

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.01.016

TiO₂/Al₂O₃ 薄膜对金刚石表面改性研究

胡伟达^{1,2}, 刘小磐², 陈宪宏^{1,2}, 万隆², 郭凌虹¹, 李志平¹

(1. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 采用溶胶涂膜工艺在金刚石表面涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜, 并通过扫描电子显微镜、能谱分析仪、红外光谱仪、掠入式 X 射线衍射仪、接触角测定仪、Zeta 电位分析仪及陶瓷高温物相仪等, 对涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜前后的金刚石表面形貌及其性能进行了测定与分析。测定结果表明: 选用溶胶涂膜工艺, 可以在金刚石表面涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜, 两者界面间以 C—O—Ti 和 Ti—O—Al 化学键结合; TiO₂/Al₂O₃ 薄膜的晶型结构主要为锐钛矿、金红石相、 γ -Al₂O₃ 和 Al₂TiO₅ 等物质; 涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜后, 能有效改善金刚石的表面亲水性能及陶瓷的高温润湿性能。

关键词: TiO₂/Al₂O₃; 薄膜; 金刚石; 表面改性

中图分类号: TQ134.1⁺¹

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)01-0087-06

Research on the Surface Modification of Diamond with TiO₂/Al₂O₃ Film

HU Weida^{1,2}, LIU Xiaopan², CHEN Xianhong^{1,2}, WAN Long², GUO Linghong¹, LI Zhiping¹

(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: TiO₂/Al₂O₃ film can be coated on the surface of diamond by sol coating process, followed by the determination and analysis of the surface morphology and properties of diamond before and after the Sol coating process by means of scanning electron microscope, energy spectrum analysis, infrared spectrum, X-ray diffraction, contact angle measuring instrument, Zeta potential and high temperature phase detector. Experimental results show that TiO₂/Al₂O₃ film coating on the surface of diamond can be realized by the sol coating process, with the chemical bond of the interface connected by C—O—Ti and Ti—O—Al. With anatase, rutile, γ -Al₂O₃ and Al₂TiO₅ being the main substance of crystal structures of TiO₂/Al₂O₃ film, it helps to improve the hydrophilicity and the wettability of the ceramic of the diamond surface.

Keywords: TiO₂/Al₂O₃; film; diamond; surface modification

0 引言

金刚石是目前自然界中已知硬度最高的物质, 常用树脂、金属和陶瓷等基体将金刚石固结起来, 制成一定规格的磨具, 应用于工业磨削领域^[1]。但是由于金刚石晶体结构中的碳原子是以饱和共价键连接, 一般情况下其表面能较高, 导致其与树脂、金属和陶

瓷等基体间的结合力较弱, 严重影响了磨具的磨削性能。因此, 需要对金刚石进行表面改性处理, 以提高其与基体间的结合力^[2]。

据已有文献报道, 采用电镀、化学镀, 化学/物理气相沉积等方法可以在金刚石表面镀覆 Ni、Co、Cu 等金属薄膜^[3-4]; 采用表面接枝方法可以在金刚石表面包覆硅烷偶联剂、 γ -MPS 等有机物质^[5-6]; 采

收稿日期: 2016-10-16

基金项目: 湖南省科技计划基金资助项目(2015JC3048), 湖南工业大学自然科学基金资助项目(2014HZX20)

作者简介: 胡伟达(1983-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为功能陶瓷和有机无机复合材料, E-mail: 203huweida@163.com

用熔盐法、化学沉淀法、原子沉积法可以在金刚石表面涂覆 WC、ZnO、Al₂O₃ 等氧化物薄膜^[7-11]，以上镀膜方法均能有效改善金刚石的表面性能，提高其与基体间的结合力。

目前，采用溶胶涂膜工艺制备 SiO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 薄膜，已取得较多的研究成果，且这类薄膜已得到了广泛的应用^[12-16]，但是采用该工艺对金刚石表面进行涂膜改性方面的研究较少。因此，本文拟采用溶胶涂膜工艺，在金刚石表面涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜，并研究该薄膜对金刚石表面改性的影响，以期为金刚石表面涂覆改性提供一定的工艺方法和理论依据。

