

等离子体清洗技术及其在复合材料领域中的应用^{*}

贾彩霞¹, 王 乾², 蒲永伟²

(1. 沈阳航空航天大学, 沈阳 110136;

2. 中航工业沈阳飞机工业(集团)有限公司, 沈阳 110850)

[摘要] 低温等离子体作为材料表面改性技术的应用已经非常广泛,其中一项重要应用是作为一种干法清洗技术有效清除材料表面的有机污染物及氧化层,同时改善材料表面的物理及化学性能。本文对等离子体清洗技术的机理、类型及效果特点进行了详细分析,介绍了等离子体清洗设备及影响其清洗效率的工艺参数,并着重分析了等离子体清洗技术在复合材料领域的应用现状及应用前景。

关键词: 表面改性; 等离子体清洗; 复合材料; 工艺参数

Plasma Cleaning Technology and Its Application in Composites Filed

JIA Caixia¹, WANG Qian², PU Yongwei²

(1. Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China ;

2. AVIC, Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850, China)

[ABSTRACT] The low-temperature plasma has been widely used in material surface modifications. An important application is to remove organic contaminants and oxide coating on the material surface as a kind of dry cleaning technology. Meanwhile plasma cleaning can effectively improve the surface chemical-physical properties. This article detailedly analyzes the mechanism, the types and the features of the plasma cleaning technology, introduces the equipment and the corresponding technological parameters for plasma cleaning, and then emphatically analyzes the present situation and prospect of its application in the composites filed.

Keywords: Surface modification; Plasma cleaning; Composites; Process parameters

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2016.18.095

等离子体清洗技术起源于20世纪初,推动了半导体和光电产业的迅速发展,现已广泛应用于精密机械、汽车制造、航空航天以及污染防治等众多高科技领域。等离子体清洗技术的关键是低温等离子体的应用,它主要依赖于高温、高频、高能等外界条件产生,是一种电中性、高能量、全部或部分离子化的气态物质。低温等离子体的能量约为几十电子伏特,其中所包含的离子、电子、自由基等活性粒子以及紫外线等辐射线很容易与固体表面的污染物分子发生反应而使其脱离,进而可起到清洗的作用。同时由于低温等离子体的能量远低于高能射线,因此此技术只涉及材料表面,对材料基体性能不产生影响^[1-2]。

等离子体清洗是一种干式工艺,由于采用电能催化反应,可以提供一个低温环境,同时排除了湿式化学清洗所产生的危险和废液,安全、可靠、环保。简而言之,

等离子体清洗技术结合了等离子体物理、等离子体化学和气固两相界面反应,可以有效清除残留在材料表面的有机污染物,并保证材料的表面及本体特性不受影响,目前被考虑为传统湿法清洗的主要替代技术。

更重要的是,等离子体清洗技术不分处理对象的基材类型,对半导体、金属和大多数高分子材料均有很好的处理效果,并且能够实现整体、局部以及复杂结构的清洗^[3]。此工艺容易实现自动化与数字化流程,可装配高精度的控制装置,精准控制时间,具备记忆功能等。正是由于等离子体清洗工艺拥有操作简单、精密可控等显著优势,目前已在电子电气、材料表面改性及活化等多个行业普遍应用。同时可以预见,这种优越的技术也将被复合材料领域所认可并广泛采用。

1 等离子体清洗技术概述

1.1 机理分析

^{*} 基金项目: 辽宁省博士启动基金项目(201501089), 辽宁省教育厅科学研究项目(L2014056)。

等离子体主要是通过气体放电产生,其中包含电子、离子、自由基以及紫外线等高能物质,具有活化材料表面的作用。例如,电子质量小、移动速度快,可以先一步到达材料表面并使其带有负电荷,同时对材料表面产生撞击作用,可促使表面吸附的气体分子解吸或分解,也有利于引发化学反应;材料表面带有负电荷时,带正电荷的离子会加速向其冲击,所产生的溅射作用会将表面附着的颗粒性物质除去;等离子体中自由基的存在对清洗作用具有非常重要的意义,由于自由基易与物体表面发生化学连锁反应,产生新的自由基或进一步分解,最后可能会分解成挥发性的小分子;而紫外线具有很强的光能和穿透能力,可透过材料表面深达数微米而产生作用,使表面附着物质的分子键断裂分解^[4]。

