

# 复合材料用碳纤维等离子体表面改性技术进展

何卫锋<sup>1,2</sup>, 李榕凯<sup>1</sup>, 罗思海<sup>1</sup>

(1.空军工程大学 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038;  
2.西安交通大学 航空发动机研究所, 西安 710049)

**摘要:**近年来复合材料得到了广泛的应用,尤其在航空工业领域,已成为了世界强国竞相发展的核心技术。碳纤维树脂基复合材料作为复合材料中的优秀代表,由于其独特的性能优势,具有很大的发展潜力,但是界面结合强度是制约其应用的关键瓶颈。等离子体表面改性技术能提高碳纤维与树脂基的界面结合强度。总结了国内外学者工作,从等离子体处理装备发展和工艺参数影响两个角度对碳纤维等离子体表面改性技术的研究进展进行了阐述。在装备发展方面,重点介绍了在碳纤维表面处理研究中三类处理装置,包括射频等离子体处理装置、DBD 等离子体处理装置和滑动弧射流等离子体处理装置,分析了各自的优缺点。在工艺参数方面,重点介绍了不同等离子体种类、等离子体处理时间、等离子体放电功率对碳纤维表面状态的影响规律。在此基础上,对碳纤维等离子体表面处理技术的未来发展方向进行了展望。

**关键词:**等离子体;表面改性;碳纤维;复合材料

**中图分类号:** TG17; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0076-14

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.010

## Progress in Plasma Surface Treatment on Carbon Fiber for Composite Material

HE Wei-feng<sup>1,2</sup>, LI Rong-kai<sup>1</sup>, LUO Si-hai<sup>1</sup>

(1.Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China;  
2.Aeroengine Research Institute, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**ABSTRACT:** In recent years, composite materials have been widely used, especially in the field of aviation and have become the core technology of the world's powerful countries competing for development. As an excellent representative of composite materials, carbon fiber reinforced resin matrix composites have great potential for development due to the unique properties, but the interfacial bonding strength is the key bottleneck restricting the application. Plasma surface modification technology can improve the interface bonding strength between carbon fiber and resin. The research progress of domestic and foreign scholars was summarized, and the progress of plasma surface modification technology was expounded from two aspects of plasma

收稿日期: 2020-01-06; 修订日期: 2020-03-23

Received: 2020-01-06; Revised: 2020-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51975583); 装备预研重点实验室基金(6142202190210)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51975583), the Key Laboratory Fund of Equipment Pre-research (6142202190210)

作者简介: 何卫锋(1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为结构强度与表面工程。

Biography: HE Wei-feng (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: structural strength and surface engineering.

通讯作者: 罗思海(1990—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为结构强度与表面工程。邮箱: luo\_hai@126.com

Corresponding author: LUO Si-hai (1990—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: structural strength and surface engineering. E-mail: luo\_hai@126.com

引文格式: 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 Wei-feng, LI Rong-kai, LUO Si-hai. Progress in plasma surface treatment on carbon fiber for composite material[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 76-89.

treatment equipment development and process parameters influence. From the perspective of equipment development, three kinds of treatment devices in the research of carbon fiber surface treatment were introduced, including RF plasma treatment device, DBD plasma treatment device and sliding arc jet plasma treatment device and their advantages and disadvantages were analyzed. From the process parameters, the effects of different plasma types, plasma treatment time and plasma discharge power on the surface state of carbon fiber were mainly introduced. On this basis, the future development of plasma surface treatment technology of carbon fiber was prospected.

**KEY WORDS:** plasma; surface modification; carbon fiber; composite

复合材料由于具有比重小、比强度大和耐腐蚀性能好等显著优势,在军用和民用航空中用量都在逐步增加,在一定程度上,复合材料的用量代表了飞机的先进水平。比如,美国第四代战斗机 F-22 和 F-35 复合材料用量占 30% 左右,空客 A380 机身复合材料用量达 25%<sup>[1]</sup>,新一代波音 787 飞机复合材料用量达 50% 左右<sup>[2]</sup>,“捕食者”无人机复合材料用量更是高达 92%<sup>[3-4]</sup>。《<中国制造 2025>重点领域技术路线图》更是将高性能纤维及其复合材料列为关键战略材料之一<sup>[5]</sup>。随着航空技术向轻质高强、节能减排等方向发展,对复合材料的应用和高性能化提出了更高的要求,世界强国正竞相发展先进复合材料技术。碳纤维由于具有比强度高、耐高温、耐疲劳、耐腐蚀等一系列优良性能,以其作为增强相的树脂基复合材料,在航空航天用结构材料、防护材料等方面展现出极大的潜力。

复合材料内应力传递面称为界面,界面间的粘结强度不仅直接关系到复合材料各项力学性能,还影响着复合材料的使用寿命。因此,复合材料内部纤维增强相与树脂基体间的界面粘结强度已成为复合材料安全使用的关键性能指标之一。但由于碳纤维表面较为光滑,且为非极性的高度结晶的石墨片层结构,呈现较高的化学惰性,导致其与树脂基体间的界面粘结强度较弱,最终影响复合材料的整体性能,甚至威胁部件的使用安全,一定程度上制约了碳纤维树脂基复合材料在航空工业上的应用<sup>[6]</sup>。

表面改性技术是当前普遍采用的一种通过改变碳纤维表面状态来提高其与基体粘结强度的技术手段。常规的表面改性方法主要包括物理改性和化学改性,如电化学处理<sup>[7]</sup>、高温气体氧化<sup>[8]</sup>、自由基捕获嫁接<sup>[9]</sup>、化学氧化<sup>[10]</sup>和表面伽马射线处理<sup>[11]</sup>等,这些常规的碳纤维表面改性方法虽可以实现批量处理,效率相对比较高,但存在处理后纤维表面损伤不好控制且对环境污染较大等不足<sup>[12]</sup>。随着生态文明建设的发展要求,当前碳纤维改性技术的发展趋势是以绿色制造技术为引导,从工艺、材料、设备等多渠道着手,注重生产过程中每一个环节的生态问题,努力优化表面改性技术,减少化学药剂、水、能源的消耗,以达到高效、环保的目的。等离子体表面改性是近些年发展起来的一种表面物理改性技术,由于其作用时间

短、绿色环保,且只影响纤维表层而不改变基体内部性能等优势,受到了越来越多的关注。其原理包括两方面:一是等离子体中存在高能(几十电子伏特)的带电粒子、紫外光及亚稳态粒子轰击纤维表面,导致纤维分子激发、电离、化学键断裂与重组等发生,一定时间在纤维表面形成大量自由基和活性基团等新的化学结构;二是等离子体中的高能电子可以加速较低温度的活性粒子,使其在纤维表面引起溅射反应,清除纤维表面杂质,刻蚀纤维表面,导致纤维表面粗糙度增大并产生沟槽,增加了纤维与树脂的接触面积,进而增强了两相之间的界面粘结强度<sup>[13]</sup>。

从等离子体表面处理原理可知,影响等离子体处理碳纤维效果的因素有等离子体种类、强度、均匀性和处理时间等。其中,等离子体的种类、强度和均匀性主要由等离子体发生装置决定,等离子体处理时间由预设的加工工艺决定。下面通过介绍国内外不同的等离子体表面处理装置的发展,对比分析不同的等离子体处理碳纤维方法的优缺点,在此基础上,介绍不同处理工艺参数对碳纤维表面状态的影响规律,总结展望复合材料用碳纤维等离子体处理技术的发展方向。

## 1 等离子处理碳纤维装置的发展

目前,工业上常用气体放电产生等离子体,根据放电方式的不同,主要有:电晕放电、辉光放电、射频放电(RF)、介质阻挡放电(DBD)以及滑动弧放电等。在碳纤维表面处理中采用低温等离子体,主要包括三类处理装置:射频等离子体处理装置、DBD 等离子体处理装置和滑动弧射流等离子体处理装置。

### 1.1 射频等离子体处理装置

射频(Radio Frequency, RF)低温等离子体是利用高频高压使电极周围的气体电离而产生的低温等离子体。其特点是射频放电需要在真空或亚真空条件下进行,碳纤维每次处理完后,取出并重新放入待处理纤维,操作复杂,成本昂贵,但是射频放电产生的等离子体分布均匀,适合处理精度要求高的材料。

2004 年,德国 Brüser 等<sup>[14]</sup>提出了射频旋转桶的等离子体处理装置,如图 1 所示。该装置碳纤维放置

在桶壁,桶体能旋转,只能处理纤维,装置结构单调可调节性不好,导致适用性不好,所以在之后的研究中很少被选用。2009年,大连理工大学李虹、张承双等<sup>[15-16]</sup>设计了带有真空腔的射频等离子体处理装置,用于处理有机纤维或者碳纤维,同时真空腔中可以通入少量氧气或者氩气用于激发成等离子态改性纤维<sup>[17]</sup>,其设备原理如图2所示。同时,国外许多团队基于该装置的原理,设计了类似的装置进行等离子体表面改性研究。如2012年韩国Yu团队<sup>[18]</sup>设计了一种用于碳纤维树脂基复合材料表面处理射频等离子体装置,产生分布均匀的等离子体对材料表面进行改性。2016年,泰国Bhanthumnavin团队<sup>[19]</sup>对该射频等离子体处理装置的射频电源部分进行了改进,进一步提高了等离子体均匀分布的速率。2017年,德国Schneider团队<sup>[20]</sup>基于Brüser等在2004年提出的射频装置加旋转的想法,改进了旋转方式,在射频等离子体处理装置中增加旋转平台,如图3所示,改