1 实验及表征

1.1 金刚石表面涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜

1.1.1 溶胶制备

1) TiO₂ 溶胶的制备。将分析纯级的 Ti(OC₄H₉)₄、C₂H₅OH 和 N(OC₂H₅)₃，按物质的量之比为 1.0:24.0:0.7 的比例，搅拌混匀，再逐滴加入物质的量之比为 10.0:1.0 的 C₂H₅OH 和去离子水混合溶液，高速搅拌 2 h，然后静置 48 h，即得 TiO₂ 溶胶^[17]。

2) Al₂O₃ 溶胶的制备。将 Al(OC₃H₇)₃、HNO₃ 和 H₂O 以物质的量之比为 1.0:0.2:90.0 的比例搅拌均匀，并于 85 °C 条件下回流 10 h，回流后静置 24 h。将静置后的溶液过滤即可得 Al₂O₃ 溶胶^[18]。

1.1.2 涂膜处理工艺

选用 RVD40/45 型人造金刚石和 CVD 金刚石薄膜为研究对象，实验前用丙酮浸泡金刚石并进行超声洗涤处理。具体的涂膜工艺如下：

1) 将金刚石浸泡于室温下的 TiO₂ 溶胶中，静置 1 min，然后以 1 cm/min 的速率将其从 TiO₂ 溶胶中提拉出来，再置于 80 °C 烘箱中干燥 5 min，重复浸渍涂膜 2 次。

2) 采用相同的实验方法，在已涂覆 TiO₂ 薄膜的金刚石表面涂覆 Al₂O₃ 薄膜。

3) 待涂膜完成后，对金刚石进行后期热处理，即先缓慢升温至 100 °C，并保温 30 min；然后以 5 °C/min 的升温速率升温至 650 °C，保温 1 h；最后随炉冷却至室温，即制得 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜涂覆金刚石。

1.2 样品表征

选用 Quanta-200 型的环境扫描电子显微镜 (environmental scanning electron microscope, ESEM) 观察样品的表面形貌。

选用 EDAX/TSL 型的能谱仪 (energy disperse spectroscopy, EDS) 分析样品的元素成分。

采用 SPECTRUM one 型傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 检测膜层间的化学键合。

选用日本理学 D-MAX2200VPC 型 X 射线衍射仪小角掠射 (grazing incidence X-ray diffraction, GIXD) 分析 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜的晶型结构。

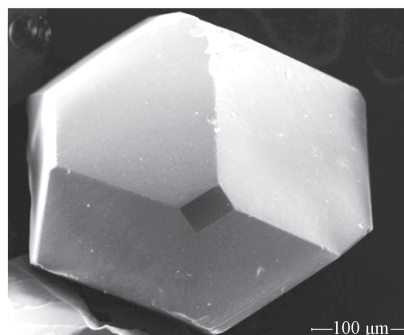
使用 SL200B 接触角测定仪和 Zeta 电位分析仪检测金刚石表面涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 膜层前后的亲水性能和 Zeta 电位。

使用湘潭中山仪器厂生产的 CGW 型材料高温物性测定仪，对涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜前后的金刚石进行陶瓷高温润湿性能检测。

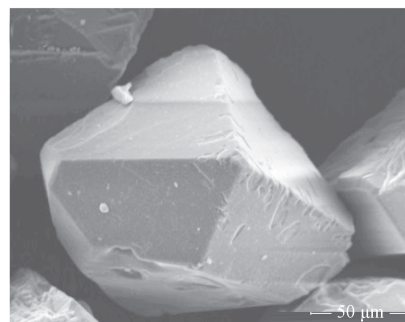
2 结果与讨论

2.1 金刚石表面涂膜分析

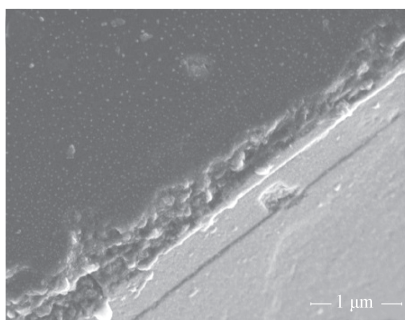
图 1 所示为金刚石样品涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜前后的形貌对比图。



