

УДК 620.1:669.295

С.В. Сибилева, С.А. Каримова

**ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ  
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ (ОБЗОР)**

*Рассмотрены различные способы обработки поверхности титановых сплавов, обеспечивающие увеличение прочности и стойкости клеевых соединений титан–титан, титан–композит к воздействию повышенных температур и влажности. Представлены как традиционные способы обработки поверхности, такие как травление в кислотах и анодное оксидирование, так и новые плазменные и лазерные методы. Проведен анализ влияния способов обработки титановых сплавов на физико-химические характеристики поверхности, прочность и стойкость клеевых соединений.*

**Ключевые слова:** титановые сплавы, обработка поверхности, клеевое соединение, шероховатость поверхности, испытания на прочность.

*Various methods of titanium alloys surface treatment which enhance bond strength and durability of titanium-titanium, titanium-composite adhesive joints when exposed to elevated temperatures and humidity have been considered in this review. Both traditional methods of surface treatment such as acid etching or anodisation and novel plasma spray and laser treatments have been discussed. The influence of titanium alloys treatment on physical-chemical properties, joint strength and durability of adhesive joints have been analyzed.*

**Key words:** titanium alloys, surface treatment, adhesive bonding, surface roughness, durability tests.

Титановые сплавы широко применяют в авиационной и аэрокосмической промышленности благодаря исключительному соотношению прочности сплава к его массе и высокой устойчивости к повышенным температурам и коррозии. Кроме того, наблюдается тенденция увеличения доли титановых материалов в конструкциях авиационной техники всех типов и назначений. Например, за последние 50 лет в плане самолетов фирмы «Boeing» количество деталей из титановых сплавов увеличилось в 20 и более раз [1]. При производстве изделий детали или листы из титановых сплавов чаще всего соединяются при помощи клеев, что позволяет сократить затраты на производство по сравнению с клепкой и снизить массу конструкций [2]. Известно, что адгезия органических покрытий (клеев, лакокрасочных материалов и др.) к титану и его сплавам довольно низкая. Основной задачей исследований в данной области является улучшение адгезионных свойств с помощью различных способов обработки поверхности титановых сплавов. Следует отметить, что первоначальные результаты испытаний на прочность клеевых соединений и адгезию лакокрасочных покрытий к поверхности титановых деталей после кратковременного воздействия условий окружающей среды при относительной влажности (до 70%) могут существенно отличаться от результатов, полученных после испытаний при повышенных температурах и относительной влажности 95% и выше. Следовательно, еще одной не менее важной задачей является изыскание способов увеличения стойкости клеевых соединений во всеклиматических условиях.

Работы в этом направлении ведутся с 1950-х гг.

На данный момент существует множество патентов и опубликованы результаты исследовательских работ, в которых описаны различные способы обработки поверхности титановых сплавов с целью улучшения адгезионных свойств и увеличения стойкости клеевых соединений. Существует несколько теорий адгезии [3, 4], однако чаще всего образование связи «клей–подложка» объясняется механическим сцеплением клея с шероховатой поверхностью подложки и образованием межатомных и межмолекулярных связей между клеем и подложкой. Для получения прочного клеевого соединения необходимо удалить окалину и загрязнения с поверхности, а также придать ей следующие основные характеристики: смачиваемость, макро- и, в большей степени, микрошероховатость\*, механическая и химическая устойчивость поверхностного оксида [5]. В настоящее время интенсивно ведутся разработки и исследования в области композиционных материалов [6–8], и в случае клеевого соединения «титан–композит» в обработке нуждается не только поверхность металлической подложки, но и композиционного материала [9, 10].

В данной работе используются следующие сокращения:

АР – адгезионное разрушение;

АГН – анодное оксидирование в гидроксиде натрия;

АП – атмосферная плазма;

\* Макрошероховатость поверхности характеризуется наличием макроотклонений от идеальной геометрической формы или неровностей профиля  $\geq 1$  мкм, микрошероховатость – наличием микроотклонений  $\leq 0,1$  мкм.

АХК – анодное оксидирование в хромовой кислоте;

ДО – дробеструйная обработка;

ЗГ – золь-гель обработка;

КО – кислотнo-основная обработка;

КПТ – каталитическое травление в растворе NaOH–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

КРК – когезионное разрушение по клею;

КРО – когезионное разрушение по оксиду;

ЛО – лазерная обработка;

МФФ – модифицированная фосфатно-фтористая обработка;

ПН – плазменное напыление;

ПП – полимерное покрытие;

ПТ – травление в растворе NaOH–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

ТГН – травление в растворе NaOH;

ТК – травление в кислотах;

ТПСК – термопластичный стеклокомпозит;

ТРСК – терморективный стеклокомпозит;

ФФ – фосфатно-фтористая обработка;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

ANaTESi – анодное оксидирование в растворе NaTESi;

DA – обработка в растворе DAPCO;

DIARC – обработка плазмой в вакууме при низкой температуре;

PJ – обработка в растворе Pasa-Jell 107;

TU – обработка в растворе TURCO 5578;

VAST (Vought abrasive surface treatment) – механохимическая обработка.

Классификация способов обработки по степени шероховатости поверхности после обработки включает три группы [11, 12]:

I – низкая степень макро- или микрошероховатости;

II – высокая степень макро- и низкая степень микрошероховатости;

III – отсутствие макро-, но высокая степень микрошероховатости.

Сплав Ti–6Al–4V является одним из наиболее используемых титановых сплавов, поэтому зарубежные авторы проводят исследования именно с ним, отечественный аналог – сплав ВТ6. Исследования клеевых соединений сплава Ti–6Al–4V показывают, что после различных способов обработки подложки, создающих шероховатость поверхности по типу I, связь «клей–подложка» обладает самой низкой стойкостью к воздействию повышенных температур и влажности, по типу II – хорошей, по типу III – высокой (табл. 1). В табл. 2 представлены данные, полученные в результате испытаний клеевых соединений различными методами в зависимости от способа обработки подложки, выбора клея/грунтовки и воздействия различных условий. Наиболее распространенными при испытаниях клеевых соединений являются методы определения прочности при сдвиге (lap shear test), отрыве (tensile test) и отслаивании (peel test), а также роста трещины при раскливании (wedge test). На перечисленные методы испытаний существуют как зарубежные, так и аналогичные отечественные стандарты за исключением последнего метода.

