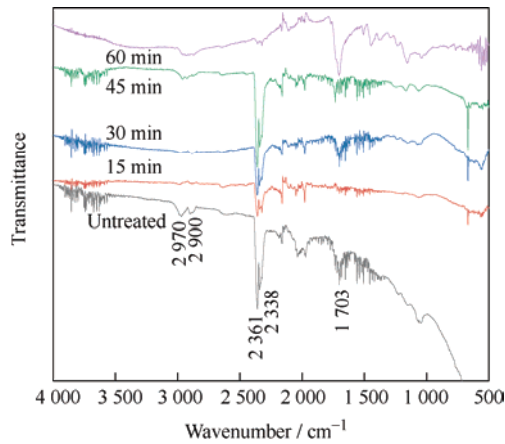


图 4 不同时间处理后 CFRP 内表面红外光谱图
($p=0.5$ Pa, $P=500$ W)

Fig. 4 Infrared spectra of the inner surface of CFRP after various treatment time ($p=0.5$ Pa, $P=500$ W)

图 5 所示为氩气、氮气、氧气等离子体活化前后的红外光谱。对比处理前后样品的红外图谱, 可以发

现经过氧气活化后的红外光谱图与经过氩气和氮气活化后有明显区别。与未处理的样品相比, 在 2970 cm^{-1} (CH_3 的 C-H 伸缩)、 2900 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 伸缩) 和 668 cm^{-1} (芳烃上的 C-H 伸缩) 处的峰值均明显降低, 表明经处理后表面 C-H 键发生断裂; 在 2361 cm^{-1} 和 2338 cm^{-1} 的叁键和累积双键 (如 $\text{C}\equiv\text{C}$) 振动峰大幅度降低, 其中氧气活化后降低幅度最大, 说明相应基团含量减少得更多。在 1703 cm^{-1} (羧基上的 C=O) 和 1447 cm^{-1} (羰基/醛基的 C=O) 处振动比未处理的样品要强, 而经过氩气和氮气活化的样品振动减弱, 这应该是氧气活化效果比氩气和氮气明显的主要原因。经过等离子体处理后, C-H、C=O、C-C 等基团发生断裂, 形成自由基, 一部分自由基再与氧离子发生相互反应从而形成含氧基团。由于羧基、羰基和醛基等含氧基团的官能团极性比甲基和亚甲基的大, 因而活化后 CFRP 表面极性分量增加, 浸润性变好, 内表面自由能大幅增加。

表 9 不同离子处理后的接触角和表面能 ($p=0.5$ Pa, $P=500$ W, $t=60$ min)

Table 9 Contact angle and surface energy after treatment with various ions ($p=0.5$ Pa, $P=500$ W, $t=60$ min)

Parameter	Contact angle $\theta / (^{\circ})$		Surface energy $\gamma_s / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Polarity component $\gamma_s^p /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Polarity component proportion $\alpha_p / \%$	Dispersion component $\gamma_s^d / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Dispersion component proportion $\alpha_d / \%$
No.	H ₂ O	CH ₂ I ₂					
Untreated	71.29	49.36	38.85	10.62	27.3	28.23	72.7
T4	4.93	5.39	74.73	39.89	53.4	34.85	46.6
A1	18.37	20.81	71.04	38.49	54.2	32.55	45.8
N1	11.89	17.01	73.10	39.94	54.6	33.17	45.4

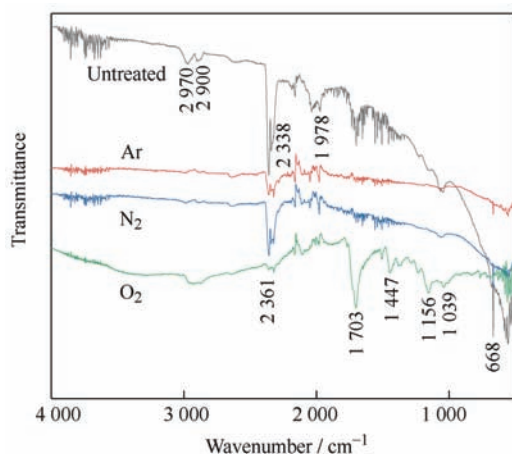


图 5 不同离子处理后 CFRP 内表面的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of the inner surface of CFRP after treatment with various ions

2.5 活化前后涂层结合强度对比

图 6 分别为活化前后在扫描电镜下放大

10 000 倍的表面微观形貌。经过 $p=0.5$ Pa、 $P=500$ W、 $t=60$ min、氧等离子体参数活化后, 附着在碳纤维表面和碳纤维之间的杂质颗粒基本被完全清除, 为提高金属涂层结合强度提供了良好的界面条件。

