

氧化铝粉体表面纳米化修饰及其在 耐磨涂层中的应用

汪明球¹, 闫 军¹, 崔海萍², 杜仕国¹

(1. 军械工程学院 三系, 河北 石家庄 050003 2. 军械工程学院 基础部, 河北 石家庄 050003)

摘要:在低温条件(80℃)下,以钛酸丁酯为原料,利用胶溶-回流法在氧化铝粉体表面制备了纳米TiO₂颗粒.通过扫描电镜、X射线衍射、X光电子能谱仪、BET等检测手段对复合颗粒的表面形貌、包覆层相组成、比表面积等进行了表征.结果表明,纳米TiO₂颗粒在微粉表面形成纳米薄膜修饰层,包覆层主要为锐钛矿型相,表面纳米化修饰后氧化铝粉体表面的粗糙度显著增加,比表面积较包覆前提高了30倍以上.将经表面纳米化修饰后的微粉应用于以有机硅改性环氧树脂为基体的耐磨涂层中,其磨损失重仅为包覆前复合耐磨涂层的55%,耐磨性显著提高,并初步讨论了复合耐磨涂层的摩擦磨损性能.

关键词:复合颗粒;纳米TiO₂;表面纳米化修饰;耐磨

中图分类号:TB 333 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-0299(2013)01-0123-06

Surface modification of Al₂O₃ powders and its application in wear-resistant coatings

WANG Ming-qiu¹, YAN Jun¹, CUI Hai-ping², DU Shi-guo¹

(1. The 3rd Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Physics and Chemistry Section, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: By using tetrabutyl titanate as the main material, nano-TiO₂/Al₂O₃ composite particles in acidic abundant aqueous solution was prepared by the peptization and reflux method at low temperature (80℃). The properties of composite particles, including surface morphology, the phase composition of the coating layer, specific surface area, were characterized by SEM, XRD, XPS, BET. The results show that the TiO₂ nanoparticles in coating layer of which the main phase was anatase, coated on the Al₂O₃ powders uniformly and discretely. The surfaces of particles were more rough after coating, the value of specific surface area of the composite particles was elevated by over 30 times than that before coating. Compared with uncoated Al₂O₃ powders as filler, the abrasive loss of composite coatings decreased to 55 percent of that coatings filled with uncoated Al₂O₃ powders, when the composite particles were filled in wear-resistant coatings based on the silicone modified epoxy resins. Finally, the wear properties of wear-resistance coatings was discussed preliminarily.

Key words: composite particles; nano-TiO₂; surface modification; wear-resistance

随着高新技术的不断发展,工程机械、设备及零部件在长时间的使用过程中,其表面腐蚀、磨损已成为设备零部件失效的主要形式^[1-2].以功能

涂料为基础的表面粘涂技术具有简便、快捷、费用低、适合现场作业等特点,是一门具有广泛应用前景的表面修复和强化技术.实践表明,该技术是修复、强化非钢铁材料部件表面层的有效手段之一.表面粘涂技术关键在于制备高性能的耐磨功能涂料.耐磨涂料主要由高分子基体、增强体及其它助剂组成,其性能主要取决于基体、增强体及两者之间的界面作用.氧化铝粉体由于具有高强度、高硬度、抗磨损、耐磨损等优异的特性,在高性能耐

收稿日期:2011-12-30.

基金项目:国家自然科学基金(50572122);军械工程学院基础部
科研基金(JCB1006).

作者简介:汪明球(1986-),男,博士生,讲师;

杜仕国(1961-),男,教授,博士生导师.

通信作者:闫 军, E-mail: yan-junjun@263.net.

磨涂层中具有特殊的用途^[3-4]. 但直接使用氧化铝粉体,与高分子基体的界面结合弱,采用传统的表面处理技术^[5-6]进行表面修饰,不能从根本上解决粉体表面固有的形貌缺陷,而这些缺陷部位在微观上易成为复合材料内部的薄弱点,是导致复合材料失效的原因之一^[7-8].

