

Investigación en nuevos recubrimientos sobre composites y plásticos técnicos, con funcionalidades específicas para el sector transporte y biomédico

Jorge Velasco Manrique¹, Manuel Ignacio González², Carlos Alonso Sastre³, Esteban Cañibano Álvarez⁴,
María Teresa Fernández Peña⁵

¹Fundación CIDAUT, Boecillo (Valladolid), España. Email: jorvel@cidaut.es

²Fundación CIDAUT, Boecillo (Valladolid), España. Email: mangon@cidaut.es

³Fundación CIDAUT, Boecillo (Valladolid), España. Email: caralo@cidaut.es

⁴Fundación CIDAUT, Boecillo (Valladolid), España. Email: estcan@cidaut.es

⁵Fundación CIDAUT, Boecillo (Valladolid), España. Email: maifer@cidaut.es

Resumen

El presente trabajo recoge la metodología y los resultados de la investigación en procesos de pretratamiento, aplicados a materiales composites y plásticos técnicos, como etapa preparatoria para la posterior deposición de recubrimientos (cerámicos y metálicos), mediante proyección térmica por arco eléctrico. La metodología de trabajo comprende la ejecución de ensayos y estudios de degradación térmica de los materiales sustrato, así como la realización y posterior análisis de pretratamientos de tipo mecánico (chorreado), láser (marcado superficial) y químico (grabado con ácidos y bases). La calidad de las soluciones planteadas se evalúa mediante la inspección visual de las muestras, micrografías, medidas de rugosidad superficial y ensayos de adherencia del recubrimiento. Finalmente, la selección del recubrimiento más adecuado se hace considerando criterios técnicos y de escalabilidad.

Palabras clave: recubrimientos, proyección por arco, composite, plástico técnico, pretratamientos

Abstract

The present works summarizes the methodology and the main results on the investigation of pre-treatment processes applied to composite materials, as well as technical polymers, as a preliminary stage for the subsequent coating deposition (ceramic and metallic materials are considered), by means of wire arc spraying technology. The work methodology entails the realization of experimental tests and analyses about the thermal degradation of substrate materials, as well as the execution and evaluation of different kinds of pre-treatments: mechanical (sand blasting), laser (surface etching) and chemical (acid and base etching). The quality of the proposed pre-treatment solutions is assessed through visual inspection of the test samples, micrographs, surface roughness measurements and coating adhesion tests. Finally, the selection of the most suitable coating will be made taking into consideration technical criteria, as well as the potential for industrial scalability.

Keywords: coatings, wire arc spray, composite, technical polymer, pretreatment

1. Introducción

En las últimas décadas se observa una tendencia cada vez mayor a emplear materiales de altas prestaciones, tales como los composites y los plásticos técnicos, en distintos sectores de la industria. Esta tendencia es

particularmente evidente en el sector transporte (automoción y aeronáutica) y biomédico. Las principales razones que explican esta tendencia se encuentran en que, además de poseer unas propiedades intrínsecas elevadas (módulo elástico y resistencia específica), los composites y plásticos

técnicos combinan una alta libertad en el diseño de componentes con la capacidad de ser producidos en masa a un coste razonable [1]. Estas excelentes propiedades son el resultado de los enlaces covalentes que conforman las cadenas de macromoléculas, así como los enlaces de van der Waals que conectan las cadenas entre sí, en el caso de los materiales termoplásticos.

A pesar de todo ello, en los próximos años, por su potencial uso en aplicaciones con mayores o muy específicos requerimientos, se va a exigir a estos materiales prestaciones mejoradas, como por ejemplo una mayor resistencia a la temperatura, reducción de operaciones de mantenimiento causadas por desgaste o erosión, reducción de emisiones en el espectro del infrarrojo, conductividad eléctrica superficial o resistencia a la degradación causada por la luz ultravioleta, entre otras.

Así, la combinación en un único sistema híbrido, de las propiedades intrínsecas de los materiales composites y plásticos técnicos por un lado, y de las propiedades específicas de los materiales de recubrimiento de naturaleza metálica y/o cerámica por otro (Figura 1), permitiría obtener un material con prestaciones mejoradas, el cual combine de forma óptima las cualidades de los componentes a nivel individual.

