

表面形貌对 TB8 钛合金/环氧树脂粘结性能的影响

刘斌, 谢兰生, 陈明和

(南京航空航天大学, 南京 210016)

摘要: **目的** 通过在基体表面构建出不同的微观结构, 提升环氧树脂与钛合金的粘结强度。**方法** 采用等离子刻蚀设备, 调节气体流量、处理时间、RF 功率对 TB8 钛合金样品进行处理, 并对处理过的样品进行单搭接接头制备。利用扫描电子显微镜对等离子刻蚀前后的样品表面形貌进行研究, 利用 XPS 分析刻蚀前后样品表面化学成分变化, 利用水接触角表征样品表面润湿性, 利用电子万能试验机对等离子刻蚀处理后的样品与环氧树脂的粘结强度进行研究。**结果** 采用 CF_4 对样品进行等离子化学刻蚀, 不同的刻蚀时间形成了不同类型的表面微观结构, 其中圆粒状结构比蜂窝坑结构表面的粘结性能优越。采用 Ar 对样品进行等离子溅射刻蚀, 样品表面形成纳米级片状微坑结构。等离子刻蚀后, 基体表面更加洁净, 活性增强, 水接触角基本降为 0° , 润湿性显著提升。等离子刻蚀处理前, 样品与环氧树脂的粘结强度为 5.32 MPa; 等离子刻蚀处理后, 样品与环氧树脂的粘结强度可达 23.25 MPa, 而经喷砂后, 等离子刻蚀处理的样品与环氧树脂的粘结强度高达 30.29 MPa。最佳等离子刻蚀处理工艺参数为 RF 功率 540 W, 气体流量 120 mL/min, 处理时间 50 min, 喷砂后最佳等离子刻蚀工艺参数为 RF 功率 540 W, 气体流量 120 mL/min, 处理时间 40 min。**结论** 等离子刻蚀处理能够显著提升 TB8 钛合金的粘结性能, 结合喷砂复合处理效果更佳。

关键词: TB8 钛合金; 等离子刻蚀; 表面形貌; 化学成分; 润湿性; 粘结性能

中图分类号: V261.93; TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0382-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.037

Effects of Surface Morphology on Adhesive Bonding Properties of TB8 Titanium Alloy/Epoxy Resin

LIU Bin, XIE Lan-sheng, CHEN Ming-he

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the bonding strength between the epoxy resin and the titanium alloy by constructing different microstructures on the substrate surface. The plasma etching equipment was used to treat the TB8 titanium alloy samples by adjusting the gas flow rate, treatment time and RF power, and single-lap joints were prepared for the treated samples. The surface morphology of samples before and after plasma etching was studied by the scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition changes of the sample surface before and after etching was analyzed by XPS, the wettability of the

收稿日期: 2021-11-29; 修订日期: 2022-03-29

Received: 2021-11-29; **Revised:** 2022-03-29

作者简介: 刘斌 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为钛合金表面处理。

Biography: LIU Bin (1998-), Male, Postgraduate, Research focus: surface treatment of titanium alloy.

通讯作者: 谢兰生 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为钛合金表面处理、难加工材料成形技术。

Corresponding author: XIE Lan-sheng (1965-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface treatment of titanium alloy, molding technology of difficult-to-process materials.

引文格式: 刘斌, 谢兰生, 陈明和. 表面形貌对 TB8 钛合金/环氧树脂粘结性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 382-389.

LIU Bin, XIE Lan-sheng, CHEN Ming-he. Effects of Surface Morphology on Adhesive Bonding Properties of TB8 Titanium Alloy/Epoxy Resin[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 382-389.

sample surface was characterized by the water contact angle, and the plasma etching treatment was carried out by electronic universal testing machine. The bond strength between the plasma-etched samples and epoxy resin was studied by electronic universal testing machine. When the samples were etched by CF₄ plasma chemical etching, different types of surface microstructure were formed on the substrate surface at different etching time. The spherical granular structure had better surface bonding performance than the honey comb structure. When the samples were etched by plasma sputtering with Ar, nanoscale micro-pit structure was formed on the surface of the samples. The surface of titanium alloy was cleaner and its activity was enhanced after plasma etching. After plasma etching, the water contact angle was reduced to 0°, which indicated the wettability was improved significantly. Before plasma etching, the bonding strength between the samples and epoxy resin was 5.32 MPa; after plasma etching, the bond strength between the samples and epoxy resin was 23.25 MPa; and after sand blasting and plasma etching, the bond strength between the samples and epoxy resin was up to 30.29 MPa. The optimal plasma etching processing parameters were RF power 540 W, gas flow 120 mL/min, and treating time 50 min respectively. The optimal parameters of plasma etching after sandblasting are RF power 540 W, gas flow 120 mL/min and treatment time 40 min respectively. The Plasma etching treatment can significantly improve the adhesive bonding properties of TB8 titanium alloy, and the effect is better when combined with the sandblasting.