研究表明,采用表面纳米化修饰的方法^[9-11]可以有效地改善粉体的表面状态,而传统物理复合法^[12-13]等类似方法,一方面纳米粒子不能有效均匀地附着于母体颗粒之上,且复合的方式大多是简单的物理附着,结合力小而易从母体颗粒表面脱落;另一方面,在工业生产上耗能较大,造成能源的浪费.以金属醇盐为原料的溶胶法可以制备结合紧密的复合颗粒,但该法制备过程较复杂,一般需要经过高温煅烧,制备周期较长.本工作以钛酸丁酯为原料,采用胶溶-回流法在 Al_2O_3 粉体的表面制备纳米 TiO_2 粒子,在温和的条件下(80°C),较短的时间内(50 min)一步直接形成了纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒,方法简便易操作.将该复合颗粒应用于以有机硅改性环氧树脂为基体的耐磨涂层中,不仅可以使 Al_2O_3 起到增强抗磨的作用,同时可以发挥纳米 TiO_2 的“滚珠效应”^[14-15],进一步提高复合耐磨涂层的耐磨性.

1 实 验

1.1 原 料

钛酸丁酯(化学纯);乙酰丙酮(分析纯); $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯);氧化铝粉体(Al_2O_3 ,分析纯); MoS_2 (工业级);5.0 wt. % KH-560 乙醇溶液;有机硅改性环氧树脂(自制,其中 m(有机硅):m(环氧树脂)=0.2:1);V(二甲苯):V(正丁醇)=4:1 作为混合溶剂;聚酰胺 650(工业级)为固化剂.

1.2 复合颗粒及复合耐磨涂层的制备

根据文献[16-17]报道的方法制备纳米 TiO_2 ,通过加入 Sn^{4+} 离子促进结晶,减少回流时间.具体实验过程为:于 20 mL 无水乙醇溶液中先后加入 0.44 mL 乙酰丙酮,2.00 mL 钛酸丁酯,剧烈搅拌下缓慢滴加约 2.00 mL 去离子水至完全沉淀,向混浊液中滴加 1~2 mL 盐酸直至沉淀消失,加入一定量 SnCl_4 搅拌均匀后得到溶胶 A 液.于三口烧瓶中加入 10.00 g 氧化铝粉体,适量无水乙醇,充分混合搅拌后向溶液中加入溶胶 A 液,加热搅拌回流 50 min 后,反应物移至 100 mL 烧杯中,静置去上层液体,依次用无水乙醇、去离子水、无水乙醇冲洗数遍后,取出粉体,恒温 50°C 干燥

1 h,得到 nano- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒.

将 nano- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒用 0.5 wt. % ~ 2.0 wt. % KH-560 乙醇溶液处理后,烘干待用.称取一定量的有机硅改性环氧树脂和适量溶剂充分溶解,加入一定量的 nano- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 预处理粉、 MoS_2 粉、流平剂及防沉降助剂后,充分混合即得 A 组分;固化剂聚酰胺 650(Polyamide, PA)为 B 组分. A、B 组分中按照 m(环氧基):m(PA)=1:1 的比例混合均匀后,按《漆膜一般制备法》(GB 1727-79),将试样涂刷于预先处理的铝合金底板上, $40^\circ\text{C}/12\text{ h}+65^\circ\text{C}/8\text{ h}$ 固化,待用.

1.3 样品检测

利用日本 HITACHI 公司产 S-4800 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察粉体样品的表面形貌.用 ESCA System PHI1600 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试样品表面的元素组成,用 Al K_α 线($h\nu=1486.6\text{ eV}$)作 X 射线源.采用德国 Bruker 公司产 D8ADVANCE 型多晶 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析粉体的组成,管电压为 40 kV、电流为 150 mA.采用 BET 氮气吸附法用美国 Quantachrome Instruments 公司产 ASIC-4 型比表面仪(Brunauer Emmett Teller, BET)检测样品的比表面积.

