

脉冲激光改性聚醚醚酮及表面金属化技术研究

李家峰, 王楠, 白晶莹, 王旭光, 佟晓波, 郭中增, 王骏, 张立功

(中国空间技术研究院 北京卫星制造厂有限公司, 北京 100094)

摘要: **目的** 赋予聚醚醚酮 (Poly-Ether-Ether-Ketone, PEEK) 材料表面良好的导电性, 满足其在雷达天线等航空航天领域的应用。**方法** 采用波长 1064 nm 的脉冲红外纳秒光纤激光对化学惰性极高的 PEEK 材料进行表面改性处理, 并结合化学镀镍技术, 实现激光改性 PEEK 表面金属层的沉积制备。利用扫描电镜、电阻测试仪、金相显微镜等对 PEEK 材料表面改性后的微观结构和表面金属层性能进行表征。**结果** 当激光能量密度较低 ($Q < 60 \text{ J/cm}^2$) 时, 脉冲激光改性 PEEK 表面主要发生光热作用, 基材表面呈周期性起伏的微纳沟槽结构, 并分布有少量孔洞特征; 当激光能量密度较高 ($Q \geq 60 \text{ J/cm}^2$) 时, 脉冲激光对 PEEK 表面的光热作用增强, 并具有部分光化学作用, 发生光热解化学键断裂, PEEK 表面均匀覆盖一层熔融物或熔化后重新凝固的产物。对激光改性后的 PEEK 表面进行化学镀镍处理, 当激光能量密度 $> 10 \text{ J/cm}^2$ 时, 化学镀镍层致密均匀, 镀层表面电阻 $\leq 20 \text{ m}\Omega$, 且镀层结合力良好。**结论** 对脉冲红外纳秒光纤激光与聚醚醚酮界面处的作用机制进行了初步研究, 并在激光诱导作用下实现了聚醚醚酮材料表面金属层的制备。

关键词: 激光刻蚀改性; 聚醚醚酮; 激光作用机制; 表面金属化; 结合力

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)03-0371-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.03.040

Pulse Laser Modification of Poly-Ether-Ether-Ketone for Surface Metallization

LI Jia-feng, WANG Nan, BAI Jing-ying, WANG Xu-guang, TONG Xiao-bo,
GUO Zhong-zeng, WANG Jun, ZHANG Li-gong

(China Academy of Space Technology, Beijing Spacecrafts, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: In order to endow Poly-ether-ether-ketone (PEEK) with good surface conductivity and realize its application in radar antenna and other aerospace fields. PEEK with high chemical inert was modified by 1064nm-wavelength infrared pulse fiber laser, then deposited with Ni-P alloys by means of electroless plating technology. The properties of surface metal layers on PEEK were characterized by SEM, resistance tester and metallographic microscope, respectively. When the laser energy density was relatively low ($Q < 60 \text{ J/cm}^2$), there was mainly photothermal effect on the surface of PEEK by pulsed laser, and the surface of the substrate presented periodic undulating groove structure with a small number of holes. When the laser energy density was rather higher ($Q \geq 60 \text{ J/cm}^2$), there were simultaneously enhanced photothermal effect and partial photochemical effect. As a result, the surface of PEEK was uniformly covered with melted layer or re-solidified product after melting. Besides, the nickel coatings on the PEEK have been dense, uniform and in good adhesion with the substrate for the sample after laser treatments

收稿日期: 2021-04-01; 修订日期: 2021-09-07

Received: 2021-04-01; Revised: 2021-09-07

作者简介: 李家峰 (1982—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为金属材料、复合材料表面处理技术。

Biography: LI Jia-feng (1982—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: surface treatment technology research on metal materials and composites.

引文格式: 李家峰, 王楠, 白晶莹, 等. 脉冲激光改性聚醚醚酮及表面金属化技术研究[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 371-379.

LI Jia-feng, WANG Nan, BAI Jing-ying, et al. Pulse Laser Modification of Poly-Ether-Ether-Ketone for Surface Metallization[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 371-379.

($Q > 10 \text{ J/cm}^2$), of which the surface resistance of the coating was less than $20 \text{ m}\Omega$. In this paper, the interaction mechanism of the pulse laser on PEEK surface is studied and the metals on the PEEK have been prepared under the laser-induced effect.

KEY WORDS: laser surface modification; poly-ether-ether-ketone (PEEK); laser interaction mechanism; surface metallization; binding strength

聚醚醚酮 (Poly-Ether-Ether-Ketone, PEEK) 是一种半结晶热塑性工程材料, 以其出色的力学性能^[1-2]、耐热性^[3-4]、耐辐照^[5-6]、耐蠕变性能以及良好的耐化学腐蚀性^[7-10]等特征, 成为未来结构减重的优选材料, 特别是在航空、航天等行业领域具有良好的应用前景^[11-16]。该种材料应用于雷达天线等产品时, 通常需其表面具有良好的低电阻导电特性, 以满足产品应用时的电性能, 这与 PEEK 基材的有机聚合物高绝缘特性相悖。因此, 利用 PEEK 材料的高稳特性作为基材, 随后在其表面镀覆高导电连续金属层, 可以赋予产品表面良好的导电性与电磁屏蔽性能, 满足其在电子电路、雷达发射器等方面的应用。

PEEK 材料表面光滑致密, 具有极高的化学惰性, 仅在高浓度硫酸中发生反应, 且在反应产物表面制备金属层结合力较差, 无法满足应用需求。因此, 在 PEEK 材料表面制备高导电金属层时, 基材界面处的预处理成为影响 PEEK 表面金属层结合强度的关键因素。脉冲激光表面改性技术具有无需掩膜、无污染、精确度高、加工速度快等优点^[17-18], 尤其是可局地选择性地改变基材的物理、化学性能, 从而具有独特的工艺技术优势。目前已应用于聚碳酸酯、聚氨酯、聚苯硫醚等塑料表面的金属化预处理^[19-21], 并对不同频率脉冲激光、不同激光能量密度和光斑搭接率作用下材料表面的微观形貌及化学成分进行了分析。研究发现, 采用脉冲紫外皮秒/纳秒激光和脉冲红外皮秒/纳秒激光对工程塑料表面的影响作用机制不同。紫外激光主要产生光化学作用, 红外激光则主要是光热作用, 脉冲激光束可使材料界面处发生光热作用和/或光化学作用, 从而使界面区域在极短的时间内发生熔化等现象, 形成凹坑状、沟槽状以及熔融物堆积状结构等, 化学成分则主要表现为 C、N、O 元素含量不同。受此启发, 研究者们认为激光处理可以改性聚醚醚酮材料表面的微观形貌和成分, 但目前尚未发现 PEEK 材料表面激光改性的相关研究, 尤其是激光处