图1简单描述了等离子体清洗的作用原理。主要是通过等离子体作用于材料表面使其产生一系列的物理、化学变化,利用其中所包含的活性粒子和高能射线,与表面有机污染物分子发生反应、碰撞形成小分子挥发性物质,从表面移除,实现清洁效果。可见,等离子体清洗技术具有工艺简单、高效节能、安全环保等显著优点。

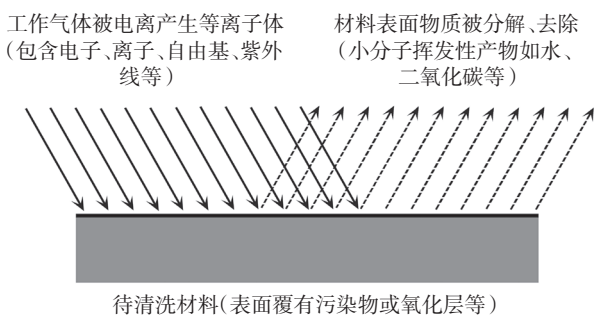


图1 等离子体清洗机理示意图
Fig.1 Mechanism schematic of plasma cleaning

1.2 清洗类型

根据反应类型不同,等离子体清洗技术可分为两类:等离子体物理清洗,即借助活性粒子和高能射线轰击而使污染物脱离;等离子体化学清洗,即通过活性粒子与杂质分子反应而使污染物挥发脱离。

(1) 激发频率对等离子体的清洗类型具有一定影响。例如,超声等离子体(激发频率,40kHz)发生的反应多为物理反应;微波等离子体(激发频率,2.45GHz)发生的反应多为化学反应;而射频等离子体(激发频率,13.56MHz)则涉及到物理、化学双重反应类型。

(2) 工作气体种类对等离子体清洗类型也具有一定影响。例如,惰性气体 Ar₂、N₂ 等被激发产生的等离子体主要用于物理清洗,借助轰击作用使材料表面清洁;而反应性气体 O₂、H₂ 等被激发产生的等离子体则主要用于化学清洗,借助活泼自由基与污染物(多为碳氢化

合物)发生化学反应,产生一氧化碳、二氧化碳、水等小分子,从材料表面移除。

(3) 等离子体清洗类型对清洗效果具有一定的影响。等离子体物理清洗可使材料表面的粗糙度增加,有助于提高材料表面的附着力;等离子体化学清洗可以显著增加材料表面的含氧、含氮以及其他类型的活性基团,有助于改善材料的表面浸润性。

1.3 效果与特点

与传统的溶剂清洗不同,等离子体是依靠其中所包含高能物质的“活化作用”达到清洗材料表面的目的,清洗效果彻底,是一种剥离式清洗。其清洗优势主要体现在以下几个方面^[5]:

(1) 清洗后的材料表面基本没有残留物,并且可以通过选择、搭配不同的等离子体清洗类型,产生不同的清洗效果,满足后续处理工艺对材料表面特性的多种需求;

(2) 由于等离子体的方向性不强,因此方便清洗带有凹陷、空洞、褶皱等复杂结构的物件,适用性较强;

(3) 可处理多种基材,对待清洗物件的要求较低,因此特别适合清洗不耐热和溶剂的基体材料;

(4) 清洗过后无需干燥或其他工序,无废液产生,同时其工作气体排放无毒害,安全环保;