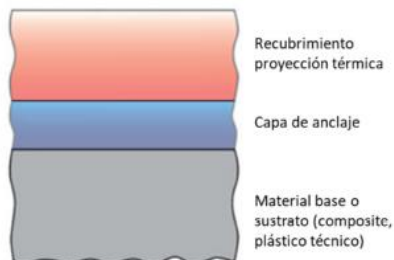


Figura 1. Esquema de un sistema de recubrimiento con capa de anclaje

En esta línea, el proyecto COMP_COAT en el que participan Cidaut, Aciturri, CTME, Imatec y MPB, todas ellas empresas radicadas en la región de Castilla y León (España), persigue el desarrollo de soluciones técnicas al reto anteriormente planteado. Concretamente, se plantean soluciones técnicas con potencial de ser escaladas mediante la generación, por distintas técnicas de proyección térmica (arco eléctrico, HVOF o proyección por plasma atmosférico), de recubrimientos de altas prestaciones sobre sustratos de composite o plásticos técnicos (Figura 2). El principal reto tecnológico a superar en el proyecto se encuentra en la necesidad de conseguir una buena adhesión de los materiales proyectados sobre el material sustrato, dada la disparidad de propiedades térmicas, mecánicas y químicas entre ambos tipos de materiales [2], así como la relativamente baja resistencia térmica de los

materiales base en comparación con los sustratos metálicos comúnmente empleados en la industria.

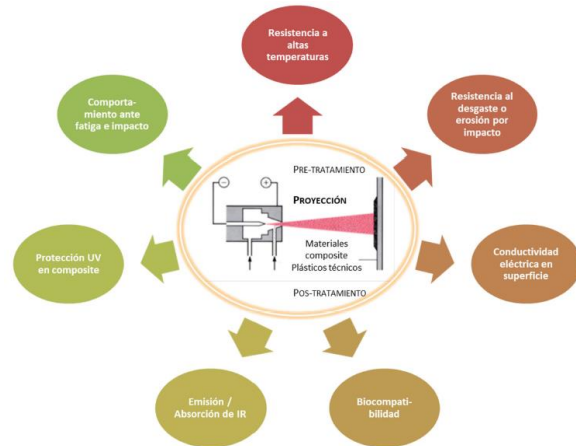


Figura 2. Planteamiento general del proyecto COMP_COAT

La adhesión obtenida entre el sustrato y el recubrimiento es, fundamentalmente, el resultado de tres procesos que tienen lugar durante el proceso de proyección térmica: el pretratamiento superficial, mediante el cual se prepara la superficie para el proceso de proyección; el proceso de proyección propiamente dicho, cuyo resultado está muy influido por los parámetros de proceso; y la aplicación de post-tratamientos tras la deposición del recubrimiento. El trabajo aquí presentado se centra principalmente en la primera de las fases, la ejecución de pretratamientos sobre distintos materiales sustrato.

2. Metodología

2.1. Proceso de proyección por arco eléctrico

La proyección térmica es una tecnología de recubrimiento superficial que permite obtener recubrimientos delgados (0,04-3 mm), a partir de un material de aporte en forma de polvo o hilo, materiales que experimentan una acción combinada de calentamiento, más una elevada velocidad, generada a través del uso de gases a presión, creando un haz de partículas que incide sobre la superficie a recubrir.

Específicamente, en la técnica de proyección térmica por arco eléctrico empleada por CIDAUT en el marco de este proyecto, la pistola de proyección se alimenta con dos alambres metálicos, que sirven como electrodos; inicialmente estos se encuentran aislados uno del otro y avanzan de manera simultánea y automática, movidos por el equipo, hasta encontrarse en un punto por delante de la fuente de gas, que es el medio que transportará las partículas metálicas fundidas hasta el sustrato, generadas por un corto

circuito al entrar en contacto ambos alambres (Figura 3). El chorro de gas comprimido fluye a través de la zona del arco y proyecta el metal líquido en forma de gotas fundidas sobre el sustrato.

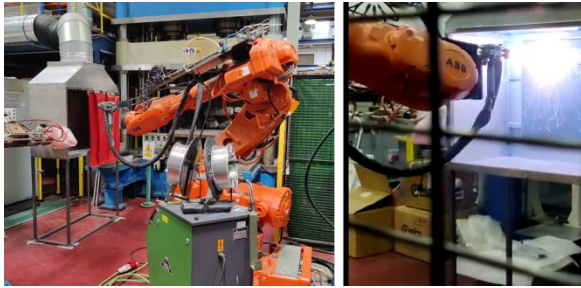


Figura 3. Instalación robotizada de proyección por arco eléctrico parada (izq.) y en funcionamiento (der.)