进后的装置可以使碳纤维更好地与等离子体进行接触,从而增加了碳纤维处理表面的均匀性,并缩短了处理时间。

## 1.2 DBD 等离子体处理装置

DBD 等离子体是利用高电压击穿绝缘介质,产生大量随机分布的细微脉冲电流,诱导形成等离子体扩散至整个间隙,并与材料表面接触发生反应。DBD 等离子体处理装置结构简单,可在大气压条件下进行,操作简单,成本较低,但放电区存在大量微小的流光放电,产生的等离子体的均匀性与射频放电相比存在一定差距。

2007年,丹麦Kusano团队<sup>[21]</sup>利用DBD等离子体装置对碳纤维进行表面改性,实验装置如图4所示,在两块平板电极之间贴有两块绝缘介质材料,碳纤维置于两块绝缘介质间并通入反应气体,当电极接入高压电源击穿绝缘介质时,在两块绝缘介质间产生

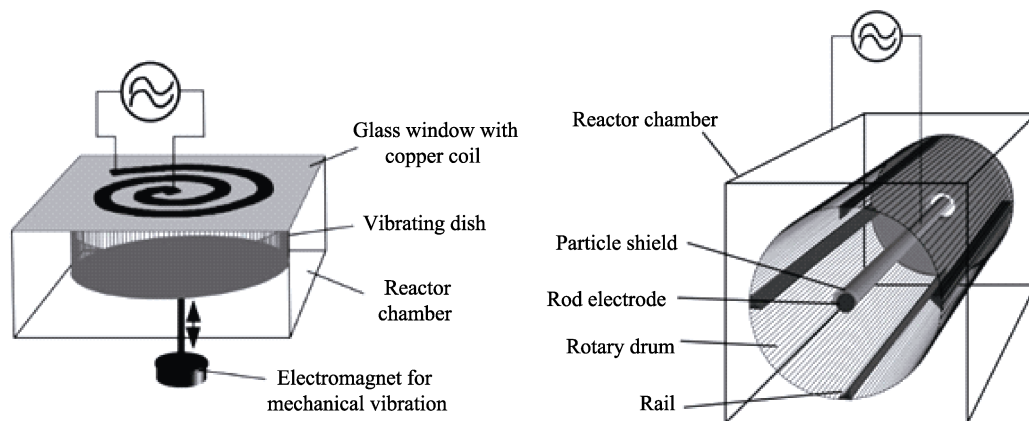


图1 射频旋转桶体装置示意图<sup>[13]</sup>  
Fig.1 Diagram of RF rotary drum reactor<sup>[13]</sup>

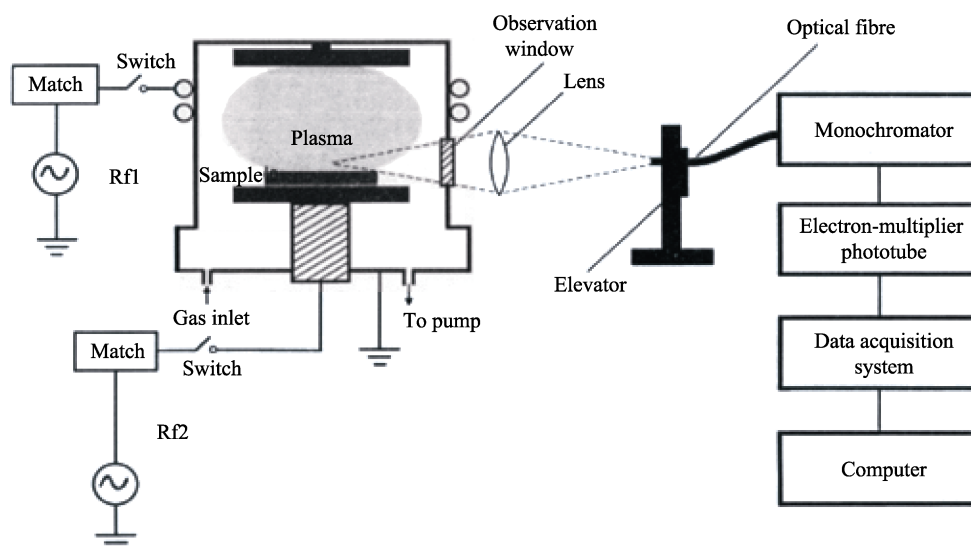


图2 射频等离子体处理装置示意图<sup>[17]</sup>  
Fig.2 Diagram of the RF plasma modification reactor<sup>[17]</sup>

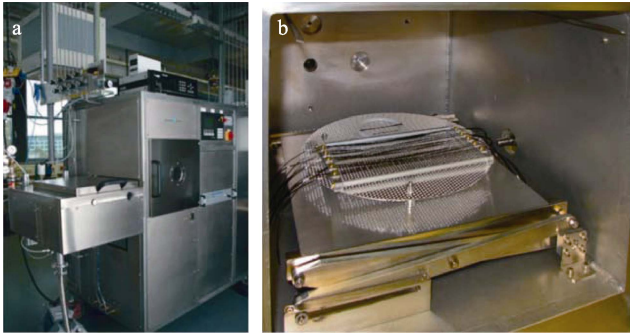


图 3 带有旋转平台的射频等离子体处理装置<sup>[20]</sup>  
Fig.3 RF plasma treatment device with rotating platform<sup>[20]</sup>

等离子体并处理碳纤维。通入不同的反应气体可以得到不同的表面改性效果，而且平板 DBD 内可以放置不同尺寸的材料，操作方便，很多研究都是基于此装置的原理进行的。2012 年，Samanta 团队<sup>[22]</sup>用平板 DBD 等离子体装置对纤维表面进行处理，增大了纤维表面的疏水性。Lu 等<sup>[23]</sup>2016 年用平板 DBD 等离子体装置提高了碳纤维的表面活性。Yavuz 等<sup>[24]</sup>对平板 DBD 等离子体装置进行了改进，增加了传送系统，有效提高了碳纤维处理效率。由于 DBD 放电平板是开放的，直接与大气联通，虽然平板之间通入了反应气体，但是依然不能保证完全隔绝大气进入参与反应，容易给实验结果造成误差。

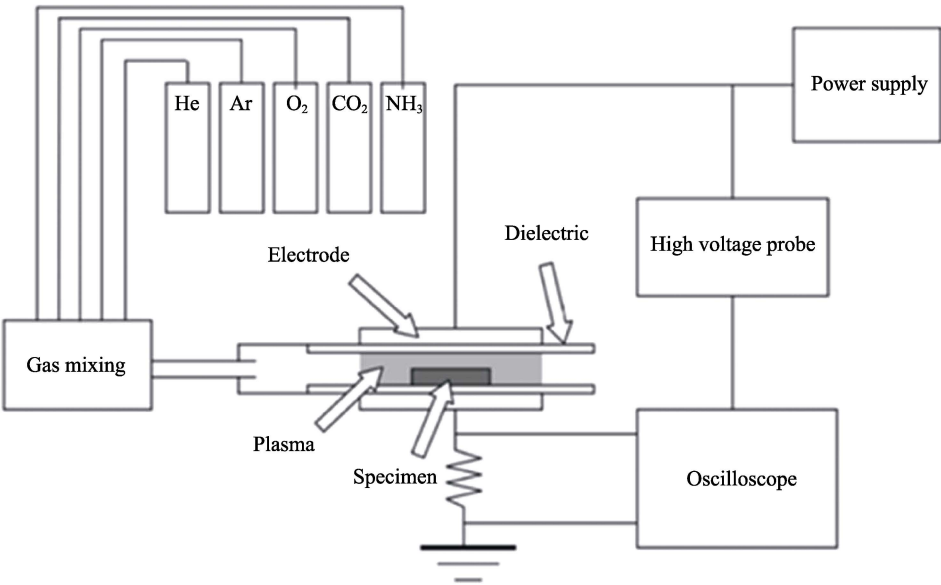


图 4 一种提高纤维亲水性的 DBD 等离子体装置<sup>[21]</sup>  
Fig.4 DBD plasma device for improving the hydrophilicity of fibers<sup>[21]</sup>

国内东华大学也较早地开展了 DBD 等离子体处理实验。2012 年，他们设计了一种桶中桶结构的 DBD 装置<sup>[25]</sup>，且增加了连续送丝系统，如图 5 所示，两根间隙为 4.5 mm 的同轴石英玻璃管作为阻挡介质，另外一根不锈钢管紧贴内层石英管的内壁作为高压电极，外层石英管上再烧结一层与外层间隙为 4.5 mm 的石英管，并在其中通入循环水作为接地电极。反应管两端用密封材料封闭，并在密封材料两端对应开四

个小孔，纤维可以由小孔顺利穿过等离子体区域。这种柱形 DBD 装置很好地把大气隔开，同时又能连续处理碳纤维，结构简单、效率高。但是这种装置结构只能处理碳纤维，不能处理其他形状的材料。

2018 年，高明<sup>[26]</sup>等为了克服 DBD 装置击穿电弧的随机性而导致等离子体分布不均匀的问题，对平板 DBD 装置进行了改进，在两块绝缘介质中放一个含有水溶液的玻璃反应器，在玻璃反应器中放入碳纤

