

等离子体表面工程新进展

崔福斋, 郑传林

(清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 概述了等离子体表面工程的主要内容、适用范围, 着重从传统金属工业、聚合物、生物医用材料、制备纳米材料等 5 个方面说明了等离子体表面工程在该领域的应用, 指出大气压下的等离子体技术和功能高分子材料等离子体表面处理技术是今后发展的重要方向。

关键词: 等离子体; 表面工程; 表面改性

中图分类号: TG 174.442; O539 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2003)04-0007-05

New Progress of Plasma Surface Engineering

CUI Fu-zhai, ZHENG Chuan-lin

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: This paper reviewed the plasma characteristics and usage, the application of plasma surface engineering in traditional metal industry, polymeric, biomedical materials, nano-materials fabrication etc. were discussed intensively. It indicated that the plasma process in atmosphere and plasma surface techniques for functional polymeric materials are the main directions of development in the future.

Key words: plasma; surface engineering; development

0 引言

表面工程是经表面预处理后, 通过表面涂覆表面改性或多种表面工程技术复合处理改变固体金属表面或非金属表面的形态化学成分组织结构和应力状态等, 以获得所需表面性能的系统工程^[1]。而等离子体技术的应用, 有力地推动着表面工程的发展, 并形成了等离子体表面工程这样一个活跃的分支。随着科学、技术和经济的发展以及全人类对生存环境和生存质量的要求, 等离子体表面工程正在发挥出越来越重要的作用。文中对等离子体表面工程所涉及的等离子体技术、特点、新工艺及其应用做了介绍, 重点介绍了发展趋势。

1 低温等离子体功能、特性

等离子体是离子和电子群的近似电中性的集合体^[2]。当对某一物质从低温开始加热时, 从固态逐渐融化变成液态, 进而蒸发成气态。进一步继续加热, 温度升高, 单个原子将电离成电子和带正电的离子, 形成了物质的第 4 态, 即等离子体。等离子体分为高温等离子体和低温等离子体。等离子体

表面工程用的是低温等离子体。

低温等离子体通常是由气体放电所产生的。气体放电等离子体的性质主要有: 在宏观上为电中性; 有很高的导电率; 化学反应较热化学反应易于进行。

低温等离子体的作用机制可以归结为粒子的非弹性碰撞^[3]。等离子体中载能电子与气体分子(原子)发生非弹性碰撞, 将能量转换成基态分子(原子)的内能, 发生激发、离解和电离等一系列过程, 使气体处于活化状态。

和其它方法相比, 等离子体表面处理具有以下优点: 等离子体具有更高的温度和能量密度。因此, 在等离子体辅助作用下易于产生活性成分, 从而引发在常规化学反应中不能或难以实现的物理变化和化学变化, 活性成分包括紫外和可见光子、电子、离子和自由基; 可以精确地控制表面处理工艺参数; 节省能源; 减少污染, 这对环境保护和实现可持续发展显得更有意义。

2 等离子体表面技术在传统金属工业中的应用

等离子体表面技术广泛用于优化金属材料的表面特性, 即材料的抗磨损、增硬度、减摩擦、耐疲劳、耐腐蚀等。

收稿日期: 2003-03-28; 修回日期: 2003-05-12

作者简介: 崔福斋(1945-), 男(汉), 江苏连云港人, 教授, 博导。

2.1 提高金属表面抗腐蚀能力

离子氮化又叫等离子体渗氮,是最多用于钢铁表面的耐磨抗腐蚀处理的一种传统方法。通过对铁和钢进行离子渗氮来提高其摩擦和耐腐蚀特性^[4-6]。这是因为在铁中形成了如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{N}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{N}$,而在不锈钢表层形成“扩展的奥氏体”。目前采用等离子源离子注入方法^[7,8],它区别于单能量的氮离子注入法,样品浸没在等离子体中并加上高负电压。在电场中,这些离子被加速而注入到样品中。注入过程,与常规直线离子注入相似,即用高能离子在材料表面近距离区域注入。与其不同的是,离子从四面八方同时注入到样品上而没有视线限制,因此可以处理形状较复杂的样品,且注入粒子的能量范围宽。注入其它的离子,如碳或同时注入氧、氮、碳离子也可提高金属的耐腐蚀性能。利用双层辉光等离子渗金属技术对钢铁进行Ni-Cr共渗及NiCrMoNb多元共渗可以大幅度提高其抗腐蚀性能^[9,10]。