2.2. Selección de pretratamientos

La preparación del sustrato para la proyección térmica es un aspecto esencial para favorecer la adhesión de las partículas proyectadas [3]. Los procesos de preparación de la superficie buscan aumentar la rugosidad de la superficie del sustrato y favorecer la formación de una unión mecánica entre las partículas que impactan y la superficie del sustrato. Para la preparación de la superficie de sustratos con matriz polimérica, se identificaron distintas soluciones técnicas [4,5,6], eligiendo finalmente las siguientes opciones: tratamiento químico (soluciones ácidas y básicas), tratamiento mecánico (chorreado) y tratamiento térmico (láser).

El grabado químico (“etching”) se ha venido usando para tratar compuestos plásticos, con la finalidad de modificar la rugosidad y la química de la superficie. La solución ácida de uso común para el tratamiento de materiales compuestos incluye sustancias tales como H_2SO_4 (ácido sulfúrico) y HNO_3 (ácido nítrico), mientras que la solución básica incluye NaOH (hidróxido de sodio).

El chorreado es un proceso de tratamiento de superficie ampliamente utilizado en variedad de diferentes industrias, con propósitos muy diversos. En él, a un medio abrasivo se le proporciona una velocidad mediante una aceleración a través de una boquilla, por medio de aire comprimido. Durante este proceso, la rugosidad de la superficie aumenta como resultado de la erosión y la eliminación del material causada por el impacto de partícula abrasivas a alta velocidad.

El tratamiento con láser aumenta la temperatura de la superficie, creando una zona afectada por el calor (ZAT) y modificando los elementos químicos de la superficie [7]. La activación por láser permite obtener superficies perfectamente definidas y reproducibles. Una elección de parámetros adecuada permite

modificar la superficie del composite sin dañar las fibras más próximas a la superficie [8, 9], lo que es muy complicado de conseguir mediante el granallado debido a la geometría y la velocidad de las partículas que se emplean

2.3. Ejecución de pretratamientos

A continuación se describe la metodología seguida para el estudio de la influencia de los pretratamientos sobre la adherencia del recubrimiento proyectado posteriormente

Estudio de degradación térmica del sustrato:

Tanto durante la ejecución de los pretratamientos, como durante la proyección de material propiamente dicha (y especialmente cuando no hay capa de anclaje), el objetivo es conseguir la deformación de una pequeña capa superficial del material, de modo tal que se favorezca el enclavamiento mecánico entre el material proyectado y el sustrato, sin inducir un daño en el recubrimiento que potencialmente pueda mermar sus propiedades mecánicas. Para ello, debe prestarse especial atención a la temperatura de transición vítrea (T_g), dado que si la temperatura superficial excede T_g significativamente, es muy probable que aparezca degradación en el sustrato. En la Tabla 2 se muestran los valores de T_g para algunos de los sustratos considerados en el proyecto.

Tabla 2. T_g de materiales sustrato

Material	T_g (°C)
Resina epoxy	200
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	145-155
Poliamida (PA)	80
Polieterimida (PEI)	215-230

Para analizar la degradación térmica del sustrato, inicialmente se colocaron las muestras de 25 mm x 25 mm sobre una lámina de teflón, y se introdujeron en una prensa precalentada a 300°C (garantizando así que se excede T_g para todas las referencias), Figura 4. Con ambas placas de la prensa, en contacto estrecho con los materiales, se mantuvo la temperatura durante 20s. Finalmente se retiraron las muestras y se enfriaron en un baño de agua.

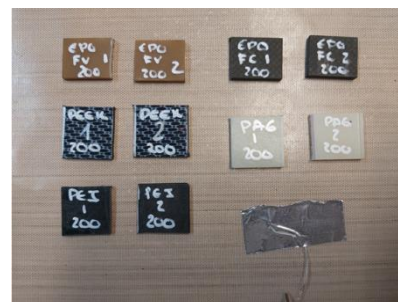


Figura 4. Probetas para el estudio de degradación térmica

Pretratamiento mecánico (chorreado):

El pretratamiento mecánico consistió en un chorreado de la superficie del material a tratar. Se realizaron pruebas empleando diferentes tipos de abrasivos (composición y geometría de grano), distintas presiones de chorreado y distintos tiempos de exposición, sobre materiales de naturaleza termoplástica (PPS, PA, PEEK) y termoestable (epoxy).

De acuerdo con los resultados extraídos del análisis del estado de la técnica, el proceso de chorreado se detiene y se considera aceptable cuando la rugosidad superficial (R_a) del sustrato alcanza las 20-25 μm .