KEY WORDS: TB8 titanium alloy; plasma etching; surface morphology; chemical composition; wettability; adhesive bonding properties

钛合金作为一种高强度、低密度、耐腐蚀性好的结构材料,具有优异的耐高温性能和抗疲劳性能,特别是与纤维复合材料有很好的相似相容性和相近的热膨胀系数^[1-2]。由钛合金与纤维复合材料交替层压形成的钛基纤维金属层合板,综合了 2 种材料的优点,既具有优良的损伤容限、抗腐蚀、防火性能,同时具有比强度高、比模量大的特点,因而被广泛应用于航空航天领域^[3]。

钛合金/纤维复合材料金属层合板是钛合金与复合材料通过胶粘剂交替层压粘结形成。在服役过程中,层间分裂是复合材料层板的主要失效形式,严重制约着复合材料层板的使用性能。为了提升钛合金与复合材料的粘结性能,往往需要对钛合金进行表面处理。余永水等^[4]采用阳极氧化处理 TB8 钛合金表面,获得最大粘结强度为 19.6 MPa,相对母材提高 88.5%。董炜等^[5]采用两次等离子体工艺处理钛板表面,获得的最高剥离强度为 6.914 kN/m。目前广泛应用的表面处理技术主要有打磨^[6]、刻蚀^[7-12]、喷砂^[13]、阳极氧化^[14]等,其中等离子刻蚀技术因具有环保、工艺简单、只改变材料表面特性而不影响基体^[15-17]等特点,引发广泛关注。

等离子刻蚀是一种通过气体离子化后的高能粒子轰击材料表面,以物理溅射或化学反应的形式改变表面形貌的处理技术^[18-21]。近年来,国内外学者针对等离子刻蚀金属材料的研究,无论是从实现的技术层面,还是处理材料的效果方面,都取得了一定的成果。

李振东等^[22]利用等离子体刻蚀前处理 M50 轴承钢表面,研究了不同离子源功率和刻蚀时间对碳基薄膜结合力的影响。Hirano 等^[23]通过直流放电的氩等离子刻蚀 AISI 316 不锈钢,研究了不同纳米柱表面形貌对基体抗菌性的影响。Vlcak 等^[24]使用氩离子溅射蚀刻纯钛表面,并与机械抛光、化学刻蚀等方法进行了对比,研究了不同表面前处理工艺对纯钛表面性能、耐腐蚀性以及细胞定植的影响。

然而目前针对等离子刻蚀金属材料的研究,大多针对于不锈钢、纯钛等材料的物理溅射刻蚀^[25],且多数只分析了刻蚀后基体表面的微观形貌,针对钛合金的化学刻蚀、复合处理及其对粘结性能的影响却尚未报道。本文选取 TB8 钛合金作为研究对象,采用 CF₄ 和 Ar 对材料表面进行低压等离子刻蚀,通过调整工艺参数,制备出不同微观形貌的基体表面。分析不同刻蚀工艺参数下基体的表面形貌、成分及润湿性,研究等离子刻蚀工艺对钛合金与环氧树脂胶粘结强度的影响。

1 试验

1.1 材料

本试验所用 TB8 钛合金由北京航空材料研究院提供,其名义成分为 Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.2Si,具体化学成分见表 1。试样尺寸为 100 mm×20 mm,厚度

表 1 TB8 钛合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of TB8 titanium alloy

Table 1 Chemical composition of 12Cr titanium alloy										wt. %
Mo	Al	Nb	Si	Ti	Fe	O	C	N	H	Other
14.0~16.0	2.5~3.5	2.4~3.2	0.15~0.25	Allowance	≤0.40	≤0.17	≤0.05	≤0.05	≤0.015	0.40

为 0.5 mm。在进行等离子刻蚀试验之前,将试样进行一定的前处理:水洗-丙酮清洗-酒精清洗-吹干,以达到表面除油、除污的目的。

1.2 等离子刻蚀试验

试验采用 TS-PL10 型等离子真空清洗机,真空度为 30~100 Pa,通入气体为 CF_4 和 Ar。试验过程中,通过调整 RF 功率、刻蚀时间、气体流量来制备出不同的 TB8 钛合金表面形貌。RF 功率为 360~600 W,刻蚀时间为 10~60 min,气体流量为 40~200 mL/min。

1.3 粘结强度试验

刻蚀处理后,钛合金与环氧树脂的粘结强度由剪切试验来评定。为预防拉伸偏心,剪切试验前,在钛板两端夹持部位各垫 1 块 0.5 mm 的钛片。将制备好的剪切试样在 RG2000-2 A 电子万能试验机上进行剪切强度测试,加载速率为 2 mm/min,试验温度为室温。每种相同工艺处理的试样拉伸 5 次,取平均值。

1.4 表面形貌及成分和接触角表征

采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, Regulus 82200) 对等离子刻蚀后的试

样表面形貌进行观察。采用 X-射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi) 对刻蚀后表面化学成分进行分析。采用接触角测量仪 (ZhongChen-JC2000C) 对试样表面水接触角进行测量。

2 结果与分析

2.1 基体表面形貌

TB8 钛合金基体表面原始 SEM 形貌如图 1 所示。从图 1a 中可以观察到 TB8 钛合金基体表面存在着大量的裂纹,这是材料经冷轧成形引起的表面缺陷。对图 1a 中较为平整的部位进一步放大得到图 1b,可以观察到基体表面微见孔洞,没有明显的凹凸结构,十分平整。

CF_4 作为一种使用最为广泛的刻蚀气体,电离生成的含氟粒子能腐蚀各种基体材料,对耐蚀性好的钛合金也具有良好的刻蚀效果。图 2 为 TB8 钛合金表面经不同时间 CF_4 等离子刻蚀后放大 15 000 倍的 SEM 形貌。在图 2a 中,基体表面遍布大小均匀的蚀坑,深度较浅,并伴有尖端凸起,呈现出蜂窝状。图