以拉拔法测试金属涂层与基体之间的结合强度, 用 AB 胶将表面面积为 $15\text{ mm}^2 \times 15\text{ mm}^2$ 的曲面不锈钢块与试片粘贴, 沿不锈钢块边缘将多余胶水切割。在万能拉力试验机上进行拉拔试验, 拉伸速率为 2 mm/min , 直至金属膜层与基体分离, 膜基结合力由最大拉力 / 拉拔面积计算获得。表 10 为活化前后的涂层结合强度, 金属涂层为直流磁控溅射约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 Cu 膜层。未经等离子体活化处理的样品与金属涂层结合强度非常差, 在拉拔测试之前的制样过程中膜层自动与基体分离, 膜基结合力以小于 0.1 MPa 。经活化后的基体与金属膜层的膜基结合力提升至 0.49 MPa 。

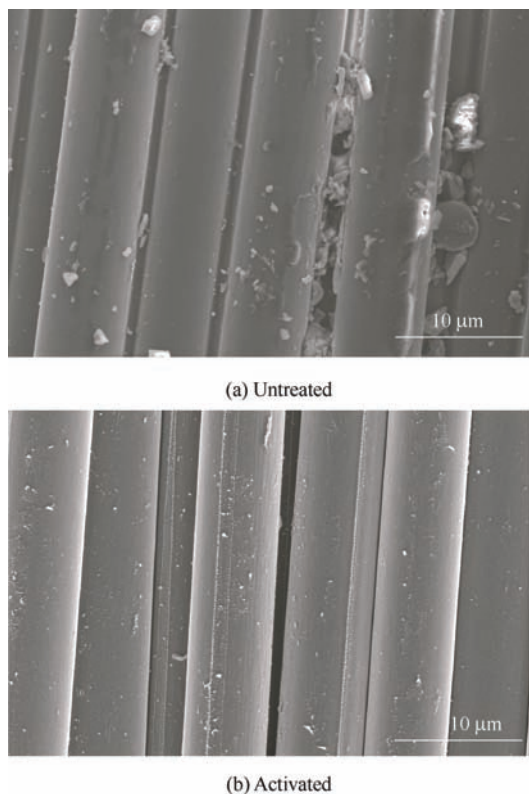


图6 活化前后 CFRP 表面微观形貌

Fig. 6 Surface micromorphology of CFRP before and after activation

表 10 活化前后涂层结合强度

Table 10 Coating bond strength before and after activation

Sample	Untreated	Activated
Bond strength / MPa	<0.1	0.49

3 结论

(1) CFRP 筒状件内表面经过射频辉光放电等离子体处理后,材料表面的杂质颗粒被清洗去除,接触角大幅减小使表面自由能明显提高,表面活性和浸润性变好。C-H 和 C=C 等非活性键减少,带有 C=O 的醛基和羧基活性基团增多是提高表面活性的的重要因素。

(2) 活化效果随处理气压增加先变好后变差,射频电源功率增加会使表面清洗效果变好,延长处理时间有利于筒体内壁活化更加均匀。在 $p=0.5$ Pa、 $P=500$ W、 $t=60$ min 的最佳参数条件下,探究了不同离子种类对活化效果的影响,以氧气为最佳,氮气次之,氩气最差。

(3) 在 CFRP 筒状件内壁表面通过直流磁控溅射制备 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 Cu 膜层,经射频等离子体处理后的 CFRP 基体与金属薄膜的膜基结合力由不足 0.1 MPa

提升至 0.49 MPa,解决了 CFRP 表面化学惰性高导致膜基结合力差的问题。在此研究的基础上,可在 CFRP 筒状件内壁制备大厚度、高结合强度的金属涂层,来提升构件在特殊工作环境下的使用寿命。

参 考 文 献

- [1] 何卫锋,李榕凯,罗思海. 复合材料用碳纤维等离子体表面改性技术进展[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 76-89. HE Weifeng, LI Rongkai, LUO Sihai. Progress in plasma surface treatment on carbon fiber for composite material[J]. Surface Technology, 2020, 49(7): 76-89. (in Chinese)
- [2] 谢顺利,雷红红,张春丽,等. 表面改性对碳纤维及其复合材料性能影响的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 186-195. XIE Shunli, LEI Honghong, ZHANG Chunli, et al. Study on progress in surface treatment of carbon fiber and composite material[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 186-195. (in Chinese)
- [3] 邱超,马心旗,王亚震,等. 薄层碳纤维增强树脂基复合材料研究与应用进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(14): 22-31. QIU Chao, MA Xinqi, WANG Yazhen, et al. Research and application progresses of thin-ply carbon fiber reinforced polymer matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(14): 22-31. (in Chinese)
- [4] 何焯,肖建文,孔德玉,等. 碳纤维的等离子体表面处理技术研究进展[J]. 弹性体, 2015, 25(6): 76-81. HE Ye, XIAO Jianwen, KONG Deyu, et al. Research progress on plasma surface treatment technique for carbon fiber[J]. China Elastomerics, 2015, 25(6): 76-81. (in Chinese)
- [5] DAWEI Z, QI Z, XIAO GUANG F, et al. Review on joining process of carbon fiber-reinforced polymer and metal: applications and outlook[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(1): 44-54.
- [6] GANESAN A, YAMADA M, FUKUMOTO M. The effect of CFRP surface treatment on the splat morphology and coating adhesion strength[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(1-2): 236-244.
- [7] 林建平,王询,杨晓军,等. 常压空气等离子体处理对铝合金胶接头强度的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 48-57. LIN Jianping, WANG Xun, YANG Xiaojun, et al. Effects of atmospheric pressure air plasma treatment on static strength of adhesive-bonded aluminum alloy[J]. China