按照国家标准 GB/T 1768-89 在 QMH 漆膜磨耗仪上测试涂层的耐磨性,负载为 5N,磨 500 圈.

涂层的摩擦性能在 T-11 型高温摩擦磨损实验机上进行,该试验机为球-盘式接触,固定的上试样为 $\phi 6.35\text{ mm}$ 的钢球(材料是 GCr15 钢, HRC61),匀速圆周运动的下试样为待测试块.取铝合金棒材加工成 $\phi 25.4\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 圆试片,试片表面喷砂后涂约 1 mm 厚的复合耐磨涂层,对比试样为未经处理的铝合金圆片(尺寸为 $\phi 25.4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$).摩擦磨损实验条件见表 1.

表 1 摩擦磨损实验参数

Load/N	Speed/r · min ⁻¹	Time/min	lubrication condition	turn
25	125	10	dry-sliding	1250

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1(a),(b)分别为氧化铝粉表面纳米化修饰前后的 SEM 图.从图 1(a)中可以发现,氧化铝粉体在改性前表面较光滑(见图 1(a)内插图),有极少数细小颗粒附着于基体之上,这应是氧化

铝粉体在生产过程中粉碎机械所致.从图 1(b)可见,氧化铝粉体经过在表面纳米化修饰后,表面较改性前明显粗糙,包覆层颗粒大小均匀,粒径在 50 nm 以下,基本覆盖了整个基体表面,但未形成连续的膜层.与修饰前(见图 1(a))相比,表面粗糙度显著增加,有利于提高氧化铝粉体与涂料或其他高分子基体的界面结合力.

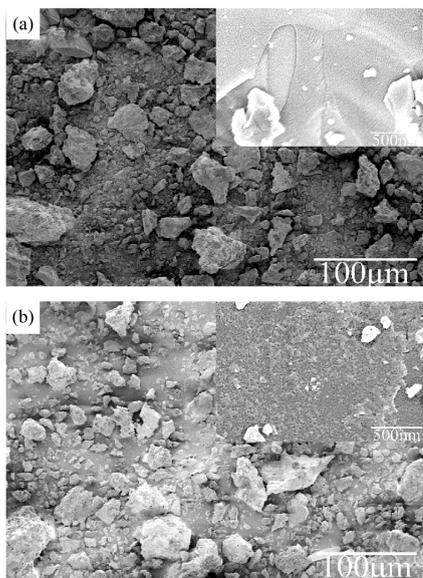


图 1 Al₂O₃粉体表面纳米化修饰前后 SEM 照片

2.2 空载样品的 XRD 和 Raman 分析

图 2 为 Al₂O₃ 及 nano-TiO₂/Al₂O₃ 复合粒子的 X 射线衍射图谱.通过对 XRD 对比分析,样品均在 2θ = 25°、35°、37°、43°、52°、57°、66°、68°、70°、77°附近出现了晶面衍射峰(图 2),衍射峰的分布为(012),(104),(110),(113),(024),(116),(214),(300),(125),(1010),通过与 PDF 标准卡片对照及文献[18],表明两个试样含同一种物质刚玉 γ-Al₂O₃.与标准谱图对照,未出现 TiO₂ 晶体的特征衍射峰,这是表面 TiO₂ 的含量过低所致.

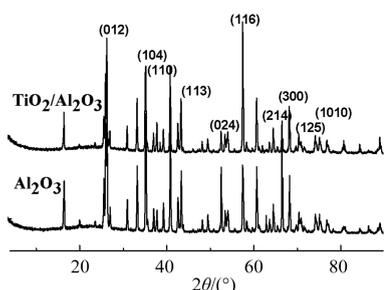


图 2 Al₂O₃及 TiO₂/Al₂O₃颗粒的 XRD 谱

为确定表面 TiO₂ 的晶型,设计空载实验,即

在不加入氧化铝粉体的条件下制备纳米 TiO₂ 颗粒.图 3 为空载实验中 TiO₂ 粒子的 XRD 谱.由图 3 可知,在实验条件下,纳米 TiO₂ 主要以锐钛矿型为主,并伴有少量的金红石相.