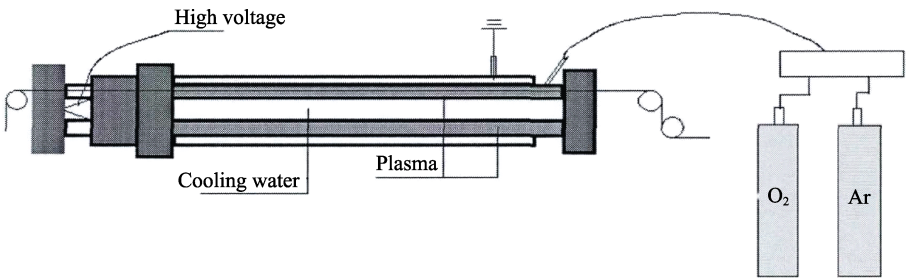


图 5 柱状 DBD 等离子体碳纤维连续处理装置<sup>[25]</sup>  
Fig.5 Column DBD device for continuous treatment of plasma carbon fiber<sup>[25]</sup>



维, 通入氩气产生等离子体电离水, 碳纤维和水中的—OH 基团反应, 改善了表面的亲水性。实验装置如图 6 所示。

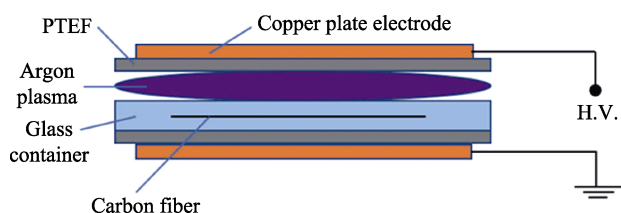


图 6 一种在水溶液中的 DBD 处理碳纤维装置<sup>[26]</sup>

Fig.6 DBD device for carbon fiber treatment in aqueous solution<sup>[26]</sup>

### 1.3 滑动弧射流等离子体处理装置

滑动弧射流等离子体处理装置的原理是: 在两电极上施加高压引起电极间流动的气体在电极最窄部分被击穿产生等离子体, 气流带动等离子体从喷嘴喷出并作用于碳纤维表面产生表面改性。滑动弧射流等离子体就像火焰一般, 但其平均温度比较低, 不容易对碳纤维产生灼烧。相比于射频等离子体处理装置和 DBD 等离子体处理装置, 滑动弧射流等离子体处理装置在兼顾局部均匀性和装置结构简单的基础上, 增加了装置灵活的优点, 是一种很有前景的用于大规模工业化处理的方法。

2007 年, 英国 Ho 等<sup>[27]</sup>提出了一种射流等离子体

处理装置, 如图 7 所示, 气体经电离变成等离子态从喷嘴喷出, 用于碳纤维处理。2008 年, 该团队对图 6 的装置进行了改良, 保留了射流等离子体处理装置结构简单、成本低廉的优点, 增加了连续送丝的功能<sup>[28]</sup>, 有效提高了处理效率。

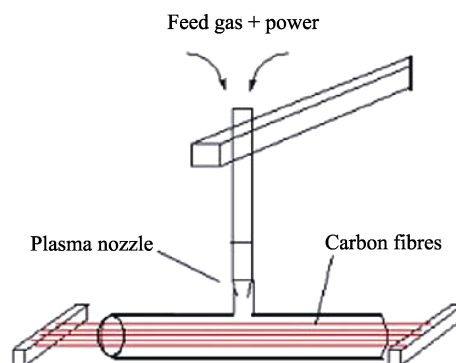


图 7 射流等离子体处理装置示意图<sup>[27]</sup>

Fig.7 Diagram of jet plasma treatment device<sup>[27]</sup>

2018 年, 韩国 Kim 团队<sup>[29]</sup>利用改进的射流等离子体处理装置对编织后的碳纤维进行处理, 初步实现了工业化应用, 装置示意图如图 8 所示。其中射流喷嘴可以 XYZ 三轴移动, 通过喷嘴的移动可以调节喷嘴与碳纤维的距离, 喷嘴可以深入构件内部处理一些较难处理到的区域。但是喷嘴处理碳纤维的效率慢, 处理周期长。

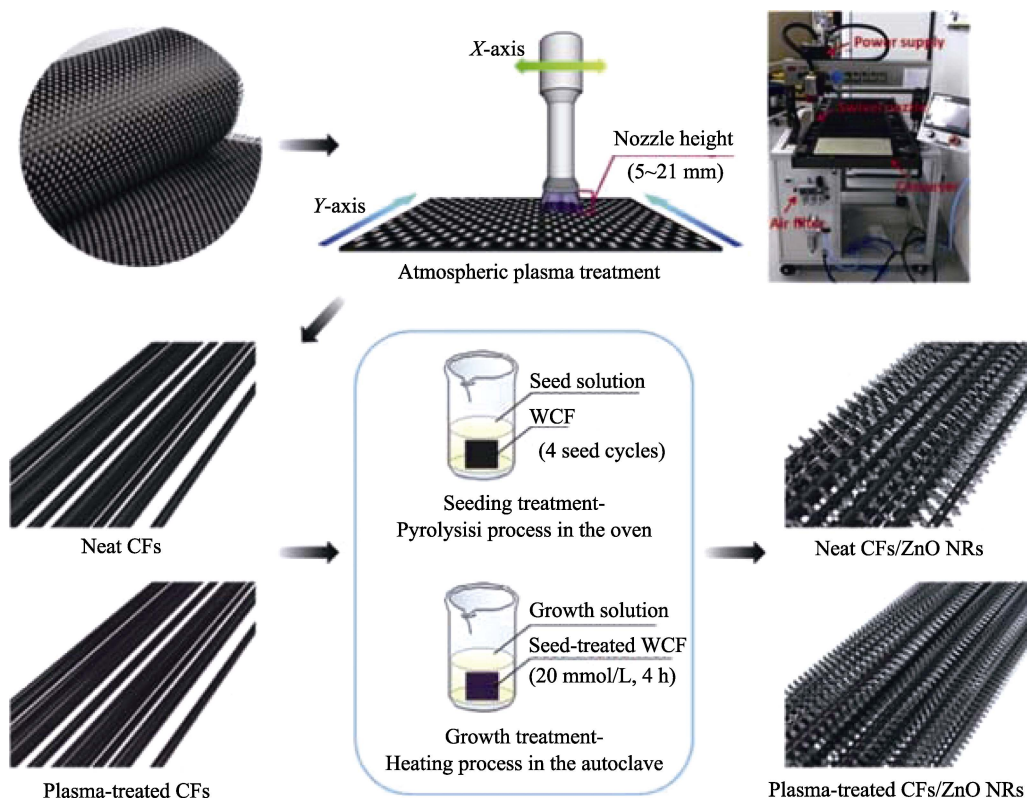


图 8 一种射流等离子体处理碳纤维及 ZnO 接枝工艺示意图<sup>[29]</sup>

Fig.8 Diagram for jet plasma treatment process for carbon fiber and ZnO grafting<sup>[29]</sup>

国内方面,有不少团队在射流等离子体处理碳纤维研究方面进展迅速,取得了不错的成绩。2011 年,东华大学团队对 Ho 团队的射流装置进行改进,实验装置如图 9 所示,增加一组动滑轮可以调节碳纤维与喷嘴对距离,在一定距离内可以认为等离子体是均匀的<sup>[30]</sup>。2019 年,他们利用该装置又对弹纳米管纤维进行了表面改性,增强了碳纳米管纤维的力学性能<sup>[31]</sup>。此外, Bu 等<sup>[32]</sup>利用等离子体表面改性的方法在碳纤维织构上接枝了 SiO<sub>2</sub>/SiC 涂层,结果表明碳纤维与涂层的结合效果很好,不易发生脱落。

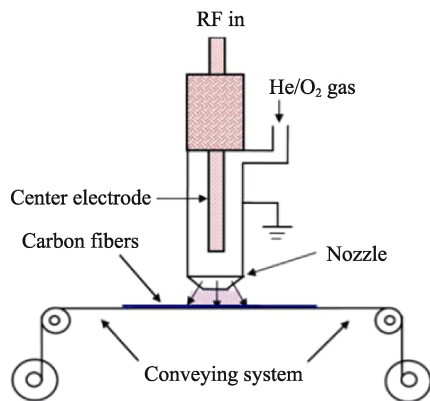


图 9 射流等离子体处理碳纤维装置示意图<sup>[30]</sup>  
Fig.9 Diagram of the jet plasma treatment device for carbon fiber<sup>[30]</sup>

1.4 其他等离子体处理装置

2006 年,王会宁等<sup>[33]</sup>设计了一种电晕放电的等离子体改性处理装置,该装置利用超薄片状电极阵列引发强烈的电晕放电产生等离子体,并形成活性等离子体区,实现了碳纤维连续送丝和单一气氛环境处理的功能。但是由于电晕放电功率很低,导致处理效率不高,该装置不适用于碳纤维表面改性。倪新亮等<sup>[34]</sup>设计了一种霍尔离子源等离子体处理装置,并对碳纤维树脂基复合材料表面进行改性,同时结合直流磁控溅射技术在其表面沉积 Al 涂层。当功率为 300 W、涂层厚度为 25 μm 时,界面结合强度为 2.88 MPa,而未经等离子体活化时,界面结合强度仅为 1.22 MPa。2018 年,刘文正等<sup>[35]</sup>设计了一种大气压下的辉光等离子体表面改性装置。在采用介质阻挡方式的同时,放电被限制在亚毫米级别的间隙内,有效地抑制了丝状电流的产生,能够在大气压条件下实现均匀的辉光放电。相比于传统的低气压辉光放电和大气压介质阻挡放电,该装置具有放电均匀、无需真空设备和气体成本以及等离子体活性较高的优点。同时,采用在材料一侧布置电极的形式,突破了材料厚度对放电的限制,解决了现有技术难题,能够实现在相关领域中推广。对比上述各种碳纤维等离子体处理装置,对其装置的优缺点以及适用于处理的碳纤维类型进行总结,具体见表 1 所示。

