

低温常压等离子体材料表面改性研究

鞍山静电技术研究设计院 白敏冬 白希尧 张艳玲 付锐 张芝涛

【摘要】 在低温常压条件下,应用高频高压脉冲电晕放电,在电晕极附近产生高能量(20~50eV)的等离子体。高能等离子体撞击材料表面,使表面性能发生了改变。

关键词: 低温常压 高能等离子体 改性 半衰期

高能等离子体作用材料表面,使其发生复杂的物理、化学变化;材料表面的结构、成分和性能发生了改变,这就是等离子体材料表面改性技术。它可用于金属、天然和人工高分子、复合材料和涂料等工业中^[1]。利用高能等离子体处理方法可以提高金属表面的耐磨性、抗腐蚀性;可以提高塑料表面光洁度、耐磨性、强度和韧性;可以提高纤维的可纺性、亲水性、可染性;可以改善复合材料的粘接性;可以改善医用高分子表面与血液的亲合性;还可以改良材料的抗静电性、阻燃性等。高能等离子体改性只发生在材料表层,一般仅为几个埃到几百埃。因而改性只在材料表面,原来基体的性能不变;等离子体改性作用时间比较短,仅为几秒钟或几分钟;可以通过改变参数对材料表面改性控制,比较方便灵活;等离子改性在气体中进行,对环境无污染^[2]。

通常高能等离子体产生只在1.30~130Pa真空条件下放电室内产生,因而只能对一些小

批量、小产量的材料进行表面改性,该项技术被局限在实验室,或者半导体工业中。为此我们研究一种在低温(电子温度 $T_e=10^4\text{K}$,气体温度 T_g 稍高于室温)常压(0.1MPa)条件下产生高能的等离子体,把它用于改变材料表面的性能,为在国民经济中应用铺平道路。

1 基本原理

实验中将5000~50000Hz 高频率的,峰值为20~80kV 脉冲电压叠加在20~80kV 负直流高压上,电压前、后沿十分陡峭,其时间为 μs ~ $\text{m}\mu\text{s}$ 。前后沿上升、下降速率很大的脉冲电压,能发生频繁的脉冲电流电晕放电,高频率的激烈电场突变,使基态气体获得足够大能量,发生强烈的辉光放电,使空间气体迅速成为高浓度的高能等离子体。



高能等离子体中含有大量的激发态、亚稳态、游离粒子及各种离子、电子和光子,其化学性质都比基态气体分子活跃多了,能为化学反应提供丰富的活性粒子,其能量为几个~几十个电子伏特,对于结合能为几个~十个电子伏

的化学分子键材料,它的化学、物理变化是十分显著的。有机大分子材料的结合能如表1所示^[3],当有机大分子从等离子体的高能粒子获

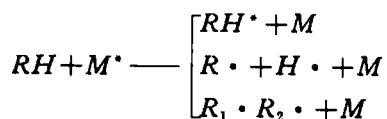
收稿日期: 1993-04-06

得能量,大于其结合键能时,分子键断裂,或者再复合以及基团置换。

表 1 有机大分子材料键的结合能

键	能量(eV)
C-H	4.3
C-N	2.9
C=O	8.0
C-C	3.4
C=C	6.1
C≡C	8.4
C-CL	3.4
C-F	4.4

高能电子和粒子(M^*)与表面大分子作用的反应^[3]:



大分子被激发或电离,分子断裂或脱氢生成自由基。

高能等离子体的粒子轰击材料表面,一方面使材料表面的原子或基团通过分解、解吸、溅射、刻蚀等脱离表面。另一方面,通过注入、基团置换、聚合、接枝等可以在材料表面引入新的原子或分子。

2 实验装置

低温常压高能等离子体材料表面改性实验装置如图 1 所示,高压脉冲电源 6 产生的高频高压脉冲叠加在直流负高压上,输送给电晕极 A 上,A 与 K(接地极)之间产生高浓度的高能等离子体被改性材料 2 经过电晕放电空间,处理时间在 0.1s~5min。它与等离子体实行物理接触,可以悬浮在 AK 之间,或者贴在 A 或 K 极上,处于电绝缘状态。没有净电流通过材料基体,或者有定向净电流通过材料基体,这时,材