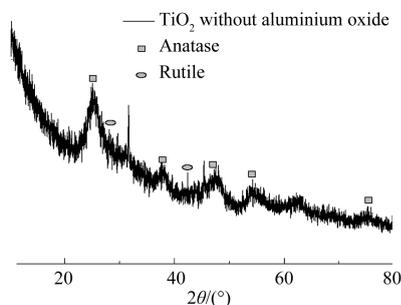


图 3 空载试验 TiO₂ 的 XRD 谱

锐钛矿 TiO₂ 属于 I4/amd 空间群,每个晶胞中含有 2 个 TiO₂ 分子,Raman 震动模为:A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g^[19].锐钛矿相结构 TiO₂ 的 3 个 E_g 模 Raman 活性一般为 638、198 和 143.图 4 是制得的空载样品的 Raman 光谱,在约 198、140 和 633 处出现的特征峰可以确定负载于氧化铝表面的 TiO₂ 主要为锐钛矿相.

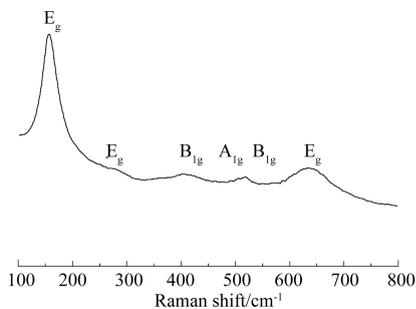


图 4 空载样品的 Raman 光谱

2.3 表面 XPS 分析

为进一步分析 nano-TiO₂/Al₂O₃ 复合颗粒的表面状态及界面结合情况,对包覆前后的粒子进行 XPS 分析,其全谱如图 5 所示.由图 5(a)可知,原始氧化铝表面主要有 Al、O、C 等元素,其中 C 元素可能是测试时样品被含碳物质污染引起的.从图 5(b)的 nano-TiO₂/Al₂O₃ 复合颗粒的 XPS 谱可以看出,结合能为 117.0eV 的峰及 72.7eV 的峰分别归属于 Al_{2s}、Al_{2p};282.9eV 处的峰归属 C_{1s};457.1eV 及 462.8eV 处的小峰为 Ti_{2p},485.3eV 及 493.7eV 处的峰对应为 Sn_{3d},530.1eV 处的强峰对应于 O_{1s}.由此可知复合粒子的主要元素为 Si、C、Ti、Sn、O 等 5 种元素.经窄谱数据,分峰拟合(见图 6)结合标准卡片分析可知,样品中的 Ti 应为 +4 价态.

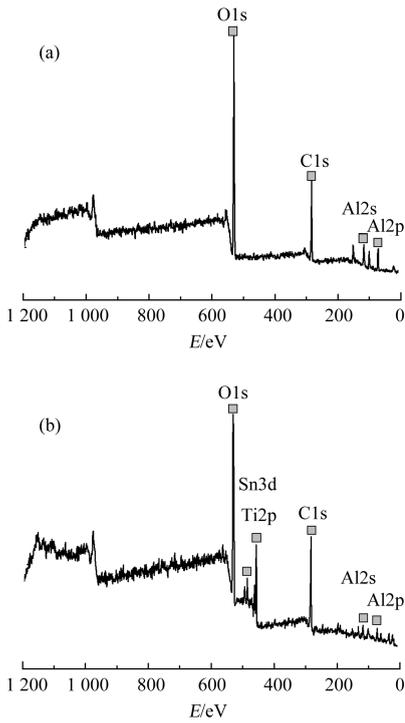


图 5 Al₂O₃ (a) 和 nano-TiO₂/Al₂O₃ 颗粒 (b) 的 XPS 谱

所致,作为一种表面分析方法,XPS 探测的厚度在 10 nm 之内,由此可以推测氧化铝表面包覆层厚度不会超过 10 nm.