Pretratamiento láser:

El pretatamiento láser llevado a cabo consistió en el marcado de una superficie circular de 20 mm de diámetro, empleando un láser de 20W de potencia nominal, a diferentes niveles de potencia (% de la potencia nominal) y velocidades de desplazamiento del haz. El pretratamiento se llevo a cabo sobre materiales de naturaleza termoplástica (PPS, PA) en formato subpanel de 150 mm x 150 mm y termoestable (epoxy), este último con dos tipos de refuerzo, fibra de vidrio y fibra de carbono, de dimensiones 50 mm x 20 mm, para evaluar el efecto de las mismas sobre la absorción de energía del composite.

De forma análoga al caso anterior, se considera que la ejecución del proceso es válida cuando la rugosidad superficial (R_a) del sustrato alcanza las 20-25 μm , sin que en este caso la superficie presente un aspecto de degradación térmica. En la Figura 5 se muestran algunos ejemplos del resultado del pretratamiento láser.

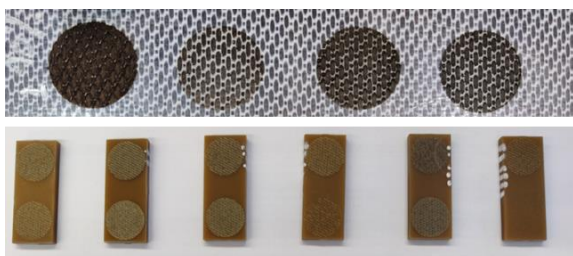


Figura 5. Ejemplos de realización de pretratamientos láser sobre material termoplástico (PPS, arriba) y termoestable (epoxy, abajo)

Pretratamiento químico:

El estudio del marcado superficial por el efecto de ataque químico se llevó a cabo impregnando la superficie de probetas (resina epoxy reforzada con fibras de vidrio y de carbono (termoestable), y de

poliamida (termoplástico)), con diversos ácidos y bases, durante distintos períodos de tiempo, analizándose tras el período de exposición al químico el estado superficial de las muestras mediante microscopía, así como la afectación/activación química superficial mediante análisis FTIR. Las condiciones de ensayo (las muestras de ensayo, de dimensiones 50 mm x 20 mm, se presentan en la Figura 6) se detallan a continuación:

- Sustancias químicas: H_2SO_4 , HNO_3 (ácidos), y NaOH (base)
- Tiempos de exposición: 30 min, 1h, 2h, 4h

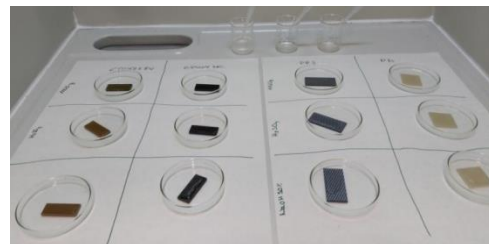


Figura 6. Pruebas de pretratamiento químico

Estudio de adherencia:

Una vez ejecutados los pretratamientos mecánico (chorreado) y láser, y descartado el pretratamiento químico (ver 3.4) por la complejidad de su ejecución y variabilidad de los resultados, se determinó el grado de adhesión de las superficies resultantes según el estándar ASTM C633-2017 sobre probetas con geometría de disco de una pulgada de diámetro, ejecutándose los ensayos en máquina universal de tracción (Figura 7). Para obtener resultados comparables, se proyectó sobre muestras pretratadas mediante ambos métodos (en las condiciones más favorables de pretratamiento para cada caso) una capa de Sn, ejecutada en condiciones idénticas para todos los casos, y se registró el nivel de carga a la que se produce el fallo. Se consideró ensayo válido aquel en el que el fallo se produjo en la intercara entre el recubrimiento y el sustrato.



Figura 7. Probetas pretratadas y recubiertas (izq) para la ejecución del ensayo de adhesión (der).

Durante esta etapa, se persiguió un doble objetivo: determinar la existencia de distintos comportamientos respecto a la adhesión entre sustratos termoplásticos y termoestables; y determinar qué pretratamiento conduce a niveles de adhesión más altos.

3. Resultados

En esta sección se presentan los resultados del estudio realizado para la determinación del pretratamiento más adecuado a ejecutar en posteriores etapas del proyecto.

3.1. Degradación térmica de los materiales sustrato

Tras analizar las muestras, se aprecia una influencia limitada de la T_g sobre la integridad de los plásticos técnicos y composites, siendo en la práctica la temperatura de fusión el parámetro más limitante. En la Figura 8 se muestran las probetas antes y después de la exposición a alta temperatura. Puede verse cómo únicamente la poliamida ha sufrido una degradación significativa, habiéndose fundido casi por completo. En cuanto al resto de materiales, permanecen inalterados tras el proceso.