理对改性后 PEEK 表面金属层沉积效果的影响。

本文采用 1064 nm 脉冲红外纳秒激光对 PEEK 表面进行改性处理, 研究激光能量密度变化对 PEEK 材料表面微观形貌的影响规律, 探索脉冲红外激光与 PEEK 材料之间的光热作用和/或光化学作用机制。随后对脉冲激光改性后的 PEEK 材料表面沉积化学镀镍层, 实现 PEEK 表面连续致密的镍磷合金金属层制备, 并分析激光处理对改性后表面金属层结合力等性能的影响。脉冲激光改性 PEEK 辅助表面金属层沉积技术, 方法简单, 且具有良好的局域选择性, 镀层导电性好, 结构致密, 与基材的结合力高, 从而可实现 PEEK 产品表面良好的导电性和电磁屏蔽性能, 为其未来应用于航天等领域奠定技术基础。

1 试验

1.1 材料与主要试剂

试验所用材料为 PEEK 材料 (南京聚隆, $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$), 主要试剂有氯化亚锡溶液、氯化钯溶液、次亚磷酸钠溶液、化学镀镍溶液。

1.2 样品制备过程

PEEK 材料表面激光辅助金属化试验的流程如图 1 所示。

1) 激光改性。使用波长为 1064 nm 的纳秒脉冲激光器刻蚀处理 PEEK 材料表面, 激光参数见表 1。其中, F 为频率; P 为功率; V 为扫描速率; U 为扫描间距; ϕ_x 为光斑横向搭接率; ϕ_y 为光斑纵向搭接率; Q 为激光能量密度。调整激光能量密度分别为 10 、 40 、 60 、 100 、 180 J/cm^2 , 并采用未进行激光处理的 PEEK 材料作对比。刻蚀改性后, 用去离子水充分清洗。

2) 敏化。将表面处理后的试样浸入到室温下的敏化液 (SnCl_2 溶液) 中处理, 随后用去离子水洗净。



图 1 PEEK 材料表面激光辅助金属化试验流程

Fig.1 Test on the surface metallization of PEEK assisted by laser

表 1 纳秒脉冲红外激光刻蚀 PEEK 实验参数设计

Tab.1 Design of experimental parameters for ns pulse infrared laser treatments

F/kHz	P/W	$V/(\text{mm s}^{-1})$	$U/\mu\text{m}$	$\phi_x/\%$	$\phi_y/\%$	$Q/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$
10~100	3~30	500~2000	10~120	-650~+100	-100	10~100

3) 活化。将试样浸入到氯化钯溶液中进行活化处理,之后用去离子水清洗。此过程中发生化学反应: $\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}$ 。

4) 还原。为去除表面多余 Pd^{2+} , 并进一步提高表面的催化活性,将活化后的试样浸入到室温 NaH_2PO_2 溶液中处理。

5) 化学镀镍。将表面预处理后的试样浸入化学镀镍溶液中处理,获得致密均匀的镍金属层。

1.3 表征与测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-6701 F) 观察 PEEK 表面激光改性前后的微观形貌。采用金相显微镜 (DVM6) 观察化学镀镍层及镀层结合力测试后的微观形貌。采用电阻测试仪 (HM2020) 测试表面金属化样件的表面电阻。参照 GB/T 5270—2005 进行划格试验,验证试件表面金属镀层的结合力。参照 GJB 150.5A—2009 进行冷热冲击,温度为 $-196 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,高、低温各保温 10 min,10 次循环后,观察镀层表面是否存在鼓泡、剥离或分层状态,验证试件表面金属镀层的耐高低温苛刻环境下的试验性能。参照 GB 8642《热喷涂抗拉结合强度的测定》测试镀层的抗拉强度。

2 结果与讨论

2.1 不同激光能量密度诱导改性后 PEEK 表面的微观形貌

在表面工程领域,要实现材料表面的特殊功能特性,除材料本身性能外,材料界面处的三维微纳结构

特征与其宏观性能也有极其重要的关系。例如,材料表面的润湿性、吸附性、耐腐蚀性等。因此,激光改性可使材料界面处获得不同的微观特征,不仅影响 PEEK 基材表面的形貌、成分等特性,而且对于其表面金属层沉积后的结合强度具有较大的影响。

在脉冲激光光斑搭接率 ($\varphi_x=25\%$, $\varphi_y=100\%$) 一定时,脉冲激光作用下 PEEK 表面刻蚀改性效果随激光能量密度变化的宏观状态如图 2 所示。原始 PEEK 基材表面呈现浅茶灰色外观,随着脉冲激光能量密度的提高,激光处理后的 PEEK 基材表面颜色逐渐加深,最终呈现灰黑色。这说明脉冲激光改变了 PEEK 材料表面的微观形貌特征,使材料宏观表面对光线的反射发生变化,从而在肉眼状态下呈现出不同的色泽。

对不同能量密度激光改性后的 PEEK 表面微观形貌进行表征,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,未

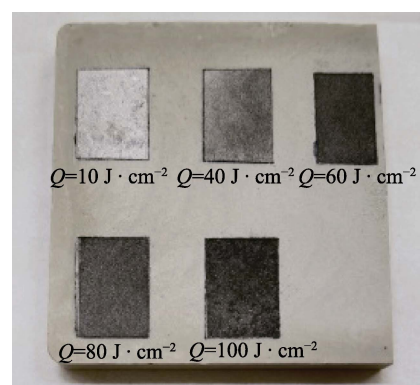


图 2 不同能量密度的激光处理 PEEK 表面
Fig.2 Images of PEEK surface after laser treatments with different energy densities