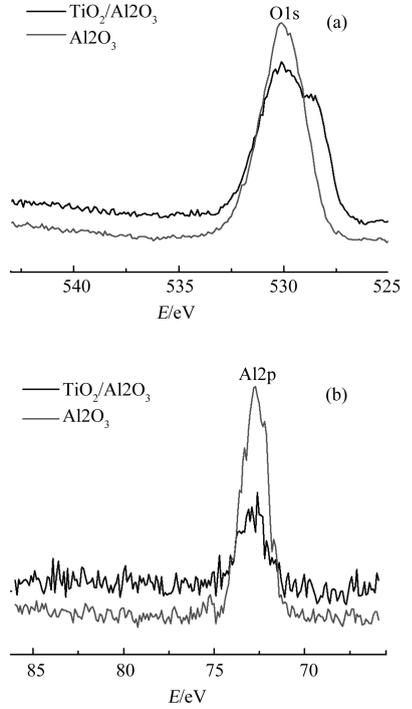


图 7 Al₂O₃ 粉体表面纳米化修饰前后 O1s 和 Al2p 的 XPS 谱

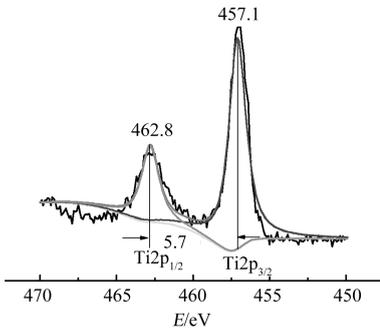


图 6 复合颗粒中 Ti 元素的拟合 XPS 谱

图 7 是氧化铝粉体包覆前后 O1s 和 Al2p 的窄谱图.从图 7(a) 中可以看出,未包覆的氧化铝样品的 O1s 为 530.0 eV,这归属为 Al₂O₃ 中 O 原子.经表面纳米化修饰后图(见 7(b)),复合粉体的 O1s 键合能分为两个部分:530.3 eV 和 528.8 eV,其中 530.3 eV 为氧化铝 O 原子,而 528.8 eV 为 TiO₂ 粒子中 O 原子.经 O 元素和 Al 元素的窄谱图经分峰拟合后(见图 8),分析得到 Al-O-Al 和 Ti-O-Al 键,说明氧化铝粉体与纳米 TiO₂ 粒子之间存在化学键合作用.

表 2 为 Al₂O₃ 和 nano-TiO₂/Al₂O₃ 颗粒样品表面元素相对含量.由表 2 可以看出,TiO₂/Al₂O₃ 颗粒样品表面的 Al 及 O 元素的含量均下降,而 Ti、Sn 等元素的相对含量有所增加,且 Ti 元素浓度达到 14.56%,高于 Al 元素浓度 10.44%.这可能是氧化铝粉体表面被覆一层纳米 TiO₂ 薄膜层