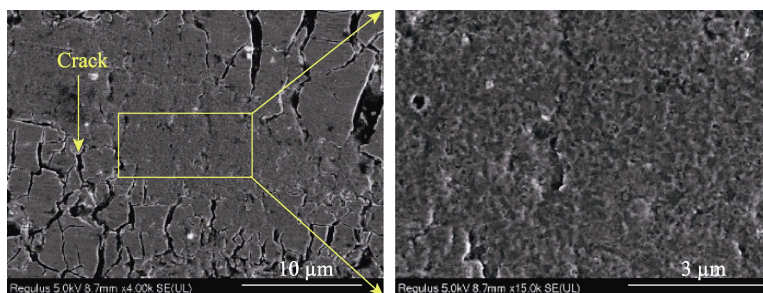


图 1 TB8 钛合金表面原始形貌 (SEM)

Fig.1 Original surface morphology of TB8 titanium alloy (SEM)

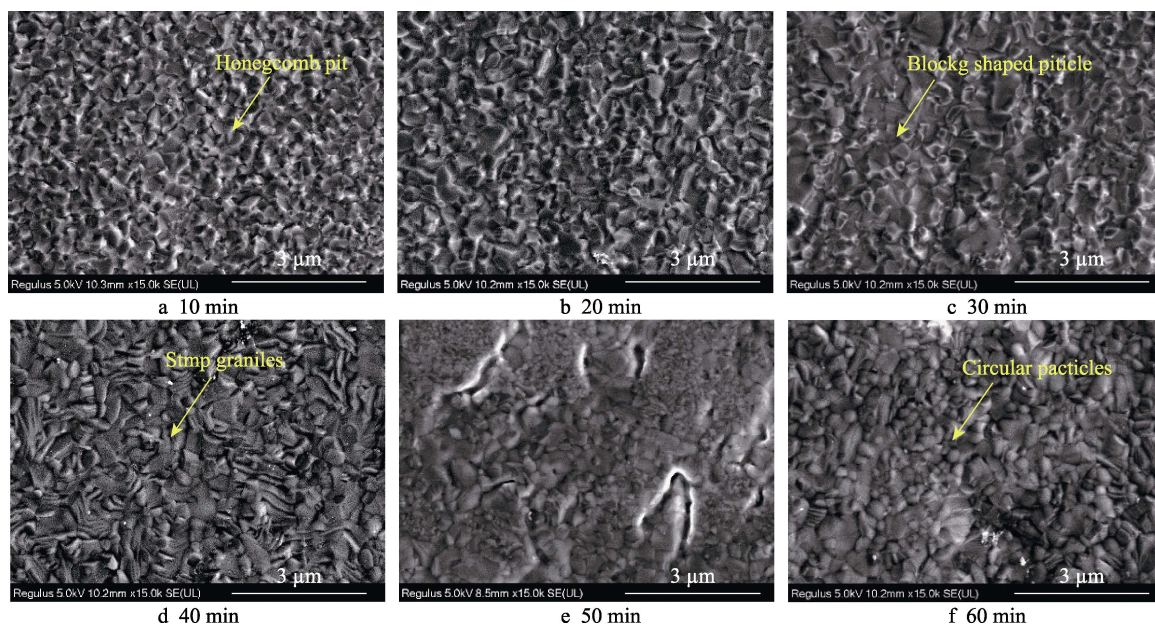


图 2 TB8 钛合金经不同时间 CF_4 等离子刻蚀后表面的 SEM 形貌

Fig.2 SEM surface morphology of TB8 titanium alloy after CF_4 plasma etching in different time

2b 中, 基体表面蚀坑深度增加。从图 2c 中可以看到, 基体表面微坑连成一片, 凸起结构的尖端被削平, 出现许多块状颗粒。在图 2d 中, 长条颗粒较多, 遍布基体表面, 形成密集的沟壑。在图 2e、f 中, 基体表面转变为圆形颗粒, 颗粒小而密集。在 CF_4 等离子刻蚀的过程中, 电离出的含氟活性粒子经电场加速与基体表面发生化学反应, 起初基体表面呈现出蜂窝坑结构, 随着刻蚀时间增加, 凸起尖端逐渐被削平, 转变成圆形颗粒结构。

Ar 是一种惰性气体, 相对原子质量大, 因而电离后生成的氩离子经电场加速获得的能量大, 有利于轰击溅射刻蚀基体表面。图 3 是 TB8 钛合金表面经不同时间 Ar 等离子刻蚀后放大 15 000 倍的 SEM 形貌。在图 3a 中, 微坑深度较小, 如碎石般铺陈在基体表面。在图 3b 中, 微坑变得密集, 深度减小。在图 3c 中, 基体表面出现尺寸较大的颗粒, 相应地微坑深度增加。在 Ar 等离子刻蚀过程中, 通过重粒子的轰击作用对基体表面进行溅射刻蚀, 会形成片状微坑结构。

对比 CF_4 与 Ar 等离子刻蚀后钛合金表面形貌可以发现, 化学刻蚀形成的钛合金表面呈现出蜂窝坑、块状颗粒、圆形颗粒等结构, 而物理刻蚀形成的钛合金表面仅呈现出片状微坑结构。与物理刻蚀相比, 化学刻蚀形成的钛合金表面微结构更为复杂, 这表明氟离子对钛合金的腐蚀作用较氩离子对钛合金的轰击作用效果更强。