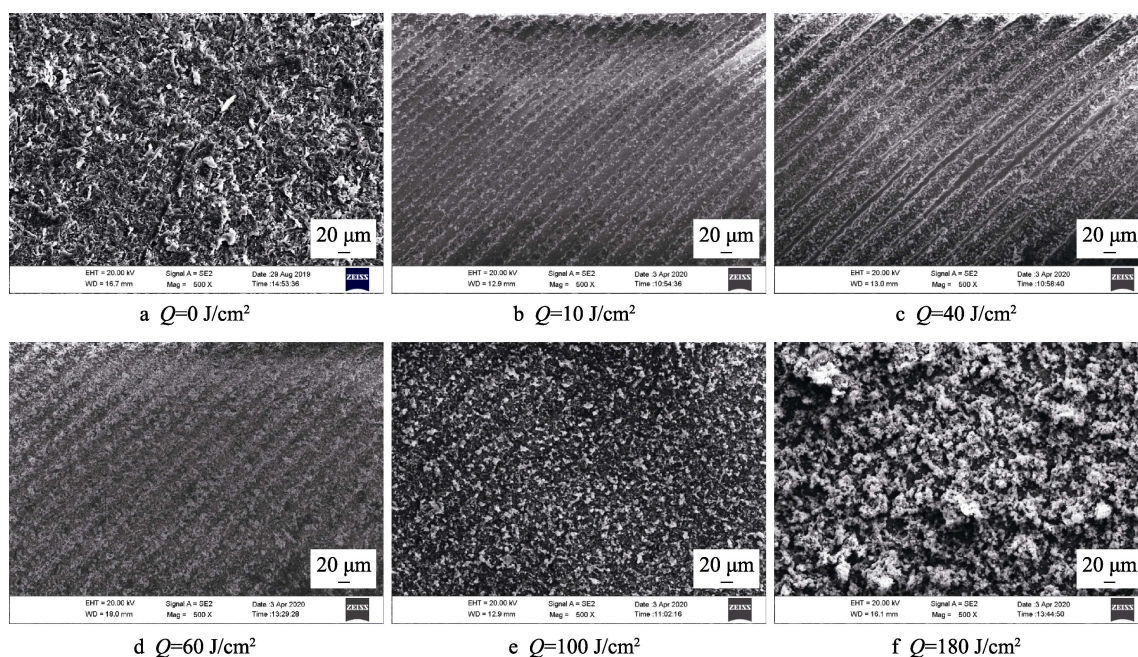


图 3 PEEK 材料表面激光改性后微观形貌
Fig.3 SEM of PEEK surface after laser treatments

进行激光处理的 PEEK 表面呈现出注塑加工后的规律性粗糙表面,且高低不平。由于 PEEK 基材本身的疏水性,后续进行化学镀时,镀液无法有效进入基材注塑后的规律性粗糙表面区域,不利于金属层沉积。当采用脉冲激光对有机聚合物表面进行刻蚀改性时,较低的能量密度会被基材界面吸收、反射及散射,仅当照射基材表面的脉冲激光能量密度达到一定程度后,才会引起基材界面处的物理与化学综合反应效果,从而使材料表面的微观形貌发生明显的变化。

从 PEEK 基材表面脉冲激光处理后的 SEM 结果看,当激光能量密度达到 $Q=10 \text{ J/cm}^2$ 时,PEEK 表面呈现出较为明显的微观刻蚀形貌状态。但由于能量密度相对较低,激光到达 PEEK 基材界面时,激光能量基本被吸收与散射,使被处理区域的有机聚合物发生熔融、气化,部分区域的基材熔融、气化后冷却,从而使材料表面微观区域呈现出相对规则的形貌特征。同时,刻蚀区域与未刻蚀区呈现出相对明显的界限边界现象,直接照射区域微观粗糙不平,非照射区域则呈现出相对平滑的表面状态。这可能是由于当激光能量密度较低时,非照射区域的 PEEK 基材界面处发生了表面极浅区域材料的熔融,但由于能量较低,无法产生气化效果,急剧冷却后,基材呈现出较为平滑的表面状态。激光直接照射区域的能量密度相对较高,

在基材界面极浅区域发生了有机聚合物部分区域的熔融与气化,从而产生了相对粗糙的界面效果。随着激光能量密度的增加,脉冲激光对 PEEK 基材表面微观状态的刻蚀影响效果逐渐增加,作用于基材表面的影响区域也逐渐延伸、扩展,使界面处的 PEEK 不仅在纵向,且在横向尺寸上发生材料的熔融、气化,从而使整个基材表面区域呈现出周期性的微观三维起伏结构状态 ($Q=40 \text{ J/cm}^2$)。同时从图 3 中也可以看出,在该能量密度条件下,边界处仍然存在较为规则的突起区域结构,表明激光能量密度在整个 PEEK 基材表面仍然存在相对薄弱处,从而不能使基材界面区域产生相对均匀的三维结构状态。随着激光能量密度的持续增加 ($60、100 \text{ J/cm}^2$),影响范围不断扩大,从而使激光刻蚀后 PEEK 表面熔融物逐渐增多,周期性起伏边界逐渐模糊,最终呈现出明显的熔融物堆积形貌。

除此之外,从图 4 中 SEM 照片可以观察到,当激光能量密度达到 180 J/cm^2 时,经脉冲激光处理后,PEEK 表面微观周期性起伏结构上还伴随着少量微小孔洞,孔洞随激光能量密度的增加而逐渐增多。这是由于当激光能量密度较高时,不仅在 PEEK 基材界面极浅区域发生有机聚合物的熔融、气化,而且产生了二次溶解、气化效应,从而呈现出较多的微观孔洞。