表 1 等离子体处理装置的特点  
Tab.1 Characteristics of plasma treatment device

Device	Advantage	Disadvantage	Suggest
RF	Plasma evenly distributed	Complex operation and high cost	Suitable for materials with high processing accuracy
DBD	Simple structure, low cost, use at atmospheric pressure	Existence tinypulse current	Treatsimple structure of materials
Jet Plasma	Simple structureand flexible device	Small treatment area	Treat complex structure of materials
Others	Uniform discharge	Exist various restrictions	Immature technology

2 等离子处理工艺对碳纤维表面改性的影响

从碳纤维等离子体处理装置可以看出,放电原理的不同,形成的等离子体也不一样。此外,放电环境、放电功率等对形成的等离子体也有影响,而等离子体的分布、强度等对碳纤维表面状态有直接影响,且在碳纤维处理过程中,不同的处理时间对碳纤维表面清洁和刻蚀等表面状态的影响效果也不同。本节重点介绍不同等离子体种类、等离子体处理时间、等离子体放电功率对碳纤维表面状态的影响规律。

2.1 等离子体种类对碳纤维表面改性的影响

研究中发现等离子体处理过程中会在碳纤维表

面发生化学键断裂与重组,进而在碳纤维表面形成自由基和活性基团等新的化学结构<sup>[36]</sup>。选用的实验装置不同,放电环境不同,在纤维表面改变表面形貌等特征的程度和引入的活性基团也不同。例如,如果使用氧气作为放电介质,就会在纤维表面引入大量的含氧基团。如果气体是空气、氮气或者氨气,则会在碳纤维表面引入一定量的含氮基团。如果不想引入其他元素,单纯是碳纤维表面化学键重组,可以在低气压下用惰性气体放电,如氩气。通常,引入氧原子会产生含氧基团,如—C=O 和—COOH/—COOR 基团,能提高碳纤维的表面能,从而提高碳纤维与树脂基体的粘结强度。倪新亮等<sup>[36-37]</sup>用霍尔离子源处理装置分别研究了氩气表面改性和氧气、氮气表面改性,发现在氩气氛围、气压为 1.0 Pa、电流为 1.0 A、处理时间为 10 min 的条件下,红外光谱分析(IR)显示处理

后碳纤维/树脂复合材料表面酯基链发生断裂,酯基数量降低,形成更多的羧基、酮基和醇羟基,等离子体处理后的碳纤维/树脂复合材料与蒸馏水和二碘甲烷的接触角分别由  $72.12^\circ$  和  $36.55^\circ$  降至  $20.44^\circ$  和  $18.36^\circ$ ,表面能由  $50.10 \text{ mJ/m}^2$  提高到  $60.60 \text{ mJ/m}^2$  后,碳纤维/树脂复合材料的拉伸强度没有减小,反而提高了 8%。氧气、氮气条件下,当气压为  $1.0 \text{ Pa}$ 、电流为  $1.0 \text{ A}$  时,处理结果较佳,氧等离子体处理后碳纤维树脂基复合材料在去离子水中活化时效性稍强于氮等离子体;氮、氧等离子体处理后碳纤维树脂基复合材料表面刻蚀现象明显,碳纤维粗糙度提高,纤维与树脂间的粘连程度增加,红外分析 (IR) 表明酯基、甲基被打断,分别引入  $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$  和  $\text{C}\equiv\text{N}$  等极性基团。

周振兴<sup>[25]</sup>利用 DBD 等离子体处理装置,在  $400 \text{ W}$  功率下处理  $3 \text{ min}$ ,发现相同条件下,通入氧气之后,等离子体区内微放电次数增加,使得电子通道的密集程度增加,碳纤维的表面刻蚀效果更加明显,且相比纯氩气处理更加均匀。处理时间在  $3 \text{ min}$  之内,断裂强度的减少程度较小,减少率均在 7% 以内;而在  $3 \text{ min}$  以上,断裂强度会比较迅速地减弱,处理时间越长,其力学性能丧失越快。同时,增大氧气的流量,处理后的碳纤维表面能增加,亲水性得到改善,进而可以有效提高碳纤维与树脂基体的界面粘结强度。姚树勇<sup>[13]</sup>利用射频等离子体处理装置,发现在  $300 \text{ W}$  条件下,处理  $5 \text{ min}$ ,T700/PEK-C 复合材

料的 ILSS 值从未处理时的  $79.66 \text{ MPa}$  提升到  $88.73 \text{ MPa}$ ,增幅为 11.39%。改变放电气体环境,也可以降低材料的表面能,提高其疏水性。印度 Samanta 团队<sup>[22]</sup>用氮气和丁二烯对纤维表面进行处理,碳纤维表面产生大量  $-\text{CH}_x$  基团,  $-\text{OH}$  基团大量减少,纤维表面的亲水性显著降低,处理  $12 \text{ min}$  时,水接触角从  $57.1^\circ$  提升到  $143^\circ$ 。

## 2.2 等离子体处理时间对碳纤维表面改性的影响

低温等离子体处理碳纤维表面,会产生明显的清洁效果,即经过处理后,纤维表面附着物以及他凸起物都会明显消除,纤维表面更加光滑。但长时间的低温等离子体处理,也会造成一定程度的表面刻蚀,使碳纤维表面粗糙度增加。东华大学 Xie 等<sup>[30]</sup>利用射流等离子体处理装置,研究了不同处理时间对碳纤维表面改性的影响,处理时间为  $16 \text{ s}$  时,碳纤维表面的杂质被清理,  $32 \text{ s}$  后产生明显的刻蚀,  $64 \text{ s}$  后出现过度刻蚀现象,实验结果如图 10 所示。在没有过度刻蚀前,碳纤维的力学性能没有降低;过度刻蚀后,碳纤维的拉伸性能有所降低。

Ho 等<sup>[28]</sup>利用射流等离子体处理装置处理碳纤维发现,通过间歇式、连续式等不同等离子体处理后的碳纤维本体结构几乎没有发生改变,如图 11 所示。其中,无序微晶结构在  $1355 \text{ cm}^{-1}$  (D-band) 附近有强吸收,多晶石墨结构的吸收峰则在  $1575 \text{ cm}^{-1}$

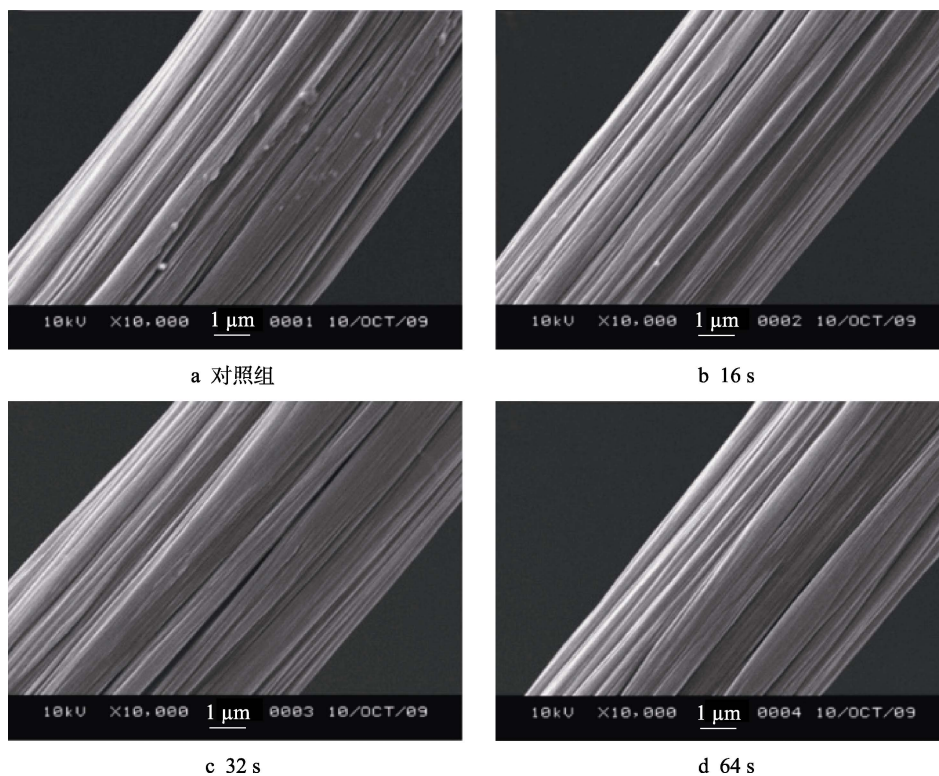


图 10 不同处理时间对碳纤维表面的影响<sup>[30]</sup>

Fig.10 Effect of different plasma treatment time on carbon fiber<sup>[30]</sup>: (a) control; (b) 16 s; (c) 32 s; (d) 64 s



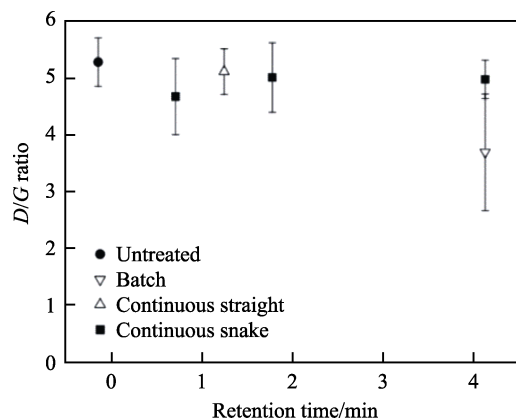
图 11 碳纤维 D/G 比与处理时间的关系图<sup>[28]</sup>

Fig.11 Relationship between carbon fiber D/G ratio and treatment time<sup>[28]</sup>