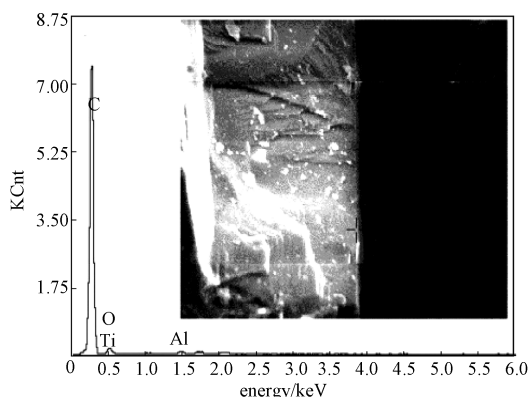
a) 未涂膜金刚石



b) 金刚石涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜



c) 涂膜金刚石断面



d) 涂膜金刚石的界面能谱分析

图1 金刚石涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜前后形貌对比图Fig.1 A contrast diagram of the morphology of diamonds before and after being coated with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ film

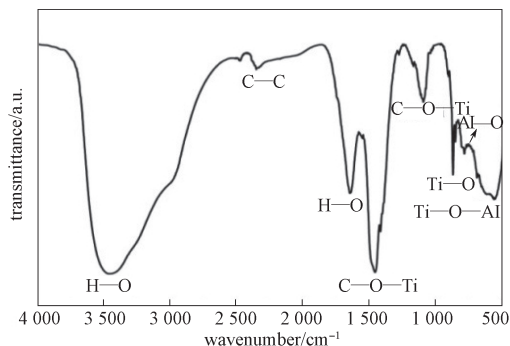
由图 1a 所示未涂膜金刚石颗粒形貌图可知, 金刚石的结构较完整, 表面较光滑。由图 1b 所示金刚石涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后的表面形貌图可知, 金刚石的表面光洁度发生了变化, 显现出涂覆的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜层, 且膜层对金刚石的包覆较为完整, 但膜层微观形貌特征不明显。

图 1c 所示为涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的金刚石断面图, 选取膜层的边缘部分进行分析, 可以发现图中 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜内部结构为小型颗粒的聚集体, 膜层表面致密但不光滑, 这与溶胶凝胶涂膜工艺相符合, 依据图示标尺测得该膜层厚度约为 $1\ \mu\text{m}$ 。

图 1d 为 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜与金刚石结合界面处的能谱分析图, 从该能谱分析图中可以得知, 在结合界面处存在 C、O、Al 和 Ti 4 种元素, 其产生的可能原因是金刚石与 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜相互间发生了元素扩散作用。

2.2 红外光谱分析

为了进一步分析 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜与金刚石的结合状态, 对涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜层的金刚石进行红外光谱分析, 所得结果如图 2 所示。

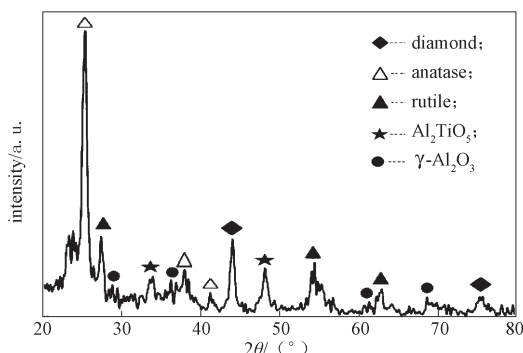
图2 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂覆金刚石红外光谱图Fig. 2 An infra-red spectrogram of diamond coated with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

观察图 2 可以得知, 在涂膜金刚石红外光谱图中, 于 $3000\sim 3750\ \text{cm}^{-1}$, $1690\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 2 个特征吸收峰, 该峰对应于水中 H—O 基团的伸缩振动特征吸收峰; 图中 $2350\ \text{cm}^{-1}$ 处有一小型峰出现, 该峰为金刚石基体中 C—C 之间的振动吸收峰; 图中 $1450\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1086\ \text{cm}^{-1}$ 处有组合峰出现, 该峰对应金刚石基体与表面第一涂覆层 TiO_2 薄膜间 C—O—Ti 的特征吸收峰; 图中 $800\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰对应于 Ti—O 的特征吸收峰; 在 $750\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰对应于 Al—O 的特征吸收峰; 图中 $480\sim 750\ \text{cm}^{-1}$ 之间有一较宽泛峰出现, 该峰为 TiO_2 溶胶和 Al_2O_3 溶胶在热处理过程中发生缩聚反应所形成的 Ti—O—Al 的特征峰。