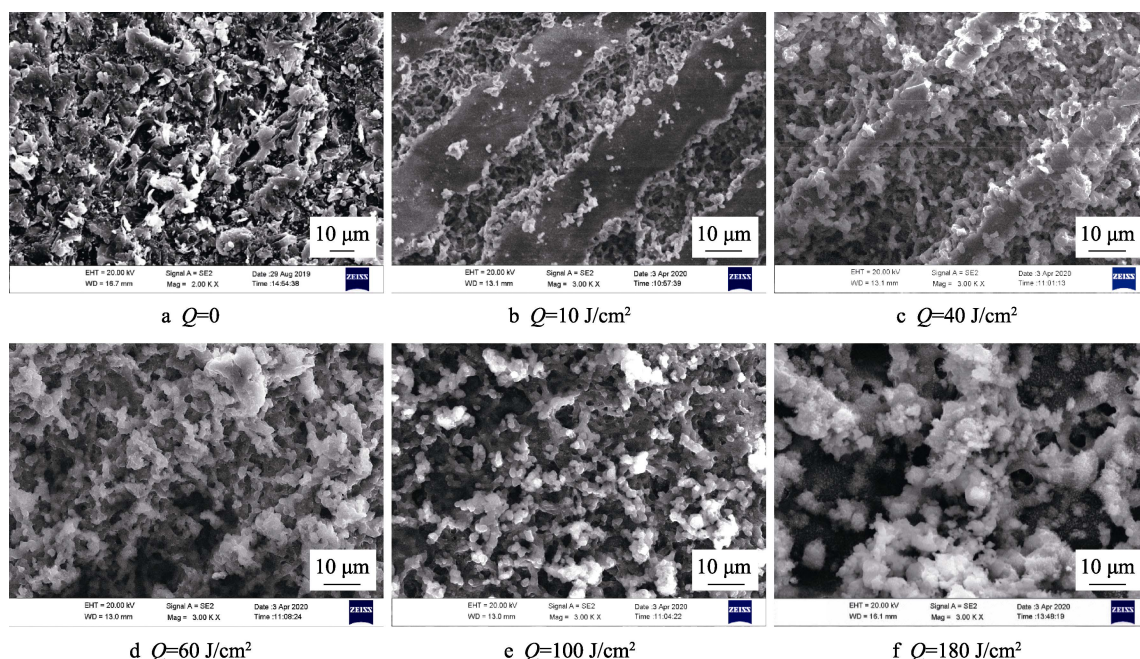


图 4 PEEK 材料表面激光改性后微观形貌放大
Fig.4 Enlarged SEM images of PEEK surface after laser treatments

2.2 脉冲红外激光与 PEEK 材料表面之间的作用机制

经脉冲激光不同能量密度刻蚀处理后,PEEK 表面的微观形貌状态存在差异,这与脉冲激光和有机聚合物材料之间的相互作用机制有关。脉冲激光与聚合

物的相互作用是以光子能量作为载体的,激光处理材料表面时,材料表面吸收脉冲激光光子的方式受激光能量密度的影响。

当脉冲激光能量密度较小时,PEEK 基材以单光子吸收为主,而当激光能量密度较大时,则主要呈现多光子吸收。当脉冲激光照射到材料表面,由于光子

能量和材料分子中化学键键能的不同,将可能发生光化学反应或光热反应,从而影响激光刻蚀处理后 PEEK 表面的微观形貌^[22-23]。

1064 nm 脉冲光纤激光的单光子能量 (1.16 eV) 明显小于 PEEK 分子中所有化学键的键能 (见表 2), 因此当脉冲激光能量密度较低时,激光作用于 PEEK 表面时主要以光热作用为主 (如图 5 所示)。瞬时的热能引起 PEEK 基材界面处极浅区域产生热膨胀、熔融和气化效应,并在材料表层沿深度方向形成一定的温度梯度,进而形成加工热应力,使 PEEK 的分子链发生相对运动。当激光能量密度增大到一定程度时,

单光子和多光子吸收的共同作用,使得 PEEK 表面光热效应更加明显,其表面熔融或熔化后重新凝固的有机断链聚合物大幅增多,逐渐连接成片并堆积 ($Q=60\text{ J/cm}^2$ 和 $Q=100\text{ J/cm}^2$)。

表 2 PEEK 材料中化学键的键能
Tab.2 Bond energy of chemical bond
in PEEK materials

Bonding	C—C	C=C	C—O	C=O	C—H
Bonding Energy/eV	3.45	6.34	3.38	7.56	4.30

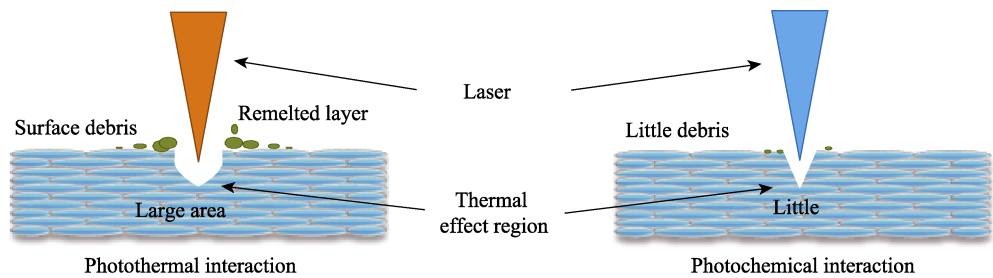


图 5 激光与复合材料表面相互作用机制
Fig.5 Interaction of laser and composite surface

当激光能量密度增大到 $Q=180\text{ J/cm}^2$ 时,激光光子与 PEEK 之间的相互作用呈现出更加显著的多光子吸收改性效果,PEEK 表面激光作用区域的界面区域熔融、熔化程度加深,有机聚合物在瞬时高温下熔融熔化的同时,还存在着大量的气化效应以及 PEEK 分子内化学键在脉冲激光光化学作用下断裂产生的 CO_2 等气体。该类气体以及气态物质急剧膨胀,由于内外压差效应,从熔融物处急速逸出,随后熔融物快速冷却^[24-25]。该效应使得 PEEK 基材激光诱导改性界面处在熔融、气化与凝固的过程中形成弥散状絮状微结构,并在微结构区域伴有微小状孔洞,从而呈现出特殊表面效应特征。

2.3 激光改性后 PEEK 材料表面金属层制备

PEEK 材料虽然具有优异的各项性能,但其较高的绝缘特性限制了其在雷达、天线等相关领域的应用,需对其表面进行高导电致密金属化处理,满足产品相关电性能。因此,本文对激光诱导处理后的 PEEK 材料表面进行了金属化研究。