喷砂后的 TB8 钛合金 CF_4 等离子刻蚀前后表面的 SEM 形貌如图 4 所示。等离子刻蚀工艺参数: RF 功率为 540 W, 刻蚀时间为 40 min, 气体流量为 120 mL/min。经喷砂处理后, 表面形成了极不规则的“山峦”形貌, 大大增加了比表面积。喷砂后再经等离子刻蚀处理, 通过粒径更小的离子对表面进行粗化, 表面形貌在微米级的基础上得到纳米级细化, 沟壑、孔洞增多, 显著增加比表面积, 有利于环氧树脂在表面的浸润。

2.2 表面化学成分

TB8 钛合金等离子刻蚀前后表面的化学成分变化见表 2。对比发现, 经等离子刻蚀后, 碳元素比例显著减小, 氧元素比例略有下降, 氮元素比例增加。图 5 是钛合金表面经 CF_4 等离子刻蚀后的 XPS 全谱图, 主要检测到 C、N、O、Ti、F 等元素。图 6 是表面 F 1s 峰的 XPS 光谱图。图 7 是钛合金表面经 Ar 等离子刻蚀后的 XPS 全谱图, 主要检测到 C、N、O、Ti、Ar 等元素。刻蚀处理后, 结合能位于 284.8 eV 的 C 1s 峰明显降低, 说明表面积碳污染物得到有效清除; N 1s 峰有小幅提高, 说明有空气中的 N_2 被电离吸附于钛合金表面。从图 5、6 可知, 经 CF_4 等离子刻蚀后, 钛合金表面积碳污染物被清除, 露出含钛基体, 钛合金表面残存有未被抽真空带离表面的含氟刻蚀产物。根据 F 1s 峰结合能位于 685.4 eV 处可推断, 其对应于 Ti—F, 产物为 TiF_4 ^[26], 具体化学

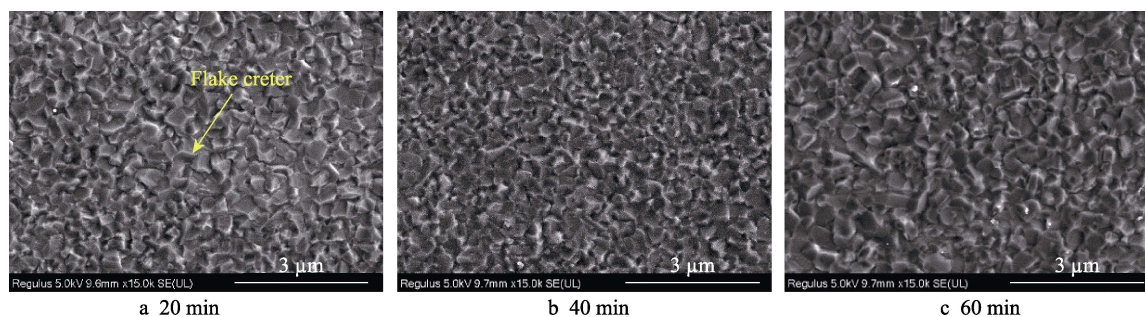


图 3 TB8 钛合金经不同时间 Ar 等离子刻蚀后表面的 SEM 形貌
Fig.3 SEM surface morphology of TB8 titanium alloy after Ar plasma etching in different time

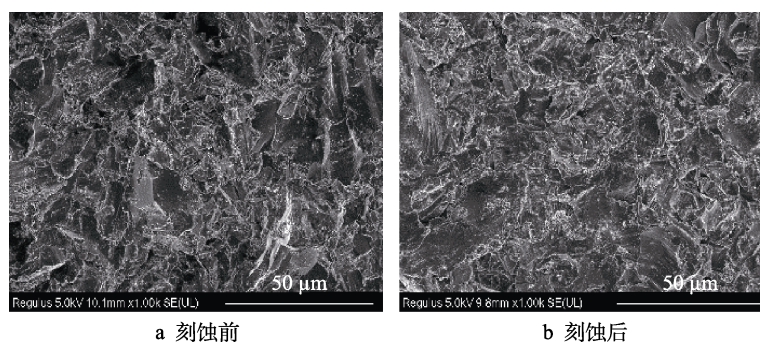


图 4 喷砂后的 TB8 钛合金 CF_4 等离子刻蚀前后表面 SEM 形貌
Fig.4 SEM surface morphology of the sandblasted TB8 titanium alloy before (a) and after (b) CF_4 plasma etching

表2 XPS分析等离子刻蚀前后钛合金表面元素质量分数

	C	O	N	Ti	F	Ar
As-received	63.55	33.86	2.59	—	—	—
CF ₄ plasma treatment	13.87	27.06	5.84	29.82	23.41	—
Ar plasma treatment	1.93	25.93	5.67	63.05	—	3.42