Среди множества способов обработки поверхности титановых сплавов перед склеиванием можно выделить основные: механические, химические и электрохимические, а также отдельную группу способов, которые по тем или иным причинам не относятся к перечисленным. Обязательной операцией практически перед любым спосо-

Таблица 1

Свойства поверхности сплава Ti–6Al–4V и клеевого соединения

Обработка	Степень шероховатости поверхности	Шероховатость поверхности*, мкм	Толщина оксидного слоя (покрытия), нм	Исходная прочность клеевого соединения**	Стойкость к воздействию повышенных температур и влажности**	Ссылка на литературный источник
ДО	II	1,3–5,1 ( $R_a$ )	–	2	2	15, 16, 19, 20
ТК	II	0,5–0,7 ( $R_a$ ) 2,4–3,2 ( $R_z$ )	–	>1, но <2	1	26, 27
ТГН	III	–	60–250	3	3	27, 28
ФФ	I	2,8 ( $R_z$ )	20	2	1	11, 12, 27, 29
МФФ	I	–	8	2	>1, но <2	11, 12
VAST	I	–	–	3	1	24, 30
TU	II	3,4 ( $R_z$ )	20–30	2	2	13, 29
DA	II	–	6	2	2	11
PJ	II	–	5–20	2	2	11, 31
АХК	III	0,53 ( $R_a$ ) 2,1 ( $R_z$ )	40–140, до 500	4	5	11, 29, 32
АГН	III	1,8–2,2 ( $R_a$ )	80–90	4	5	15, 31, 33
ПН	III	4,4 ( $R_z$ )	50·10 <sup>3</sup>	4	5	10, 31, 34
ЗГ	–	–	20–500	4	3	35, 36
ЛО	II	–	40·10 <sup>3</sup>	4	1	10, 18, 37

\* $R_a$  – среднеарифметическое отклонение профиля;  $R_z$  – высота неровностей профиля по десяти точкам.

\*\* Приведена относительная оценка прочности и стойкости связи по пятибалльной шкале.

Таблица 2

## Влияние способа обработки поверхности титановых сплавов на прочность клеевых соединений

Обработка	Сплав (размеры образца, мм)	Клей/грунтовка	Стандарт	Условия испытаний	Определяемый параметр		Ссылка на литературный источник
					Определение роста трещины при расклинивании	Рост трещины, мм	
МФФ ФФ ДА РЈ паста РЈ раствор ПТ ТУ АХК	Ti-6Al-4V	FM-300/BR-127	ASTM D 3762-79	Относительная влажность 100%, при 60°C в течение 800 ч	26,0 24,0 11,5 10,0 6,5 5,0 3,5 1,5	12	
TU TU/PH (SiO <sub>2</sub> ) TU/ANaTESi	Ti-6Al-4V 150×150×2	FM-73M	DIN 65448	Относительная влажность 95%, при 50°C в течение 1000 ч	44,8±4,3 25,5±2,2 16,7±4,7	13	
ЛО АХК АГН ПН	Ti-6Al-4V 152×25×3,2	FM-300M	–	~300 ч в кипящей воде	9,1 (КРК+АР) 1,4 (КРК) 1,3 (КРК+АР) 1,3 (КРК+АР)	31	
ПТ АХК АГН	Ti-6Al-4V 115×25,4	Redux 312/5	–	Относительная влажность 96%, при 50°C в течение 144 ч	17 8 3	38	
ПТ РЈ АХК	Ti-6Al-4V 152,4×25,4×3,8	FM-300K/BR-127, FM-73/BR-127, M329/M329 тип II, EA9628H/BR-127	–	Относительная влажность 100%, при 60°C в течение 1344 ч	6,5; 9,5; 12,5; 10,5 7,0; 8,0; 12,5; 9,5 4,5; 11,0; 11,0; 7,5	39	
ЗГ ЗГ DIARC ДО/ DIARC ДО/ DIARC/ЗГ	Ti-6Al-4V	FM300-2 FM300-2/BR 6747-1 FM300-2 FM300-2 FM300-2	ASTM D 3762-79	Относительная влажность 95% при 60°C в течение 1000 ч	32,3 (АР) 6,2 (95% КРК) 3,7 (90% КРК) 5,0 (90% КРК) 35,6 (АР)	40	
АХК АГН	Ti-6Al-4V 152,4×25,4×3,8	FM-300	–	Относительная влажность 95%, при 80°C в течение 720 ч	Нет	41	
АХК АГН ПН РЈ	Ti-6Al-4V/Al 20×50×2,8/Ø12,5	3M 1838	–	Нет/вакуум при 400°C в течение 24 ч Нет/ вакуум при 200°C в течение 1 ч	Прочность при отрыве, МПа 23,4±1,2 (КРК)/1,0-2,7 (КРО) 22,6 (КРК)/13,4 (КРК+КРО) 23,4±1,2 (КРК)/20,6 (КРК) 10,1 (АР+КРК)/2,5 (КРО)	31, 42	
Без обработки ЛО ПН РЈ АГН АХК	Ti-15-3/Al-2024-T3	Redux 775	BS EN 2243:Part 2: 1991	Нет	Прочность при отслаивании, Н/мм 0,80 3,88 2,40 2,56 3,36 2,16	10	

Продолжение таблицы

Обработка	Сплав (размеры образца, мм)	Клей/грунтовка	Стандарт	Условия испытаний	Определяемый параметр		Ссылка на литературный источник
					Клей/грунтовка	Прочность при сдвиге, МПа	
АГН	Ti-15-3/TPSC (TPSC) 100×25×1,6/100×25×2,5	AF-3109-2K/EC 3901 Redux 319A/Redux 140 AF-3109-2K Redux 319A	ASTM D 5868-95	Нет/720 ч в воде при 70°C	Прочность при сдвиге, МПа		10
ЛО					15,9 (10,3)/9,4 (2,9) 6,8 (7,5)/4,2 (5,6) 13,6 (8,5)/8,4 (3,5) 8,3 (3,7)/0,6 (1,0)		
Без обработки АХК ЛО АП ПП ДО/ПП	99,2% Ti 60×15×1,5	FM-73/BR-127 FM-73	ASTM D 1002-72	Нет	10,0 39,5 32,0 26,0 21,0 37,0		25
Без обработки ТГН ПГ РЈ КО	Ti-6Al-4V	FM-x5	ASTM D 1002-72	Нет/72 ч в кипящей воде	30,3/7,9 16,5/9,6 46,9/40,0 46,5/23,4 48,2/44,4		43

бом обработки является обезжиривание, которое осуществляется при помощи щелочных растворов [13, 14], моющих средств [15, 16], различных растворителей: трихлорэтилена [17], метилэтилкетона [10, 15, 18–20], ацетона [21–23]. Однако некоторые авторы не рекомендуют применять хлорсодержащие растворители, так как они могут приводить к коррозионному растрескиванию [24].