为实现后续工程化应用 (导电、焊接等实际需求),金属化时选取目前工程中常用的化学镀镍层进行镀覆试验,研究不同能量密度激光处理对 PEEK 表面金属层可镀性以及金属层结合强度的影响。试验时发现,原始 PEEK 基材表面具有一定的疏水性,其表面除油彻底后也无法形成连续的水膜,不利于其表面金属层沉积。不同脉冲激光能量密度处理后的 PEEK 基材表面化学镀镍层沉积效果不同,如图 6 所示。

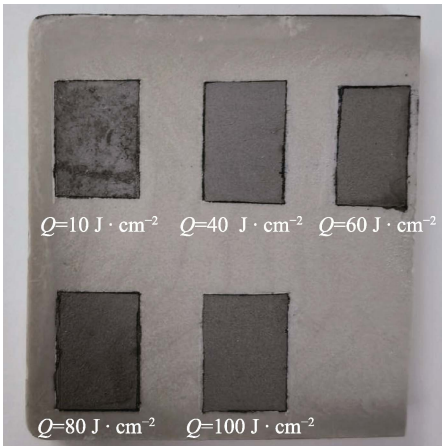


图 6 PEEK 材料表面激光改性后表面电镀照片
Fig.6 Images of Ni-P alloys on the PEEK surface
after laser treatments

当脉冲激光的能量密度仅为 10 J/cm^2 时,PEEK 表面化学镀镍层与基材之间基本没有结合强度,镀层整体脱落。这可能是由于 PEEK 基材表面经过脉冲激光诱导改性处理后,虽然部分区域形成了微观的沟壑状三维形貌,但基材仍然存在明显的平滑微表面,从而大幅降低了金属层与基体之间的结合强度。激光能量密度增加后,激光改性 PEEK 基材表面化学镀镍层附着均匀,且与基体之间结合强度较好。

如图 7 所示,当 $Q\geq 40\text{ J/cm}^2$ 时,PEEK 表面化学镀镍层均匀良好,晶粒细密,且化学镀镍层与激光改性后的 PEEK 基材界面处三维微纳结构表面形成相应的嵌合结构,镀层晶胞与 PEEK 基材微观凹凸不

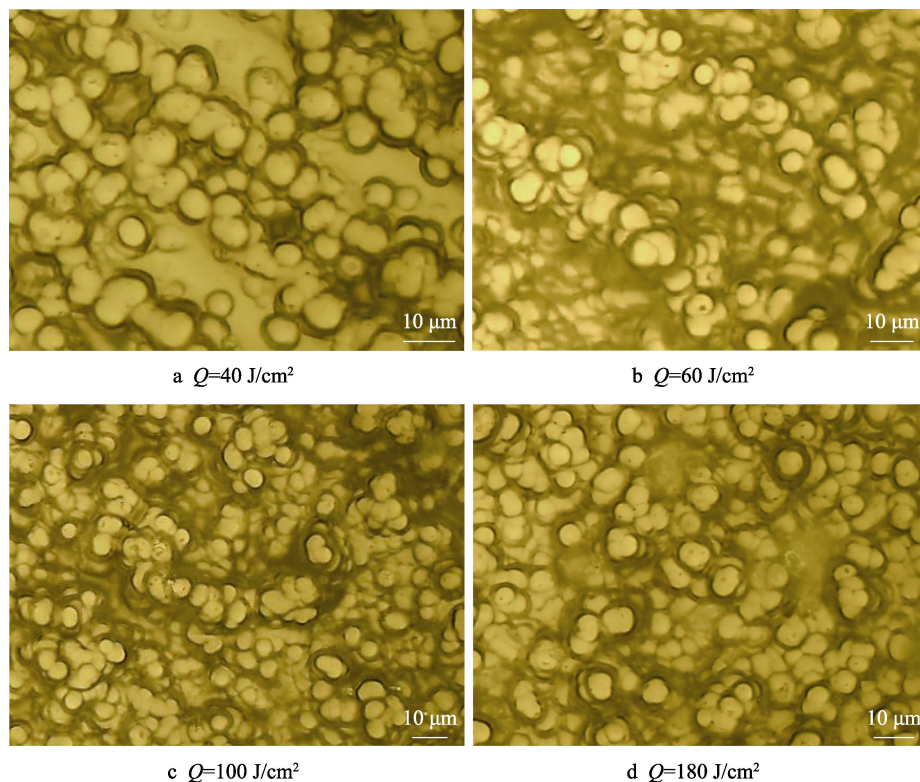


图7 PEEK材料表面激光改性后表面镀镍金相照片
Fig.7 Images of Ni-P alloys on the PEEK surface after laser treatments

平区域紧密结合在一起,且连接成致密结构,无明显缺陷,从而能够形成高致密、高结合强度的金属化层。

为满足产品后续应用时外界环境的高低温结合强度控制要求,采用常压状态下的高低温热循环试验验证 PEEK 激光诱导改性后基材与表面化学镀镍层之间的结合强度。参照 GJB 150.5A—2009 进行冷热冲击,在 $-196\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 经10次循环后,镀层无鼓泡、剥离或分层现象(见图8),说明激光改性后的 PEEK 与表面化镍层之间具有良好的结合强度。

PEEK 基材表面的化学镀镍层划格后的微观状态如图9所示。当激光能量密度为 $Q=40\text{ J/cm}^2$ 和 $Q=180\text{ J/cm}^2$ 时,镀层的结合力略低于 $Q=60\text{ J/cm}^2$ 和 $Q=100\text{ J/cm}^2$ 情况。

为进一步说明镀层与基材的结合强度和激光能量密度的关系,对 $40\sim 180\text{ J/cm}^2$ 的 PEEK 激光改性后镀镍试片进行焊点抗拉强度测试,测得的焊点抗拉强度变化如图10所示。激光能量密度为 $40、60、100、180\text{ J/cm}^2$ 的试片,表面金属镀层焊点抗拉强度分别为 $4.2、8.5、11.3、5.4\text{ MPa}$ 。这说明随着激光能量密度的增加,镀层焊点抗拉强度先升高、再降低。当能量密度增加至 180 J/cm^2 时,镀层结合强度反而有所下降。