(5) 操作简便、易控、快捷,对真空度要求不高或可直接采用大气压等离子体清洗工艺,同时此工艺避免了大量溶剂的使用,因此成本较低。

2 等离子体清洗设备及工艺

2.1 主要设备

用于等离子体清洗的典型设备为低压等离子体清洗机,如图2所示。

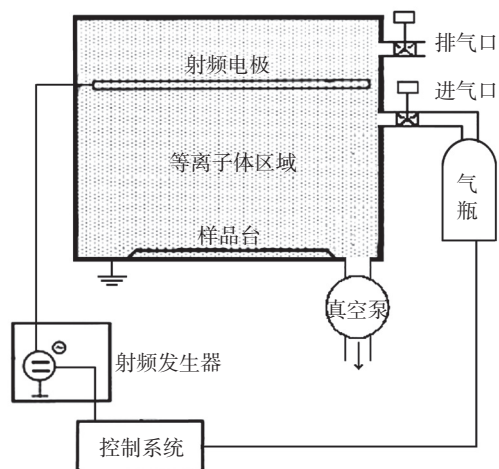


图2 低压等离子体清洗机结构示意图
Fig.2 Structure schematic of low-pressure plasma cleaning setup

由于等离子体的产生需要在低压条件下进行,需要真空设备和密闭系统,设备成本较高,且操作空间和待清洗物件尺寸容易受到限制,不便于大规模工业应用。因此近年来常压等离子体及其清洗技术的发展受到了广泛关注^[6]。图3所示为常压射流等离子体喷枪,是一种电容耦合射频放电装置,其等离子特性与辉光放电相似,用于清洗材料表面时可以根据被清洗污染物的特点选择工作气体。

另有一种常压空气介质阻挡放电等离子体清洗设备,可以在常压条件下对连续纤维、织物及其他大型片材产生良好的表面清洗效果^[7],如图4所示。介质阻挡放电(DBD)可产生宏观均匀、稳定的等离子体,放电强度相对较大,处理效率高。

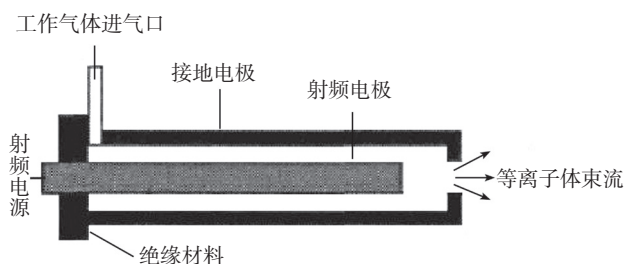


图3 常压射流等离子体喷枪结构示意图

Fig.3 Structure schematic of atmospheric plasma torch

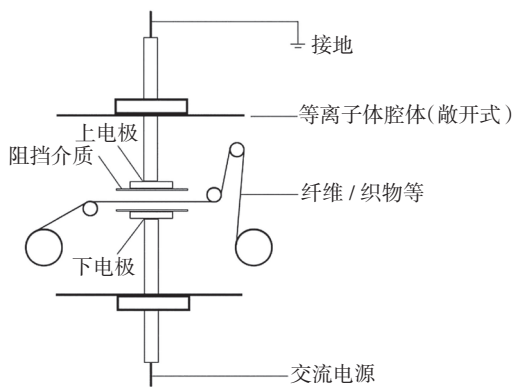


图4 常压介质阻挡放电等离子体发生装置结构示意图

Fig.4 Structure schematic of atmospheric DBD plasma setup

2.2 工艺参数

在等离子体清洗工艺当中,影响清洗效率的参数主要有以下几个方面:

(1) 放电气压: 对于低压等离子体,放电气压增加,等离子体密度越高,电子温度随之降低。而等离子体的清洗效果取决于其密度和电子温度两个方面,如密度越高清洗速率越快、电子温度越高清洗效果越好。因此,放电气压的选择对低压等离子体清洗工艺至关重要。

(2) 气体种类: 待处理物件的基材及其表面污染物具有多样性,而不同气体放电所产生的等离子体清洗速

度和清洗效果又相差甚远。因此应该有针对性地选择等离子体的工作气体,如可选用氧气等离子体去除物体表面的油脂污垢,选用氢氦混合气体等离子体去除氧化层。

(3) 放电功率: 放电功率增大,可以增加等离子体的密度和活性粒子能量,因而提高清洗效果。例如,氧气等离子体的密度受放电功率的影响较大。

(4) 暴露时间: 待清洗材料在等离子体中的暴露时间对其表面清洗效果及等离子体工作效率有很大影响。暴露时间越长清洗效果相对越好,但工作效率降低。并且,过长时间的清洗可能会对材料表面产生损伤。