料相当产生等离子体电极的一部分。

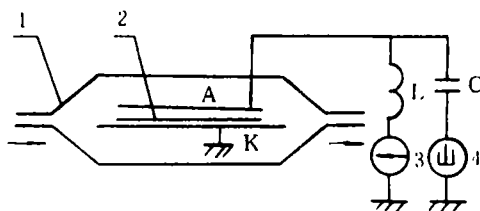


图 1 材料表面改性实验装置

1. 反应器 2. 材料基体 3. 高压直流电源
4. 高压脉冲电源 A. 电晕极 K. 接地极

3 实验结果与讨论

表面改性的实验装置如图 1 所示。实验用深绿色尼龙绸作表面改性的试材,在反应器中处理 5min,实验时温度 12℃,压力 102.3kPa。测试仪器为 TYPES-5109 STATIC HONEST-METER(半衰期测定仪),实验数据如表 2 所示。实验序号 1、2、3 采用高频高压脉冲电源,脉冲电压幅值为 8kV,频率 6~6.5kHz,脉冲宽度为 $\mu s \sim m\mu s$,序号 4、5 是用 6.5kHz 脉冲高压叠加在 40kV 静电电压上。产生高浓度等离子体电极为陶瓷钨极(钨丝烧结在陶瓷上)或 $\Phi 0.3mm$ 钢丝。

从实验数据可以看出,用高能等离子体处理的尼龙绸表面,其性能发生了很明显变化,它的半衰期从 3min 提高到 7.8~54.5min,提高了 1.6~17.2 倍。另外,尼龙绸改性的程度与电极形式、形状、布与电极的距离有关。用陶瓷钨极作电极处理试材比用钢丝作电极的效果好,半衰期分别为 19.0min、54.5min、42.0min。陶瓷钨片型比圆型的处理效果好,半衰期分别为 54.5min、42.0min,布与电极越近,等离子作用越强,效果越好,表中序号 2,陶瓷钨极、片型,布与电极距离为 0,半衰期为 54.5min,效果最好。从实验结果表明,在低压、低温条件下产生的高能等离子体,完全可以使材料表面性能改变。

表2 尼龙绸半衰期实验数据之一

实验序号	电极形式	电压峰值(kV)	脉冲频率(kHz)	布与电极距离(mm)	半衰期(min)
0	—	0	0	—	3.0
1	陶瓷钨极,圆形	8	6.0	0	19.0
2	陶瓷钨极,片形	8	6.5	0	54.5
3	陶瓷钨极,片形	8	6.5	5	42.0
4	钢丝,Φ0.3mm	8,直-40	6.5	95	13.0
5	钢丝,Φ0.3mm	8,直-38	6.5	65	7.8

图2为尼龙绸处理时间与半衰期的关系曲线,实验在压力为102.3kPa,温度为23℃条件下进行。实验装置如图1所示,反应器1中通入氩气(Ar)。高压脉冲电源6产生的电压幅值为8kV,频率为6.5kHz。电晕极A为陶瓷钨极片型,A与试材间距离为4mm。由图2可知,处理时间在0~0.5min之内,尼龙绸的半衰期值由4.05s下降到1.6s。此时,电晕极辉光放电,产生的高能度Ar等离子体作用于尼龙绸表面,使其表面大分子链断裂,半衰期下降,抗静电性增强。处理时间在0.5~5.0min之内,尼龙绸半衰期又逐渐上升,由1.6s上升到3.4s。此时,试样表面又引入基团,发生了交联,使尼龙绸的半衰期上升,抗静电必下降。由此可见,用Ar等离子体处理尼龙绸时,要按实际需要,选择最佳的处理时间。

如表3所示,实验1[#]、2[#]都选用最佳的处理时间30s(按抗静电性最好)。1[#]只通入Ar气

体,流量为0.3m³/h。在高能Ar等离子体作用下,尼龙绸的半衰期由3.35s降到2.64s,抗静电性增强。序号2[#]在通入Ar等离子体处理30s后,立即向反应器中通入丙烯酸

($\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$)。这样尼龙绸表面经Ar等离子体轰击后,大分子链断裂生成活化基团,与丙烯酸价接,使其半衰期值从3.35s降到1.50s,尼龙绸的抗静电性又进一步增强,且性能稳定,不会严重衰减。

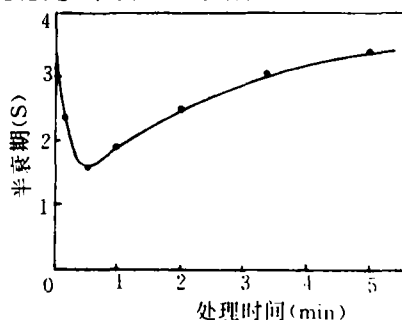


图2 尼龙绸处理时间与半衰期关系曲线

表3 尼龙绸半衰期实验数据之二

序号	压力(kPa)	温度(℃)	湿度(%)	电压峰值(kV)	脉冲频率(kHz)	电极形式	布与电极距离(mm)	通气种类	流量(m ³ /h)	处理时间(s)	半衰期(s)
1	102.3	24	19.3	—	—	—	—	—	—	—	3.35
2	102.3	24	19.3	8	6.5	陶瓷钨极片形	4	Ar	0.3	30	2.64
3	102.3	24	19.3	8	6.5	陶瓷钨极片形	4	Ar CH ₂ CHCOCH	0.3	30	1.50