- Surface Engineering, 2017, 30(3): 48-57. (in Chinese)
- [8] 邹田春, 刘志浩, 李晔, 等. 等离子体表面处理对碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 胶接性能及表面特性的影响[J]. 中国表面工程, 2022, 35(1): 125-134.
- ZOU Tianchun, LIU Zhihao, LI Ye, et al. Effect of Plasma surface treatment on bonding properties and surface properties of CFRP[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(1): 125-134. (in Chinese)
- [9] 刘新, 张忠涛, 刘吉宇, 等. 混氧等离子体射流对 CFRP 表面性质及粘接强度的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 247-256.
- LIU Xin, ZHANG Zhongtao, LIU Jiyu, et al. Effect of helium / oxygen mixed plasma jet on CFRP surface properties and bonding strength[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 247-256. (in Chinese)
- [10] KIM J T, PARK C W, KIM B J. A study on synergetic EMI shielding behaviors of Ni-Co alloy-coated carbon fibers-reinforced composites[J]. Synthetic Metals, 2017, 223: 212-217.
- [11] LIN J, SUN C, MIN J, et al. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on surface physicochemical properties of carbon fiber reinforced polymer and its interfacial bonding strength with adhesive[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199: 108237.
- [12] CHUNG H J, RHEE K Y, LEE B, et al. Effect of oxygen plasma treatment on the bonding strength of CFRP / aluminum foam composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1-2): 214-219.
- [13] 高明, 黄浩, 黄逸凡, 等. 常压氩气等离子体对碳纤维表面亲水改性研究[J]. 集成技术, 2018, 7(4): 16-23.
- GAO Ming, HUANG Hao, HUANG Yifan, et al. Hydrophilic modification of carbon fibers by argon plasma at atmospheric pressure[J]. Journal of Integration Technology, 2018, 7(4): 16-23. (in Chinese)
- [14] 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(31): 294-296.
- ZHANG Cheng, LIU Zhaozheng, SUN Mingjuan, et al. Surface treatment on carbon fiber by cold plasma[J]. Materials Review, 2018, 32(31): 294-296. (in Chinese)
- [15] 李东升, 赵新辉, 姬飞飏, 等. 表面改性碳纤维增强树脂基复合材料研究进展[J]. 火箭推进, 2016, 42(2): 91-96.
- LI Dongsheng, ZHAO Xinhui, JI Feibiao, et al. Research progress on resin matrix composites reinforced by surface modified carbon fiber[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(2): 91-96. (in Chinese)
- [16] 钟利, 金凡亚, 但敏, 等. 离子束活化对 GF / PEEK 金属化涂层结合强度的影响[J]. 中国表面工程, 2023, 36(2): 86-96.
- ZHONG Li, JIN Fanya, DAN Min, et al. Bonding strength of metallized coatings on GF / PEEK surface after ion beam activation[J]. China Surface Engineering, 2023, 36(2): 86-96. (in Chinese)
- [17] 李玉海, 白清顺, 杨德伦, 等. 铝合金表面有机污染物等离子体清洗机理及验证[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 58-67.
- LI Yuhai, BAI Qingshun, YANG Delun, et al. Mechanism and verification of plasma cleaning of organic contaminant on aluminum alloy surface[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 58-67. (in Chinese)
- [18] LIN J P, SUN C C, MIN J Y, et al. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on surface physicochemical properties of carbon fiber reinforced polymer and its interfacial bonding strength with adhesive[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199: 108237.
- [19] BHANTHUMNAVIN W, WANICHAPICHART P, TAWEEPREEDA W, et al. Surface modification of bacterial cellulose membrane by oxygen plasma treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 306: 272-278.
- [20] INAGAKI N, TASAKA S, BABA T. Surface modification of polyimide film surface by silane coupling reactions for copper metallization[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001, 15(7): 749-762.
- [21] 倪新亮, 金凡亚, 但敏, 等. 等离子体活化改善碳纤维复合材料浸润性[J]. 功能材料, 2014, 45(21): 21107-21111.
- NI Xinliang, JIN Fanya, DAN Min, et al. The wettability improvement research of carbon fiber composite modified by plasma activation[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(21): 21107-21111. (in Chinese)

作者简介: 万俊豪, 男, 1999 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为低温等离子体应用。

E-mail: wanjunhao1999@163.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应用及材料表面改性。

E-mail: yafanjin@163.com