通过以上对涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜层金刚石的红外光谱分析, 可以得知金刚石与涂覆的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜界面间存在化学键 C—O—Ti 和 Ti—O—Al 的结合方式^[19-20]。

2.3 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜晶型 XRD 分析

由图 1c 可知, 涂覆在金刚石表面的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的厚度较小, 因此, 在本测试中选用小角度掠射 XRD 检测, 并且固定入射角度为 6° , 所得测试结果如图 3 所示。

图3 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜晶型 XRD 分析Fig. 3 XRD analysis of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ film crystal

由图 3 所示晶型 XRD 分析结果可以得知, 所得检测结果中除出现了金刚石晶型的特征吸收峰外, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的主要晶体结构中还有 TiO_2 的锐钛矿和金红石相; Al_2O_3 则以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相出现^[21]; 但是检测结果中还出现了 TiO_2 与 Al_2O_3 的结合相 Al_2TiO_5 , 该物质的产生, 可能是因为在 TiO_2 和 Al_2O_3 溶胶成膜热处理过程中发生了脱水反应。这可解释红外光谱测试中 Ti—O—Al 化学键的来源, 也证明了 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜间存在化学反应物质。

2.4 金刚石表面亲水性检测

选用接触角测试仪分析 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜对金刚石表面亲水性能的影响, 所得结果如图 4 所示。

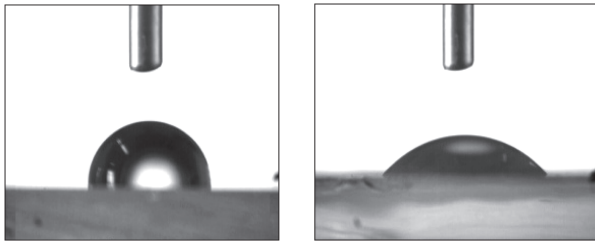


图4 金刚石表面亲水性检测

Fig. 4 Hydrophilic tests of diamond surface

由图4a所示未涂膜金刚石表面亲水性检测图可知,金刚石表面的蒸馏水维持水滴状,测量得图中蒸馏水与金刚石的接触角为 92.1° 。分析其原因为:金刚石是以饱和碳原子共价键结合,表面能较高,不易被蒸馏水润湿。

由图4b所示涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后金刚石的接触角检测图可以得知,图中滴覆在样品表面的蒸馏水不再维持水滴状,其可以在样品表面展开,测得此时其与金刚石表面的接触角为 42.5° 。这是因为涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后,金刚石表面不再是C—C饱和共价键,而是具有亲水性的Ti—O和Al—O等极性化学键。因此,金刚石涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜层后,其亲水性解得到了增强^[22]。

为了能更好地验证 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜对金刚石表面亲水性能的影响,选用Zeta电位仪对金刚石颗粒进行分析,所得结果如图5所示。

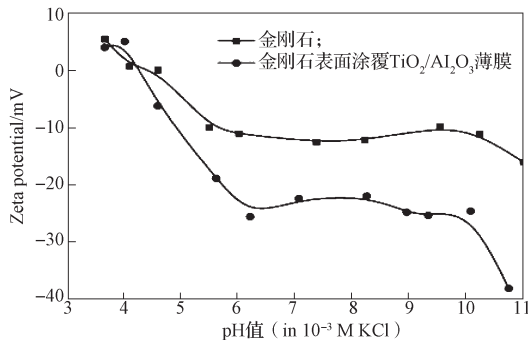


图5 不同金刚石 Zeta 电位分析

Fig. 5 Zeta potential analysis of different kinds of diamond

由图5可以得知,2种金刚石等电点($\zeta=0$)较接近, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂膜金刚石的等电点pH值约为4.2,未涂膜金刚石的等电点pH值约为4.5;但当pH值大于4.2时,发现在相同pH值条件下涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的金刚石较未涂膜金刚石固体表面Zeta电位的绝对值要高,表明涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜金刚石的亲水性较强。其原因为Zeta电位绝对值越高,固体表面吸附的电荷越多,亲水性越强。结合上述亲水性实验,选取pH值为7.0时的数值进行比较,可得金刚石表面涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后,与蒸馏水的接触角从