(G-Band)附近,两者比例可以用来判断碳纤维中石墨晶体构成的情况。

无论是表层清洁效应,还是刻蚀效应,等离子体处理后,碳纤维表面缺陷和微观结构发生变化,纤维的力学性能也会发生变化,主要影响拉伸强度。Wu 等人<sup>[40]</sup>在用 DBD 等离子体装置处理纤维 1 min 左右时发现,纤维的拉伸强度会有  $5\% \pm 2\%$  的下降,随着处理时间的增加,拉伸强度的下降幅度缓慢增加,如图 12 所示。

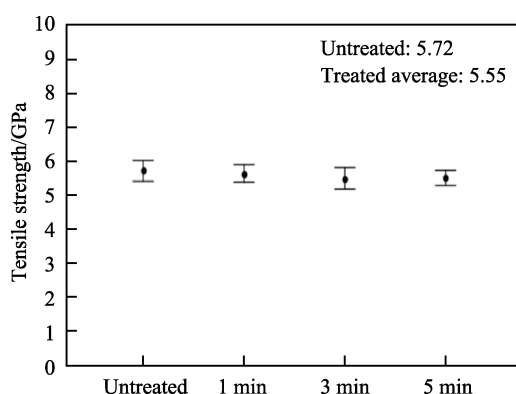
图 12 等离子体处理时间对碳纤维拉伸强度的影响<sup>[40]</sup>

Fig.12 Effect of plasma treatment time on tensile strength of carbon fiber<sup>[40]</sup>

Dilsiz 等<sup>[41]</sup>研究发现了相反的结果,他们通过在等离子体气氛中加入一定量的有机物,处理后的碳纤维拉伸强度提高  $10\% \sim 15\%$ 。这种现象产生的原因是有机物在碳纤维表面的接枝反应填补了碳纤维原有的缺陷。另外, Raphael 等人<sup>[42]</sup>也发现如果用等离子体进行接枝处理,等离子体处理后,由于大分子有机物接枝在纤维表面,纤维原本光滑的表面可能会出现颗粒状的有机大分子聚合物,碳纤维的拉伸强度会增大。

Ma 等人<sup>[43]</sup>利用射频等离子体装置处理碳纤维时,根据 XPS 测试结果发现,等离子体处理后,在碳纤维表面有新的化学基团存在,且随着处理时间的变化,形成的化学基团的组分也发生了改变,如图 13 所示。经氧等离子体处理碳纤维 3 min 后,碳纤维

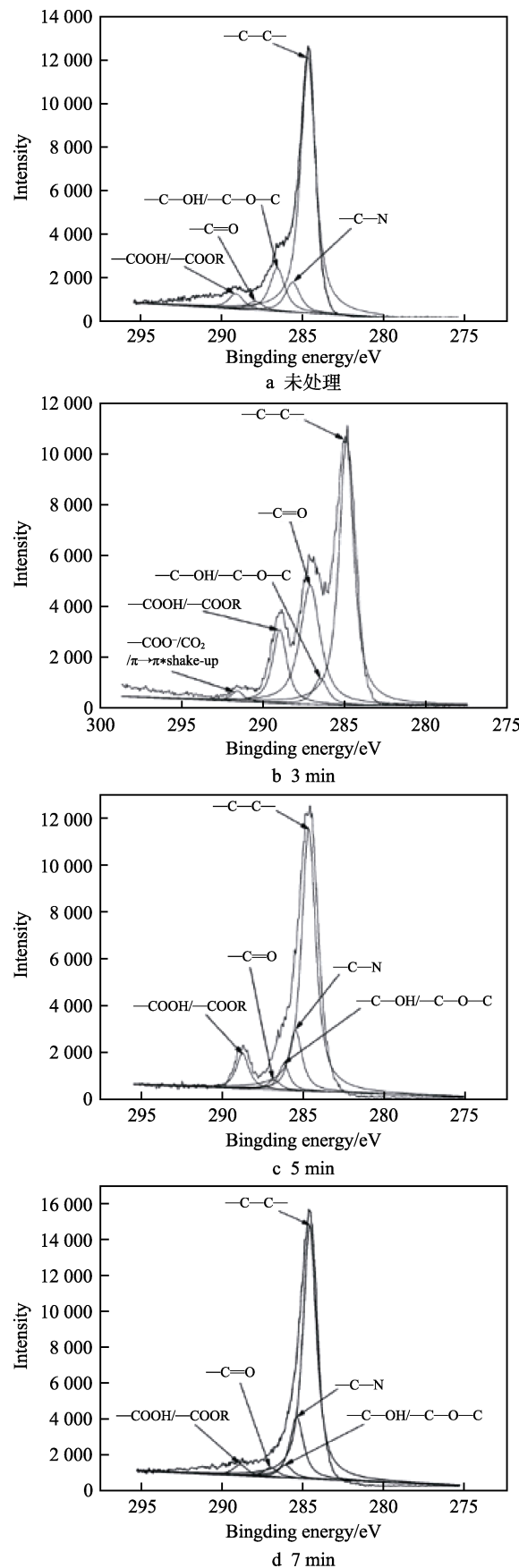
图 13 氧等离子体处理后 C1s 峰的变化<sup>[43]</sup>

Fig.13 Change of C1s spectra after plasma treatment<sup>[43]</sup>: (a) Untreated; (b) Plasma treatment for 3 min; (c) Plasma treatment for 5 min; (d) Plasma treatment for 7 min

表面基团发生了明显的变化,其中变化最显著的是—C=O 和—COOH/—COOR 基团,分别由处理前的2.5%和4.3%增加到30.2%和13.3%。随着—C=O 和—COOH/—COOR 基团的增加,碳纤维表面能增大,与树脂基更容易形成稳定化学键,界面结合强度增加。张成等<sup>[44]</sup>对比了等离子体表面处理方法和阳极氧化法处理的碳纤维样品表面极性官能团含量,前者总含量为17.1%,后者总含量为16.9%。该结果表明,虽然这两种方法对碳纤维表面的化学作用机理不同,但是作用结果相似,均使碳纤维表面呈现出明显的极性。

Erden 等<sup>[45]</sup>发现碳纤维等离子体处理后,与水和二碘甲烷的接触角发生了变化,其中与水的接触角明显下降,从 $(77.2\pm4.4)^\circ$ 下降到 $(58.3\pm3.5)^\circ$ 。虽然在最初的一段处理时间内,接触角的减少更快,但是整体上,处理时间越长,接触角就越小。接触角极性基团的处理时间越长,基团的数量越多,碳纤维表面张力下降的就越多,如图14所示。

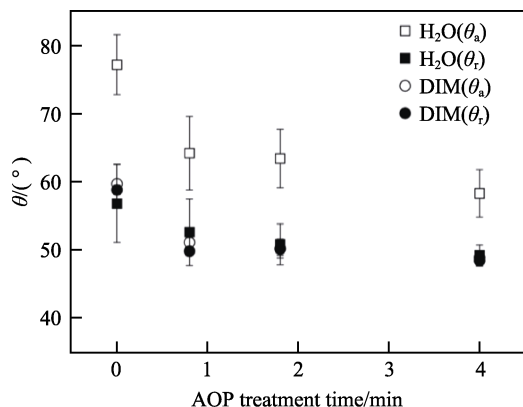


图14 不同的等离子处理时间对碳纤维表面接触角的影响<sup>[45]</sup>  
Fig.14 Effect of different treatment time on contact angles of carbon fibers<sup>[45]</sup>

东华大学 Lin 等人<sup>[46]</sup>在2018年用氧等离子体处理碳纤维时发现,随着处理时间的增加水接触角先减小后增大。经过180 s处理后,水接触角从初始的 $105.08^\circ$ 降到 $56.15^\circ$ 。但由于莲花效应的存在,当处理时间继续增加,碳纤维表面形成超疏水的致密结构,碳纤维表面的水接触角增大,实验结果如图15所示。

## 2.3 等离子体放电功率对碳纤维表面改性的影响

张承双<sup>[16]</sup>利用射频等离子体处理装置,通入氧气,在气压为30 Pa、处理时间为15 min的条件下,研究不同等离子体放电功率(100、200、300、400 W)对纤维表面状态的影响规律结果如表2所示。可以看出,纤维在100 W的氧等离子体处理条件下,其表面C、O、N的含量分别为69.1%、23.6%和7.3%,O/C比为0.34,N/C比为0.10。当氧等离子体放电功率变为200 W时,纤维表面的C含量下降到57.1%,O含量增加到38.9%,N含量增加到4.0%,O/C比增大到

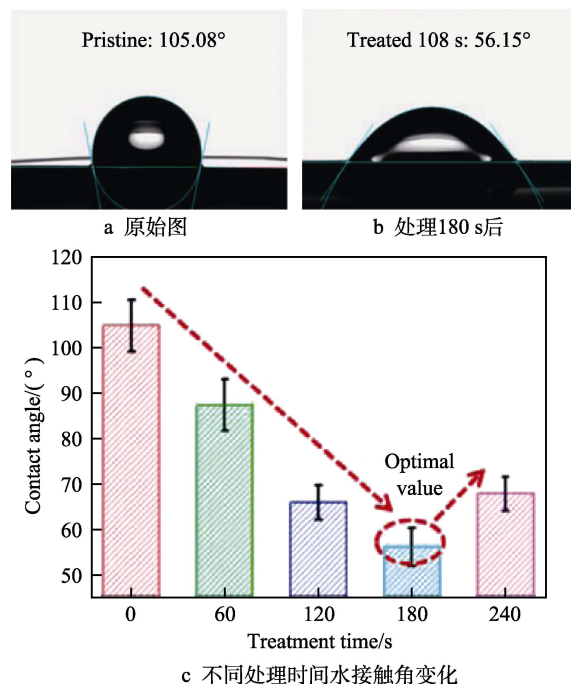


图15 水接触角的变化<sup>[46]</sup>

Fig.15 Change of water contact angle<sup>[46]</sup>: (a) pristine; (b) after 180 s of treatment; (c) change of water contact angle treated for different time