#### Механические способы обработки

При обработке данными способами состояние поверхности материала изменяется благодаря физическим процессам. Механическая обработка применяется главным образом для создания шероховатой поверхности и удаления части оксидного слоя. Однако только механическая обработка не является достаточной при подготовке поверхности титана и его сплавов, но при сочетании с химической или электрохимической обработкой может быть получена прочная стойкая связь.

Для подготовки поверхности материала применяются дробеструйная обработка (ДО) корундом ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с размером частиц 50–240 мкм [10, 15, 16, 19, 20, 22, 23, 25], щетки с проволочной щетиной, наждачная бумага [14, 17, 25] и другие шлифующие материалы, например, Scotch-Brite® фирмы «3М Сопрану» (США) [20]. Для удаления частиц материала после шлифования необходимо провести дополнительную обработку поверхности путем повторного проведения операции обезжиривания, очистки при помощи мягкой щетки, обдувки чистым сухим сжатым воздухом [17].

Следует отметить, что в случае ДО шероховатость поверхности увеличивается при увеличении продолжительности обработки и может достигать значения  $R_a=16,7$  мкм (120 с, 150 мкм  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [23]. По результатам испытания на расклинивание клеевых соединений при воздействии повышенных температур и влажности видно, что образцы после ДО имеют плохие показатели по сравнению с образцами после АХК, АГН и КПП [19, 31].

#### Химические способы обработки

При данных способах обработки физико-химические изменения поверхности происходят благодаря химическим реакциям. Большинство химических обработок изменяют титановую подложку путем травливания существующей и образования новой оксидной пленки.

Для обработки поверхности титана и его сплавов разработаны различные составы ванн травления, содержащие фторид калия и фтористоводородную кислоту совместно с фосфатом, тетраборатом, оксалатом, тартратом или цитратом натрия [44]. Данные способы включают стадию обезжиривания и предварительного травления в растворе  $\text{HF-HNO}_3$ . Обработка поверхности в растворе 2,2%  $\text{Na}_3\text{PO}_4+1,2\%$   $\text{KF}+1,6\%$   $\text{HF}$  известна как фосфатно-фтористая обработка [44]. После данной обработки проводится промывка с целью

удаления избытка реагентов, рекомендуется также погружение на 15 мин в деионизированную воду при 60°C [45]. Установлено, что в результате фосфатно-фтористой обработки на поверхности образцов образуется оксид титана со структурой анатаза, который при воздействии повышенных температур и влажности медленно превращается в рутил [45]. В результате происходит уменьшение объема поверхностного оксида на ~8%, что приводит к развитию напряжений на границе раздела «клей-оксидный слой» и снижению прочности клеевого соединения. Модифицированная фосфатно-фтористая обработка (МФФ) позволяет получить стабильную структуру анатаза, что достигается путем добавления 7,5 г/л безводного сульфата натрия в стандартный ФФ раствор [5, 45]. Испытания клеевых соединений показали, что прочность клеевого соединения после ФФ и МФФ намного ниже по сравнению с другими способами обработки [12, 28, 29, 39].

В патенте [46] приведен технологический процесс подготовки поверхности титана и титановых сплавов перед склеиванием, похожий на ФФ обработку. Процесс включает следующие операции: обезжиривание в щелочном растворе, травление в растворе  $\text{HF-HNO}_3$ , обработку в растворе  $\text{NaHF}_2$  с образованием серовато-черного покрытия, выдержку в дистиллированной воде при температуре  $>50^\circ\text{C}$ . На последней стадии в результате гидролиза  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  образуется прочно сцепленный слой анатаза с группами  $\text{OH}$  снаружи, что является благоприятным условием для образования химической связи с клеем.

Препарат Pasa-Jell 107, разработанный фирмой «Semco» (США) для обработки титана перед склеиванием [5, 20, 45], содержит 40%  $\text{HNO}_3$ , 10% фторидов, 10%  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , 1% связующих и воду [45] и может применяться в виде пасты или раствора. Перед обработкой в растворе РЖ проводят обезжиривание и дробеструйную обработку [10] или травление [31]. В результате обработки в растворе Pasa-Jell 107 на поверхности образцов образуется оксид титана со структурой анатаза, который стабилен до 175°C и превращается в рутил при 350°C [9]. При испытаниях на прочность установлено, что обработка в растворе Pasa-Jell 107 предпочтительнее применения препарата в виде пасты [12]. В некоторых случаях образцы после обработки в растворе РЖ при испытаниях на прочность превосходят образцы после АХК [9, 39].

Для обработки поверхности титана применяются различные растворы и смеси кислот:  $\text{HCl}$  [26, 27],  $\text{HF}$  [27],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [26, 27, 47],  $\text{HNO}_3$  [48],  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  [49],  $\text{HF-HNO}_3$  [31, 48, 50],  $\text{CH}_3\text{COOH-HF}$  [51],  $\text{H}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$  [48]. После данных обработок прочность клеевого соединения (КС) в исходном состоянии имеет достаточно хорошие значения, но значительно снижается после воздействия повышенной температуры и влажности [45]. Причиной снижения прочности

является внедрение водорода в подложку в процессе обработки, что приводит к ее хрупкому разрушению. Адсорбция водорода является общей проблемой при травлении в кислотах за исключением обработки в смеси кислот 10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ –2,5%  $\text{HF}$  [51] и 1,6%  $\text{HF}$ –14%  $\text{HNO}_3$  [52], при которой обработанные изделия имеют низкую степень наводороживания. Количество адсорбированного водорода является одним из показателей водородной хрупкости, однако не является единственным критерием, ее определяющим. Водородная хрупкость зависит от состояния, в котором находится адсорбированный водород: диффундирующий, захваченный дефектами, в виде гидрида или твердого раствора [26]. Степень наводороживания снижается при применении щелочных растворов вместо кислотных.

