

混氧等离子体射流对 CFRP 表面性质及 粘接强度的影响

刘新¹, 张忠涛¹, 刘吉宇¹, 沈海洋¹, 关乃侨¹, 周瑜阳¹, 陈发泽²

(1.大连理工大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116023;

2.天津大学 机械工程学院, 天津 300350)

摘要:目的 探究不同氧气含量下大气压混氧等离子体射流特性, 分析其对碳纤维复合材料 (CFRP) 表面理化性质的影响, 研究其改善表面浸润性及粘接强度的机理。方法 采用大气压介质阻挡放电 (DBD), 产生氦氧混合等离子体射流, 对 CFRP 表面进行处理, 研究了不同氧气体积分数射流对 CFRP 表面的作用效果, 确定了相对较佳的氧气体积分数。借助接触角测量仪、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等表面分析手段, 对处理前后 CFRP 表面的润湿性、微观形貌、粗糙度和化学成分等进行测试分析。采用环氧树脂胶粘剂, 分别对射流处理前后的 CFRP 与铝合金表面进行粘接, 并测试不同表面的粘接强度。结果 随着氧气体积分数的增加, 射流长度变短, 温度逐渐下降。氧气处理所得表面的浸润性相比未混氧射流处理所得表面的浸润性明显提高。当氧气体积分数为 0.75% 时, 所得表面浸润性相对最好。与纯氦等离子体射流相比, 混氧射流处理后, 表面环氧树脂铺展速率更高, 说明表面对胶粘剂的亲和性相对较好, 所得表面粗糙度也相对更低。XPS 测试结果表明, 混氧射流处理所得表面含氧官能团含量更高, 表面能相对较高, 故表面润湿性较好。结论 当氧气体积分数为 0.75% 时, 混氧射流可更好地改善 CFRP 表面的浸润性, 表面接触角由 15.2°减小至接近 0°, 所得表面更平整, 粘接强度相比未处理表面可提升约 429.1%。

关键词: 碳纤维复合材料; 大气压等离子体射流; 氦氧等离子体; 粘接强度; 表面改性

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)01-0247-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.01.026

Effect of Helium/Oxygen Mixed Plasma Jet on CFRP Surface Properties and Bonding Strength

LIU Xin¹, ZHANG Zhong-tao¹, LIU Ji-yu¹, SHEN Hai-yang¹,
GUAN Nai-qiao¹, ZHOU Yu-yang¹, CHEN Fa-ze²

收稿日期: 2021-03-05; 修订日期: 2021-05-09

Received: 2021-03-05; Revised: 2021-05-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51975092); 中央高校基本科研业务费项目 (DUT18JC19); 天津市自然科学基金 (19JCQNJC03900); 博士后创新人才支持计划 (BX20190233); 博士后科学基金 (2019M661012)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51975092), Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT18JC19), Tianjin Natural Science Foundation (19JCQNJC03900), National Postdoctoral Program for Innovative Talents (BX20190233), China Postdoctoral Science Foundation (2019M661012)

作者简介: 刘新 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为冷等离子体射流及其在切削和表面改性中的应用。

Biography: LIU Xin (1981—), Male, Doctor, Professor, Research focus: cold plasma jet and its application in cutting and surface modification.
通讯作者: 陈发泽 (1990—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为特种加工技术、表面改性等。

Corresponding author: CHEN Fa-ze (1990—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: technology of non-traditional machining, surface modification.

引文格式: 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 Zhong-tao, LIU Ji-yu, et al. Effect of Helium/Oxygen Mixed Plasma Jet on CFRP Surface Properties and Bonding Strength [J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 247-256.

(1. School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

ABSTRACT: This work aims to investigate the characteristics of atmospheric pressure helium/oxygen mixed plasma jet with different oxygen content to analyze their effects on the surface physical and chemical properties of carbon fiber composites (CFRP) and study the mechanism of improving the surface wettability and bonding strength. The surface of CFRP was treated by helium/oxygen mixed plasma jets produced by the atmospheric pressure dielectric barrier discharge (DBD) to study the effect of different oxygen content on CFRP surface, thus determining the relatively better oxygen volume fraction. By means of contact angle measuring instrument, scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the surface wettability, micro-morphology, roughness and chemical composition before and after helium/oxygen mixed plasma jets treatment were measured and analyzed. Epoxy resin adhesive was used to bond CFRP and aluminum alloy surfaces before and after helium/oxygen mixed plasma jets treatment, and the bonding strength of different surfaces was tested. With the increase of oxygen volume fraction, the jet length and temperature decreased gradually; after oxygen was mixed, the CFRP surfaces with better wettability were obtained; when the oxygen volume fraction was 0.75%, the wettability was relatively optimum. Compared with pure helium plasma jet, the spreading rate of epoxy resin on the surface treated by helium/oxygen mixed plasma was higher, which indicated that the surface has better affinity for adhesive and its roughness also reduces. XPS results showed that the surface treated by helium/oxygen mixed plasma had higher oxygen-containing functional group content and higher surface energy, thus the surface wettability was better. When the oxygen volume fraction is 0.75%, the helium/oxygen mixed plasma jet can improve the surface wettability of CFRP, the surface contact angle decreases from 15.2° to 0°; the surface is smoother and the bonding strength increases by about 429.1% compared to the untreated surface.

KEY WORDS: carbon fiber reinforced polymer; plasma jet; helium/oxygen plasma; bonding strength; surface modification

碳纤维复合材料 (Carbon Fiber Reinforced Polymer, CFRP) 具有较高的比强度和刚度, 能适应轻量化生产要求, 广泛应用于汽车制造、航空航天等领域^[1-2]。波音 787 Dreamliner 的机身和机翼等主要结构使用了 50% 的 CFRP 和 GFRP 等复合材料; 同样, 空客 A320 中有 25% 是由复合材料构成^[3]。在实际应用中, CFRP 常与其他金属材料连接以形成完整的结构^[4], 如 CFRP/铝合金、CFRP/钛合金等结构。CFRP 与金属材料的连接过程多采用机械连接和粘接等方法, 其中粘接法具有质量轻、应力分布均匀、密封性好等优点。但 CFRP 表面对环氧树脂、丙烯酸等胶粘剂的亲和性较差, 导致粘接强度相对较低, 这限制了 CFRP 的广泛应用。因此, 通过表面预处理, 提高 CFRP 表面对胶粘剂的亲和性, 对建立可靠的粘接结构、拓展材料应用具有重要意义。目前, 研究人员已提出喷砂处理^[5-6]、激光处理^[7-9]、火焰处理^[10]、化学处理和大气压等离子体射流处理^[11-13]等多种预处理方法, 通过提高 CFRP 表面润湿性或改变表面微观结构, 以提高表面对胶粘剂的亲和性。其中, 大气压等离子体射流处理法 (Atmospheric Pressure Plasma Treatment, APPT) 通过提高表面润湿性, 可有效改善表面粘接强度, 改性过程不会造成环境污染, 且对 CFRP 的机械性能无明显不利影响, 已被广泛应用于 CFRP 表面的改性。