92.1° 降低到 42.5° ,对应的固体表面Zeta电位绝对值从11.4 mV增大到23.1 mV。通过亲水性和Zeta电位测试,说明涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后,金刚石表面亲水性能得到了改善。

2.5 金刚石表面高温陶瓷润湿性检测

为了能更好地检验 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜对金刚石表面改性的影响,采用高温物相仪测试陶瓷高温熔体对金刚石表面的润湿效果,所得结果如图6所示。

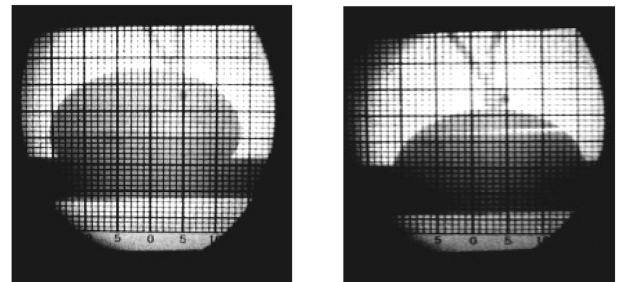


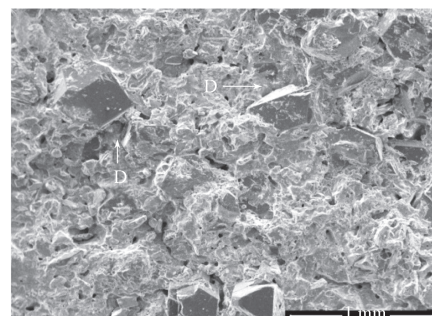
图6 金刚石表面高温陶瓷润湿性检测

Fig. 6 Ceramic wettability tests of diamond surface

图6a所示为 750°C 时陶瓷熔体在未涂膜金刚石表面的润湿形貌图,可知图中陶瓷熔体呈椭圆状,经测量,图中陶瓷熔体与金刚石界面间的接触角为 100.5° ;图6b为相同条件下熔体陶瓷在涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后金刚石表面的润湿形貌图,可见图中陶瓷熔体在金刚石表面铺展,并测得陶瓷熔体与金刚石界面间的接触角为 63.2° 。

上述润湿性检测结果表明,当金刚石表面涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后,陶瓷熔体对金刚石的表面润湿性有了明显的改善。结合上述XRD分析,由于金刚石表面涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后有锐钛矿、金红石、 Al_2TiO_5 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等氧化物,在高温条件下,此类氧化物能与陶瓷熔体很好地结合,从而有利于提高陶瓷熔体对金刚石的润湿性。

为了能更直观地观测 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜对金刚石与陶瓷结合剂界面间结合的影响,选取金刚石磨料和陶瓷结合剂在 750°C 烧结后,对磨具断面进行分析,所得结果如图7所示。



a) 未涂膜金刚石

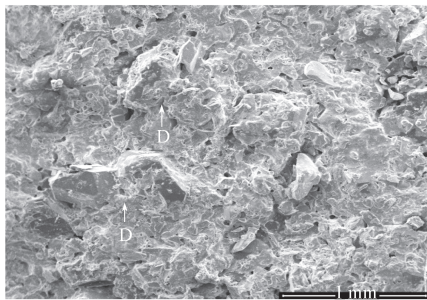
b) 金刚石涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜