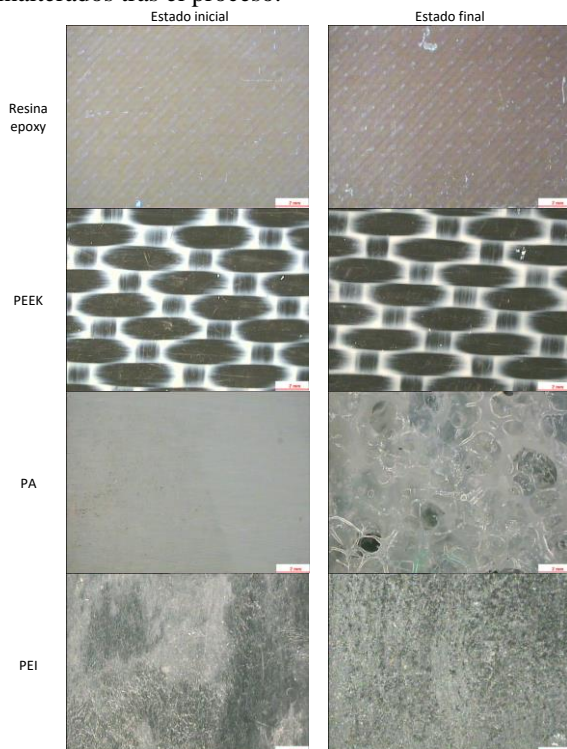


Figura 8. Resultados del estudio de degradación térmica tras exposición a 300°C durante 20s (Escala 2 mm)

3.2. Pretratamiento mecánico (arenado)

Se analizó el efecto de la naturaleza del material (termoplástico o termoestable) sobre la eficacia del pretratamiento mecánico. En la Figura 9 y en la

Figura 10 se muestran, respectivamente, la rugosidad superficial (R_a) medida en diferentes instantes a lo largo de un proceso de pretratamiento de 3 minutos.

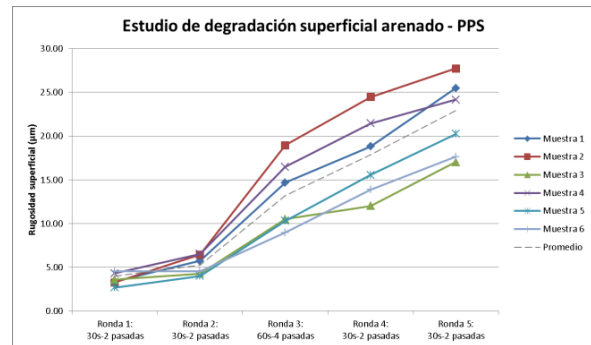


Figura 9. Rugosidad superficial medida durante el pretratamiento mecánico de termoplástico - PPS

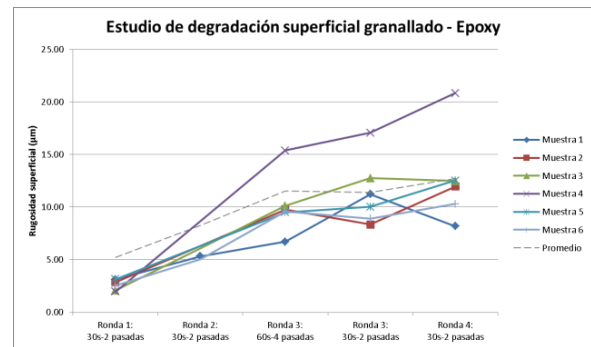


Figura 10. Rugosidad superficial medida durante el pretratamiento mecánico de termoestable - epoxy

Atendiendo a las gráficas, puede observarse como el pretratamiento mediante chorreado es eficaz sobre ambos tipos de material base, presentando una evolución aproximadamente lineal y predecible de la rugosidad superficial a lo largo del tiempo de tratamiento. La velocidad a la que se degrada el material es ligeramente superior en el caso del material termoplástico, muy probablemente debido a la presencia de enlaces de van der Waals entre las cadenas poliméricas, menos intensos que los enlaces covalentes presentes en los materiales termoestables, y por tanto, más susceptibles de romperse bajo una acción externa.