刘晓东等^[14]采用大气压空气等离子体射流处理 CFRP 表面, 发现经等离子体处理后, 表面润湿性和表面能得到提高, 表面形成了微米级沟壑, 采用环氧树脂胶粘剂的粘接接头的拉剪强度显著增大。Lin 等^[15]研究了大气压氩气、氮气、空气等离子体对 CFRP 与胶粘剂界面结合强度的影响, 由于去除了表面污染物, 并在 CFRP 表面形成了极性化学基团, 界面的结合强度得到明显改善。Chris 等^[16]对 CFRP 进行了大气压等离子体处理, 同样发现等离子体提高了表面润湿性。上述研究表明, 大气压等离子体射流可有效改善 CFRP 表面润湿性, 进而提高粘接强度, 对 CFRP 材料在航空航天等领域的推广应用有积极意义。但以往研究中多采用单一高纯气体作为反应气, 由于这些气体中不含氧、氢等元素, 导致等离子体中对表面改性起主要作用的羟基 (—OH)、氧原子 (O) 等活性粒子浓度较低。近年来, 国内外学者提出, 在工作气体中混入氧气, 以提高所得等离子体射流中活性粒子的浓度, 采用所得混氧等离子体射流对多种聚合物材料开展改性试验发现, 改性效率可明显提升。Fang 等^[17]采用氩气混氧等离子体射流处理 PET 膜, 发现添加少量氧气即可显著提高改性效率, 当工作气体中氧气体积分数为 0.3% 时, 所得表面润湿性最好。Nejabatkhsh 等^[18]采用大气压 He/2%O₂ 等离子体处理超高分子量聚乙烯 (UHMWPE), 结果表明, 处理后

的 UHMWPE 具有更高的表面自由能和生物活性,有利于细胞的粘附。Ren 等^[19]的研究结果表明,大气压 He/O₂ 等离子体处理后的聚乙烯纤维具有更低的接触角和更高的与环氧树脂界面的剪切强度。由上述研究可知,在高纯气体中混入氧气后,所得等离子体射流对聚合物表面的改性效果明显提升。因此,如能将混氧等离子体射流应用于 CFRP 表面改性,则有望进一步提高所得 CFRP 表面对胶粘剂的亲和性,从而提高 CFRP 与其他材料的粘接强度,拓展其在各领域的应用,但目前关于混氧等离子体射流对 CFRP 粘接强度作用机理及影响规律的相关研究尚未见报道。

本文将氧气混入高纯氦气中作为工作气体,通过改变工作气体中的氧气体积分数,获得了不同氧气体积分数的大气压等离子体射流 (Atmospheric Pressure Plasma Jet, APPJ)。在研究所得等离子体射流特性的基础上,采用不同氧气体积分数的等离子体射流处理 CFRP 表面,测试了所得表面的润湿性、对环氧树脂胶粘剂的亲和性、表面形貌、化学成分及表面与航空用 7075 铝合金的粘接强度。试验结果表明,当工作气体中的氧气体积分数为 0.75% 时,所得射流对 CFRP 表面的改性效率相比未混氧射流有明显提升,所得表面与铝合金的粘接强度也得到明显提高。对比处理前后 CFRP 表面的微观结构发现,混氧射流在具有更高改性效率的同时,所形成的表面微观结构相对平整,在 CFRP 材料改性领域具有广阔应用前景。

1 试验

1.1 材料

CFRP 材料购买自山东威海市光威复合材料有限公司,厚度为 1.5 mm,复合板由 Toray T300 平纹碳纤维单向编织织物和环氧树脂组成。7075 铝合金购买自广东深圳市宏旺模具材料有限公司,厚度为 1.5 mm。乙醇购买自天津市科密欧化学试剂有限公司。本研究使用的胶粘剂为 3M DP460 双组分环氧树脂室温固化剂,其特性列于表 1^[20]。

表 1 3M DP460 胶粘剂特性
Tab.1 Properties of 3M DP460 adhesive

Elastic modulus /GPa	Tensile strength /MPa	Shear strength /MPa	Elongation /%
2.7	37	32	4

1.2 等离子体发生装置

本研究中所采用的等离子体放电装置如图 1 所示,内径为 2.5 mm、外径为 4 mm 的玻璃管为放电介质层,将直径为 2 mm 的不锈钢针头插入玻璃管作为高压电极,在玻璃管外缠绕铜胶带 (宽 5 mm) 作为

低压电极,以构建针环型放电单元。工作气体由两路独立气流组成,分别为高纯氦气、高纯氧气 (纯度 ≥ 99.999%, 大连特种气体有限公司);通过流量质量控制器 (Mass Flow Controller, Sevenstar, CS200, 中国) 控制工作气体中的氦气及氧气流量。试验过程中,氦气流量为 2.5 L/min,通过改变氧气流量,即可获得氧气体积分数为 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25% 和 1.5% 的工作气体。将工作气体通入玻璃管中,采用交流电源 (南京苏曼, CTP-2000K) 在高压、低压电极间施加电压。适当调节施加电压及频率,即可获得不同氧气体积分数的大气压氦气混氧等离子体射流。采用示波器 (Tektronix, DPO 2014B, 美国) 配合高压探头 (Tektronix, P6015A, 美国) 和电流线圈 (Pearson, 2877, 美国) 测量放电电压和放电电流。采用红外热成像仪 (FLIR, E6, 美国) 测量等离子体射流的宏观温度。