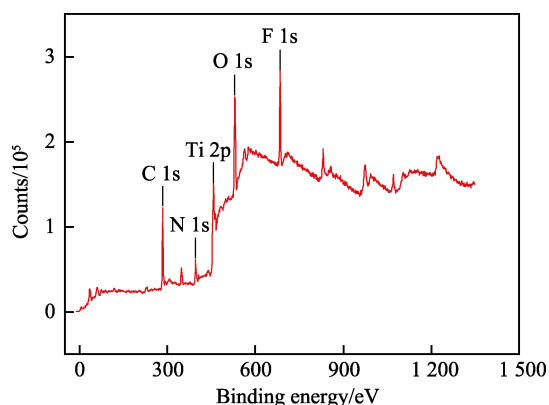
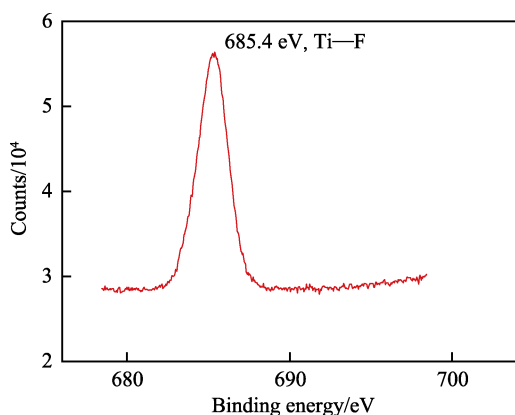
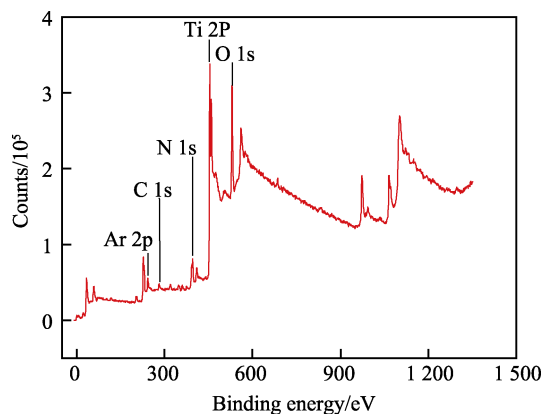
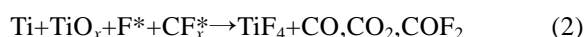
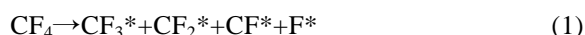
图5 CF₄等离子刻蚀后TB8钛合金表面XPS全谱图Fig.5 Full XPS spectrum of TB8 titanium alloy surface after CF₄ plasma etching图6 CF₄等离子刻蚀后TB8钛合金表面F 1s XPS光谱图Fig.6 F 1s XPS spectra of TB8 titanium alloy surface after CF₄ plasma etching

图7 Ar等离子刻蚀后TB8钛合金表面XPS全谱图

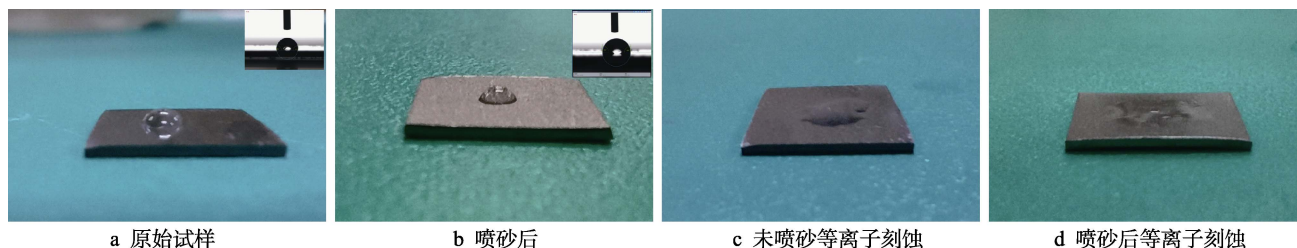
Fig.7 Full XPS spectrum of TB8 titanium alloy surface after Ar plasma etching

反应式如(1)、(2)^[27-28]所示。从图7可知,经Ar溅射刻蚀后,C 1s峰几乎降低为0,溅射除污效果极强;Ti 2p峰明显升高,露出新鲜基体表面,表面得到活化。



2.3 润湿性

根据界面浸润理论可知,环氧树脂在钛合金表面的充分润湿是获得优异粘结效果、提升复合材料质量的重要前提。通过测量水接触角,可以对钛合金表面的润湿性进行评定。等离子刻蚀前后钛合金表面的水接触角如图8所示。由图8可知,未经处理的钛合金表面润湿性很差,接触角为99.1°,表现为疏水性表面;经过喷砂处理后,接触角降低为90.5°;经过等离子刻蚀、喷砂后等离子刻蚀处理的试样表面接触角基本降为0°,处于完全润湿状态。材料表面的润湿性由微观结构和表面化学成分共同决定,由于等离子刻蚀处理后的钛合金表面形成纳米级凹凸不平结构,其直径大小多数为200~300 nm,表面更加洁净,活性基团增多,使得蒸馏水在表面极易铺展,表现出极强的润湿性。



a 原始试样

b 喷砂后

c 未喷砂等离子刻蚀

d 喷砂后等离子刻蚀

图8 钛合金表面水接触角

Fig.8 Water contact angle on titanium alloy surface: a) original sample; b) sandblasted; c) not sandblasted plasma etching; d) plasma etching after sandblasting

2.4 工艺参数对钛合金粘结强度的影响

在标准刻蚀条件下, RF 功率对钛合金粘结强度的影响如图 9 所示。当 RF 功率为 480 W 时, 可获得较高的剪切强度; RF 功率小于 480 W 时, 剪切强度随着功率的增大呈上升趋势; RF 功率大于 480 W 时, 剪切强度随着功率的增大呈下降趋势。