3.3. Pretratamiento láser

En la Figura 11 se exponen los resultados de las mediciones de rugosidad superficial realizados sobre muestras tratadas mediante marcado láser, con el fin de establecer comparaciones entre:

- Distintos materiales: termoplástico (PPS) y termoestable (epoxy), este último con distintos refuerzos (fibras de vidrio y de carbono)

- Distintos aportes de energía: es decir, distintas combinaciones potencia del láser – velocidad del haz
- Distintos estados superficiales iniciales de las muestras: cara molde o lisa (“L” en la leyenda del gráfico inferior), y cara rugosa o bolsa (“R” en la leyenda del gráfico inferior)

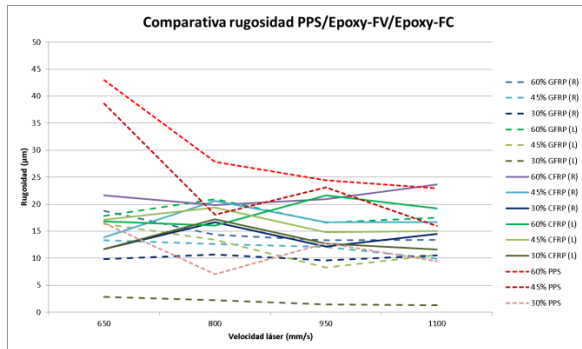


Figura 11. Rugosidad superficial medida durante el pretratamiento láser

A la vista de los resultados, las principales observaciones a realizarse son:

- Para mismos parámetros de láser, la rugosidad es más alta en los materiales termoplásticos, nuevamente debido a la existencia de enlaces más débiles y, por tanto, más fáciles de romper.
- La rugosidad tiende a crecer conforme se aumenta la potencia del láser y se reduce la velocidad de desplazamiento del haz, debido al mayor aporte energético.
- La naturaleza del refuerzo no tiene una influencia decisiva en la rugosidad medida
- A bajas energías, el estado superficial de la pieza, si esta ya es rugosa, puede enmascarar el efecto del pretratamiento.

Un aspecto muy a tener en cuenta en el pretratamiento láser es que, debido al hecho de que este proceso se basa en la aplicación de energía muy concentrada sobre una región muy pequeña de la muestra, la posibilidad de degradar en exceso el sustrato, incluso con aportes energéticos relativamente pequeños, es mucho más elevada que en el caso del pretratamiento mecánico.

Este efecto se ilustra en la Figura 12 (dimensiones totales de las imágenes 0.65 x 0.5 mm), donde se muestra el efecto de distintos grados de aporte energético sobre el estado superficial de muestras de PA reforzada con fibras de vidrio. En ella puede apreciarse como, a bajos niveles de aporte energético (altas velocidades de desplazamiento del haz láser y baja potencia), se revelan algunas de las fibras del composite, se distinguen las trayectorias seguidas por

el láser, y la degradación es limitada; a niveles medios de aporte energético (velocidades de desplazamiento y potencias medias), la cantidad de fibras expuestas es mayor, y aparecen regiones en las que la matriz se ha fundido total o parcialmente; y a altos niveles de aporte energético (velocidades de desplazamiento bajas y potencias altas), ha tenido lugar la fusión total de la matriz del composite.

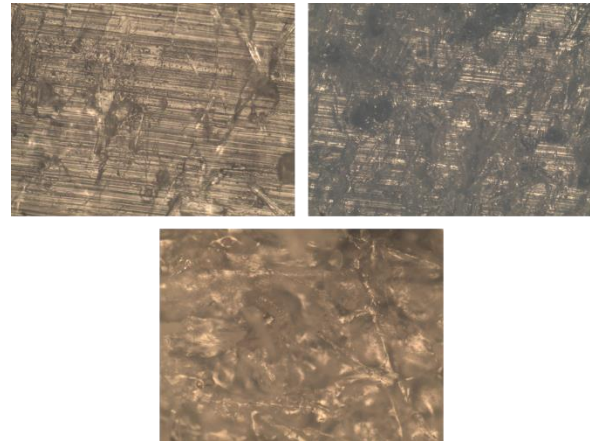


Figura 12. Efecto del aporte energético del pretratamiento láser sobre el nivel de degradación superficial del material base.

3.4. Pretratamiento químico

Los resultados del pretratamiento químico difieren notablemente en función de la naturaleza del material base (no así de la presencia o no de refuerzo, ni de su naturaleza) y del tiempo de exposición. En líneas generales, se observa que el efecto de NaOH es inapreciable independientemente del tiempo de exposición, mientras que los ácidos (H_2SO_4 y, sobre todo, HNO_3) sí provocan alteraciones superficiales en los materiales, provocando la disolución del sustrato.