图7 金刚石与陶瓷结合剂磨具断面形貌

Fig. 7 Section morphology of diamond and the vitrified bonded grinding tool

由图7a所示未涂膜金刚石磨具的断面形貌可以得知,对于未涂膜金刚石,磨具断面中的金刚石裸露较多,金刚石表面较光滑,选取图中结合区(D位置),可发现陶瓷结合剂与金刚石结合处的缝隙较大,结合剂对金刚石的包覆性较小;由图7b可以得知,当选用涂覆有 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜金刚石时,磨具断面处的金刚石被陶瓷结合剂包覆较多,两者结合区(D位置)的缝隙较小,金刚石与陶瓷结合剂结合较强。这表明磨具的内部结构较致密,磨具的整体强度也将得到提高^[23]。

3 结论

本研究采用溶胶涂膜工艺,在金刚石表面涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜,通过实验测试与表征,可以得出如下结论:

1) 经红外光谱检测,其结果表明,金刚石与涂覆的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜界面间存在化学键 C—O—Ti 和 Ti—O—Al 的结合方式;

2) 经小角度掠射 XRD 检测,得知 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的主要晶形结构为锐钛矿和金红石相, Al_2O_3 的晶型为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

3) 由亲水性及固体表面 Zeta 电位结果分析可以得知,金刚石表面涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后,其与蒸馏水的接触角从 92.1° 降低到 42.5° ,对应的固体表面 Zeta 电位绝对值从 11.4 mV 增大到 23.1 mV,均证明涂覆 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜后金刚石表面的亲水性能得到了改善;

4) 由金刚石表面高温陶瓷润湿性检测结果可知, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜能有效改善高温陶瓷结合剂对金刚石的润湿性,提高磨具的内部结构致密性。

参考文献:

[1] 万隆,陈石林,刘小磐.超硬材料与工具[M].北京:

化学工业出版社,2006:6-13.

WAN Long, CHEN Shilin, LIU Xiaopan. Super Hard Materials and Tools[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 6-13.

[2] 王秦生.超硬材料及制品[M].郑州:郑州大学出版社,2006:3-4.

WAN Qinsheng. Super Hard Materials and Products[M]. Zhengzhou: Zhengzhou University Press, 2006: 3-4.

[3] 黄世玲,张迎九,杨德林.金刚石化学镀镍的研究[J].表面技术,2015,44(6):65-69,81.

HUANG Shiling, ZHANG Yingjiu, YANG Delin. Study of Electroless Plating Nickel on the Diamond[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 65-69, 81.

[4] 徐兴龙,朱家俊,彭坤,等.电子封装用金刚石/铜复合粉体的制备及表征[J].材料导报,2012,26(8):102-105.

XU Xinglong, ZHU Jiajun, PENG Kun, et al. Preparation and Characterization of Diamond/Copper Composite Powders for Electronic Packaging[J]. Materials Review, 2012, 26(8): 102-105.

[5] 叶晓川,曾黎明,陈雷,等.金刚石改性处理对不同树脂砂轮磨削性能的影响[J].金刚石与磨料磨具工程,2010,30(5):65-68.

YE Xiaochuan, ZENG Liming, CHEN Lei, et al. Effect of Modification Treatment of Diamond Abrasive on Grinding Performances of Different Resin Bonded Wheels[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2010, 30(5): 65-68.

[6] 楚亚卿,全毅,黄风雷,等.超细金刚石与树脂基体间界面层的研究[J].北京理工大学学报,2013,33(1):1-5.

CHU Yaqing, TONG Yi, HUANG Fenglei, et al. Structure and Properties of Boundary Layer Between Nanodiamond and Resin Matrix[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2013, 33(1): 1-5.

[7] MIAN Weipeng, YAN Ning, ZHAO Yucheng, et al. Synthesis and Application of Titania-Coated Ultrafine Diamond Abrasive Particles[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8884-8890.

[8] WANG Yanhui, YUAN Yungang, CHENG Xiaozhe, et al. Inhibiting the Oxidation of Diamond During Preparing the Vitrified Dental Grinding Tools by Depositing a ZnO Coating Using Direct Urea Precipitation Method[J]. Materials Science and Engineering C, 2015, 53: 23-28.

[9] DOMINGUEZ D, TIZNADO H, BORBON-NUÑEZ H A, et al. Enhancing the Oxidation Resistance of Diamond Powder by the Application of Al_2O_3 Conformal Coat by Atomic Layer Deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2016, 69: 108-113.