Разработанный фирмой «TURCO Products» (США) препарат TURCO 5578 (TU) содержит  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и применяется для приготовления травильного раствора. В результате обработки в растворе, на поверхности образуется оксид титана со структурой анатаза. Поверхность получается непористой, однако более шероховатой по сравнению с ФФ обработкой [29]. Стойкость клеевых соединений после данной обработки намного выше, чем после ФФ [12, 29, 39], и незначительно ниже по сравнению с АГН и АХК [5]. Дополнительное преимущество обработки в растворе TURCO 5578 по сравнению с процессами кислотного травления заключается в отсутствии водородной хрупкости, приводящей к разрушению соединения [52].

В научной литературе мало сведений о способе обработки в растворе DAPCO, однако известно, что при испытаниях на расклинивание данный метод превосходит ФФ и МФФ обработки, но менее эффективен по сравнению с АХК, РЈ и ТУ [12].

Исследования показали, что при травлении образца из титанового сплава в растворе гидроксида натрия (ТГН) с концентрацией  $>100$  г/л поверхность тонкой непористой оксидной пленки толщиной  $\sim 28$  нм образуется слой пористого оксида, толщина которого увеличивается при повышении температуры раствора и продолжительности обработки [28]. При температуре  $121^\circ\text{C}$  пористая структура разрушается и уменьшается толщина оксидного слоя, чего не происходит при наличии клея или грунтовки на обработанном образце. Испытания на расклинивание при 100% относительной влажности и температуре  $60^\circ\text{C}$  показали, что травление в растворе  $\text{NaOH}$  превосходит обработку МФФ и ДА, но хуже АХК [11, 28]. Стойкость клеевых соединений после обработки в растворе  $\text{NaOH}$  можно объяснить кислотно-основным взаимодействием между функциональными группами клея и поверхности титанового сплава, механическим сцеплением клея с пористым оксидным слоем и устойчивостью оксида к

воздействию влаги [28]. Хотя другие авторы утверждают [53], что при производстве самолета УН-1 компанией «Bell Helicopter» (1963 г.) обработанные в щелочном растворе титановые поверхности содержали оксид титана со структурой рутила, что обусловило низкую стойкость клеевых соединений к воздействию влаги.

Растворы для щелочно-пероксидного травления (ПТ) содержат  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  с различными относительными концентрациями [21, 27, 54, 55]. При комнатной температуре процесс ПТ длится до 36 ч, при  $50\text{--}70^\circ\text{C}$  – 20 мин [45], однако в данном случае возникает необходимость подогрева раствора и увеличивается расход пероксида водорода. Скорость образования оксида титана зависит от скорости разложения пероксида водорода, которая увеличивается путем добавления в раствор катализаторов, в качестве которых выступают  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  [55]. Таким образом, процесс становится каталитическим (КПТ), что позволяет производить обработку при комнатной температуре. Установлено, что при определенных концентрациях образуются оксиды серого цвета, стабильные до  $200^\circ\text{C}$  и способные к образованию высокопрочной связи, устойчивой при повышенных температурах и влажности окружающей среды [54]. В большинстве испытаний ПТ превосходит другие обработки, кроме ТУ, ВХ/РЈ, АГН и АХК [12, 39].

Разработан кислотно-основной процесс (КО) для обработки поверхности титановых сплавов, который заключается в травлении в растворе серной кислоты (9М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для создания свежей титановой поверхности с последующим окислением в щелочно-перборатном растворе (0,5М  $\text{NaBO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ /1М  $\text{NaOH}$ ) с образованием оксидного слоя. Варьирование продолжительности обработки и температуры растворов позволяет изменять структурные характеристики поверхности. Установлено, что нанесение золь-гель покрытий на образцы после данной обработки позволяет получать прочное клеевое соединение, устойчивое к воздействию повышенных температур и влажности. Испытания клеевых соединений на сдвиг показали, что КО превосходит ТГН, РЈ и ПТ обработки [43].

В работе [56] приведен способ обработки титана и его сплавов в горячем растворе, содержащем щелочь, хелатирующий агент и тригидроксибензол или  $\alpha/\beta$ -нафтол. После обработок РЈ и ФФ титановые детали должны быть склеены не позднее, чем через 12–15 ч, в противном случае подложки следует обработать заново. Обработка в рассматриваемом щелочном растворе позволяет получать на поверхности титана оксидную пленку, отличную от той, которая образуется в результате воздействия воздуха после деоксидирования. Хелатирующие агенты, находящиеся в растворе, образуют растворимые соединения с ионами титана, тем самым предотвращая образование шлама –

осадка гидроксида титана. В качестве хелатирующего агента используются глюконат натрия, соли щелочных металлов ЭДТА, гидроксиуксусная кислота и др. В результате обработки на поверхности титана образуется пленка темно-серого цвета, что характерно для  $TiO$ . Прочность на сдвиг клеевых соединений после данной обработки на 20–30% выше по сравнению с обработками Р1 и ФФ [56].

#### Электрохимические способы обработки

Электрохимические способы обработки, как и химические, являются многостадийными, включают обезжиривание и деоксидирование перед образованием анодной пленки. Структура и состав поверхностного оксида зависят от электролита, анодного напряжения, температуры и продолжительности обработки. Существуют разнообразные методики анодного оксидирования, применяемые для обработки поверхности титановых сплавов.

Анодное оксидирование в хромовой кислоте (АХК) чаще всего проводится при 5 и 10 В и в присутствии фторид-ионов. Источниками фторид-ионов могут быть любые растворимые фторсодержащие соединения [57]: обычно применяются  $HF$  [29, 32],  $NH_4F$  [11, 21, 58] и  $NH_4HF_2$  [31, 57]. Добавление в электролит фторсодержащих компонентов оказывает влияние на состав образующегося оксида, формирование пор и позволяет контролировать плотность тока [32, 59]. Фторид-ион служит активатором процесса растворения титана, в результате которого на поверхности титанового сплава устанавливается высокая концентрация фтора, что способствует образованию строго очерченных пор [29]. При анодном оксидировании без фторид-иона образуется тонкий оксидный слой толщиной ~20 нм [32]. В присутствии фторид-иона поверхность после обработки имеет пористую сотовую структуру с диаметром пор 25–40 нм [32, 42] и толщину оксидного слоя до 500 нм [32], под пористым оксидным слоем находится пограничный оксидный слой толщиной 8–15 нм [5, 32]. Обнаружено полное проникновение клея или грунтовки в поры образованного поверхностного оксида титана [29].