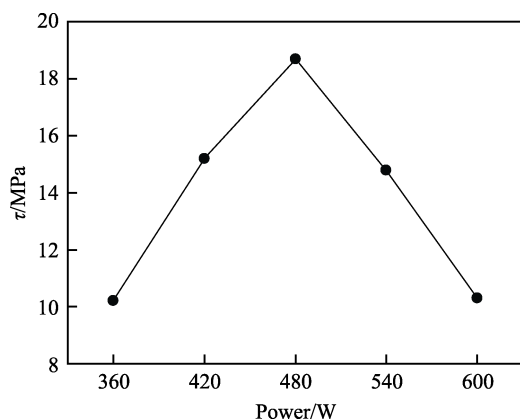


图 9 RF 功率对钛合金粘结强度的影响
Fig.9 Effect of RF power on bond strength of titanium alloy

在标准刻蚀条件下, 刻蚀时间对钛合金粘结强度的影响如图 10 所示。刻蚀时间为 50 min 时, 剪切强度达到最大值, 为 23.25 MPa; 当刻蚀时间小于 50 min 时, 剪切强度随时间的延长而不断增大; 当刻蚀时间大于 50 min 时, 剪切强度仍保持着一个较大值。这表明在较长的刻蚀时间下, 获得的剪切强度较大。

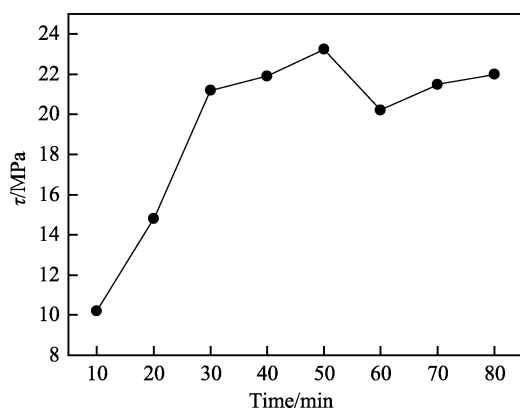


图 10 刻蚀时间对钛合金粘结强度的影响
Fig.10 Effect of etching time on bond strength of titanium alloy

在标准刻蚀条件下, 气体流量对钛合金粘结强度的影响如图 11 所示。当气体流量为 120 mL/min 时, 可获得较高剪切强度; 当气体流量小于 120 mL/min 时, 剪切强度随气体流量的增加而增大; 当气体流量大于 120 mL/min 时, 剪切强度随气体流量的增加而减小。

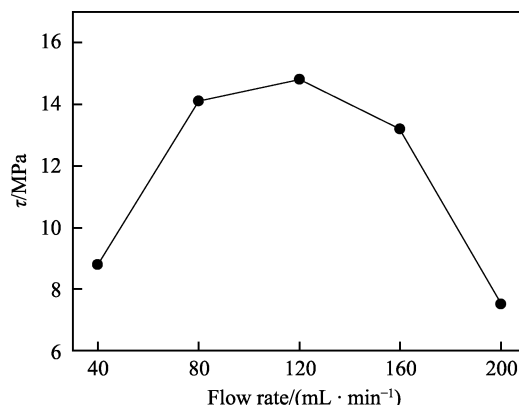


图 11 气体流量对钛合金粘结强度的影响
Fig.11 Effect of gas flow on bond strength of titanium alloy

结合 CF_4 刻蚀后钛合金表面形貌与化学成分分析可得, CF_4 电离出的氟离子及各种含氟基团在电场中获得足够能量后, 轰击 TB8 钛合金表面, 与其发生化学反应, 使得材料表面产生纳米级凹凸不平的结构。在粘结过程中, 胶粘剂被挤压进入表面微坑中, 大大增加了钛合金表面与胶粘剂的接触面积, 并形成咬合。表面尺寸较小的凸起颗粒状结构会被胶粘剂包围, 增加钛合金表面与胶粘剂的接触面积, 并形成机械锁合, 提升钛合金粘结强度。与刻蚀后产生的蜂窝坑结构相比, 圆粒状凸起结构的粘结性能更优越。

在气体流量为 120 mL/min、RF 功率为 600 W 的条件下, Ar 刻蚀时间对钛合金粘结强度的影响如图 12 所示。随刻蚀时间的延长, 钛合金的粘结强度先减小、后增大。当刻蚀时间为 40 min 时, 获得较小粘结强度, 为 12.1 MPa。

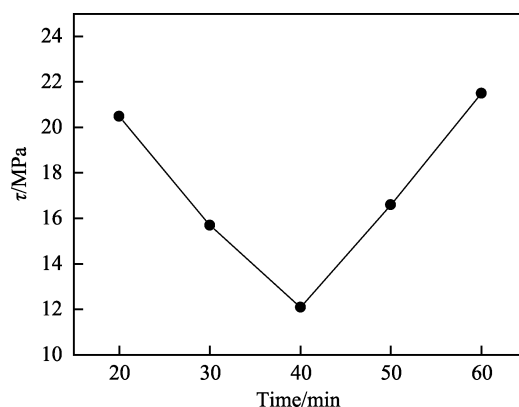


图 12 刻蚀时间对钛合金粘结强度的影响
Fig.12 Effect of etching time on bond strength of titanium alloy

结合 Ar 刻蚀后钛合金表面形貌与化学成分分析可得, TB8 钛合金表面经 Ar 轰击溅射后, 表面产生大量片状微坑, 显著增加了与胶粘剂的接触面积, 提升了粘结性能。经 Ar 刻蚀处理后, 表面十分洁净, 提高了材料表面能, 增强了胶粘剂与钛合金表面的结合。