表2 氧气等离子体放电功率对纤维表面元素组成的影响<sup>[16]</sup>

Power/W	C	O	N	O/C	N/C
100	69.1	23.6	7.3	0.34	0.10
200	57.1	38.9	4.0	0.68	0.07
300	65.1	27.0	7.9	0.41	0.12
400	69.2	23.2	7.6	0.34	0.11

0.68。这说明随着放电功率的增大,等离子体中的活性粒子与纤维表面的相互作用越频繁,纤维表面含氧基团的含量越高。但当放电功率继续增大,纤维表面的C含量又开始上升,O含量则开始下降,O/C比减小;当放电功率继续增大到400 W时,纤维表面的C含量上升至69.2%,O含量下降到23.2%,O/C比减小到0.34,这时纤维表面C、O、N元素的含量几乎回落到放电功率为100 W时的水平。这说明功率过大时,产生的活性粒子破坏了纤维表面新形成的活性基团。

刘哲等<sup>[47]</sup>利用DBD等离子体处理装置研究了不同处理功率对纤维的影响,发现增加功率密度会增强纤维表面的改性效果。但功率过大时,又会产生消极影响,使纤维表面产生的活性基团被破坏,甚至会破坏纤维内部结构,影响纤维的静拉伸强度。同时,纤维与树脂基之间的界面粘结性能也会有所下降。

综上所述,纤维经等离子体处理时,其他工艺参数不变的条件下,等离子体放电功率会对纤维表面改性效果产生影响。当放电功率合适时,等离子体在纤维表面产生活性基团,能提高纤维与树脂基之间的界



面结合强度;当放电功率过高时,等离子体与纤维表面的反应速率过快,反应过于强烈,则有可能导致纤维表面在等离子体处理初期已形成的活性基团发生分解或再反应,降低改性效果。

## 2.4 等离子体处理对碳纤维复合材料性能的影响

从公开文献可知,等离子体处理也可直接作用于复合材料,提高其力学性能。Zhang 等<sup>[48]</sup>通过改进单纯处理碳纤维的工艺,设计了制作碳纤维树脂复合材料的工艺流程。先把碳纤维编织成碳纤维板,然后用射流等离子体处理装置对碳纤维板进行表面改性,改性后的碳纤维板和树脂板叠层压制成碳纤维复合材料,示意图如图 16 所示。经测试,碳纤维复合材料的剪切强度最高能提升 50%。而且该方法不但适用

于射流等离子体处理装置, DBD 等离子体处理装置同样适用。该工艺能大幅度提高等离子体改性碳纤维复合材料板的生产速度,非常有发展前景。

李皓<sup>[49]</sup>利用 DBD 等离子体处理装置对不同编织复合材料表面进行处理,发现大气环境中,在电压为 8 kV、电流为 40 mA、频率为 8 kHz 的条件下,随着等离子体处理时间的延长, C/PEEK、C/EP、C<sub>3D</sub>/EP 复合材料及纯 PEEK 材料的亲水性均有明显提升,经 120 s 处理后,接触角分别降低 42.3°、55.9°、55.9°,试样表面的粗糙度和活性基团数量增加,但等离子体处理时间过长会对试样表面已形成的活性基团有破坏作用,不同基体及不同纤维编织方式均会影响编织复合材料的等离子体处理效果。Pizzorni 等<sup>[50]</sup>研究了不同气体组分、不同处理时间、不同功率对碳纤维复合材料的拉剪性能,实验结果如图 17 所示。可以看

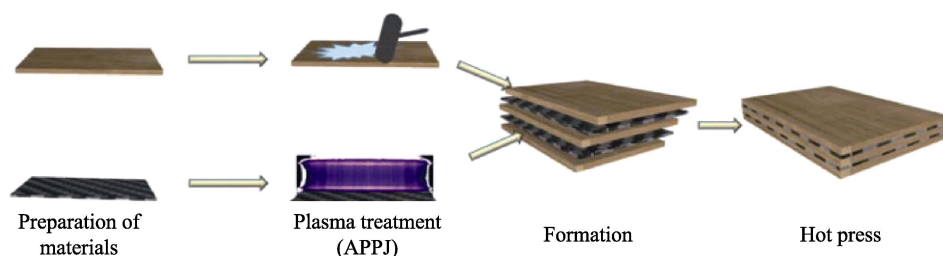


图 16 碳纤维树脂复合材料示意图<sup>[48]</sup>

Fig.16 Diagram of carbon fiber and resin composite<sup>[48]</sup>

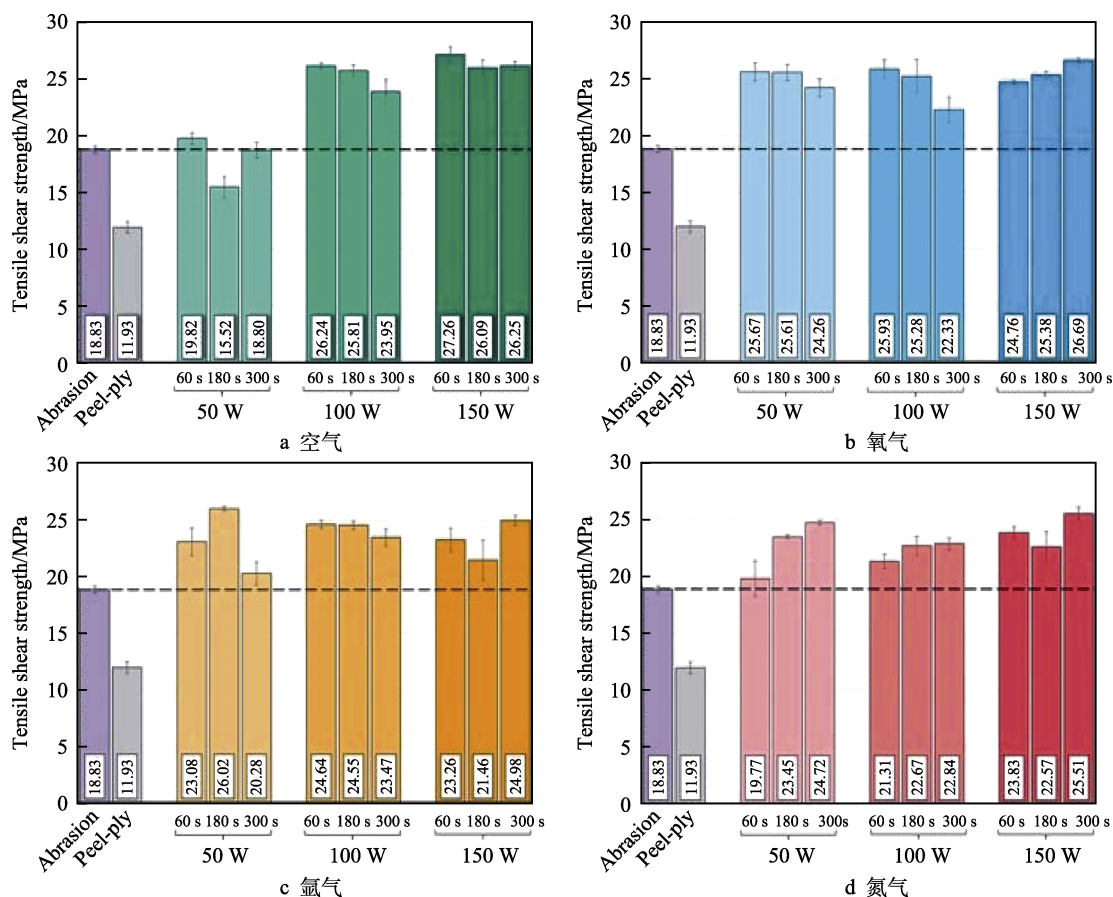


图 17 不同等离子处理条件下的拉剪测试结果<sup>[50]</sup>

Fig.17 TSS test results obtained under different plasma treatment conditions<sup>[50]</sup>: (a) air; (b) oxygen; (c) argon; (d) nitrogen

出,经过等离子体表面改性后的碳纤维复合材料的拉剪性能有所提高,放电功率密度在 100 W 以上时更加明显,而处理时间对拉伸性能的影响不是很明显,且在相同处理时间和功率条件下,氧气环境下处理的效果最好。Lu 等人<sup>[51]</sup>研究了射频等离子体处理装置在空气和氩气条件下,经不同处理时间后的碳纤维树脂基复合材料的剪切强度,发现氩气和氧气各处理 1 min 后,剪切强度提高最大,提升达 41.01%。张焕侠<sup>[52]</sup>研究了 DBD 等离子体装置处理后,碳纤维与上浆剂以及基体树脂间复合界面的结合强度,发现电压为 6 kV、处理时间为 90 s 时,处理效果最好,其剪切强度提高了 47.7%。

综上所述,等离子体表面改性技术对提升碳纤维复合材料的粘结强度有很大的帮助。而且不同工艺流程和工艺参数对复合材料性能处理效率的提升不同,通过改进工艺流程和工艺参数找到最优的工艺,能最大化提高复合材料的性能和生产效率,有利于大规模工业化的推广。