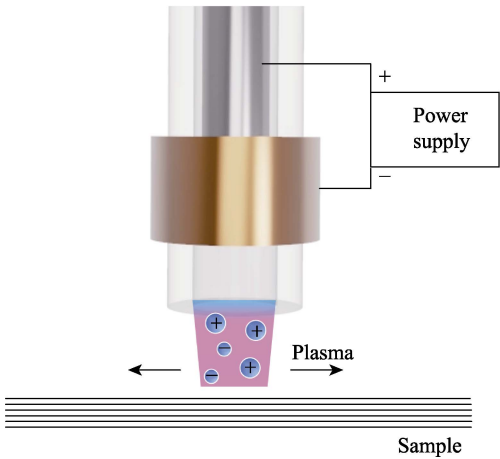


图 1 等离子体处理过程示意图
Fig.1 Schematic of APPJ treatment process

1.3 表面预处理

在表面处理前,将切割好的 CFRP 和铝合金材料分别用乙醇和去离子水超声清洗 3 min,以除去表面油污和灰尘,并用压缩空气吹干,备用。剪切试样的形状和尺寸 (根据 GB/T 7124—2008) 如图 2a 所示。分别采用不同氧气体积分数的等离子体射流对 CFRP 表面进行处理,处理过程中射流放电电压为 3.74 kV,频率为 60 kHz,工作气体流量为 2.5 L/min,电极喷嘴出口距待处理表面垂直距离为 3 mm。由于射流处理区域有限,采用 G 代码控制如图 2b 射流运动轨迹,对 CFRP 表面进行扫描处理,扫描速度为 10 mm/s,扫描次数为 10 次,如表 2 所示。采用 Nd:YAG 激光对铝合金表面进行扫描处理 (扫描速度为 200 mm/s,频率为 20 kHz,功率为 18 W),以去除铝合金表面因暴露于空气中形成的亲水性较差的氧化铝薄膜。

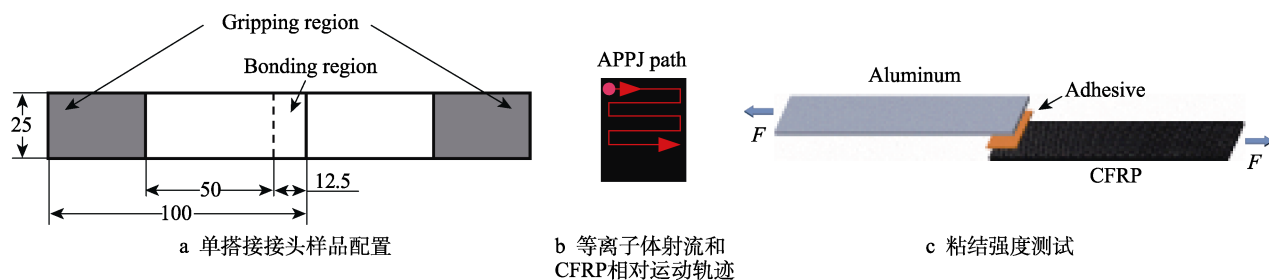


图2 粘结强度测试过程

Fig.2 Test procedure of shear strength: a) configuration of single-lap joint specimen; b) relative motion path between plasma jet and CFRP substrate; c) lap-shear strength testing

表2 等离子体处理 CFRP 参数
Tab.2 Plasma treatment parameters for CFRP

Plasma	Voltage/kV	Frequency (f)/kHz	Flow (F)/(L·min ⁻¹)	Number of scanning (n _p)	Processing distance (h)/mm	Scanning velocity (v _p)/(mm·s ⁻¹)
He/O ₂	3.74	60	2.5	10	3	10

1.4 CFRP 表面性质分析

使用尼康相机 (D7200) 拍摄水滴在不同射流处理所得 CFRP 表面的铺展情况, 并计算铺展面积, 以研究射流处理对 CFRP 表面润湿性的影响。为便于观测, 将红色水基染料加入到去离子水中。采用光学接触角测量仪 (KINO, SL200KS, 美国) 观测样品表面水接触角随时间的变化, 取五次测试结果的平均值作为试验结果。在测试表面润湿性的基础上, 为探究不同射流处理后所得 CFRP 表面对胶粘剂的亲和性, 以环氧树脂胶粘剂为测试液滴, 测量了环氧树脂在 CERP 表面接触角的变化和铺展速率。采用扫描电子显微镜 (Zeiss, SUPARR55, 德国) 和原子力显微镜 (Bruker, Dimension Icon, 德国) 测试等离子体处理前后样品表面微观形貌和粗糙度的变化。采用 X 射线光电子能谱仪 (ThermoFisher, ESCALAB 250Xi, 美国) 测试射流处理前后样品的表面化学成分。测试完成后, 以 284.6 eV 处 C 1s 为基准峰, 对全谱荷电校正, 采用 XPSPeak v4.1 软件, 对处理前后 CFRP 表面的高分辨率 C 1s 峰进行拟合。

1.5 粘接强度测试

将 3M DP460 粘合剂的两种成分用玻璃棒混合后, 均匀涂覆在预处理后的 CFRP 和铝合金表面, 将组装好的样品加压固定并在室温环境中放置 12 h, 以发挥其最大粘接性能, 借助 0.4 mm 玻璃珠控制胶粘剂厚度。粘结强度测试过程如图 2c 所示。根据测试标准 GB/T 7124—2008, 使用配备 10 kN 传感器的伺服液压测试机 (Instron, 5576A, 美国), 以 5 mm/min 的加载速度进行粘接强度测试。对于不同样品, 取 5 次试验所得平均值作为试验结果, 所有测试均在常温常压下进行。

2 结果及分析

2.1 大气压等离子体射流特性

在大气压冷等离子体射流对 CFRP 等复合材料的改性过程中, 射流长度和温度对改性效果有重要影响。为确定适合用于 CFRP 改性的混氧等离子体射流, 本文首先研究了不同氧气体积分数等离子体射流的长度、温度等特性。如图 3a、d 所示, 随着氧气体积分数的增加, 射流长度逐渐变短, 由 32 mm 减少至 17 mm; 颜色逐渐变暗, 由蓝色变为淡紫色。射流长度及颜色随工作气体、混氧比例的变化在以往研究中已见报道^[21-22]。由于氧气为电负性气体, 随着氧气体积分数的增加, 工作气体击穿更困难, 在相同放电电压下, 导致等离子体射流长度有所缩短^[17]。测试不同氧气体积分数射流宏观温度 (图 3c) 发现, 随着氧气体积分数的增加, 射流温度由约 104 °C 降至约 69.5 °C。由于较高温度易导致表面热损伤, 较低的宏观温度有助于实现对 CFRP 表面的低损伤改性。由此可见, 随着氧气体积分数的增加, 射流长度有所缩短, 温度逐渐降低, 射流特性的变化将对改性过程有明显影响。

本文后续将结合不同氧气体积分数下 CFRP 表面的试验效果, 以确定合适的氧气体积分数, 进而更好地改善 CFRP 的润湿性和粘接性。

2.2 液滴铺展特性

样品表面润湿性与粘接强度密切相关^[23-24]。为探究不同氧气体积分数射流对 CFRP 表面润湿性的影响, 测试了经不同射流处理后所得表面的水滴接触角和铺展面积。如图 4a、b 所示, 未处理 CFRP 表面的水接触角约为 86°; 经未混氧的纯氦等离子体射流处理后, 水接触角降至约 15.2°; 经混氧射流处理后,