结合脉冲激光不同能量密度处理后 PEEK 表面的微观形貌特征及 PEEK 表面金属层结合强度差异,对镍层沉积过程进行分析,如图11所示。当激光能量密度较低 ($Q=10\text{ J/cm}^2$) 时,PEEK 微观表面区域呈现出明显的刻蚀区域与平滑微结构边界区域的差

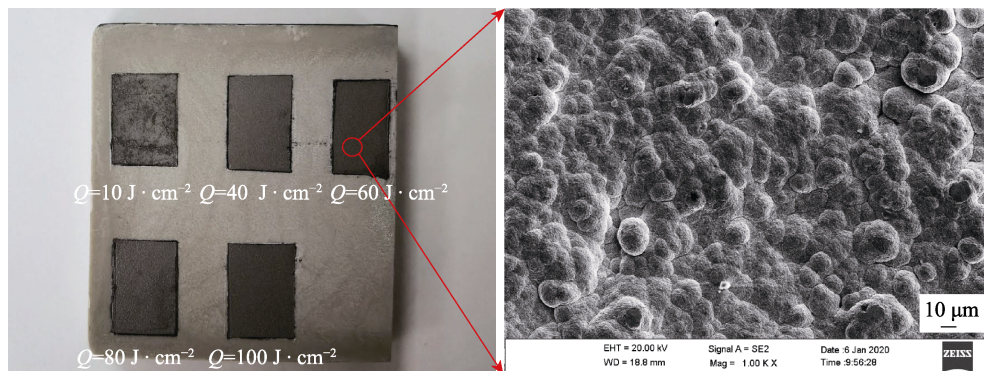


图8 PEEK材料表面激光改性后表面金属镀层冷热冲击后的照片及典型微观形貌 ($Q=60\text{ J/cm}^2$)
Fig.8 Images and SEM image of Ni-P alloys on the PEEK surface with laser treatments after thermal-shock tests ($Q=60\text{ J/cm}^2$)

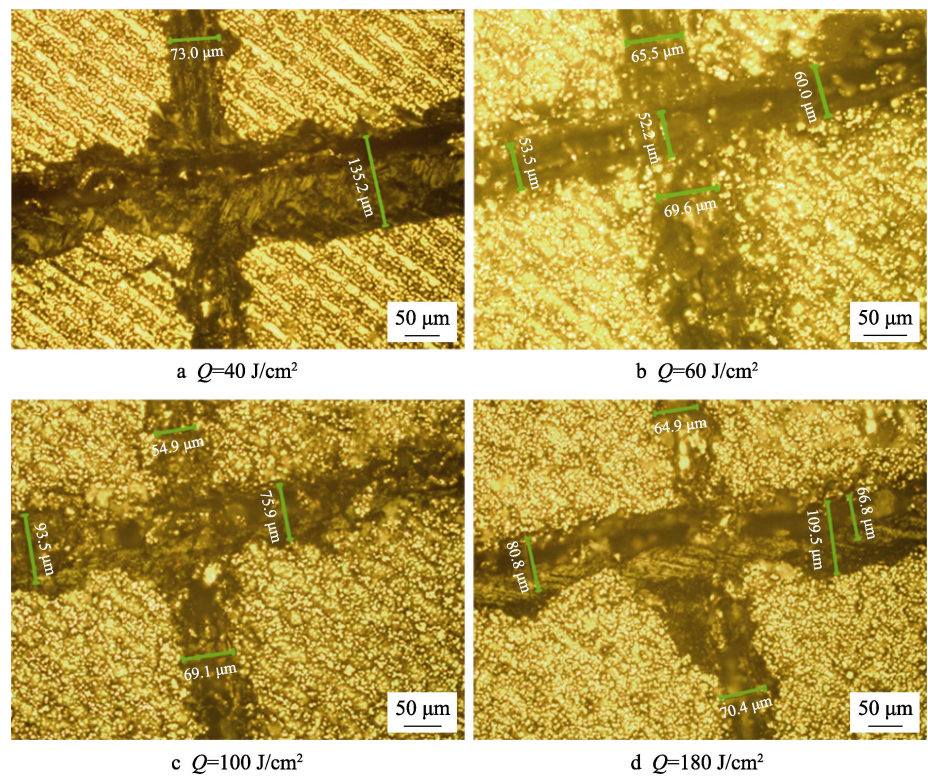


图 9 PEEK 材料表面激光改性后表面金属镀层
Fig.9 Images of Ni-P alloys on the PEEK surface with laser treatments after scratch tests

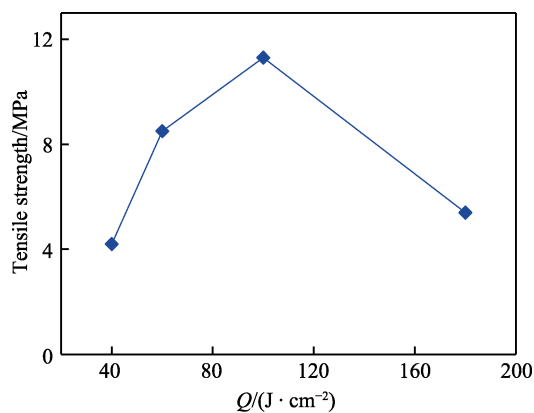


图 10 PEEK 材料表面激光改性后表面金属
镀层焊点抗拉强度测试结果

Fig.10 The result of Ni-P alloys on the PEEK surface with
laser treatments after welding tensile strength tests

异性微观结构,导致金属粒子在平滑未刻蚀微结构区域沉积时与基体之间不能形成有效的高结合强度附着点。当化学镀镍层以二维方式生长时,与极高化学惰性的 PEEK 基材之间未能实现三维微纳结构的物理嵌合效果,从而导致化学镀镍层存在明显的无结合力区域,后续进行结合强度检测时,就呈现出金属层起皮、剥离现象。当 $Q=40 \text{ J/cm}^2$ 时,PEEK 表面经过激光诱导改性后,形成相对完整的三维粗糙结构,但刻蚀区域的均匀性不足,从而形成了较为明显的起伏状结构,后续化学镀镍层沉积均匀,但镀层的结合强度无法达到最优状态。当 $Q=60 \text{ J/cm}^2$ 和 $Q=100 \text{ J/cm}^2$,