Además, es interesante mencionar que en todos los casos la afectación superficial viene acompañada de un incremento de la rugosidad superficial del material. Este efecto es mucho más evidente sobre la poliamida, en la que incluso se observó una reducción en el espesor de las muestras. Por el contrario, de acuerdo con la literatura disponible, otros plásticos técnicos como PEEK, permanecen intactos en presencia de la mayor parte de ácidos.

A modo ilustrativo, se presenta en la Figura 13 el caso de ataque con HNO_3 sobre epoxy reforzada con fibra de carbono.



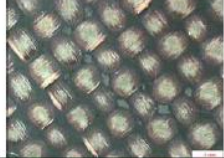

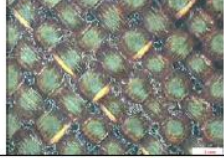
Tiempo de ataque	Microscopía	Espesor (nm)	Rugosidad (µm)
inicial		4,06	2,65
30min		4,06	3,34
1h		4,07	6,98
2h		4,06	7,36
4h		4,09	10,29

Figura 13. Resultados del pretratamiento químico con HNO₃ sobre epoxy/fibra de carbono (Escala 2 mm).

En cuanto al análisis FTIR, en algunos casos aparecen cambios en la intensidad o desaparición de algunas bandas de absorción, lo que es indicativo de alteraciones químicas en la superficie del material. Un ejemplo se muestra en la Figura 14.

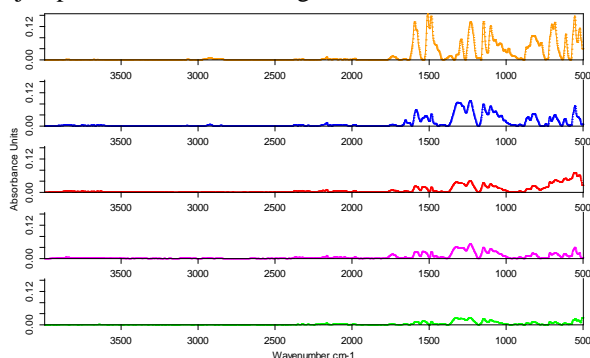


Figura 14. Análisis FTIR con evidencia de alteraciones superficiales en el sustrato.

No obstante, conviene destacar que resulta muy complicado evitar que los químicos impregnen otras superficies de las probetas además de la superficie de interés. Además, en los casos donde se registró una degradación significativa, se observaron indicios (en las micrografías), de afectación del material en el espesor, lo cual es un efecto peligroso en la práctica y por tanto no deseado.

3.5. Estudio de adherencia

Los resultados de los ensayos de adherencia de recubrimiento de Sn, se recogen en la Figura 15 para el caso de un material termoplástico (PPS) y en la Figura 16 para el caso de un material termoestable (epoxy), ambos reforzados con fibra de vidrio.

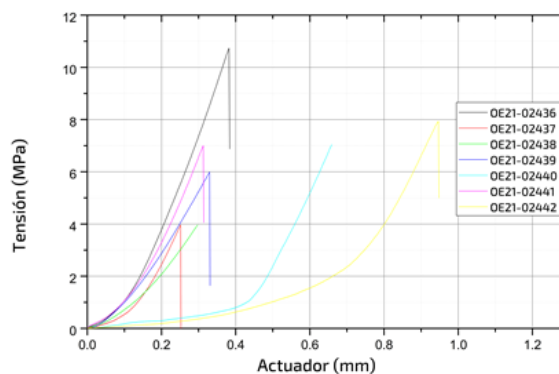


Figura 15. Resultados del ensayo de adhesión sobre material termoplástico

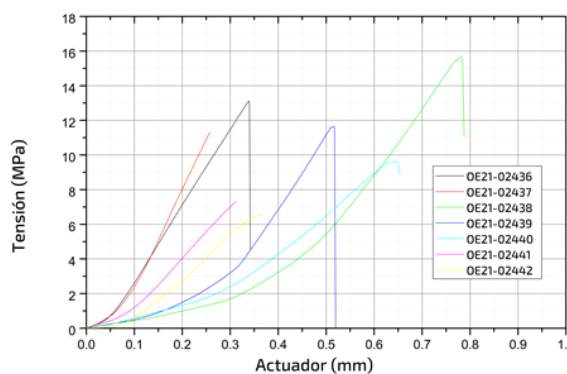


Figura 16. Resultados del ensayo de adhesión sobre material termoestable.