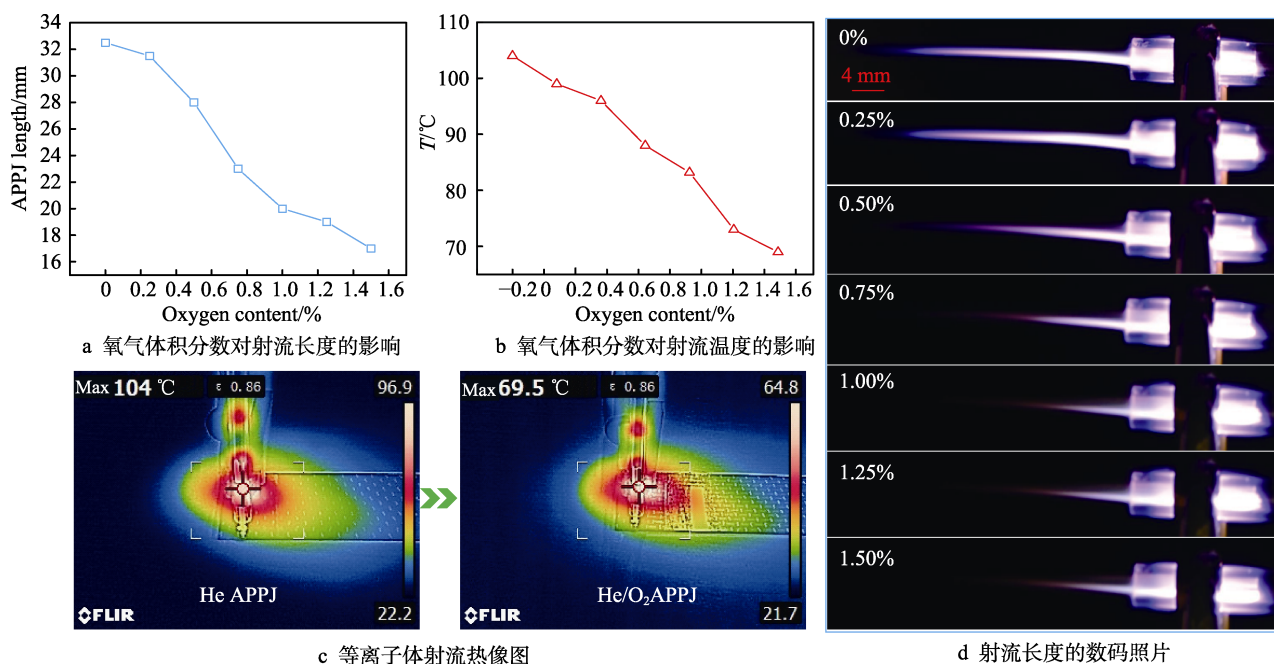


图 3 混氧等离子体射流特性

Fig.3 Characteristics of the oxygen-mixed plasma jet: a) influence of O_2 volume fraction on the APPJ length; b) the influence of O_2 volume fraction on the APPJ temperature; c) the thermographic images of the APPJ; d) digital images of APPJ length

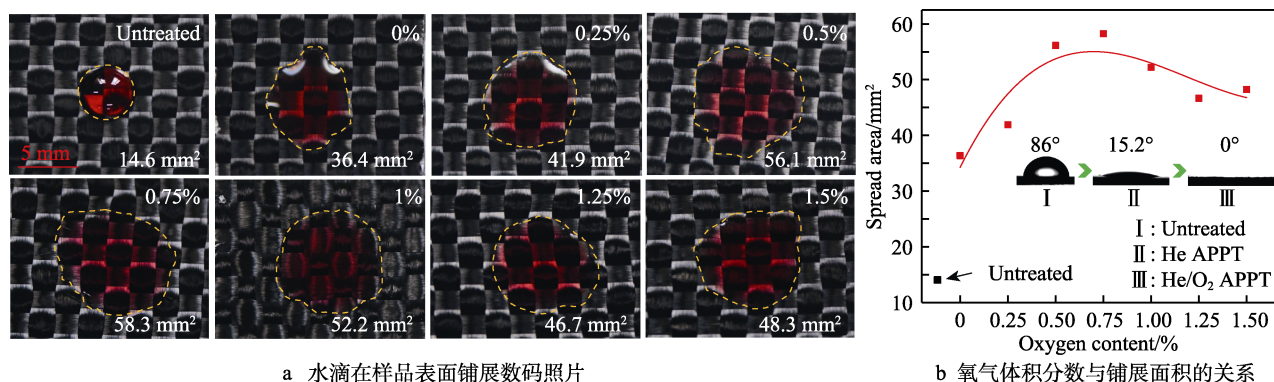


图 4 环氧树脂在 CFRP 表面的铺展特性

Fig.4 Spreading behavior of epoxy resin on CFRP surfaces: a) digital images of water droplet spreading on the sample surface (water droplet was dyed red for visualization); b) correlation between the spreading area and oxygen volume fraction; c—e) time-lapse photos of epoxy spreading on the surface before and after treatment by He APPJ and He+ O_2 (0.75%) APPJ

水滴在表面完全铺展,接触角接近 0° 。采用红色水基染料对去离子水进行染色,以便于观察水滴在 CFRP 表面的铺展情况。如图 4a 所示,未处理 CFRP 表面水接触角较大,水滴难以完全铺展,铺展面积约为 14.6 mm^2 ;经未混氧的纯氦等离子体射流处理后,水滴在表面的铺展面积增至约 36.4 mm^2 。随着氧气体积分数的增加,射流处理所得表面的水滴铺展面积先增加后减少。当工作气体中的氧气体积分数为 0.75% 时,铺展面积相对最大,可达约 58.3 mm^2 ;继续增加氧气体积分数发现,水滴在射流处理所得表面的铺展面积有所下降。这是由于氧气的电负性抑制放电,导致射流长度缩短,影响了射流对表面的改性效果。由此可见,含氧比例为 0.75% 的工作气体所得射流相对更适合用于对 CFRP 表面的改性。

在实际应用中,CFRP 表面与其他材料间需采用胶粘剂进行连接,因此在研究表面水接触角的基础上,测试射流处理前后 CFRP 表面对胶粘剂的亲和性具有重要意义。为测试 CFRP 表面对胶粘剂的亲和性,将环氧树脂胶粘剂滴于 CFRP 表面,采用接触角测量仪观测胶粘剂接触角随时间的变化。如图 4c 所示,胶粘剂在未处理 CFRP 表面上的初始接触角 (0 s 时) 约为 60° ;随着胶粘剂在表面逐渐铺展,接触角逐渐减小,并在 12 s 时达到稳定状态,