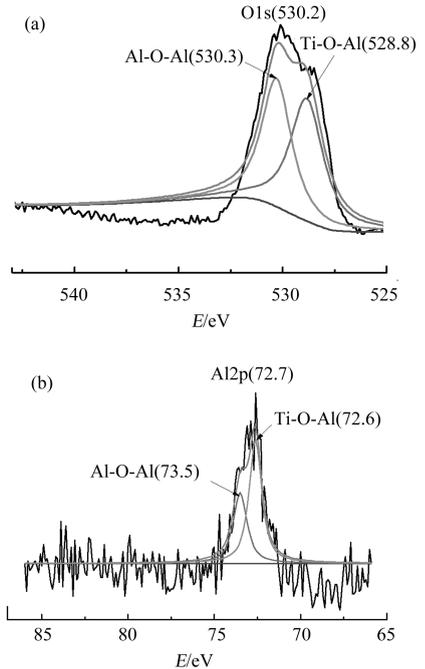


图 8 TiO₂/Al₂O₃ 复合颗粒中 O 元素和 Ti 元素的拟合 XPS 谱

2.4 比表面积分析

采用 BET 氮气吸附法分别对氧化铝粉体和包覆 TiO₂ 的复合颗粒进行比表面积检测,其比表

面积分别为 $0.2143 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $7.1465 \text{ m}^2/\text{g}$, 包覆后的复合颗粒比表面积比原氧化铝粉体提高了 30 倍以上. 比表面积是填料的重要参数之一, 它决定了填料与基体接触面积的大小^[20]. 比表面积越大, 填料与基体的接触面积越大, 可以预测其与树脂基体的结合强度及其他综合性能愈好.

表 2 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面元素含量

Elements	Al	C	Ti	O	Sn
Al_2O_3	25.16	30.00	-	54.84	-
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.44	30.88	14.56	38.00	6.11

2.5 复合耐磨涂层的摩擦磨损性能

表 3 是氧化铝粉体表面纳米化修饰前后复合耐磨涂层的实验结果, 对比实验表明, 经表面纳米化修饰后, 氧化铝复合耐磨涂层的磨损失重从包覆前的 17.0 mg 减少至 9.4 mg, 其磨损失重仅为包覆前复合耐磨涂层的 55%, 耐磨性能显著提高. 这表明复合颗粒与基体的界面状态优于未经处理填料填充的氧化铝粉复合耐磨涂层. 随着颗粒与基体界面结合力的提高, 当复合材料在负载条件下磨损时, 氧化铝粉从复合材料表面发生脱落成为松散磨料的几率减小, 磨损过程中发生的磨料磨损程度减小, 磨损量相对下降, 从而 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层的耐磨性能提高. 故采用经表面纳米化修饰后的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒作为复合耐磨涂层的增强体.

表 3 Al_2O_3 复合耐磨涂层和 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合耐磨涂层磨损性能

Samples	Abrasive loss/mg	Average wear width/mm
Coatings filled with Al_2O_3	17.0	1.15
Coatings filled with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.4	2.20

将 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合耐磨涂层涂覆到铝合金底板上, 研究涂覆前后铝合金样的磨损性能. 从表 3 可得, 在实验测试条件下, 涂覆前后铝合金基体的平均磨痕宽度分别为 1.15 mm 和 2.20 mm, 平均摩擦因数分别为 0.45 和 0.43. 与铝合金基体相比, 复合耐磨涂层的平均磨痕宽度减少为原来的一半左右, 即耐磨性较基体提高了 50% 左右.

图 9 是复合耐磨涂层与铝合金基体的磨损曲线, 由图 9(a) 可知, 复合耐磨涂层在较短的时间内逐渐趋于稳定, 主要是复合耐磨涂层中填料 nano- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有多层、无规的微观结构所致. 复合耐磨涂层摩擦因数较大, 可能是由于 Al_2O_3 粉体表面包覆的纳米 TiO_2 粒子的非配位原子多, 表面能高, 易与高分子基体分子发生强烈的物

理和化学作用, 使复合涂层的微观结构发生改变, 剪切强度升高, 从而摩擦因数变大^[21], 同时使复合功能涂层的结构致密、耐磨性增强. 图 9(b) 可知, 铝合金基体摩擦曲线呈跳跃式变化, 其主要磨损形式为犁削和粘着, 在摩擦过程中, 铝合金受到挤压和摩擦, 发生塑性变形, 形成犁沟状磨痕, 犁沟磨痕与磨损方向一致^[22], 出现块、层状磨损, 磨屑较粗, 磨损较严重, 对比实验表明, 涂覆 nano- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层后能够显著提高铝合金试样表面的耐磨性能.