2.2 提高金属的硬度和磨损特性

等离子化学热处理利用辉光放电来激活各种特殊工艺所需的气体源,可以实现诸如渗氮、渗碳和渗硼等。所形成的渗层含有固溶体和化合物相,可提高金属材料的硬度^[11,12]。等离子渗碳能可靠地形成高的碳浓度梯度,而不产生炭黑,并在每个特定的工件表面温度下,都能促进碳元素的快速扩散^[13]。从总体看,技术上最为成熟的还是离子渗氮,它是工业上广泛采用的生产工艺,各种模具经离子渗氮处理后其寿命可提高2~5倍^[14]。目前,等离子体源离子注入用于提高金属材料的表面硬度。Maeindl S用氮等离子源离子注入法对奥氏体不锈钢AISI316进行渗氮,结果与未渗氮的样品相比,表面硬度增加,耐磨损能力增加了1~2个数量级^[15]。Zeng Z M等对9Cr18马氏体不锈钢分别进行氮等离子源离子注入(PIII)和金属等离子体源离子注入(MEPIII)处理^[16],结果显示,经过氮离子PIII和MEPIII处理之后,样品的显微硬度和抗疲劳性得到很大的提高,尤其是(Mo+N)离子注入增加效果达79%。我国在离子多元渗、离子渗金属研究方面处于领先地位。双层辉光等离子体表面冶金技术是我国发明的等离子体表面处理技术^[17],它可以在普通碳钢表面形成高速钢,增加表面硬度和抗磨性,从而替代价格昂贵的进口双金属锯条,成功地试用于锯切工业。

各种硬质涂层和薄膜也广泛地应用于抗磨场合^[18]。利用空心阴极离子镀和多弧离子镀技术,在金属表面沉积TiN膜,这在刀具和模具应用上已相当普遍。在模具上沉积硬质涂层的主要优点包括降低成形力,减少粘着磨损,提高表面光洁度,提高生产率并延长模具寿命。另外, Si_3N_4 ,AlN用在铝型材挤压模上也具有相似的效果,其使用寿命优于718、P20钢。PCVD制备的金刚石膜、DLC及CN膜也可以用于刀具上,且效果良好。

等离子喷涂是以等离子弧为热源的热喷涂,和其它热喷涂技术相比,具有等离子弧温度高、电离度高、可控性好的特点用于制备质量要求高的诸如 Al_2O_3 ,SiC, Ti_2AlN 等耐蚀、耐磨、抗高温和特殊功能涂层,已在航空航天、机械制造、冶金、石油化工、交通运输和高新技术领域里获得广泛应用。

3 等离子体表面技术在聚合物上的应用

低温等离子体对聚合物材料的表面改性由于具有良好的性能而广泛地应用于包装、航空、印刷、生医、微电子、汽车和纺织等行业。但日益增长的工业发展水平对聚合物材料的表面性能如粘附性、浸润性、阻燃性和电学性能等提出了更高的要求,利用等离子体对其进行表面改性已经引起研究人员的广泛兴趣。但由于聚合物材料表面自由能低,故而导致浸润性能不好。用化学的方法来改善其特性不但会损坏聚合物基质,而且有污染,同时还需消耗大量的能量,成本高;而用低温等离子体处理克服了这些缺点,既省水省电又不污染环境^[19]。Moon S I等用氩等离子体来处理UHMPE纤维^[20],表明等离子体在UHMPE纤维表面上产生微针孔,而这些微针孔通过在UHMPE纤维与树脂间的机械交联作用从而增加表面粘附性。通过机械交联作用而增加表面粘附性的前提条件是UHMPE纤维与乙烯树脂间相互浸润。在金属表面上聚合有机物或使聚合物的表面金属化都涉及到聚合物与金属之间的粘附性问题。最近在这方面的研究相当多^[21-23]。如Zhang M C等研究聚四氟乙烯(PTFE)与铝金属间的粘附^[24],他们先用氩等离子体(频率为40 kHz,功率为35 W,氩气的压强为80 Pa)对PTFE进行预处理,并暴露在大气中约10 min以产生氧化物和过氧化物,然后在其上进行丙烯酸脂甘油醇即GMA的接枝共聚,再进行热蒸发铝,结果使带有GMA