此时接触角约为 35° 。经未混氧的纯氦射流处理后,胶粘剂在表面的接触角明显减小,在 12 s 时约为 16° ,如图 4d 所示。而采用氧气体积分数为 0.75% 的混氧射流处理表面后,胶粘剂在表面的初始接触角降至约 46° ,铺展 12 s 后仅为 9° ,相比未处理表面降低约 74.3%,相比未混氧射流处理表面降低约 54.3%。试验结果表明,在工作气体中混入氧气,可有效提升射流处理后 CFRP 表面润湿性及对胶粘剂的亲和性。

2.3 表面形貌

表面润湿性主要由表面微观结构、化学成分决定。为研究等离子体射流对表面润湿性的作用机理,首先采用 SEM 观测了改性前后 CFRP 表面的微观结构,结果如图 5 所示。由图 5 可知,未处理表面未观测到明显的微观结构(图 5a);经未混氧的纯氦射流处理后,表面出现因刻蚀所致的纳米级粗糙结构(图 5b);混入 0.75% 氧气,射流处理后的表面相对纯氦射流表面更平整,如图 5c 所示。在射流处理前,CFRP 表面一般存在脱模剂等表面污染物。纯氦射流作用下,脱模剂被部分刻蚀,导致表面出现因刻蚀不均匀所致的纳米级粗糙结构。在混入氧气后,射流中强氧化性粒子浓度更高,表面脱模剂被充分去除,因此表面结构相对平整。

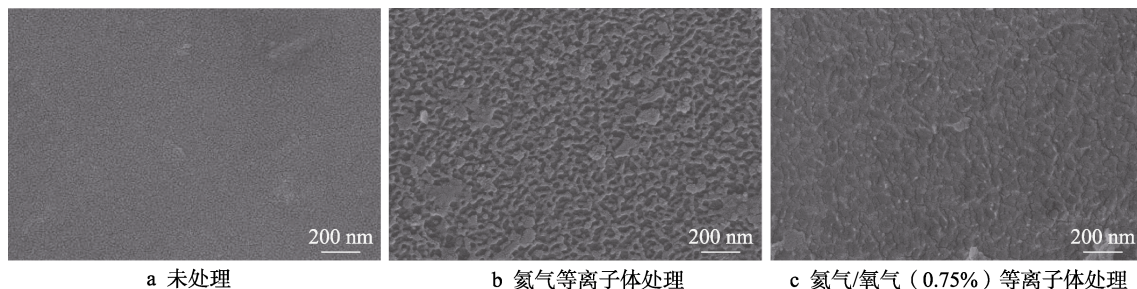


图 5 CFRP 样品扫描电镜形貌

Fig.5 SEM images for CFRP substrate surface: (a) untreated; (b) He APPJ treated; (c) He+O₂ (0.75%) APPJ treated

润湿性及 SEM 测试结果表明,当氧气体积分数为 0.75% 时,射流处理 CFRP 表面润湿性相对更好,且能有效去除表面层污染物,由此可见,该氧气体积分数所得射流有望实现对表面的高效、低损伤改性。为验证该射流对表面形貌的作用效果,采用 AFM 对比观测未处理、未混氧的纯氦等离子体射流处理及氧气体积分数为 0.75% 的等离子体射流处理所得表面形貌和表面粗糙度,如图 6 所示。由图 6a 可知,未处理样品表面较为平整,表面粗糙度 R_a 约为 3.3 nm ,表面仅存在生产储存过程中的划痕,本征接触角为 86° ;采用未混氧的纯氦等离子体处理后,表面出现明显粗糙结构,表面粗糙度 R_a 增大至约 10.8 nm ,接触角约为 15° ,如图 6b 所示;而经氧气体积分数为 0.75% 的射流处理所得表面则明显更平整,表面粗糙度 R_a 约为 4.8 nm ,接触角接近 0° 。

氧气体积分数为 0.75% 的射流所得的表面,较平整却具有相对更好的润湿性。由 Wenzel 理论(式(1))可知^[25-27],表面润湿性与表面粗糙度和表面张力有关。对于本征亲水的 CFRP 材料,表面微观结构有助于改善材料表面的润湿性,降低表面接触角。由公式(1)可知,此时 θ_w 应随着 r 的增大而减小,但由于 $\cos\theta$ 的值较小,而不同方法处理所得 CFRP 表面的粗糙度相差不大(在同一数量级)。由此推测,与未混氧等离子体相比,混氧等离子体处理所得表面相对较低的表面粗糙度,将导致表面接触角相对较大,但影响较为有限,表面张力或为影响润湿性的主要原因。AFM 及 SEM 测试结果表明,与纯氦射流处理所得表面相比,氧气体积分数为 0.75% 射流处理所得表面在具有较好润湿性的同时,去除了表面污染物,表面粗糙度相对更低,表面质量更好。

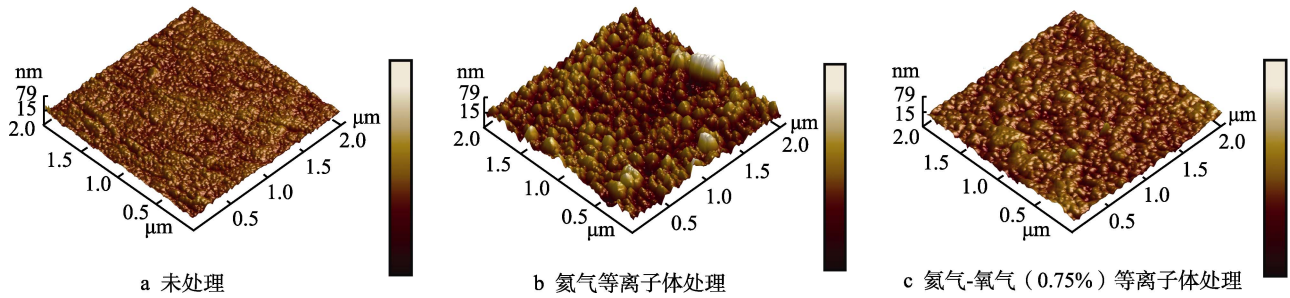


图 6 CFRP 样品表面三维原子力显微镜形貌

Fig.6 AFM images of CFRP substrate surface: (a) untreated; (b) He APPJ treated; (c) He+O₂ (0.75%) APPJ treated