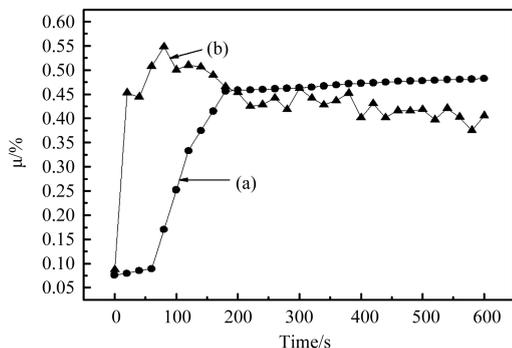


图 9 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合耐磨涂层 (a) 和铝合金基体 (b) 的摩擦磨损曲线

3 结 论

(1) 在低温条件下, 采用胶溶-回流的方法在氧化铝粉体表面制备了纳米 TiO_2 粒子, SEM 实验表明, 粒径为 50 nm 左右的 TiO_2 在 Al_2O_3 粉体表面形成了一层纳米修饰薄层, 包覆层主要以锐钛矿型为主, 伴有少量的金红石相. 经表面纳米化修饰后, 其比表面积较包覆前提高了 30 倍以上, 表面粗糙度显著提高; XPS 结果显示, 基体与包覆层颗粒之间由 Al-O-Al 和 Ti-O-Al 化学键连接.

(2) 将纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒填充应用到以有机硅改性环氧树脂为基的复合耐磨涂层中, 磨损失重仅为 Al_2O_3 复合耐磨涂层的 55%. 铝合金表面涂覆纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合耐磨涂层后, 其耐磨性较铝合金基体提高了 50% 左右. 分析认为, 这主要是两者磨损机理不同所致, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合耐磨涂层的磨损表面主要呈粉状磨损特性, 而铝合金基体的主要磨损形式均为犁削和粘着.

参 考 文 献:

- [1] 丛巍巍, 周张健, 宋书香, 等. 纳米填料对环氧涂料防腐耐磨性能影响的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 71-74.
 CONG Wei-wei, ZHOU Zhang-jian, SONG Shu-xiang, et al. Review of research on the effect of nano-fillers on the