(5) 传动速度: 对于常压等离子体清洗工艺,处理大物件时会涉及连续传动问题。因此待清洗物件与电极的相对移动速度越慢,处理效果越好,但速度过慢一方面影响工作效率,另一方面也可能造成处理时间过长产生材料表面损伤。

(6) 其他: 等离子体清洗工艺中的气体分配、气体流量、电极设置等参数也会影响清洗效果。因此需要根据实际情况和清洗要求设定具体的、适合的工艺参数。

3 在复合材料领域中的应用分析

自等离子体清洗技术问世以来,其应用便随着电子等工业的快速发展而逐渐增多。目前,等离子体清洗已广泛应用于半导体与光电工业,并在汽车、航空航天、医学、装饰等多个技术领域得到推广应用。近年来,等离子体清洗技术在聚合物表面活化、电子元器件制造、塑料胶接处理、提高生物相容性、防止生物污染、微波管制造、精密机械零件清洗等方面应用较多^[8]。下面着重讨论复合材料领域中等离子体清洗工艺的应用前景。

3.1 提高复合材料界面粘结性能

碳纤、芳纶等连续纤维具有质轻高强、热稳定性好、抗疲劳性能优异等显著特点,用于增强热固性、热塑性树脂基复合材料所得制成品已被广泛应用于飞行器、武器装备、汽车、体育、电器等多个领域。但是商业化的纤维材料表面通常会存在一层有机涂层,在复合材料制备过程中将会成为弱界面层而严重影响到树脂与纤维之间的界面粘结作用。因此,在制备复合材料之前,需要借助一定的处理手段将其去除。

采用等离子体清洗技术,可以有效避免化学溶剂对材料本体性能的损伤,在清洗材料表面的同时能够引入多种活性官能团,并增大表面粗糙程度,改善纤维表面自由能,有效提高树脂与纤维两相界面之间的粘结作用,提高复合材料的综合性能。图5所示为芳纶纤维经溶剂清洗和等离子体清洗之后增强热塑性聚芳醚砜树脂的层间剪切强度对比,表明在各自较佳条件下等离

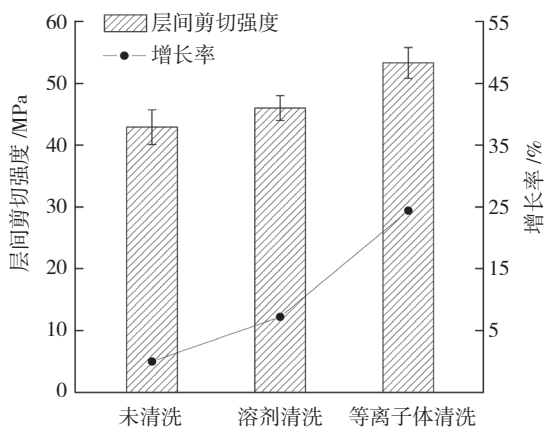


图5 芳纶纤维复合材料层间剪切强度对比

Fig.5 Comparison of ILSS of Aramid fiber reinforced composites

子体清洗对复合材料界面性能的提高作用更为显著。

3.2 提高复合材料制造工艺性能

复合材料液体模塑成型技术(LCM)主要有树脂传递模塑(RTM)、真空辅助树脂传递模塑(VARTM)、真空辅助树脂注射(VARI)和树脂膜渗透(RFI)等成型工艺。这类工艺的共同特点是将纤维预成型体放入模具腔体内,再在压力作用下注入液态树脂并使其充分浸渍纤维,再经固化、脱模等工序得到所需制品,具有低投入、高效率、高品质等优点。但是需要解决的问题是,LCM技术多存在树脂对纤维浸渍不理想,制品存在内部空隙和表面干斑等现象^[9]。由此可见,树脂对纤维表面的浸润性能会直接影响LCM成型工艺过程及其产品性能。因此,可以考虑通过采用等离子体清洗技术改善纤维表面的物理和化学性能,提高预成型体中纤维的表面自由能,使树脂在同等工艺条件下(压力场、温度场等)能够更加充分地浸渍纤维表面,提高浸渍均匀性,改善复合材料液体成型的工艺性能。