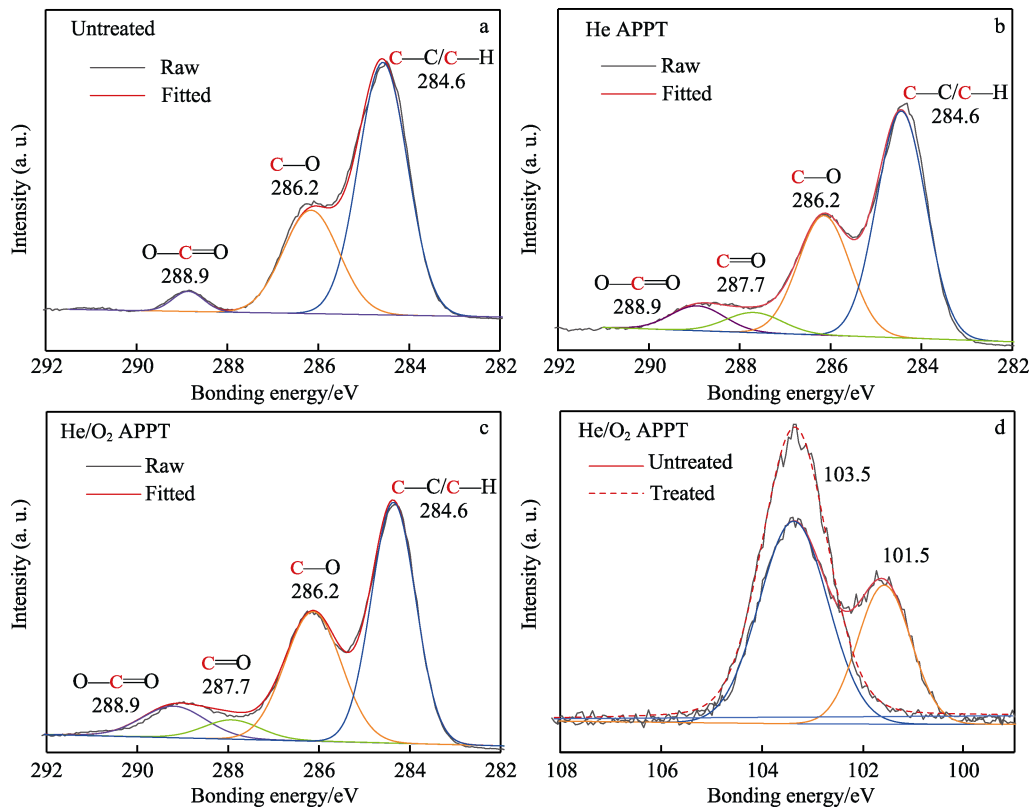
$$\cos \theta_w = r(\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG} = r \cos \theta \quad (1)$$

综上所述, 当混氧体积分数为 0.75% 时, 这种等离子体处理表面质量更好, 并且作用深度仅为数十纳米, 射流可实现对 CFRP 表面的高效低损伤改性。经射流扫描处理 10 次后, 环氧树脂表面的接触角显著降低, 铺展速率明显提高。

2.4 化学特性

表面形貌测试结果表明, 在射流作用下, CFRP 表面出现因刻蚀所致的纳米级粗糙结构。与未混氧射流相比, 氧气体积分数为 0.75% 的射流所得表面润湿性更好, 且表面较为平整。表面润湿性由表面微观结构和化学成分共同决定, 为进一步研究混氧射流

对表面润湿性的作用机理, 采用 XPS 测试了处理前后表面的化学成分, 经拟合后的 C 1s 高分辨率峰如图 7 所示。C 1s 高分辨率峰主要涉及以下几种含碳基团: C—C/C—H (284.6 eV)、C—O (286.2±0.1) eV)、C=O (287.7±0.1) eV) 及 O—C=O (288.9±0.15) eV) [15,20]。经过射流处理后, 表面非极性 C—C/C—H 基团对应峰强明显减弱, C=O、O—C=O 等极性含氧基团对应峰强明显增强, 如图 7a、b 所示。与纯氦射流相比, 氧气体积分数为 0.75% 射流所得表面含氧基团峰强更强、含量更高, 非极性 C—C/C—H 基团峰强更弱、含量更少 (图 7、表 3)。一方面, 由于水是极性分子, 含氧基团 (如 C=O、O—C=O) 为极性基团, 提高含氧基团含量



a—c 处理前后 CFRP 表面高分辨率 C 1s 峰拟合结果; d 高分辨率 Si 2p 峰拟合结果

图 7 处理前后 CFRP 表面的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of CFRP surfaces before and after treatment: a—c) high-resolution C 1s peak fitting results of CFRP surface before and after treatment; d) High-resolution Si 2p peak fitting results

表3 未经处理和已处理的 CFRP 表面的 C 1s 峰的相对浓度

Tab.3 Relative concentrations of the peaks for C 1s of untreated and treated CFRP surfaces

CFRP samples	C—C/C—H	C—O	C=O	O—C=O
Untreated	65.9	30.7	0	3.3
He APPJ	56.3	31.3	5.7	6.7
He/O ₂ APPJ	50.1	34.5	5.5	9.9

对水将会有更强的亲和力,故表面更易被润湿。另一方面,如从表面能的角度进行分析,未处理 CFRP 表面含有大量 C—C、C—H 等非极性基团,表面能较低,润湿性较差;而含氧极性基团增多、非极性基团的减少可提高材料表面能,从而改善表面润湿性^[28-29]。氧气体积分数为 0.75% 射流中活性粒子浓度相对纯氦射流更高,化学刻蚀作用更强,能打断更多的非极性 C—C/C—H 基团,生成更多含氧极性基团,具有更高的表面能,使 CFRP 材料在结构较平整的同时,具有更好的润湿性。

此外,由于 CFRP 在生产中难免会引入有机硅脱模剂(硅氧烷),会降低其润湿性,不利于胶粘剂和 CFRP 基材的粘接^[30-31]。如图 7d 所示,对于未处理的样品, Si 2p 峰被分解为两个部分,分别位于 101.5 eV 和 103.5 eV。经过混氧等离子体处理后, Si 2p 峰从 101.5 eV 移至 103.5 eV,在 103.5 eV 处的峰与具有高表面能的 SiO₂ 部分有关^[32-33]。这是由于混氧等离子体射流与表面发生氧化反应,导致表面的硅氧烷大部分转化为 SiO₂,引起 101.5 eV 处特征峰的消失,将有机硅脱模剂转变为极薄的 SiO₂ 层^[10,16],其具有较好的润湿性,有利于促进表面液滴的铺展^[34]。

总之,氧气的混入会使样品表面发生更多的氧化反应^[3,35],所得表面含氧基团更多,例如 C=O 极性键和 O—C=O,它们可能会与环氧树脂胶粘剂中的环氧基相互作用,并对粘合强度起到重要作用。此外,