4 结 论

(1) 应用高频高压脉冲电晕放电,产生高能(20~50eV)的等离子体,可以在低温常压条件下,对尼龙绸表面改性,使其抗静电性增强。省去常规方法产生高能等离子体的真空系统和具有严格密封的真空钟罩反应器。使等离子体表面改性技术的实用化成为可能。

(2) 用高能等离子体处理尼龙绸表面时,要按不同的需要,选择合适的工艺条件。如若提

高抗静电性要选择最佳处理时间,并通入丙烯酸蒸汽价接等等。

参 考 文 献

- 1 张厚先等. 应用低温等离子体改善材料的粘接性能,物理. 1989,6(18),353~354
- 2 景俊海等,低温等离子体在材料表面改性中的应用,表面技术,1991,4(20),1~5
- 3 裴晋昌. 低温等离子体技术在纺织工业中的应用,物理. 1986,7(15),417~421

DP01 常温磷化液

性能:DP01 磷化液属锌系双组份浓缩液,既可采用喷淋施工也可采用浸渍法施工,据有溶液稳定,使用方便,可在环境温度下形成致密、均匀的灰色磷化膜,膜重约为 1.6—2.5g/m²,与各内油漆的结合力良好,适合于各类家用电器、汽车、钢家具、仪器仪表等产品的漆前磷化处理,不仅提高漆膜的丰满度、光亮亮度,而且能显著提高涂层抗蚀性能。

1. 技术指标

游离酸	30—60 点
总 酸	≥300 点
比 重	1.20—1.30
外 观	绿色

2. 使用方法

2.1 工作液的配制

取 5% 的浓缩磷化液放于槽内,加水到所需体积搅匀后,再加 0.2% 的促进剂充分搅动后即可。

2.2 工艺参数

游离酸	0.6—1.2 点
总 酸	14—24 点

温 度	15—45℃
磷化时间(浸)	5—15min
磷化时间(喷)	2.5—3min

2.3 工作液的日常维护

在平常使用过程中要尽量保持磷化槽内清洁,维持溶液的游离酸和总酸在工艺要求范围内;溶液的酸度可依据以下数据进行调整,使 1 吨磷化工作液降低 1 点游离酸,中合剂的用量约为 0.8kg;总酸升高 1 点,浓缩磷化液的补加量约为 4—6kg。如果溶液的游离酸和总酸都在工艺要求范围内,磷化效果不好,应补加促进剂 1—2kg/吨槽液。

3. 工艺流程

除油—水洗—酸洗—水洗—中合—水洗—表调—磷化—水洗—烘干—涂装

所 地:重庆石桥铺联芳村马家岩(红旗纸箱厂路口)

电 话:(0811)96250 BP 机:752630 传 2116
联系人:张强 邮编:630039

ABSTRACT

Ion Engineering And The Ion Engineering Center Of Japan

Zhang Jin, Yu Qi

(Chongqing University, No. 59 Research Institute of China Ordnance Industries)

A new science and technology-Ion Engineering and its applications are introduced. It is said that the Ion Engineering Center of Japan represents the advanced level of this science and technology in the world.

Keywords: Ion engineering

The Diffusion Resistance Of Ion-plated TiN Film

Liu Dejun, Yu Feng, Wang Jiegan

(Nanjing University Of Aeronautics And Astronautics)

The possibility of the ion-plated TiN film as a diffusion barrier (middle layer) between substrate and heat resistant coating at high temperature is studied. The results show that the oxidation resistance of the specimen with TiN middle layer increases greatly, and that the TiN layer has excellent stability and diffusion resistance at certain temperature range. The mechanism of the TiN film as a diffusion barrier is explained as that it can prevent the Al atoms inside the resistant coating from diffusing into the substrate.

Keywords: TiN film, Ion-plating, Diffusion barrier

A Study Of Thermal Spraying On The Inside Surface Of High Power Dry Circuit Load

Kang Hui

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics)

High power dry circuit load needs a layer of attenuating material sprayed on the inside surface. This layer can absorb the remained micro-wave and decrease the radiation of high frequency power. In order to meet the strictly required electrical property and vacuum of the dry circuit load, various materials, spraying processes and the layer thickness are studied. And finally, the optimized material, spraying processes and parameters are obtained. The cohesive mechanism of the coating is also analyzed.

Keywords: Thermal Spray, Dry circuit load, Micro-wave

Study On Material Surface Modification By Plasma At low Temperature And Normal Pressure

Bai Mindong, Bai Xiyao, Zhang Yanling, Fu Rui, Zhang Zhitao

(Anshan Research And Design Institute Of Electrostatic Technology)

High energy plasma can be produced around the corona electrode by using high frequency and high voltage pulse corona discharge under low temperature and normal pressure. High energy plasma impacts the material surface and makes the surface performances modified.

Keywords: high energy plasma, modification, half-life