Atendiendo a las figuras, puede observarse como, a priori, la adhesión es superior en el caso del material termoestable, si bien lo más destacable en ambos casos es la gran variabilidad de los resultados obtenidos, tanto en lo relativo a la tensión de adhesión como al desplazamiento máximo antes del fallo del recubrimiento.

Posteriormente, se analizó el efecto del pretratamiento (láser y mecánico), sobre la adhesión del recubrimiento de Sn. Para poder comparar resultados, se escogió PPS como sustrato común a todas las pruebas. Los resultados se presentan en la Figura 17 (en color rojo para pretratamiento láser, en color negro para pretratamiento mecánico). En ambos casos se observa una dispersión elevada en términos de desplazamiento, si bien bastante repetitiva en términos de tensión, así como un comportamiento ligeramente mejor en el caso de las muestras sometidas a pretratamiento mecánico.

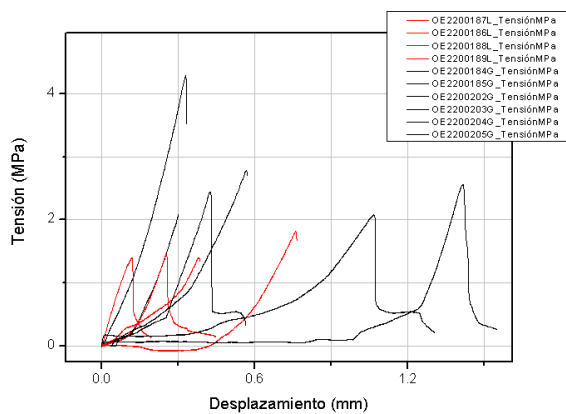


Figura 17. Resultados comparativos de pretratamiento mecánico (negro) y láser (rojo)

4. Conclusiones

Del trabajo expuesto anteriormente, las principales conclusiones extraídas se enumeran a continuación:

- Metodología propuesta y mostrada en este paper, adecuada a los fines que se buscaban en esta fase del proyecto COMP COAT.
- Los materiales preseleccionados son susceptibles de ser empleados en procesos de recubrimientos térmicos, tales como proyección por arco eléctrico.
- Desde un punto de vista de una posible industrialización de los procesos de pretratamiento, el chorreado de la superficie, así como el tratamiento láser pueden considerarse como prometedores para esta aplicación, no así el tratamiento químico, debido a las complejidades asociados a su ejecución.
- El grado de adherencia alcanzado con los pretratamientos ejecutados, en las pruebas preliminares con recubrimiento de Sn, alcanza un valor más que aceptable.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto para la Competitividad Empresarial de Castilla y León (ICE) la financiación del proyecto COMP_COAT “Investigación en nuevos recubrimientos sobre composites y plásticos técnicos con funcionalidades específicas para el sector transporte y biomédico”, con número de expediente CCTT4/20/VA/0001.

6. Referencias

- [1]. K. Bobzin, W. Wietheger, M. A. Knoch. Development of Thermal Spray Processes for Depositing Coatings on Thermoplastics. *Journal of Thermal Spray Technologies*, 30, 157-167 (2021)
- [2]. M. Botana, F. Serrano. Caracterización superficial avanzada de superficies de CFRP previa a la unión adhesiva. Tratamiento superficial con peel ply vs láser UV. *Materiales Compuestos* 4(2), 97-103 (2020)
- [3]. Yudhanto A. et al. Surface preparation strategies in secondary bonded thermoset-based composite materials: A review. *Composites: Part A* 147, 106443 (2021)
- [4]. Yang, G. et al. The influence of surface treatment on the tensile properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites-bonded joints. *Composites Part B*, 160, 446–456 (2019)
- [5]. Martínez-Landeros, V.H. et al. Studies on the influence of surface treatment type, in the effectiveness of structural adhesive bonding, for carbon fiber reinforced composites. *Journal of Manufacturing Processes*, 39, 160-166 (2019)
- [6]. Tao R. et al. Laser-based surface patterning of composite plates for improved secondary adhesive bonding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 109, 84-94 (2018)
- [7]. Suna C. et al. The effect of laser ablation treatment on the chemistry, morphology and bonding strength of CFRP joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 84, 325–334 (2018)
- [8]. Gustke K. et al. Enhancement of the adhesion of wire arc sprayed coatings on carbon fiber-reinforced plastic by surface laser structuring. *Coatings*, 11, 467 (2021)
- [9]. Lim S.J. et al. Effect of laser surface treatments on a thermoplastic PA 6/carbon composite to enhance the bonding strength. *Composites: Part A* 137, 105989 (2020)