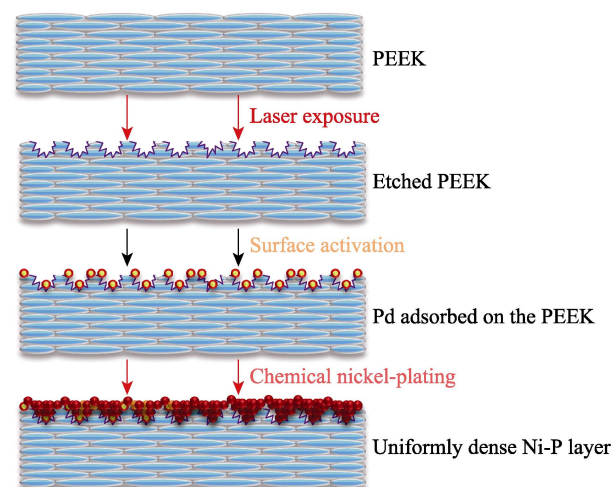


图 11 脉冲红外激光作用下 PEEK 表面镍层沉积过程
Fig.11 Images of the process of Ni-P alloys deposition on
the PEEK surface after laser treatments

PEEK 表面经过激光诱导改性处理时呈现出明显的光热作用,并伴随有微弱的光化学作用,刻蚀区域的均匀性较好,PEEK 表面均匀覆盖熔融物或熔化后凝固的产物,并具有少量气化冷却形成的孔洞结构,有效提高了表面镀层与 PEEK 基材之间的结合强度。当激光能量密度进一步增加至 $Q=180 \text{ J/cm}^2$ 时,PEEK 基材表面由于激光刻蚀效应,在界面处产生了较多的弥散絮状物。该弥散絮状物结构松散,密度较低,与基材之间没有良好的结合强度。在该絮状物表面沉积金属层,并不能提升镀层与基材之间的结合力,反而使

镀层与基材的结合强度下降, 从而导致镀层出现起皮、剥离现象。

通过以上试验结果和分析, 认为采用激光能量密度 $60\sim 100\text{ J/cm}^2$ 处理聚醚醚酮材料是合适的。激光改性后, 基材表面均匀覆盖熔融物或熔化后凝固的产物, 并具有少量气化冷却形成的孔洞结构, 为之后的金属层沉积提供了有效的“嵌合锚固”位点, 提高镀层与基材之间的结合强度。

3 结论

本文采用 1064 nm 脉冲红外纳秒激光对 PEEK 进行表面刻蚀改性, 研究了不同能量密度激光处理对 PEEK 基材表面微观形貌特征的影响。当激光能量密度较低 ($Q < 60\text{ J/cm}^2$) 时, 激光处理 PEEK 表面为周期性起伏的沟槽状结构, 并分布有少量孔洞结构; 当激光能量密度较高 ($Q \geq 60\text{ J/cm}^2$) 时, PEEK 表面均匀覆盖一层熔融物或熔化后重新凝固的产物。

对激光刻蚀改性后的 PEEK 表面化学镀镍, 当能量密度 $Q = 10\text{ J/cm}^2$ 时, 表面镀镍层脱落; 增大激光能量密度 ($Q > 10\text{ J/cm}^2$), 镍层致密均匀, 聚醚醚酮表面激光诱导金属层具有良好的结合力。当激光能量密度在 $60\sim 100\text{ J/cm}^2$ 处理聚醚醚酮材料, 可获得均匀、致密且结合力良好的金属镀层。

本研究实现了激光诱导作用下聚醚醚酮材料表面金属层的制备, 为聚醚醚酮材料在雷达天线等航天领域的应用提供了技术支撑。

参考文献:

- [1] VERMA S, SHARMA N, KANGO S, et al. Developments of PEEK (Polyetheretherketone) as a Biomedical Material: A Focused Review[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 147: 110295.
- [2] MA Hong-yun, SUONAN Ang-xiu, ZHOU Jing-yuan, et al. PEEK (Polyether-Ether-Ketone) and Its Composite Materials in Orthopedic Implantation[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 14(3): 102977.
- [3] NIU Yong-an, ZHENG Shuo-jin, SONG Pin-gan, et al. Mechanical and Thermal Properties of PEEK Composites by Incorporating Inorganic Particles Modified Phosphates[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 212: 108715.
- [4] PAN Lei, WANG Fei, PANG Xiao-fei, et al. Superhydrophobicity and Anti-Icing of CF/PEEK Composite Surface with Hierarchy Structure[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(24): 14728-14741.
- [5] WAN Teng, LI Lin-long, GUO Min, et al. Immobilization via Polydopamine of Dual Growth Factors on Polyetheretherketone: Improvement of Cell Adhesion, Proliferation, and Osteo-Differentiation[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(16): 11179-11196.
- [6] GONZÁLEZ-CASTILLO E I, COSTANTINI T, SHAFFER M S P, et al. Nanocomposite Coatings Obtained by Electrophoretic Co-Deposition of Poly(Etheretherketone)/Graphene Oxide Suspensions[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(21): 8881-8899.
- [7] MATHUR L, KIM I H, BHARDWAJ A, et al. Structural and Electrical Properties of Novel Phosphate Based Composite Electrolyte for Low-Temperature Fuel Cells[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202: 108405.
- [8] WANG Jin, SUN Yi-rong, BI Wei-hui, et al. High-Strength Corrosion Resistant Membranes for the Separation of Oil/Water Mixtures and Immiscible Oil Mixtures Based on PEEK[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118418.
- [9] SARGIN F, ERDOGAN G, KANBUR K, et al. Investigation of in Vitro Behavior of Plasma Sprayed Ti, TiO_2 and HA Coatings on PEEK[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 411: 126965.
- [10] XIAN Peng, CHEN Ying-qi, GAO Shuai, et al. Polydopamine (PDA) Mediated Nanogranular-Structured Titanium Dioxide (TiO_2) Coating on Polyetheretherketone (PEEK) for Oral and Maxillofacial Implants Application[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 401: 126282.
- [11] THIRUCHITRAMBALAM M, KUMAR D B, SHANMUGAM D, et al. A Review on PEEK Composites-Manufacturing Methods, Properties and Applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: 1085-1092.
- [12] ZHOU X L, CHEN A F, LIU J C, et al. Preparation of Metallic Coatings on Polymer Matrix Composites by Cold Spray[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(1): 132-136.
- [13] CHEN Xiang-jie, SU Yue-hong, REAY D, et al. Recent Research Developments in Polymer Heat Exchangers—A Review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 1367-1386.
- [14] CHEN Chao-yue, XIE Xin-liang, XIE Ying-chun, et al. Metallization of Polyether Ether Ketone (PEEK) by Copper Coating via Cold Spray[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 342: 209-219.
- [15] WANG Yi-qiao, MÜLLER W D, RUMJAHN A, et al. Mechanical Properties of Fused Filament Fabricated PEEK for Biomedical Applications Depending on Additive Manufacturing Parameters[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 115: 104250.
- [16] YANG Liu-qing, OHKI Y, HIRAI N, et al. Aging of Poly(ether ether ketone) by Heat and Gamma Rays—Its Degradation Mechanism and Effects on Mechanical, Dielectric and Thermal Properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 142: 117-128.
- [17] ZHAI Tong, DI Li-zhi, YANG De-an. Study on the Pretreatment of Poly(ether ether ketone)/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites through Environmentally Friendly Chemical Etching and Electrical Properties of the Chemically Metallized Composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23): 12499-12509.
- [18] WANG Z K, ZHENG H Y, LAM Y C. Investigation on