В результате АХК образуется аморфный химически нестабильный оксид титана [32, 58], растворение которого происходит в присутствии воды при температурах  $>85^\circ C$  с последующим осаждением более стабильных кристаллических оксидов  $TiO$  и  $TiO_2$  [12, 58]. В результате поверхностный оксид титана теряет свою ячеистую структуру и на поверхности «островков» кубического  $TiO$  образуются кристаллиты анатаза длиной ~250 нм [58]. При температурах  $<85^\circ C$  изменения происходят, но намного медленнее. Происходящие структурные изменения поверхностного оксидного слоя объясняют снижение прочности клеевых соединений после воздействия повышенных температур и влажности по сравнению с исходными

значениями [42, 58]. Установлено, что после выдержки образцов в вакууме при повышенных температурах аморфная структура поверхностного оксида титана сохраняется, однако при длительных воздействиях повышенных температур изменяется масса оксида и резко снижается прочность клеевого соединения [58]. Полученные результаты объясняются вторым механизмом разрушения, при котором происходит диссоциация поверхностного оксида с последующим растворением кислорода в сплаве, что приводит к образованию нестехиометрического оксида и хрупкой зоны [31]. Несмотря на это, обработка АХК в испытаниях на стойкость превосходит все химические обработки кроме АГН [12, 29, 31, 38, 39].

В качестве способа обработки поверхности титана перед склеиванием широко применяется анодное оксидирование в растворе гидроксида натрия (АГН). Поверхность после обработки имеет высокую степень шероховатости и пористости, однако морфология поверхности зависит от продолжительности обработки, температуры и концентрации раствора [31], способа подготовки поверхности [29, 41, 60]. Предварительное травление образцов позволяет удалить защитный оксидный слой с поверхности сплава, что приводит к снижению сопротивления при обработке. В результате анодного оксидирования травленных образцов по сравнению с нетравленными образцами образуется более однородная пористая поверхность с диаметром пор ~40–50 нм, схожая с поверхностью после обработки АХК [41]. Оксид после обработки в растворе АГН является аморфным, поверхность имеет «холмоподобный» рельеф с плоскими областями толщиной ~40 нм и диаметром 0,5–5 мкм между выступами [31]. Образцы, обработанные по этому методу, позволяют получать высокопрочные клеевые соединения и проявляют хорошую стойкость к воздействию тепла, влаги и напряжения. Установлено, что проведение катодной поляризации титана в растворе  $H_2SO_4$  перед анодным оксидированием в растворе  $NaOH$  позволяет получать на поверхности  $TiO_2$  с нанопористой структурой и толщиной 330 нм [60]. После обработки в растворе АГН образцы имеют стойкость клеевого соединения, равную или выше, чем после обработки АХК [29, 31, 38, 41]. Известен способ анодного оксидирования в щелочном растворе с пероксидом водорода, который при испытаниях на прочность клеевых соединений дает сравнимые результаты с ПТ и КПТ [54]. Установлено, что присутствие пероксида водорода не является необходимым, а в некоторых случаях даже приводит к уменьшению прочности связи [9].

В качестве раствора для травления или электролита для анодного оксидирования применяется щелочной раствор, который содержит 300 г/л гидроксида натрия, 64–65 г/л тартрата натрия, 20–30 г/л ЭДТА, 4–6 г/л метасиликата натрия [61]. В науч-

ной литературе данный раствор встречается также под названием NaTESi [13, 62] или MBV [14]. Анодное окислирование в растворе NaTESi создает нанопористую микрошероховатую поверхность с толщиной оксидного слоя 540–660 нм и диаметром пор 30–70 нм [13]. Данная обработка обеспечивает низкий уровень адсорбции водорода с металлом (менее 6,5 ppm). Стадия обработки поверхности растворами кислот является очень важной, так как после нее удаляются комплексообразующие компоненты и выявляются OH-группы, способствующие образованию химической связи клея с подложкой [62].

Для анодного окислирования титановых сплавов применяются также растворы кислот:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_3-CrO_3$ ,  $H_2SO_4-CrO_3$ ,  $KCl$ ,  $Na_2B_4O_7-KF-HF$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCOOH$ . Длительные испытания на стойкость клеевых соединений для данных способов не проводились, некоторые подробности процессов указаны в литературных источниках [27, 48, 57].

Катодное осаждение оксидов металла из спиртовых растворов, содержащих неорганические нитраты алюминия, никеля, меди и кобальта, обеспечивает хорошую смачиваемость металлической поверхности и стойкость клеевого соединения к воздействию повышенных температур и влажности. Электролиз в растворе  $Al(NO_3)_3$  в изопропиловом спирте позволяет получить прочно сцепленный с подложкой и устойчивый оксид алюминия [63]. Прочность клеевых соединений после данной обработки достигает уровня TU и выше, чем после VAST и ФФ [45, 63].

#### Другие способы обработки

К данной группе отнесены способы, которые имеют смешанный характер воздействия на обрабатываемый материал, отличаются применением специфического оборудования или реагентов.

Обработка поверхности VAST (Vought abrasive surface treatment) разработана компанией «Vought Systems of LTV Aerospace Corporation» (США). Данный способ представляет собой механохимическую обработку, при которой поверхность обрабатывается струей суспензии под высоким давлением, содержащей тонкодисперсный оксид  $\alpha-Al_2O_3$  (~240 мкм) и 2%  $H_2SiF_6$  [30]. После обработки производится промывка в 5%-ном растворе  $HNO_3$  для удаления серого налета [24, 30]. Испытания клеевых соединений на прочность показали, что VAST лучше по сравнению с ФФ, но хуже, чем МФФ и TU [5, 24, 39].

При химической и электрохимической обработке поверхности титановых подложек часто используются вредные реагенты, поэтому развиваются новые экологически чистые методы, к которым относятся золь-гель, плазменная и лазерная обработки.