2.5 不同表面处理方法对钛合金粘结强度的影响

除油、喷砂、机械打磨、等离子刻蚀、喷砂后等离子刻蚀是通过不同方式来改善钛合金表面性能,从而达到增强粘结效果的目的。各种处理方式对粘结强度的影响如图 13 所示。对比发现,喷砂和机械打磨这 2 种传统的表面处理手段,粘结强度的提升有限,而经喷砂后 CF_4 等离子刻蚀,粘结强度提升显著,可达 30.29 MPa。

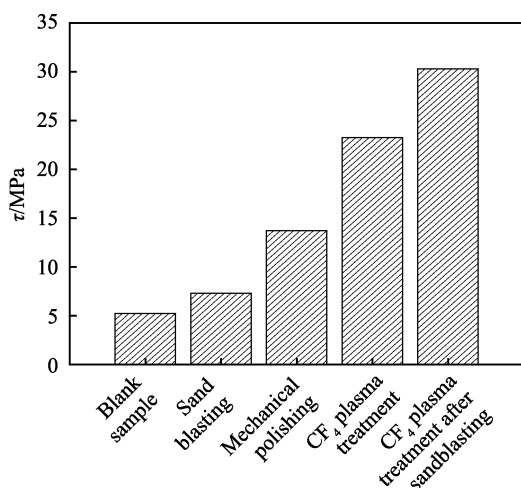


图 13 不同表面处理方式下钛合金的粘结强度
Fig.13 processBond strength of titanium alloy with different surface treatments

3 结论

1) 采用 CF_4 和 Ar 等离子刻蚀 TB8 钛合金,表面形成了纳米级凹凸不平结构。随着刻蚀时间的增加, CF_4 刻蚀后, TB8 钛合金表面形貌由蜂窝坑结构逐渐转变为圆粒状结构; Ar 刻蚀后, TB8 钛合金表面呈现出片状微坑结构,微坑深度先减小、后增大。

2) 调节等离子刻蚀的功率、气体流量、刻蚀时间等工艺参数,可获得不同的钛合金粘结强度。采用 CF_4 和 Ar 等离子刻蚀钛合金,均能提升表面粘结性能,但 CF_4 效果更优越。

3) 等离子刻蚀处理可以显著提升钛合金与环氧树脂的粘结性能。喷砂后经等离子刻蚀处理的钛合金试样与环氧树脂的粘结强度高达 30.29 MPa,相对于母材提升了约 4.7 倍。

参考文献:

[1] 黄旭, 朱知寿, 王红红. 先进航空钛合金材料与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012: 6-23.
HUANG Xu, ZHU Zhi-shou, WANG Hong-hong. Advanced Aeronautical Titanium Alloys and Applications[M]. Beijing:

National Defense Industry Press, 2012: 6-23.
[2] 董天祥, 杨春晟, 李帆, 等. 国内航空金属材料成分分析技术现状及发展[J]. 材料工程, 2002, 30(12): 3-5.
DONG Tian-xiang, YANG Chun-sheng, LI Fan, et al. Development and Actuality of Composition Analysis for Aeronautical Metal Materials in China[J]. Journal of Materials Engineering, 2002, 30(12): 3-5.
[3] CORTÉS P, CANTWELL W J. The Prediction of Tensile Failure in Titanium-Based Thermoplastic Fibre-Metal Laminates[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(13): 2306-2316.
[4] 余永水, 谢兰生, 陈明和, 等. 阳极氧化膜厚度对 TB8 钛合金表面特性及其粘结性能的影响[J]. 航空学报, 2016, 37(4): 1393-1400.
YU Yong-shui, XIE Lan-sheng, CHEN Ming-he, et al. Effects of Anodic Oxide Film Thickness on Surface Characterization and Adhesive Strength of TB8 titanium Alloy[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2016, 37(4): 1393-1400.
[5] 董炜, 黎增山, 崔海超. 钛板表面处理工艺对钛板与复合材料粘接性能影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(1): 28-35.
DONG Wei, LI Zeng-shan, CUI Hai-chao. Effects of Titanium Surface Treatment on Adhesive Property of titanium-Composite Joints[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2019(1): 28-35.
[6] GONZALEZ-CANCHE N G, FLORES-JOHNSON E A, CARRILLO J G. Mechanical Characterization of Fiber Metal Laminate Based on Aramid Fiber Reinforced Polypropylene[J]. Composite Structures, 2017, 172: 259-266.
[7] XU Fang-chao, KUSUKAWA K. Adhesion Strength of BNT Films Hydrothermally Deposited on Titanium Substrates[J]. Advanced Materials Research, 2010, 123/124/125: 399-402.
[8] 孟天旭, 郭麒, 席雯, 等. 刻蚀对高碳马氏体不锈钢表面等离子渗铬层结合强度的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 276-284.
MENG Tian-xu, GUO Qi, XI Wen, et al. Effect of Etching on Bonding of Plasma Chromizing Layer on High Carbon Martensitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 276-284.
[9] ZHANG Zong-bo, ZHAO Jia-wei, LEI Yu-qi, et al. Preparation of Intricate Nanostructures on 304 Stainless Steel Surface by SiO_2 -Assisted HF Etching for High Superhydrophobicity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124287.
[10] BECKER M, SCHMIED F, KADEM L F, et al. Single-Cell Adhesion of Human Osteoblasts on Plasma-Conditioned Titanium Implant Surfaces in Vitro[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 109: 103841.
[11] LIAN Yun-song, MU Chen-liang, XIE Chao-ping, et al. Experimental Investigation of Inductively Coupled Plasma Etching on Cemented Carbides[J]. Vacuum, 2019, 162: 101-109.