### 3 等离子处理技术存在的问题及发展前景

从上述文献可知,影响处理后碳纤维表面状态的主要因素为放电等离子体均匀性、等离子体强度以及等离子体处理时间,而现有等离子体发生装置很难同时兼顾大气环境和等离子体均匀性问题,且要实现产业化应用缺乏自动化处理工艺。因此,碳纤维等离子体处理技术在未来要朝着这两个方面发展。

#### 3.1 等离子体放电过程

对等离子体技术正确适当的应用必须是建立在对等离子体物理化学具有详尽认识的基础上,但是到目前为止,等离子领域仍然是一个充满未知的领域,人们目前对于不同气体等离子体放电物理化学过程所知甚少。同时,等离子体在碳纤维表面所进行的反应机理、活性基团的产生、化学键断裂与重组等,理论也不完善,而且难以通过实验观察到,缺乏直接的证据。

大气压空气均匀放电的实现对于材料高度精细化处理,以及提高处理的灵活性和经济性意义重大。从放电机理上来说,等离子体的均匀性包含两个层面:一种是较大空间尺度(如毫米量级以上)上的均匀性,这主要取决于电场的空间分布;另一种是极小尺度上的均匀性,如纳米量级,这与放电的本质息息相关。对于前者,可以通过尽量保证电场均匀性来获得满足要求的等离子体源,而后的实现则要困难得多,尤其是当放电间隙进一步加大时。经过几十年的研究,目前文献报道的空气均匀放电的最大间隙也仅为 4 mm。鲜于斌等<sup>[53]</sup>在大气压下空气均匀放电的研

究中取得了重要突破,获得了 7 mm 放电间隙下二维空间均匀分布的空气等离子体薄层,且等离子体的稳定性显著增强。相关研究成果不仅在放电尺寸、二维空间均匀性以及稳定性等参数上取得了突破,同时对进一步扩展放电间隙的三维尺寸也具有巨大潜力。对 DBD 等离子体处理装置而言,想要获得上述第二类均匀放电仍然任重道远。同时,碳纤维具有导电性,高压电源击穿绝缘介质时,电流不可避免地会通过碳纤维传出,可能会导致碳纤维表面焦化、漏电等问题。这些都制约了等离子体表面处理装置的发展,制约了大规模工业化的推广。

#### 3.2 自动化工艺制造

由于航空复合材料构件的尺寸越来越大,必然对复合材料制造的自动化制造工艺提出了越来越高的要求,其中发展最成功的就是自动铺丝工艺<sup>[54]</sup>。而在航空复合材料结构中,大部分为加筋壁板结构,因此在复合材料自动化制造工艺中,除了蒙皮采用自动铺放工艺制造外,大量的筋、肋、长桁、梁等结构外形比蒙皮更复杂,铺放更费时费工,更需要采用自动化工艺制造。经过几十年的不断发展,铺放设备的硬件和软件持续改进,铺丝工艺的效率不断提高,复合材料自动铺放工艺在军机和民机上得到了不断推广应用,如 F-35 的自动铺丝进气道, A350 的自动铺带机翼, B787 的自动铺丝机身。

经过 40 余年的发展,高性能航空复合材料的成形工艺也在不断发展,复合材料自动化制造工艺技术日益成熟并得到广泛应用,复合材料自动化工艺已经占据了复合材料成形工艺的 50% 以上,未来 5 年内可能会进一步提高到 70% 以上<sup>[55]</sup>。虽然自动铺丝技术已经成熟,但是等离子体处理碳纤维设备无法匹配自动铺丝设备。如果有大型等离子体处理设备直接处理复合材料板,加入复合材料自动化制造流水线,那么生产效率将大幅度提高。同时,等离子体处理设备在设备稳定性、长期稳定运行等方面仍存在不少问题。另外,等离子体处理设备等成本目前仍然处于一个相对较高的水平,难以大规模推广,限制了自动化工艺制造的发展。

### 4 结论

国外发达国家的高性能航空碳纤维增强树脂基复合材料体系日趋完善,在军民航空装备上实现了广泛应用,复合材料制造工艺技术的自动化程度不断提升。国内航空碳纤维树脂基复合材料技术体系基本建立,与国外复合材料性能的差距日渐缩小,但国内航空碳纤维树脂基复合材料,在技术成熟度、制造工艺的自动化程度、应用水平和综合制造成本等方面,与发达国家尚有不小的差距。等离子体处理碳纤维能有效改善碳纤维和树脂基之间的粘接强度,并且环

保、节能, 适合工业化应用。对等离子体处理碳纤维树脂基复合材料进行研究, 加快推进大规模工业化应用, 一定程度上可以缩短与国外发达国家在高性能航空碳纤维增强树脂基复合材料上的差距, 能补齐航空工业的短板, 为工业现代化提供强有力支撑。

### 参考文献:

- [1] 陈绍杰. 浅谈空客 A380 的复合材料应用[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(4): 1-4.  
CHEN Shao-jie. Application of composites materials in A380[J]. Hi-tech fiber & application, 2008, 33(4): 1-4.
- [2] 余寿文, 王建祥. 大飞机研制中的若干复合材料力学问题[J]. 力学与实践, 2007, 29(5): 1-6.  
YU Shou-wen, WANG Jian-xiang. Some mechanical problems of composite materials in the development of large aircraft[J]. Mechanics in Engineering, 2007, 29(5): 1-6.
- [3] 倪楠楠, 卞凯, 夏璐, 等. 先进复合材料在无人机上的应用[J]. 航空材料学报, 2019, 39(5): 45-60.  
NI Nan-nan, BIAN Kai, XIA Lu, et al. Application of advanced composite materials for UAV[J]. Journal of aeronautical materials, 2019, 39(5): 45-60.
- [4] MRAZOVA M. Advanced composite materials of the future in aerospace industry[M]. Romania: Incas Bulletin, 2013.
- [5] 国家制造强国建设战略咨询委员会. 《中国制造 2025》重点领域技术路线图[M]. 北京: 电子工业出版社, 2015.  
National Manufacturing Power Construction Strategy Advisory Committee. Technical roadmap of key areas of made in China 2025[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2015.
- [6] 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 Jian-wen, KONG De-yu, et al. Research progress on plasma surface treatment technique for carbon fiber[J]. China elastomerics, 2015, 25(6): 76-81.
- [7] YUEZ R, JIANG W, WANG L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fiber[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1785-1796.
- [8] FENG W G, KWON S, FENG X, et al. Sulfur impregnation on activated carbon fibers through H<sub>2</sub>S oxidation for vapor phase mercury removal[J]. Journal of environmental engineering, 2006, 132(3): 292-300.
- [9] HOU J Q, ZHOU X D, ZHOU X G. Grafting of poly(n-butylacrylate)-b-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) on carbon fiber and its effect on composite properties[J]. Polymer-plastics technology and engineering, 2011, 50(3): 260-265.
- [10] TIWARI S, BIJWE J, PANIER S. Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment[J]. Wear, 2011, 271: 2252-2260.
- [11] TIWARI S, BIJWE J, PANIER S. Polyetherimide composites with gamma irradiated carbon fabric: Studies on abrasive wear[J]. Wear, 2011, 270: 688-694.
- [12] EHRHART B, ECAULT R, TOUCHARD F, et al. Development of a laser shock adhesion test for the assessment of weak adhesive bonded cfrp structures[J]. International journal of adhesion and adhesives, 2014, 52: 57-65.
- [13] 姚树勇. 碳纤维/PEK-C 热塑性复合材料的界面改性及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2013.  
YAO Shu-yong. Study on the interfacial modification and properties of carbon fiber/PEK-C thermoplastic composites[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2013.
- [14] BRUSER V, HEINTZE M, BRANDL W. Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas[J]. Diamond and related materials, 2004, 13: 1177-1181.
- [15] 李虹. Armos 纤维表面改性及其复合材料界面性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.  
LI Hong. Study of Armos fiber surface modification and composite interfacial properties[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [16] 张承双. 氧气等离子体改性对 PBO 纤维表面及 PBO/PPESK 复合材料界面的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.  
ZHANG Cheng-shuang. Effects of oxygen plasma modification on surface properties of PBO fibers and interface properties of PBO/PPESK composite[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [17] 刘洋. 射频等离子体改性聚合物润湿及粘接性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.  
LIU Yang. Wettability and adhesive properties of polymers by RF plasma modification[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [18] YU H N, LIM J W, KIM M K. Plasma treatment of the carbon fiber bipolar plate for PEM fuel cell[J]. Composite structures, 2012, 94: 1911-1918.
- [19] BHANTHUMNAVIN W, WANICHAPICHART P, TAW-EETREEDA W. Surface modification of bacterial cellulose membrane by oxygen plasma treatment[J]. Surface & coatings technology, 2016, 306: 272-278.
- [20] SCHNEIDER Kai, LIEBOLDT Matthias, LIEBSCHER Marco. Mineral-based coating of plasma-treated carbon fibrerovings for carbon concrete composites with enhanced mechanical performance[J]. Materials, 2017, 10(360): 1-17.
- [21] KUSANO Y, MORTENSEN H, STENUM B. Atmospheric pressure plasma treatment of glassy carbon for adhesion improvement[J]. International journal of adhesion & adhesives, 2007, 27: 402-408.
- [22] SAMANTA K K, JOSHI A G, JASSAI M. Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1, 3-butadiene plasma at atmospheric pressure[J]. Surface &