接枝共聚物的 PTFE 与 Al 之间的粘附力是 PTFE 与 Al 间的 22 倍,是仅经过 Ar 等离子体预处理的 PTFE 与 Al 之间的 3 倍。Dayss E 分别用 3 种方法^[25](机械粗糙法,氧气、氮气和氩气低压等离子体法以及产生中间层法)对聚丙烯进行处理,研究金属在其上的粘附特性,结果是机械粗糙法在提高聚丙烯与铜之间的粘附力方面有效,而等离子处理会导致更好的结果。国外还有等离子体化学气相沉积技术应用于塑料窗用玻璃、汽车百叶窗和氙灯、卤灯的反光镜的报道^[26]。

4 等离子体表面技术在生物医用材料中的应用

由于低温等离子体的独特特性,最近几年在生物医药领域中已经引起人们越来越多的注意和兴趣。如用等离子体杀菌^[27];用等离子体喷涂^[28]和离子束辅助沉积^[29]在钛金属上形成含羟基的磷灰石来研究骨移植;研究可用做生物材料的有机化合物、金属、聚合物等材料的生物相容性^[30~33]。利用聚合物、金属材料制成的生物功能材料已广泛应用于人造器官、组织移植、血管手术等方面。由于血液对异体材料非常敏感,故材料的血液相容性在生物相容性中非常重要,这直接关系到临床使用的安全性和有效性。研究表明血液相容性与材料基片的表面特性如表面亲水性、表面的化学组成有关^[34]。在治疗冠状血管疾病时,常用的临床方法是做冠状血管成形术(PTCA),即在血管中用金属扩张物将血管撑开。但金属支架仍有较高的凝血性(这是因为金属表面常带有正电核且表面自由能高的缘故),Lahann J 等^[35]在金属表面用 CVD 方法聚合氯化对二甲苯,再用 SO₂ 微波等离子体处理。结果表明:经过 SO₂ 等离子体处理后接触角下降到 15°,材料表面的亲水性提高。在研究人类血液纤维蛋白在其上的吸附试验中发现:经过二氧化硫等离子体处理后,纤维蛋白的吸附由原先的 95% 下降到 54%,血小板的吸附也大大下降,材料的血液相容性得到提高。另外用等离子体技术在医用金属表面沉积 DLC、CN 膜、Ti-O 膜,其血液相容性得到很大提高^[36]。又如,有一些研究小组在材料中引入某些功能团如磷,可以提高生物环境与功能材料间的血液相容性。最近,等离子体化学微图形技术用于移植、组织培养等离子体技术在生物医药领域中又有一个新的应用趋势,如果对于整个微图形表面生物相

容性或生物惰性都能得到保证,那么微图形细胞培养可以在生物工程中发挥极大的作用。

5 等离子体表面技术用于制备纳米材料

用各种等离子体和离子束制备材料技术来研制具有纳米结构或一维、二维纳米尺度的材料的工作。实际上很多工作是用纳米科技的新眼光来看过去做过的工作,或受到启发而改进的工作。如直流等离子体增强热丝 CVD 制备的对准排列的碳纳米管、纳米 TiN/TiB₂ 多层膜、纳米 TiAlN/VN 多层膜、纳米颗粒金刚石、TiC、TiN、CrN、Al₂O₃ 等,纳米层金刚石膜等。在 TiN 中添加少量软金属的 Cu,发现 Ti-Cu-N 超硬膜强度得到了显著增强,最大可达 45 GPa。经过仔细研究发现其原因是超硬膜中有某种纳米相出现。

6 等离子体表面技术新趋向

等离子体表面处理技术在国民经济领域中显得越来越重要。在 PSE2002 会上,Thomas Lampe 博士报告了关于汽车工业中的等离子体技术应用,列举了汽车上大多数主要部件,现在都需要用等离子表面技术处理。例如在发动机系统、操纵系统,甚至门锁系统中的零件表面都只有利用等离子体表面处理技术才能达到要求^[37]。由于等离子体技术重要性的增加,一些新技术随之发展。

6.1 大气压下的等离子体技术

常压下,气体放电产生的高度非平衡等离子体中电子温度(数万度)远高于气体温度(室温 100 左右)。在非平衡等离子体中可能发生各种类型的化学反应,主要决定于电子的平均能量、电子密度、气体温度、有害气体分子浓度和共存的其它气体成分。这为一些需要很大活化能的反应如大气中难降解污染的去除提供了理想途径。另外也可以对低浓度、高流速、大风量的含挥发性有机污染物和含硫类污染物等工业废气进行处理。

大气压下的等离子体技术正迅速发展。如空心阴极大气压等离子体源技术、大气压下微波持续的新型等离子体、大气压 PE-CVD 技术、用网状电极的放电大气压等离子体技术、用介电层放电大气压等离子体技术等。PSE2002 会上,日本的名古屋大学 Sugai H 和俄罗斯 Tomsk 均有关于该方面的报告。实际应用中成功的例子包括大面积太阳能电池