混氧射流通过改变表面化学成分,可有效促进环氧树脂胶粘剂在表面的铺展。因此,混氧射流可以进一步提高基材表面的润湿性,有利于胶粘剂与被粘物的化学键合。

2.5 粘接强度

上述试验结果表明,与未混氧的纯氦射流相比,氧气体积分数为 0.75% 的射流所得 CFRP 表面更平整,且表面润湿性更好,对环氧树脂的粘接性更佳,有望显著提高表面的粘接强度。为验证射流对表面粘接强度的作用效果,测试了普通样品、经纯氦射流、经混氧射流处理 CFRP 表面与铝合金的粘接强度。同时,采用 Nd:YAG 激光器对 CFRP 表面进行了表面处理(扫描速度为 500 mm/s,频率为 20 kHz,功率为 12 W),以对比混氧射流和激光预处理对 CFRP 表面粘接强度的改善效果。不同 CFRP 表面与铝合金间粘接强度的测试结果如图 8 所示。

剪切破坏过程可被分为两个阶段:一是,与试样弹性变形相关的初始弹性阶段;二是,环氧树脂与 CFRP 表面已经发生剥离的内聚破坏阶段。在弹性变形阶段,不同样品的载荷-位移曲线无明显差别。未处理和激光处理,样品由于对胶粘剂的亲和性变差,在弹性变形阶段即发生断裂,故粘接强度较低,如图 8a 所示。经等离子体处理,样品在弹性阶段未发生断裂,随着负载增加,粘接区域开始发生纤维撕裂和基材开裂,进入内聚破坏阶段,而混氧等离子体会加剧这一现象,故样品具有更高的粘接强度。由图 8b 可知,未处理 CFRP 表面的粘结强度较低,仅为约 5.5 MPa;经纯氦等离子体射流处理后,表面对胶粘剂的亲和性得到改善,表面粘结强度提升至约 26.9 MPa,相比未处理表面可提升约 389.1%。在混氧等离子体射流作用下,表面对胶粘剂的亲和性进一步提高,粘结强度提升至约 29.1 MPa,相比未处理表面可提升约 429.1%。另外,与激光处理后表面相比,

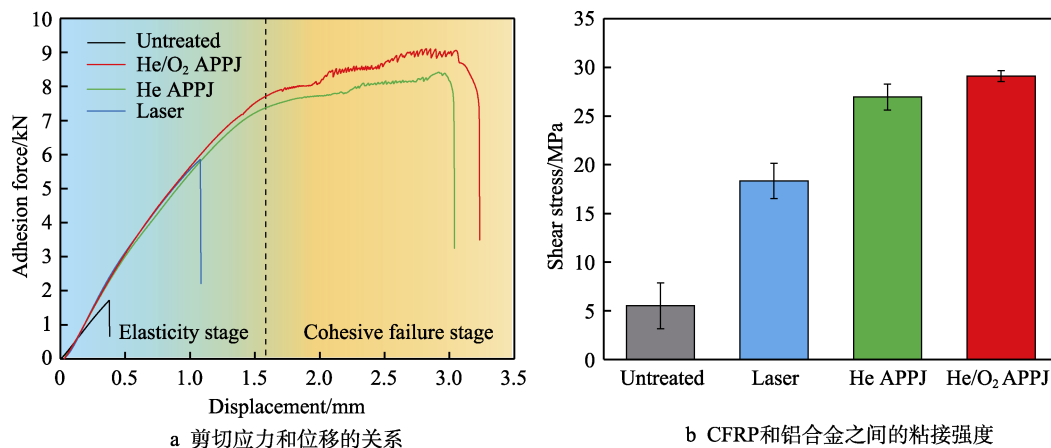


图8 不同 CFRP 表面与铝合金间粘接强度的测试结果

Fig.8 Test results of bonding strength between different CFRP surfaces and aluminum alloy: (a) correlation between shear stress and displacement response; (b) shear strength between CFRP and Al alloy

混氧等离子体射流处理所得表面粘结强度也可提升约 59.5%。试验结果表明, 氧气体积分数为 0.75% 的等离子体射流可实现对 CFRP 表面的高效、低损伤改性, 所得表面较平整, 且具有相对更好的粘接性能。

3 结论

1) 采用混氧氮等离子体射流处理 CFRP 表面, 改善了 CFRP 表面的润湿性及粘接性能。混入氧气后, 等离子体射流对表面润湿性的改性效果显著提升。当氧气体积分数为 0.75% 时, 采用混氧射流处理所得表面的接触角约为 0° , 所得润湿性相比以往研究结果明显更好^[14,16]; 环氧树脂胶粘剂在表面的铺展速率更快, 表明表面对胶粘剂具有更好的亲和性。

2) 与未混氧的纯氮射流相比, 由于混氧射流可更有效地去除表层污染物, 将硅氧烷转化为二氧化硅, 因此混氧射流处理所得表面粗糙度更低。另外, 混氧射流处理所得 CFRP 表面的含氧官能团含量相对更高, 表面能更高, 故其润湿性相对更好。

3) 采用混氧等离子体射流处理 CFRP 表面可显著提高表面粘接强度。与未处理表面相比, 混氧射流处理所得表面粘接强度提高约 429.1%; 相比纯氮射流处理所得表面, 粘接强度也明显提高。混氧等离子体射流可获得粘接性能更好且相对平整的 CFRP 表面, 有望拓展 CFRP 材料在航空航天、汽车等领域的应用。

参考文献:

- [1] 吴键, 刘秀梅, 陈亮, 等. 铝合金与复合材料组合构件的涂装工艺[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 61-66.
WU Jian, LIU Xiu-mei, CHEN Liang, et al. Coating Process for Aluminum Alloy and Composite Material Components[J]. Surface Technology, 2017, 46(8): 61-66.
- [2] PRAMANIK A, BASAK A K, DONG Y, et al. Joining of Carbon Fibre Reinforced Polymer (CFRP) Composites and Aluminium Alloys—A Review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 101: 1-29.
- [3] ENCINAS N, OAKLEY B R, BELCHER M A, et al. Surface Modification of Aircraft Used Composites for Adhesive Bonding[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50: 157-163.
- [4] 谢玉银, 朱叶勤, 林芳. 碳纤维增强复合材料在汽车研发模型中的应用[J]. 上海汽车, 2020(6): 59-62.
XIE Yu-yin, ZHU Ye-qin, LIN Fang. Application of Carbon Fiber Reinforced Composites in Automobile R&D Model[J]. Shanghai Auto, 2020(6): 59-62.
- [5] BOERIO F J, ROBY B, DILLINGHAM R G, et al. Effect of Grit-blasting on the Surface Energy of Graphite/Epoxy Composites[J]. The Journal of Adhesion, 2006, 82(1): 19-37.
- [6] BOON Y D, JOSHI S C, ONG L S. Effects of Mechanical Surface Treatment on Bonding between Aluminum and Carbon/Epoxy Composites[J]. Procedia Engineering, 2017, 184: 552-559.
- [7] TAO Ran, LI Xiao-le, YUDHANTO A, et al. Laser-based Interfacial Patterning Enables Toughening of CFRP/Epoxy Joints Through Bridging of Adhesive Ligaments[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 106094.
- [8] SHEN Hai-yang, LIU Ji-yu, CHEN Yang, et al. Investigation on Time Stability of Laser-textured Patterned Surfaces under Different Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 400: 126225.
- [9] LI Yu-yao, MENG Shun, GONG Qian-ming, et al. Experimental and Theoretical Investigation of Laser Pretreatment on Strengthening the Heterojunction between Carbon Fiber-reinforced Plastic and Aluminum Alloy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(24): 22005-22014.
- [10] TAKEDA T, YASUOKA T, HOSHI H, et al. Effectiveness of Flame-based Surface Treatment for Adhesive Bonding of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Matrix Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 30-37.
- [11] KIM Y S, JUNG U, CHOI S, et al. Effect of Plasma Gas and Ar Incorporation on the Shear Strength between Carbon Fiber-reinforced Thermoplastic Polymer and Al[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 138: 106041.
- [12] KEHRER M, ROTTENSTEINER A, HARTL W, et al. Cold atmospheric Pressure Plasma Treatment for Adhesion Improvement on Polypropylene Surfaces[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126389.
- [13] MARTÍNEZ-LANDEROS V H, VARGAS-ISLAS S Y, CRUZ-GONZÁLEZ C E, et al. Studies on the Influence of Surface Treatment Type, in the Effectiveness of Structural Adhesive Bonding, for Carbon Fiber Reinforced Composites[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 39: 160-166.
- [14] 刘晓东, 吴磊, 孔谅, 等. 空气等离子处理对碳纤维增强复合材料表面特性及胶接性能的影响[J]. 上海交通大学学报, 2019, 53(8): 971-977.
LIU Xiao-dong, WU Lei, KONG Liang, et al. Effect of Surface and Adhesive-bonded Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastic/Polymer and Atmosphere Plasma Processing[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2019, 53(8): 971-977.
- [15] LIN Jian-ping, SUN Cheng-cheng, MIN Jun-ying, 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.
- [16] DIGHTON C, REZAI A, OGIN S L, et al. Atmospheric

- Plasma Treatment of CFRP Composites to Enhance Structural Bonding Investigated Using Surface Analytical Techniques[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, 91: 142-149.
- [17] FANG Zhi, WANG Xin-jue, SHAO Tao, et al. Influence of Oxygen Content on Argon/Oxygen Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment of Polyethylene Terephthalate Film[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2017, 45(2): 310-317.
- [18] NEJATBAKHS S, ANAGRI A, VALINATAJ OMRAN A, et al. Improvement of the Bioactivity of UHMWPE by Two Different Atmospheric Plasma Treatments[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, 41(1): 245-264.
- [19] REN Yu, WANG Chun-xia, QIU Yi-ping. Aging of Surface Properties of Ultra High Modulus Polyethylene Fibers Treated with He/O₂ Atmospheric Pressure Plasma Jet[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(12): 2670-2676.
- [20] SUN Cheng-cheng, MIN Jun-ying, LIN Jian-ping, et al. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Adhesive Bonding of Carbon Fiber Reinforced Polymer[J]. *Polymers*, 2019, 11(1): 139.
- [21] KIM D H, PARK C S, SHIN B J, et al. Uniform Area Treatment for Surface Modification by Simple Atmospheric Pressure Plasma Treatment Technique[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 103727-103737.
- [22] 黄清, 魏旭, 许建刚, 等. 氧气含量对氮氧等离子体射流特性影响[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2017, 44(4): 57-61.
- HUANG Qing, WEI Xu, XU Jian-gang, et al. Effect of Oxygen Content on Characteristics of Helium Oxygen Plasma Jet[J]. *Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition)*, 2017, 44(4): 57-61.
- [23] TAN Bo, JI Yi, HU Yun-sen, et al. Pretreatment Using Diluted Epoxy Adhesive Resin Solution for Improving Bond Strength between Steel and Wood Surfaces[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 98: 102502.
- [24] BHATTACHARYA S, DATTA A, BERG J M, et al. Studies on Surface Wettability of Poly(Dimethyl) Siloxane (PDMS) and Glass under Oxygen-plasma Treatment and Correlation with Bond Strength[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2005, 14(3): 590-597.
- [25] 丁元迪, 周潼, 王若云, 等. 金属基体上超疏水表面的制备及其机械耐久性的研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 68-86.
- DING Yuan-di, ZHOU Tong, WANG Ruo-yun, et al. Research Progress of the Preparation and Mechanical Durability of Superhydrophobic Surfaces on Metal Substrates[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(12): 68-86.
- [26] 蒋帆, 赵越, 胡吉明. 超疏水表面在金属防护中应用的研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 109-123.
- JIANG Fan, ZHAO Yue, HU Ji-ming. Research Advance in Application of Superhydrophobic Surfaces in Corrosion Protection of Metals[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 109-123.
- [27] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [28] GIOVAMBATTISTA N, DEBENEDETTI P G, ROSSKY P J. Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(32): 9581-9587.
- [29] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [30] RAUH B, KRELING S, KOLB M, et al. UV-laser Cleaning and Surface Characterization of An Aerospace Carbon Fibre Reinforced Polymer[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2018, 82: 50-59.
- [31] MARKATOS D N, TSERPES K I, RAU E, et al. Degradation of Mode-I Fracture Toughness of CFRP Bonded Joints due to Release Agent and Moisture Pre-bond Contamination[J]. *The Journal of Adhesion*, 2014, 90(2): 156-173.
- [32] WILLIAMS R L, WILSON D J, RHODES N P. Stability of Plasma-treated Silicone Rubber and Its Influence on the Interfacial Aspects of Blood Compatibility[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(19): 4659-4673.
- [33] OWEN M J, SMITH P J. Plasma Treatment of Polydimethylsiloxane[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994, 8(10): 1063-1075.
- [34] FAKES D W, DAVIES M C, BROWN A, et al. The Surface Analysis of a Plasma Modified Contact Lens Surface by SSIMS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1988, 13(4): 233-236.
- [35] PRIMC G. Recent Advances in Surface Activation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) by Gaseous Plasma Treatments[J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2295.