Золь-гель методы позволяют получать на поверхности титановых сплавов органические или

металлоорганические покрытия, способствующие образованию ковалентной связи между подложкой и клеем [64], что в свою очередь увеличивает стойкость клеевого соединения к воздействию повышенных температур и влажности. Золь-гель покрытие получают смачиванием, распылением или пропиткой подложки в растворе различных органических веществ с последующей сушкой. Применение золя в виде водного раствора металлоорганической соли (алкоголята циркония) и кремнийорганического связующего (глицидоксилана) позволяет получать связи Zr–O между покрытием и поверхностью подложки, которые прочнее связи Ti–O [35, 36]. Установлено, что после 2000 ч выдержки в жарких/влажных условиях стойкость клеевых соединений после обработки подложки методом золь-гель сопоставима с результатами после АХК [35].

Обработка титана плазмой позволяет получать прочность клеевых соединений на уровне лучших химических обработок [10, 31, 34, 65]. Среди преимуществ плазменной обработки поверхности по сравнению с химическими методами следует выделить неограниченный срок годности покрытия до склеивания, возможность использования при ремонте, низкую стоимость процесса обработки [65]. Выделяют два основных вида плазменной обработки: плазменное напыление и обработка газовой плазмой. Метод плазменного напыления (ПН) заключается в быстром нагреве порошка ( $TiO_2$  [10],  $TiSi_2$ ,  $MgO$  или  $SiO_2$ ) до расплавленного или полурасплавленного состояния, который затем распыляют на подложку с высокой скоростью. Существует схожая методика, называемая кремниевым распылением, при которой на титан наносится слой кремния толщиной 20 нм [16]. При воздействии атмосферного воздуха на поверхности образуются OH-группы, которые благодаря взаимодействию с молекулами клея повышают стойкость клеевого соединения к воздействию влаги. При обработке газовой плазмой применяют плазмы кислорода, азота, аргона и воздуха [23, 25]. При обработке плазмой тлеющего ряда окисление поверхности происходит в чистом кислороде, что приводит к образованию однородных и стехиометрических оксидных слоев  $TiO_2$  с воспроизводимым составом и толщиной [66]. Встречается обработка плазмой в вакууме при низкой температуре (DIARC) [40]. В сравнительных испытаниях на стойкость, прочность клеевых соединений после ПН эквивалентна прочности после АГН и выше, чем после АХК [31, 42].

Лазерная обработка (ЛО) также позволяет исключить недостатки «мокрых» методов обработки поверхности титана и достичь высокой стойкости клеевых соединений. Одним из первых разработан и запатентован метод лазерной обработки CLP (CIBA Laser Pretreatment) [67]. При определенных условиях лазерная обработка поверхности титана позволяет создавать столбчатую структуру



с конусоподобными выступами, что способствует повышению прочности клеевого соединения благодаря увеличению площади обрабатываемой поверхности, образованию механического сцепления за счет проникновения клея между микроконусами, изменению химического состава поверхности с увеличением смачиваемости поверхности подложки клеем [68]. Исходная прочность клеевых соединений после ЛО превосходит АХК и ПН, однако резко снижается после воздействия повышенных температур и влажности [9, 10, 18].

В некоторых случаях на подложку перед склеиванием наносится грунтовка для увеличения смачиваемости поверхности, блокирования пор с целью предотвращения просачивания клея, защиты подложки до склеивания, подавления коррозии и в качестве связующего. В качестве связующих широко применяются кремнийорганические соединения со структурой  $R-Si(OR')_3$ , где R – функциональная группа, химически взаимодействующая с клеем, R' – этильная или метильная группа. Главное преимущество применения данных грунтовок состоит в улучшении стойкости клеевых соединений в присутствии воды или водяного пара, что объясняется образованием ковалентных связей между клеем и подложкой и гидрофобной природой кремнийорганических связующих [4, 9, 69]. Грунтовки  $\gamma$ -APS (аминопропилтриэтоксисилан) и  $\gamma$ -GPS (глицидоксипропилтриметоксисилан) наносятся на титановую подложку путем погружения в 1%-ный раствор на 2–15 мин с последующим удалением избытка раствора и сушкой [19, 20, 50]. Нанесение данных грунтовок на образцы после дробеструйной обработки повышает стойкость клеевых соединений к воздействию повышенных температур и влажности до уровня АГН и КПП [19]. Грунтовки BR-127, EC-3960 и EA-9223 фирмы «СУТЕС» рекомендуются для склеивания титана с композитами [9].

Интерес также представляет нанесение органических полимерных покрытий (ПП) на титановую подложку, устойчивых к воздействию высоких температур [25]. Увеличение прочности клеевого соединения объясняется образованием ковалентных связей между амино-группами покрытия и эпокси-группами клея FM-73. Испытания показали, что образцы после ДО/ПП имеют значения прочности при сдвиге на уровне образцов после АХК [25].

По данным литературных источников установлено, что на данный момент существует множество способов обработки поверхности титана и его сплавов, которые применяются с целью обеспечения адгезионных свойств и стойкости клеевых соединений к воздействию повышенных температур и влажности. Каждый способ в определенной степени влияет на физико-химические свойства поверхности, способствуя улучшению смачиваемости, образованию механического

сцепления или химической связи между клеем и поверхностью подложки, что достигается путем:

- снижения поверхностного натяжения на границе «клей–подложка»;
- увеличения шероховатости поверхности;
- изменения химического состава поверхности.

Способы обработки, относящиеся к III группе с высокой степенью микрошероховатости, позволяют получать наиболее прочные и стойкие к воздействиям окружающей среды клеевые соединения. Электрохимические способы обработки показывают лучшие результаты по стойкости. Интерес представляют также плазменные методы обработки, однако они требуют использования дорогостоящего оборудования.

Существует огромное количество работ о влиянии способов обработки на физико-химические свойства поверхности титановых сплавов, однако недостаточно освещены вопросы стабильности поверхностного оксида, взаимодействия между клеями и оксидом металла, причины и виды разрушения клеевых соединений. Наблюдаемое визуально межфазное разрушение необходимо исследовать в атомарном масштабе для более точного определения вида разрушения: адгезионное разрушение – по межфазной границе, когезионное разрушение – по оксиду или по клею. Причину разрушения может быть как изменение структуры, так и химического состава поверхностного оксида. В основном подобные исследования проводились с образцами после анодного оксидирования, после механической и химической обработки – намного реже.