- coatings technology, 2012, 213: 65-76.
- [23] XIN Lu, SUN Ya-bing, FENG Jing-wei. Degradation of triclosan in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 855-863.
- [24] YAVUZ H, GIRARD G, BAI Jin-bo. Dielectric barrier discharge assisted continuous plasma polypyrrole deposition for the surface modification of carbon nanotube-grafted carbon fibers[J]. *Thin solid films*, 2016, 616: 220-227.
- [25] 周振兴. 常压等离子体对碳纤维的表面改性及其放电过程的数值模拟[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- ZHOU Zhen-xing. Atmospheric pressure plasma surface modification of carbon fibers and numerical simulation of the discharge[D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [26] 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 Yi-fan, et al. Hydrophilic modification of carbon fibers by argon plasma at atmospheric pressure[J]. *Journal of integration technology*, 2018, 7(4): 16-23.
- [27] HO K K, LEE A F, ALEXANDER B. Fluorination of carbon fibres in atmospheric plasma[J]. *Carbon*, 2007, 45: 775-784.
- [28] KINGSLEY K C H, ADAM F L, STEVEN L. Continuous atmospheric plasma fluorination of carbon fibres[J]. *Composites part A*, 2008, 39: 364-373.
- [29] KIM B J, CHA S H, KANG G H. Interfacial control through ZnO nanorod growth on plasma-treated carbon fiber for multiscale reinforcement of carbon fiber polyamide 6 composites[J]. *Materials today communications*, 2018, 17: 438-449.
- [30] XIE Jian-fei, XIN Dan-wei, CAO Hong-yan, et al. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 206: 191-201.
- [31] SHAO Yi-qin, XU Fu-jun, MARRIAM Ifra. Quasi-static and dynamic interfacial evaluations of plasma functionalized carbon nanotube fiber[J]. *Applied surface science*, 2019, 465: 795-801.
- [32] BU Ai-ming, ZHANG Yong-fu, ZHANG Yu-ping. A novel electrolytic plasma spraying preparation SiO<sub>2</sub>/SiC coating on carbon fiber fabric[J]. *Coatings*, 2018, 344(8): 1-8.
- [33] 王宁会, 王晓臣, 李国锋, 等. 一种电晕放电低温等离子体织物表面改性处理装置: 中国, ZL200610200189.4 [P]. 2006-03-02.
- WANG Ning-hui, WANG Xiao-chen, LI Guo-feng, et al. A device for surface modification of fabrics by corona discharge low temperature plasma: China, ZL20061020-0189.4[P]. 2006-03-02.
- [34] 倪新亮, 金凡亚, 王钦, 等. 等离子体活化提高碳纤维/树脂复合材料表面 Al 涂层结合强度的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2015, 35(8): 979-983.
- NI Xin-liang, JIN Fan-ya, WANG Qin, et al. Adhesion enhancement at interface of Al-coating and carbon fiber/resin composite by plasma activation[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2015, 35(8): 979-983.
- [35] 刘文正, 祝莉莹, 陈晓中, 等. 用于高分子材料表面改性的辉光等离子体生成装置: 中国, ZL201810738883.4 [P]. 2018-07-06.
- LIU Wen-zheng, ZHULi-ying, CHEN Xiao-zhong, et al. Glow plasma generator for surface modification of polymer materials: China, ZL201810738883.4[P]. 2018-07-06.
- [36] 倪新亮, 金凡亚, 沈丽如, 等. 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 Xin-liang, JIN Fan-ya, SHEN Li-ru, et al. Carbon fiber/resin composites treated by plasma[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2015, 32(3): 721-727.
- [37] 杨涛, 倪新亮, 金凡亚, 等. 低温氮、氧等离子体处理碳纤维/树脂复合材料[J]. *真空科学与技术学报*, 2015, 35(10): 1214-1219.
- YANG Tao, NI Xin-liang, JIN Fan-ya, et al. Surface modification of carbon fiber/resin composite material with low temperature N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2015, 35(10): 1214-1219.
- [38] JUDITH M, ELISABETH L, LOFFLER M, et al. Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers[J]. *Applied surface science*, 2018, 453: 141-152.
- [39] MEYER N. Raman spectroscopy of carbon fibres[J]. *Fresen journal of analytical chemistry*, 1994, 349: 167-168.
- [40] WU G M. Oxygen plasma treatment of high-performance fibers for composites[J]. *Materials chemistry and physics*, 2004, 85: 81-87.
- [41] DILSIZ N, ERINC N K, BAYRAMLI E, et al. Surface energy and mechanical properties of plasma-modified carbon fibers[J]. *Carbon*, 1995, 33: 853-858.
- [42] RAPHAEL N, NAMRATHA K, HANDRASHEKAR B N, et al. Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface[J]. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 2018, 64: 75-101.
- [43] MA Ke-ming, WANG Bai-chen, CHEN Ping, et al. Plasma treatment of carbon fibers/non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites[J]. *Applied surface science*, 2011, 257: 3824-3830.
- [44] 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 Zhao-zheng, SUN Ming-juan, et al. Surface treatment on carbon fiber by cold plasma[J]. *Materials review*, 2018, 32(31): 294-296.
- [45] ERDEN S, HO K K, LAMORINIERE S, et al. Continuous atmospheric plasma oxidation of carbon fibres: Influence on the fibre surface and bulk properties and

- adhesion to polyamide[J]. Plasma chem plasma process, 2010, 30: 471-487.
- [46] LIN Fang-bing, LI Wei, TANG Yu-si, et al. High-performance polyimide filaments and composites improved by O<sub>2</sub> plasma treatment[J]. Polymers, 2018, 695(10): 1-12.
- [47] 刘哲. 等离子体处理对 PBO 纤维、碳纤维表面性能及其复合材料界面性能的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- LIU Zhe. Influence of plasma treatment on surface property of PBO fiber, carbon fiber and interfacial property of their composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [48] ZHANG Wei, CAO Yi-zhong, YANG Pei, et al. Manufacturing and interfacial bonding behavior of plasma-treated-carbon fiber reinforced veneer-based composites[J]. Composite structures, 2019, 226: 1-7.
- [49] 李皓. 编织纤维增强树脂基复合材料的制备及表面改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- LI Hao. Preparation and surface modifications of braided fiber reinforced resin based composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [50] PIZZORNI M, LERTORA E, GAMBARO C, et al. Low-pressure plasma treatment of CFRP substrates for epoxy-adhesive bonding: an investigation of the effect of various process gases[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2019, 102: 3021-3035.
- [51] LU Chun-rui, QIU Si, LU Xue, et al. Enhancing the interfacial strength of carbon fiber/poly(ether ether ketone) hybrid composites by plasma treatments[J]. Polymers, 2019, 753(11): 1-15.
- [52] 张焕侠. 碳纤维表面和界面性能研究及评价[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- ZHANG Huang-xia. The research and evaluation of performance on the carbon fiber surface and interface[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [53] QI Fei, LI Yi-yang, ZHOU Ru-sen, et al. Uniform atmospheric pressure plasmas in a 7 mm air gap[J]. Applied physics letters, 2019, 115: 194101.
- [54] 肖军, 李勇, 文立伟, 等. 树脂基复合材料自动铺放技术进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 28-32.
- XIAO Jun, LI Yong, WEN Li-wei, et al. Progress of automated placement technology for polymer composites[J]. Materials China, 2009, 28(6): 28-32.
- [55] SUJIT D, JOSH W, DEVIN W, et al. Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis[R]. Colorado: Oak Ridge National Laboratory, 2016.

(上接第 67 页)

- [43] 邹僖. 钎焊[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989: 6-11.
- ZOU Xi. Braze [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989: 6-11.
- [44] LI C J, WANG H T, ZHANG Q, et al. Influence of spray materials and their surface oxidation on the critical velocity in cold spraying[J]. Journal of thermal spray technology, 2010, 19(1-2): 95-101.
- [45] ICHIKAWA Y, TOKORO R, TANNO M, et al. Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide film[J]. Acta materialia, 2019, 164(1): 39-49.
- [46] LI W Y, ZHANG C, WANG H T, et al. Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying[J]. Applied surface science, 2007, 253(7): 3557-3562.
- [47] LI W Y, LI C J, LIAO H L. Significant influence of particle surface oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings[J]. Applied surface science, 2010, 256(16): 4953-4958.
- [48] LI Y J, WEI Y K, LUO X T, et al. Correlating particle impact condition with microstructure and properties of the cold-sprayed metallic deposits[J]. Journal of materials science & technology, 2020, 40(1): 185-195.
- [49] CHEN C Y, XIE Y C, YIN S, et al. Evaluation of the interfacial bonding between particles and substrate in angular cold spray[J]. Materials letters, 2016, 173(15): 76-79.
- [50] YIN S, WANG X F, LI W Y, et al. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle[J]. Applied Surface Science, 2012, 259(15): 294-300.
- [51] CHEN C Y, XIE Y C, HUANG R Z, et al. On the role of oxide film's cleaning effect into the metallurgical bonding during cold spray[J]. Materials letters, 2018, 210(1): 199-202.
- [52] FUKUMOTO M, WADA H, TANABE K, et al. Effect of substrate temperature on deposition behavior of copper particles on substrate surfaces in the cold spray process [J]. Journal of thermal spray technology, 2007, 16(5-6): 643-650.
- [53] BINDER K, GOTTSCHALK J, KOLLEND M, et al. Influence of impact angle and gas temperature on mechanical properties of titanium cold spray deposits[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20(1-2): 234-242.
- [54] 雒晓涛, 魏瑛康, 张越, 等. 原位微锻造冷喷涂制备高致密铝基涂层及耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 34-39.
- LUO Xiao-tao, WEI Ying-kang, ZHANG Yue, et al. Fully dense Al coatings sprayed by in-situ micro-forging assisted cold spray and corrosion protection[J]. Surface technology, 2019, 48(4): 34-39.