[10] KANG Qiping, HE Xinbo, REN Shubin, et al.

- Microstructure and Thermal Properties of Copper-Diamond Composites with Tungsten Carbide Coating on Diamond Particles[J]. *Materials Characterization*, 2015, 105: 18–23.
- [11] OKADA T, FUKUOKA K, ARATA Y, et al. Tungsten Carbide Coating on Diamond Particles in Molten Mixture of Na_2CO_3 and NaCl [J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, 52: 11–17.
- [12] 丁泽良, 董运超, 林长生. MgO 过渡层对 PET 基 SiO_2 薄膜结合强度的影响 [J]. *包装学报*, 2015, 7(2): 16–20.
DING Zeliang, DONG Yunchao, LIN Changsheng. Effects of MgO Interlayer on Adhesion Strength of PET Substrate SiO_2 Film[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(2): 16–20.
- [13] YAZICI M, QOMAKLI O, YETIM T, et al. Effect of Sol Aging Time on the Wear Properties of TiO_2 - SiO_2 Composite Films Prepared by a Sol-Gel Method[J]. *Tribology International*, 2016, 104: 175–182.
- [14] 申亚倩, 安永超, 陈志周. 纳米 TiO_2 对大豆蛋白 / 聚乙烯醇复合薄膜的影响研究 [J]. *包装学报*, 2015, 7(3): 20–26.
SHEN Yaqian, AN Yongchao, CHEN Zhizhou. Study on Effects of Nano- TiO_2 on Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(3): 20–26.
- [15] UMIT Ozlem Akkaya Arier, FATMA Zehra Tepehan. Influence of Al_2O_3 : TiO_2 Ratio on the Structural and Optical Properties of TiO_2 - Al_2O_3 Nano-Composite Films Produced by Sol-Gel Method[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 58: 147–151.
- [16] 侯清麟, 王靖文, 段海婷, 等. 正交试验优化金红石型钛白粉表面包 Al_2O_3 的工艺研究 [J]. *包装学报*, 2015, 7(1): 18–22.
HOU Qinglin, WANG Jingwen, DUAN Haiting, et al. Process Optimization of Rutile Titanium Dioxide Coated with Al_2O_3 via Orthogonal Experiment[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(1): 18–22.
- [17] 崔 婷, 唐绍裘, 万 隆, 等. 纳米二氧化钛薄膜的制备及性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(2): 121–124.
- CUI Ting, TANG Shaoqiu, WAN Long, et al. Study on Preparation and Property of Nanometer Titania Thin Films[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 25(2): 121–124.
- [18] 王喜娜, 敬承斌, 赵修建. 溶胶-凝胶法制备致密 α - Al_2O_3 涂层的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(1): 1–3.
WANG Xina, JING Chengbin, ZHAO Xiujian. Study on Compact α - Al_2O_3 Coating Fabricated by Sol-Gel Method[J]. *Materials Science & Technology*, 2005, 13(1): 1–3.
- [19] HUANG Y X, SENOS A M R. Effect of the Powder Precursor Characteristics in the Reaction Sintering of Aluminum Titanate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(1): 99–111.
- [20] JOE I H, VASUDEVAN A K, ARULDHAS G, et al. FTIR as a Tool to Study High-Temperature Phase Formation in Sol-Gel Aluminium Titanate[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 131: 181–184.
- [21] BING Jishuai, HU Chun, ZHANG Lili. Enhanced Mineralization of Pharmaceuticals by Surface Oxidation over Mesoporous γ - $\text{Ti}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Suspension with Ozone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 118–126.
- [22] 柳清菊, 王庆辉, 靳映霞, 等. $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜的亲水性能研究[J]. *功能材料*, 2003, 34(4): 458–460, 463.
LIU Qingju, WANG Qinghui, JIN Yingxia, et al. Study on Super-Hydrophilicity of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Film[J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(4): 458–460, 463.
- [23] LIN K H, PENG S F, LIN S T. Sintering Parameters and Wear Performances of Vitrified Bond Diamond Grinding Wheels[J]. *International Journal of Refractory Metals Hard Materials*, 2007, 25(1): 25–31.

(责任编辑: 廖友媛)