Вопрос о сроке службы клеевых соединений титановых сплавов полностью не решен. Необходимо проведение дополнительных исследований, так как прочность и стойкость клеевых соединений зависит от множества параметров: сплава, способа обработки поверхности, типа клея/грунтовки, типа клеевого соединения (титан–титан, титан–композит и т. п.), эксплуатационных воздействий, температуры, влажности и др. Более того, данное количество переменных параметров сложно соотнести между ускоренными лабораторными испытаниями и эксплуатационными условиями.

Несмотря на огромное количество работ, в этой области необходимы новые исследования, прежде всего, для проверки уже имеющихся данных, усовершенствования и выявления новых методов обработки поверхности титановых сплавов, проведения лабораторных и натурных климатических испытаний. При разработке новых и усовершенствовании существующих способов обработки поверхности не стоит забывать о том, что в последнее время актуально использование «зеленых», энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий [1, 70].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 157–167.
2. Шарова И.А., Петрова А.П. Обзор по материалам Международной конференции по клеям и герметикам (WAC-2012, Франция) //Труды ВИАМ. 2013. №8. С. 30–34.
3. Packham D.E. Theories of Fundamental Adhesion /In: Handbook of Adhesion Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2011. P. 11–38.
4. Comyn J. Theories of Adhesion /In: Handbook of Adhesives and Sealants. V. 2. Adhesives and Sealants. General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques. Oxford: Elsevier Ltd. 2006. P. 1–50.
5. Critchlow G.W., Brewis D.M. Review of surface pretreatments for titanium alloys //Int. J. Adhes. Adhes. 1995. V. 15. №3. P. 161–172.
6. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
7. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металлополимерные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 226–230.
8. Rudawska A. Adhesive joint strength of hybrid assemblies: Titanium sheet-composites and aluminium sheet-composites – Experimental and numerical verification //Int. J. Adhesion & Adhesives. 2010. V. 30. P. 574–582.
9. Molitor P., Barron V., Young T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review //Int. J. Adhesion & Adhesives. 2001. V. 21. P. 129–136.
10. Molitor P., Young T. Adhesives bonding of a titanium alloy to a glass fibre reinforced composite material //Int. J. Adhes. Adhes. 2002. V. 22. P. 101–107.
11. Ditchek B.M., Breen K.R., Sun T.S., Venables J.D. Morphology and composition of titanium adherends prepared for adhesive bonding /In: Proc. 25-th Nat. SAMPE Symp. 1980. May. P. 13–24.
12. Venables J.D. Review: adhesion and durability of metal-polymer bonds //J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 2431–2453.
13. Mertens T., Gammel F.J., Kolb M., Rohr O., Kotte L., Tschocke S., Kaskel S., Krupp U. Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium //Int. J. Adhes. Adhes. 2012. V. 34. P. 46–54.
14. Matykina E., Garcia I., de Damborenea J.J., Arenas M.A. Comparative determination of TiO<sub>2</sub> surface free energies for adhesive bonding application //Int. J. Adhes. Adhes. 2011. V. 31. P. 832–839.
15. Ingram C., Ramani K. The effect of sodium hydroxide anodization on the durability of poly(etherketoneetherketoneketone) adhesive bonding of titanium //Int. J. Adhes. Adhes. 1997. V. 17. P. 39–45.
16. Ramani K., Weidner W.J., Kumar G. Silicon sputtering as a surface treatment to titanium alloy for bonding with PEKЕKК //Int. J. Adhes. Adhes. 1998. V. 18. P. 401–412.
17. Huntsman Publication no. A.15p-GB.1000/02/01. Araldite Bonding. Surface preparation and pretreatments.
18. Molitor P., Young T. Investigations into the use of excimer laser irradiation as a titanium alloy surface treatment in a metal to composite adhesive bond //Int. J. Adhes. Adhes. 2004. V. 24. P. 127–134.
19. Stone M.H. The effect of silane coupling agents on the durability of titanium alloy joints //J. Adhes. 1988. V. 26. №2–3. P. 101–111.
20. Rider A.N. Report No: DSTO-TR-1333. The durability of epoxy adhesive bonds formed with titanium alloy. Melbourne: DSTO Platforms Sciences Laboratory. 2002. 35 p.
21. Assefpour-Dezfuly M., Vlachos C., Andrews E.H. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces //J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 3626–3639.
22. da Silva L.F.M., Adams R.D. Adhesive joints at high and low temperatures using similar and dissimilar adherends and dual adhesives //Int. J. Adhes. Adhes. 2007. V. 27. P. 216–226.
23. Akram M., Jansen K.M.B., Ernst L.J., Bhowmik S. Atmospheric pressure plasma surface modification of titanium for high temperature adhesive bonding //Int. J. Adhes. Adhes. 2011. V. 31. P. 598–604.
24. Petrie E. M. Handbook of Adhesives and Sealants. New York: McGraw-Hill. 2000. 902 p.
25. Fundeanu I., Klee D., Kwakernaak A., Poulis J.A. The effect of substituted poly(p-xylylene) on the quality of bonded joints when used as a primer replacement //Int. J. Adhes. Adhes. 2010. V. 30. P. 111–116.
26. Nagaoka A., Yokoyama K., Sakai J. Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti super elastic alloys //Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 1130–1138.
27. Allen K.W., Alsalim H.S. Titanium and alloy surfaces for adhesive bonding //J. Adhesion. 1974. V. 6. P. 229–237.
28. Smith T. A Surface treatment for Ti-6Al-4V //J. Adhes. 1983. V. 15. №2. P. 137–150.
29. Filbey J.A., Wightman J.P. Factors Affecting the durability of Ti-6Al-4V/epoxy bonds //J. Adhes. 1989. V. 28. №1. P. 1–22.
30. Surface treatment of titanium and titanium: pat. 3891456 US; опубл. 24.06.1975.
31. Clearfield H.M., Shaffer D.K., Vandoren S.L., Ahearn J.S. Surface preparation of Ti-6Al-4V for high-temperature adhesive bonding //J. Adhes. 1989. V. 29. №1–4. P. 81–102.
32. Skiles J.A., Wightman J.P. The influence of Ti-6Al-4V chromic acid anodization conditions upon anodic oxide thickness and topography //J. Adhes. 1988. V. 26. №4. P. 301–314.
33. Clearfield H.M., Davis G.D. Comment on «Sodium hydroxide anodization of Ti-6Al-4V adherends» //J. Adhesion. 1987. V. 20. P. 283; //J. Adhes. 1987. V. 24. №2–4. P. 221–225.
34. Pike R.A., Patarini V.M., Zatorski R., Lamm F.P. Plas-