- [12] PARKER E R, THIBEAULT B J, AIMI M F, et al. Inductively Coupled Plasma Etching of Bulk Titanium for MEMS Applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(10): C675.
- [13] MANDOLFINO C, LERTORA E, GAMBARO C. Effect of Surface Pretreatment on the Performance of Adhesive-Bonded Joints[J]. *Key Engineering Materials*, 2013, 554-557: 996-1006.
- [14] 徐飞, 潘蕾, 白云瑞, 等. 钛表面阳极氧化处理对 TA2/聚醚醚酮(PEEK)粘结性能的影响[J]. *航空学报*, 2014, 35(6): 1724-1732.
- XU Fei, PAN Lei, BAI Yun-rui, et al. Effects of Titanium Surface Anodization on Adhesive Bonding Properties of TA2/polyetheretherketone(PEEK)[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2014, 35(6): 1724-1732.
- [15] TAPIA-LOPEZ L V, ESPARZA-PONCE H E, LUNA-VELASCO A, et al. Bioactivation of Zirconia Surface with Laminin Protein Coating via Plasma Etching and Chemical Modification[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 402: 126307.
- [16] NAKASA K, GAO San-de, YAMAMOTO A, et al. Plasma Nitriding of Cone-Shaped Protrusions Formed by Sputter Etching of AISI 420 Stainless Steel and Their Application to Impression Punch to Form Micro-Holes on Polymer Sheets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 891-899.
- [17] CHOI K R, WOO J C, JOO Y H, et al. Dry Etching Properties of TiO₂ Thin Films in O₂/CF₄/Ar Plasma[J]. *Vacuum*, 2013, 92: 85-89.
- [18] JINNO K, KINOSHITA H, MATSUMOTO Y. Etching Characteristics of Silicate Glass Films in CF₄ Plasma[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124(8): 1258-1262.
- [19] IMAMURA T, SAKAI I, HAYASHI H, et al. Cyclic C₄F₈ and O₂ Plasma Etching of TiO₂ for High-Aspect-Ratio Three-Dimensional Devices[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2021, 60(3): 036001.
- [20] VILARÓ I, YAGÜE J L, BORRÓS S. Superhydrophobic Copper Surfaces with Anticorrosion Properties Fabricated by Solventless CVD Methods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(1): 1057-1065.
- [21] LIM E T, RYU J S, CHUNG C W. Etch Characteristics of Copper Thin Films in High Density Plasma of CH₄/O₂/Ar Gas Mixture[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 665: 51-58.
- [22] 李振东, 詹华, 王亦奇, 等. 等离子体刻蚀前处理对碳基薄膜结合力的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(1): 64-68.
- LI Zhen-dong, ZHAN Hua, WANG Yi-qi, et al. Effects of Plasma Etching Pretreatment on Adhesion of Carbon-Based Film[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(1): 64-68.
- [23] HIRANO M, HASHIMOTO M, MIURA K, et al. Fabrication of Antibacterial Nanopillar Surface on AISI 316 Stainless Steel through Argon Plasma Etching with Direct Current Discharge[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 406: 126680.
- [24] VLCAK P, FOJT J, DRAHOKOUPIL J, et al. Influence of Surface Pre-Treatment with Mechanical Polishing, Chemical, Electrochemical and Ion Sputter Etching on the Surface Properties, Corrosion Resistance and MG-63 Cell Colonization of Commercially Pure Titanium[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 115: 111065.
- [25] WANG Rong-guang, ZHANG Qing-lian, KATO M, et al. Formation of Fine and Dense Conical Carbides on Tool Steel Surface by Sputter Etching[J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(7): 1798-1804.
- [26] HE B, YANG Y, YUEN M F, et al. Vertical Nanostructure Arrays by Plasma Etching for Applications in Biology, Energy, and Electronics[J]. *Nano Today*, 2013, 8(3): 265-289.
- [27] D'AGOSTINO R, FRACASSI F, PACIFICO C, et al. Plasma Etching of Ti in Fluorine-Containing Feeds[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(1): 462-471.
- [28] 曲鹏程, 唐代飞, 向鹏飞, 等. 氮化硅等离子体刻蚀工艺研究[J]. *电子科技*, 2017, 30(8): 153-155.
- QU Peng-cheng, TANG Dai-fei, XIANG Peng-fei, et al. Study on Plasma Etching Process of Silicon Nitride[J]. *Electronic Science and Technology*, 2017, 30(8): 153-155.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 353 页)

- [26] ROKOSZ K, HRYNIEWICZ T, ROKICKI R. XPS Measurements of AISI 316LVM SS Biomaterial Tubes after Magnetoelectropolishing[J]. *Tehnicki Vjesnik-Technical Gazette*, 2014, 21: 799-805.
- [27] VIVET L, BENOIT R, FALZON M F, et al. XPS, ToF SIMS and Wettability Analyses on Ni Surfaces after Ar-H₂ RF Plasma Treatment: An Efficient and Optimized Plasma Treatment Approach[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 398: 126094.
- [28] 闫利钦. 水中气泡放电及产物浓度控制机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- YAN Li-qin. Research on the Bubble Discharge in Water and the Concentration of the Products Control Mechanism[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [29] 孙冰. 液相放电等离子体及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 76-108.
- SUN Bing. Discharge plasma in liquid and its applications[M]. Beijing: Science Press, 2013: 76-108.

责任编辑: 刘世忠