3.3 提高复合材料表面涂装性能

复合材料的成型过程需采用脱模剂,以保证其固化成型后能够有效地与模具分离,然而脱模剂的使用不可避免地会使复合材料贴膜面残留多余的脱模剂,造成待涂装表面的污染现象,产生弱界面层,使涂装后的涂层极易脱落。传统的清洗方式为采用丙酮等有机溶剂对表面进行擦拭或者采用打磨后清洗的方式,以除去残留在复合材料制件表面的脱模剂^[10]。然而,采用上述两种方法,不仅引入了有机溶剂的使用,而且由于打磨过程会造成大量粉尘污染,对环境造成严重影响并且危害操作人员的人身安全。而通过绿色环保的等离子体技术清洗后,复合材料待涂装面获得较佳可涂装状态,涂装可靠性提高,可以有效避免涂层脱落和缺陷等问题,涂装后表面平整、连续、无流痕及气孔等缺陷,涂层附着力

较常规清洗有明显提高,通过GB/T 9286试验结果分级1级,满足工程应用标准。

3.4 提高复合材料多个制件间胶接性能

对于某些应用场合,需要将若干复合材料制件通过胶接过程连接成整体,在此过程中,如果复合材料表面存在污染,较为光滑或呈化学惰性,则不易通过涂胶的方法实现复合材料制件间的胶接工序。传统的方式是采用物理打磨方法使复合材料制件的胶接面粗糙度增加,进而提高复合材料制件间的胶接性能。但此方法在产生粉尘污染环境的同时,不易达到均匀增加制件表面粗糙度的目的,易导致复合材料制件表面发生变形、破坏进而影响制件胶接面的性能。因此可以考虑采用简单易控的等离子体技术,有效、精准地清洁复合材料制件表面污染物,并同时改善其表面物理化学性能,最终获得良好的胶接性能。

4 结束语

等离子体清洗技术在复合材料领域中的应用,不论是用于改善复合材料的界面性能,提高液体成型工艺中树脂对纤维表面的润湿性能,还是用于清除制件表面污染层以提高涂装性能,或是改善多个制件之间的胶接性能,其可靠性大多是依赖于低温等离子体对材料表面物理以及化学性能的改善作用,去除弱界面层,或是增加粗糙度、提高化学活性,进而增强两个表面之间的浸润与粘结性能。

随着低温等离子体技术的日益成熟,以及清洗设备尤其是常压条件下在线连续等离子体装置的开发,清洗成本不断降低,清洗效率可进一步提高;等离子体清洗技术本身具有便于处理各种材料、绿色环保等优点。因此,在精细化生产意识逐渐提高的同时,先进的清洗技术在复合材料领域中的应用必然会更加普及。

参考文献

[1] 龙乐. 等离子体清洗及其在电子封装中的应用[J]. 电子与封装, 2008, 8(4): 12-15.
 LONG Le. Plasma cleaning and its application in electronics packaging[J]. Electronics & Packaging, 2008, 8(4): 12-15.
 [2] 李俊岭, 余慧. 等离子体在清洗中的应用浅谈[C]. 2003中国电子制造技术论坛暨SMT、SMD技术研讨会, 深圳, 2003.
 LI Junling, YU Hui. The applications for plasma cleaning[C]. 2003 China Electronics Manufacturing Technology Forum & SMT, SMD Technology Seminar, Shenzhen, 2003.
 [3] 杨赛丹, 吴瑞珉, 吕常青, 等. 常压等离子体技术应用于钢材清洗的现状与思考[J]. 世界钢铁, 2010, 10(4): 59-61.
 YANG Saidan, WU Ruimin, LÜ Changqing, et al. Current status and contemplation of steel cleaning by atmospheric plasma technology[J].

(下转第108页)