- ma-sprayed coatings as adherend surface pretreatments //Int. J. Adhes. Adhes. 1992. V. 12. №4. P. 227–231.
35. Blohowiak K.Y., Osborne J.H., Krienke K.A., Sekits D.F. Sol-gel surface treatments for adhesive bonding of titanium and aluminum structures //In: Proceedings of the 28th international SAMPE technical conference, SAMPE, Covina. 1996. P. 440.
36. Sol for bonding epoxies to aluminum or titanium alloys: pat. 6037060 US; опублик. 14.03.2000.
37. Method for microtexturizing and bonding two surfaces: pat. 6176959 B1 US; опублик. 23.01.2001.
38. Kennedy A.C., Kohler R., Poole P. A sodium hydroxide anodize surface pretreatment for the adhesive bonding of titanium alloys //Int. J. Adhes. Adhes. 1983. V. 3. №3. P. 133–139.
39. Brown S.R. An evaluation of titanium bonding pretreatments with a wedge test method //In: Proceedings of the 27-th National SAMPE Symposium. Azusa. 1982. P. 363–376.
40. Aakkula J.J., Lumpio K., Saarela O., Haikola T. Developments in metal bonding //In: 25-th ICAF Symposium. Rotterdam. 2009. P. 1321–1341.
41. Filbey J.A., Wightman J.P., Progar D.J. Sodium Hydroxide Anodization of Ti–6Al–4V Adherends //J. Adhes. 1987. V. 20. №4. P. 283–291.
42. Clearfield H.M., Shaffer D.K., Ahearn J.S., Venables J.D. Adhesion tensile testing of environmentally exposed Ti–6Al–4V adherends //J. Adhes. 1987. V. 23. №2. P. 83–97.
43. Surface treatment: pat. 6521052 B2 US; опублик. 18.02.2003.
44. Method of coating titanium articles and product thereof: pat. 2864732 US; опублик. 16.12.1958.
45. Mahoon A. Titanium adherends //In: Durability of structural adhesives. Editor: Kinloch A.J. London: Applied Science Publishers. 1983. P. 255.
46. Titanium and titanium alloy surface preparation method for subsequent bonding: pat. 4075040 US; опублик. 21.02.1978.
47. Ban S., Iwaya Y., Kono H., Sato H. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid //Dental Materials. 2006. V. 22. P. 1115–1120.
48. Keith R.E. Adhesive bonding of titanium and its alloys //In: Handbook of Adhesive Bonding. New York: McGraw-Hill Book Co. 1973. P. 12/1–12/25.
49. Chromate-free method for surface etching of titanium: pat. 7022254 B2 US, МПК C09K 13/00.
50. Schrader M.E., Cardamone J.A. Adhesion promoters for the titanium-resin interface //J. Adhesion. 1978. V. 9. P. 305–310.
51. Titanium etching: pat. 3007780 US; опублик. 21.02.1978.
52. Das K.B., Marceau J.A. Hydrogen induced damage in pickled and anodized Ti–6Al–4V alloy surfaces //Corrosion. 1974. V. 30. №9. P. 324–327.
53. Process for producing stabilized anatase titanium dioxide surfaces for durable adhesive bonding: pat. 3928112 US; опублик. 23.12.1975.
54. Cotter J.L., Mahoon A. Development of new surface pretreatments based on alkaline hydrogen peroxide solutions for adhesive bonding of titanium //Int. J. Adhes. Adhes. 1982. V. 2. P. 47–52.
55. Treatment of titanium prior to bonding: pat. 4394224 US; опублик. 19.07.1983.
56. Method and solutions for treating titanium and like metals and their alloys: pat. 3687741 US; опублик. 29.08.1972.
57. Method of anodizing titanium to promote adhesion: pat. 3959091 US; опублик. 25.05.1976.
58. Natan M., Venables J.D. The stability of anodized titanium surfaces in hot water //J. Adhes. 1983. V. 15. №2. P. 125–136.
59. Chromic acid-fluoride anodizing surface treatment for titanium: pat. 4473446 US; опублик. 25.09.1984.
60. Shih Y.H., Lin C.T., Liu C.M., Chen C.C., Chen C.S., Ou K.L. Effect of nano-titanium hydride on formation of multi-nanoporous TiO<sub>2</sub> film on Ti //Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 3678–3682.
61. Surface treatment for Ti or Ti alloy parts for enhancing adhesion to organic material: pat. 5074972 US; опублик. 24.12.1991.
62. Matz C. Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints //Int. J. Adhes. Adhes. 1988. V. 8. №1. P. 17–24.
63. Cathodic deposition of oxide coatings: pat. 4094750 US; опублик. 13.06.1978.
64. Arnold J.R., Sanders C.D., Bellevou D.L., Martinelli A.A., Gaskin G.B. A study of titanium surface pretreatments for bonding with polyimide and epoxy adhesives //In: Proceedings of the 29-th International SAMPE Technical Conference. 1997. V. 1. P. 345–353.
65. Davis G.D., Groff G.B., Zatorski R.A. Plasma spray coatings as treatments for aluminum, titanium and steel adherends //Surf. Interf. Anal. 1997. V. 25. №5. P. 366–373.
66. Aronsson B.O., Lausmaa J., Kasemo B. Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials //J. Biomed. Mater. Res. 1997. V. 35. №1. P. 49–73.
67. Broad R., French J., Sauer J. New, effective, ecological surface pretreatment for highly durably adhesively bonded metal joints //Int. J. Adhesion & Adhesives. 1999. V. 19. №2–3. P. 193–198.
68. Baburaj E.G., Starikov D., Evans J., Shafeev G.A., Bensaoula A. Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification //Int. J. Adhes. Adhes. 2007. V. 27. P. 268–276.
69. Method of surface preparation of titanium substrates: pat. 5660884 US; опублик. 26.08.1997.
70. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.