用多晶硅膜和 Si_3N_4 膜的制备、大面积有机材料表面处理、大面积雷达反射镜面处理, 以及用于新一代液晶显示的等离子体辅助硅氧化处理等。

6.2 功能高分子材料的等离子体表面处理技术

用于高分子材料的等离子体表面工程技术包括以下 2 大类: 一类是用等离子体技术在高分子表面镀膜或使其表面改性。在 高分子材料表面镀金属、陶瓷、DLC 膜等。如在三维多孔高分子材料内部镀膜和内表面改性的技术。关于增强镀层和高分子基体间结合力的研究; 关于在 高分子材料用等离子体技术接枝化学功能团的研究也引起重视。另一类是关于利用等离子体技术聚合制备高分子材料 (plasmopolymerisation), 可译为“等离子体高分子合成”。捷克 Charles 大学的 Biederman H 报告了用氩气 RF 溅射聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 靶, 使溅射的 PE 和 PP 分子碎片和在等离子体中合成聚四氟乙烯 (PTFE) 的方法。他还提到用这种工艺合成含金属的等离子体高分子膜。其他等离子体高分子的合成还有聚对二甲苯、甲基戊烯、CFX、氯化的聚酰亚胺等, 并发现它们与普通的相应高分子相比性能上有所不同。

参考文献:

- [1] 徐滨士, 张振学, 马世宁, 等. 新世纪表面工程展望 [J]. 中国表面工程, 2000, 13(1): 2-5.
- [2] [美] 罗思 J R. 工业等离子体工程(第一卷) [M]. 科学出版社, 1998.
- [3] Masudas, et al. Pulse corona induced plasma chemical process: a horizon of new plasma chemical technologies [J]. Pure & Appl Chem. 1988, 60(5): 727.
- [4] Suny Y, Bell T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitride 316 austenitic stainless steel [J]. wear, 1998, 218(1): 34-42.
- [5] Menthe E, Rie K T. Plasma nitriding and plasma nitrocarburizing of electroplated hard chromium to increase the wear and the corrosion properties [C]. in: TUB raunschweig, ed. Surface and Coatings Technology Proceedings of 1997, 1st Asian European International Conference on Plasma Surface Engineering, Switzerland: Elsevier Sequoia S A Lausanne, 1999, 217-220.
- [6] Bloyce A, Qi P Y, Dong H, et al. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance [J]. Surf. Coat. Technol. 1998, 107(23): 125-132.
- [7] Liu B, et al. A new method for inner surface modification by plasma source ion implantation (PSII) [J], Nucl. Instrum. Methods B, 2001, 184: 644-648.
- [8] Blawert C, et al. Surface treatment of nitriding steel 34CrAlNi7: a comparison between pulsed plasma nitriding and plasma immersion ion implantation [J], Surf. Coat. Technol. 1998, 98: 1181-1186.
- [9] 徐重. 双层辉光等离子体渗金属发展现状和展望 [J]. 表面工程, 1997 (1): 4.
- [10] Zhang X, et al. A study of nickel-based corrosion resisting alloy layer obtained by double glow plasma surface alloying technique [J], Surf. Coat. Technol. 2000, 131: 378-382.
- [11] Skoric B. Influence of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of steel with subsequent PVD surface treatments [J]. Thin Solid Films, 1998, 317: 486-489.
- [12] Nunogaki M, Transformation of titanium surface to TiC-or TiN-ceramics by reactive plasma processing [J]. Materials and Design, 2001, 22: 601-604.
- [13] Sudarshan T S, 表面改性技术 [M]. 范玉殿, 等译, 工程师指南, 清华大学出版社, 1992: 297.
- [14] 黄拿灿, 等. 等离子体表面改性技术及其在模具中的应用 [J]. 1998 (7): 30.
- [15] Maeindl S, et al, Nitriding of austenitic stainless steels using plasma immersion implantation [J]. Surf. Coat. Technol. 1998, 100-101: 372-376.
- [16] Zeng Z M, et al. Surface modification of steel by metal plasma immersion ion implantation using vacuum arc plasma source [J]. Surf Coat Technol. 1999, 120-121: 659-662.
- [17] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展 [J]. 中国工程科学, 2002, 4(2): 36.
- [18] 闻立时, 黄荣芳. 离子镀硬质膜技术的最新进展和展望 [J]. 真空, 2000, (1): 1.
- [19] Chen J R, et al. Wettability of poly (ethylene terephthalate) film treated with low temperature plasma and their surface analysis by ESCA [J]. J Appl Poly Sci, 1999, 72: 1327-1333.