- corrosion resistance and wear resistance of epoxy coating [J]. *Surface Technology*, 2008, 37(1): 71 - 74.
- [2] HARSHA A P. An investigation on low stress abrasive wear characteristics of high performance engineering thermoplastic polymers [J]. *Wear*, 2011, 271 (5 - 6): 942 - 951.
- [3] 崔海萍, 闫 军, 叶明惠. 超细氧化铝粉体的表面改性研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2008, 16(3): 407 - 409.
CUI Hai-ping, YAN Jun, YE Ming-hui. Surface modification of superfine aluminum oxide powders [J]. *Materials science & technology*, 2008, 16(3): 407 - 409.
- [4] RONG H Y, PENG Z J, HU Y B, *et al.* Dependence of wear behaviors of hardmetal YG8B on coarse abrasive types and their slurry concentrations [J]. *Wear*, 2011, 271(7 - 8): 1156 - 1165.
- [5] 史丽萍, 何春霞, 顾红艳, 等. 表面处理 Al_2O_3 增强 PTFE 基复合材料的摩擦学性能 [J]. *中国塑料*, 2003, 17(5): 36 - 39.
SHILi-ping, HE Chun-xia, GU Hong-yan, *et al.* Tribological behavior of PTFE composites reinforced by surface treated Al_2O_3 [J]. *China plastics*, 2003, 17(5): 36 - 39.
- [6] JIA X, LING X M. Influence of Al_2O_3 reinforcement on the abrasive wear characteristic of Al_2O_3 /PA1010 composite coatings [J]. *Wear*, 2005, 258(9): 1342 - 1347.
- [7] 盖国胜, 杨玉芬, 郝向阳, 等. 无机矿物填料表面纳米化修饰及性能表征 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(5): 1189 - 1194.
GAI Guo-sheng, YANG Yu-fen, HAO Xiang-yang, *et al.* Nanosized particles coating of inorganic mineral filler surface & Characterization [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(5): 1189 - 1194.
- [8] YANG Y F, GAI G S, FAN S M. Surface nano-structured particles and characterization [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 78(2): 78 - 84.
- [9] 付剑侠, 杨玉芬, 解 强, 等. 粉石英包覆二氧化钛制备复合粉体的研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2010, 39(3): 386 - 390.
FU Jian-xia, YANG Yu-fen, XIE Qiang, *et al.* Preparation of compound powder from quartz powder by coating with titanium dioxide [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2010, 39(3): 386 - 390.
- [10] YANG Y F, GAI G S, CAI Z F, *et al.* Surface modification of purified fly ash and application in polymer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1 - 3): 276 - 282.
- [11] PARVAIZ M R, MOHANTY S, NAYAK S K, *et al.* Effect of surface modification of fly ash on the mechanical, thermal, electrical and morphological properties of polyetheretherketone composites [J]. *Materials Science and Engineering: A*. 2011, 528 (13 - 14): 4277 - 4286.
- [12] 师巨亮, 钱冬杰, 刘淑凤, 等. 高能球磨制备纳米级 Al_2O_3 /Al 复合粉体过程中铝相晶粒尺寸和结构的变化 [J]. *机械工程材料*, 2009, 33(12): 50 - 53.
SHUAI Ju-liang, QIAN Dongjie, LI Shu-feng, *et al.* Grain size and structure change of Al phase during the process of nanosize Al_2O_3 /Al composite powders prepared by high-energy ball milling [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2009, 33(12): 50 - 53.
- [13] MARERI P, BASTIDE S, BINDA B N, *et al.* Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment [J]. *Composites Science and Technology*, 1998, 58(5): 747 - 752.
- [14] CHANG L, ZHANG Z. Tribological properties of epoxy nanocomposites Part II. A combinative effect of short carbon fibre with nano - TiO_2 [J]. *Wear*, 2006, 260: 869 - 878.
- [15] CHANG L, ZHANG Z, YE L, *et al.* Tribological properties of high temperature resistant polymer composites with fine particles [J]. *Tribology International*, 2007, 40: 1170 - 1178.
- [16] WATSON S, BEYDOUN D, SCOTT J, *et al.* Preparation of Nanosized Crystalline TiO_2 Particles at Low Temperature for Photocatalysis [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, 6: 193 - 207.
- [17] 闫 军, 崔海萍, 王 彬, 等. Sn 离子促进纳米 TiO_2 颗粒低温制备及机理分析 [J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(2): 407 - 411.
YAN Jun, CUI Hai-ping, WANG Bin, *et al.* Low temperature preparation and mechanism of nano- TiO_2 hastened by Sn ions [J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2010, 39(2): 407 - 411.
- [18] 杨思蓉, 崔 勇, 刘 实. 多孔氧化铝的制备及表征 [J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(8): 934 - 940.
YANG Si-rong, CUI Yong, LIU Shi. Preparation and characterization of porous alumina [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(8): 934 - 940.
- [19] PORTO S P S, FLEURY P A, DAMEN T C. Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 [J]. *Phys Rev*, 1967, 154: 522 - 526.
- [20] LEONG Y W, BAKAR M B A, ISHAK Z A M, *et al.* Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(5): 3315 - 3326.
- [21] 宋浩杰, 张招柱, 罗状子. 纳米和微米 TiO_2 对聚四氟蜡/聚氨酯复合涂层摩擦磨损性能的影响 [J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(6): 525 - 529.
SONG Hao-jie, ZHANG Zhao-zhu, LUO Zhuang-zi. Tribological performance of nano- and micro- TiO_2 filled polyurethane coatings with polyflu-wax [J]. *Tribology*, 2005, 25(6): 525 - 529.
- [22] 张爱民, 陈建敏, 吕晋军, 等. 2024 铝合金在干摩擦往复运动条件下的磨损图研究 [J]. *摩擦学学报*, 2002, 22(2): 94 - 98.
ZHANG Ai-min, CHEN Jian-min, LU Jin-jun, *et al.* The Wear Map of 2024 Aluminium Alloy under dry sliding against mild steel [J]. *Tribology*, 2002, 22(2): 94 - 98.