- Femtosecond Laser Irradiation Energy in Inducing Hydrophobic Polymer Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10427-10433.
- [19] PAZOKIAN H, JELVANI S, MOLLABASHI M, et al. ArF Laser Surface Modification of Polyethersulfone Film: Effect of Laser Fluence in Improving Surface Biocompatibility[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(14): 6186-6190.
- [20] RAMAZANI S A A, MOUSAVI S A, SEYEDJAFARI E, et al. Polycarbonate Surface Cell's Adhesion Examination after Nd: YAG Laser Irradiation[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(4): 1491-1497.
- [21] ZHANG Wen-peng, CHEN Zi-lin. Mussel Inspired Polydopamine Functionalized Poly(Ether Ether Ketone) Tube for Online Solid-Phase Microextraction-High Performance Liquid Chromatography and Its Application in Analysis of Protoberberine Alkaloids in Rat Plasma[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1278: 29-36.
- [22] RIVEIRO A, SOTO R, COMESAÑA R, et al. Laser Surface Modification of PEEK[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(23): 9437-9442.
- [23] WANG Meng. Research on 3D Laser Physical-Chemical Modification Technology of Metal Complex[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011.
- [24] HARTWIG A, HUNNEKUH J, VITR G, et al. Influence of CO₂ Laser Radiation on the Surface Properties of Poly(ether ether ketone)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(6): 1091-1096.
- [25] LAURENS P, BOUALI M O, MEDUCIN F, et al. Characterization of Modifications of Polymer Surfaces after Excimer Laser Treatments below the Ablation Threshold [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 154-155: 211-216.

(上接第 332 页)

- [14] 刘建涛, 林鑫, 吕晓卫, 等. Ti-Ti₂AlNb 功能梯度材料的激光立体成形研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(8): 1006-1012.
- LIU Jian-tao, LIN Xin, LYU Xiao-wei, et al. Research on Laser Solid Forming of a Functionally Gradient Ti-Ti₂AlNb Alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(8): 1006-1012.
- [15] 杨模聪, 林鑫, 许小静, 等. 激光立体成形 Ti60-Ti₂AlNb 梯度材料的组织与相演变[J]. *金属学报*, 2009, 45(6): 729-736.
- YANG Mo-cong, LIN Xin, XU Xiao-jing, et al. Microstructure and Phase Evolution in Ti60-Ti₂AlNb Gradient Material Prepared by Laser Solid Forming[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(6): 729-736.
- [16] 季霄, 孙中刚, 唱丽丽, 等. 激光熔化沉积 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层组织演变行为研究[J]. *中国激光*, 2019, 46(11): 1102008.
- JI Xiao, SUN Zhong-gang, CHANG Li-li, et al. Microstructure Evolution Behavior in Laser Melting Deposition of Ti6Al4V/Inconel625 Gradient High-Temperature Resistant Coating[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(11): 1102008.
- [17] DA SHU, LI Zhu-guo, YAO Cheng-wu, et al. In Situ Synthesised WC Reinforced Nickel Coating by Laser Cladding[J]. *Surface Engineering*, 2018, 34(4): 276-282.
- [18] 元世军. 直接激光沉积 TC4/GH4169 梯度材料工艺及力学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- YUAN Shi-jun. Process and Mechanical Properties Research of TC4/GH4169 Functionally Graded Materials by Direct Laser Deposition[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [19] ZHOU Sheng-feng, ZENG Xiao-yan. Growth Characteristics and Mechanism of Carbides Precipitated in WC-Fe Composite Coatings by Laser Induction Hybrid Rapid Cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505(2): 685-691.
- [20] FARAYIBI P K, FOLKES J A, CLARE A T. Laser Deposition of Ti-6Al-4V Wire with WC Powder for Functionally Graded Components[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28(5): 514-518.
- [21] DOMACK M S, BAUGHMAN J M. Development of Nickel-Titanium Graded Composition Components[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2005, 11(1): 41-51.
- [22] BOBBIO L D, OTIS R A, BORGONIA J P, et al. Additive Manufacturing of a Functionally Graded Material from Ti-6Al-4V to Invar: Experimental Characterization and Thermodynamic Calculations[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127: 133-142.
- [23] ONUIKE B, BANDYOPADHYAY A. Additive Manufacturing of Inconel 718-Ti6Al4V Bimetallic Structures[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 844-851.
- [24] THIRIET A, SCHNEIDER-MAUNOURY C, LAHEURTE P, et al. Multiscale Study of Different Types of Interface of a Buffer Material in Powder-Based Directed Energy Deposition: Example of Ti6Al4V/Ti6Al4V-Mo/Mo-Inconel 718[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 27: 118-130.
- [25] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- China Aeronautical Materials Handbook Editorial Committee. *China Aeronautical Materials Handbook*[M]. Beijing: Standards Press of China, 2001.