- [20] Moon S I, et al. The mechanical interlocking and wetting at the interface between argon plasma treated UHMPE fiber and vinylester resin [J]. J Mater Sci, 1999, 34: 4219-4224.
- [21] Wolany D, et al. Combined TOF SIMS XPS study of plasma modification and metallization of polyimide [J]. Surface and Interface Analysis, 1999, 27: 609-617.
- [22] Ulrike S, Peter M, Norbert K. Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion [J]. Surf. Coat. Technol. 2001, 142-144: 507-511.
- [23] Bugaev S P, et al. Production of large-area coatings on glasses and plastics [J]. Surf Coat Technol. 2000, 131: 474-480.
- [24] Zhang M C, et al. Adhesion enhancement of thermally evaporated aluminum to surface graft copolymerized poly (tetrafluoroethylene) film [J]. J Adhe Sci. Technol, 1999, 13: 819-835.
- [25] Dayss E, et al. Surface modification for improved adhesion of a polymer metal compound, Surf. Coat [J]. Technol, 1999, 116-119: 986-990.
- [26] Suchentrunk R, Fuesser H J, Staudigl G, et al. Plasma surface engineering - innovative processes and coating systems for high-quality products [J]. Surf Coat Technol, 1999, 112 : 351-357.
- [27] Hendricks Sara K, et al. Plasma deposited membranes for controlled release of antibiotic to prevent bacterial adhesion and biofilm formation [J]. Biomed Mater Resear, 2000, 50(21): 60-170.
- [28] Ferraz M P, et al. In vitro growth and differentiation of osteoblast like human bone marrow cells on glass reinforced hydroxyapatite plasma sprayed coatings [J]. J Mater Sci: Materials in Medicine, 1999, (10): 567-576.
- [29] Luo Z S, Cui F Z, et al. In vitro and in vivo evaluation of degradability of hydroxyapatite coatings synthesized by ion beam-assisted deposition [J]. Surf Coat Technol, 2000, 131: 192-195.
- [30] Poncin Epaillard F, et al. Plasma modification of cellulose derivatives as biomaterials [J]. Appl Poly Sci, 1992, 44(9): 1513-1522.
- [31] Hsu S H, et al. Improved cell adhesion by plasma induced grafting of L-lactide onto polyurethane surface [J]. Biomaterials, 2000, 121(4): 359-367.
- [32] Trigwell S, et al. Effects of surface treatment on the surface chemistry of NiTi alloy for biomedical applications [J]. Surf Interface Analysis, 1998, 26(7): 483-489.
- [33] Baquey C, et al. Plasma treatment of expanded PTFE offers a way to a biofunctionalization of its surface [J]. Nucl Instrum Methods B, 1999, 151:255-262.
- [34] Lin J C, et al. Surface characterization and platelet adhesion studies of plasma polymerized phosphate and its copolymers with dimethylsulfate [J]. Biomaterials, 1999(20): 1439-1447.
- [35] Lahann J, et al. Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating [J]. Mater Sci: Materials in Medicine, 1999(10): 443-448.
- [36] Cui F Z, et al. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films [J]. Surf Coat Technol. 2000, 131: 481-487.
- [37] Thomas Lampe. Plasma surface engineering in automotive industry-trends and future possibilities [C]. Garmisch-Partenkirchen, Germany. PSE2002, 2002 :9-13.
-
- 作者地址：北京 清华大学 材料系 100084
E-mail: cuifz@mail.tsinghua.edu.cn ; Tel: (010)62772850
- 行业信息 ·
- ### 装备再制造技术国防科技重点实验室 通过专家验收
- 装备再制造技术国防科技重点实验室自2001年总装备部批准建立以来，坚持“边建设、边运行”和“开放、联合、交流”的原则，在2年多的时间内其硬件建设、软件建设、学术成果和人才培养各方面取得重要进展。近日在装甲兵工程学院通过专家验收，标志着我军装备再制造工程正式启动。
- 包括8位院士在内的专家们听取了重点实验室建设总结报告、经费决算报告、实验室安全和环保审查报告，考察了研究成果演示，检查了实验室仪器设备人员到位情况。验收委员会一致认为：装备再制造技术国防科技重点实验室已达到建设计划任务书的要求，同意通过验收，建议批准该实验室投入正式运行。