

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190308004

溶胶凝胶-液态熔盐静电自组装复合工艺制备 cBN@Al 核壳粉体

王 鹏¹, 吴 一¹, 姜铸锋², 刘 洋¹, 钟生林¹

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 苏州大学 材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘 要: 机械混合的 cBN 和金属 Al 粉是制备超硬切削刀具的重要原料, 因此能有效提高两者接触面积的金属 Al 包覆 cBN 的核壳粉体具有潜在的经济价值。提出了一种先将 cBN 粉体表面羟基化, 再通过溶胶-凝胶法对 cBN 表面进行硅氧纳米层改性, 然后在熔融盐条件下包覆金属 Al 壳层, 最后将核壳产物提纯的工艺路线。在不同条件的热处理和不同热处理时间下制备样品, 并通过 XRD、DSC、SEM、TEM 和 N₂ 等温吸附脱附测试, 探讨对包覆的影响因素及其机理。结果表明: 基于布朗运动和静电自组装机理形成了多孔结构的包覆层, 硅氧桥接层、导电熔融盐环境和热处理时间都对包覆 Al 壳层有重要影响。热处理 2 h 可获得平均粒径 5.7 μm 和比表面积 10.988 m²/g 且含杂质较少的 cBN@Al 多孔粉末。该项工作为在惰性无机粉末上涂覆活泼的轻金属壳层提供了新的思路。

关键词: 立方氮化硼; 溶胶-凝胶; 硅氧层; 熔盐法; 自组装; 核壳结构

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)06-0157-08

Preparation of cBN@Al Microparticle by Composite Process Regarding Sol-gel Molten Salt Self-assembly

WANG Peng¹, WU Yi¹, JIANG Zhufeng², LIU Yang¹, ZHONG Shenglin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Soochow 215123, China)

Abstract: cBN and Al powder are important raw materials for preparing ultra-hard cutting tools. Therefore, Al shell-coated cBN powders that can effectively improve the contact area between the two materials have potential economic value. A process route was proposed, in which the surface of cBN powder was hydroxylated and modified by silicon-oxide nanolayer with sol-gel process, the metal aluminum shell was then coated with molten salt, and finally the core-shell products were purified. The samples which were prepared under different heat treatment conditions and times, characterized by DSC, XRD, SEM, TEM and N₂ absorption-desorption. The influencing factors and the mechanism of the coating were discussed. Results show that the coating of the porous structure is formed owing to the Brownian motion and the electrostatic self-assembly mechanism. The siliceous bridging layer, conductive molten salt environment and heat treatment time all have important effects on the cladding of the aluminum shell. After heat treatment 2 h, the cBN@Al porous powder with an average particle size of 5.7 μm, a specific surface area of 10.988 m²/g and less impurities can be obtained. This work provides a new strategy for coating active light metal shell on inert inorganic powder.

Keywords: cubic boron nitride; sol-gel; silica layer; molten salt process; self-assembly; core-shell structure

收稿日期: 2019-03-08; 修回日期: 2019-07-22

通信作者: 吴一(1958—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 超硬材料研究与制备; E-mail: wuyifirst@163.com

基金项目: 广西创新驱动发展专项资金项目(AA17204098)

Fund: Guangxi Innovation Driven Development Special Fund Project (AA17204098)

引用格式: 王鹏, 吴一, 姜铸锋, 等. 溶胶凝胶-液态熔盐静电自组装复合工艺制备 cBN@Al 核壳粉体[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 157-164.

WANG P, WU Y, JIANG Z F, et al. Preparation of cBN@Al microparticle by composite process regarding sol-gel molten salt self-assembly[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 157-164.

0 引言

立方氮化硼(cBN)的硬度仅次于金刚石^[1-3],但具有比金刚石更优异的热稳定性和化学惰性^[4]。采用微米cBN粉末和其它结合剂粉末在高温高压下烧结形成的聚晶立方氮化硼(PcBN)复合材料,具有优异的高速切削性能,广泛应用于硬化钢件等难加工材料的切削^[5-6]。PcBN的结合剂一般包括Co、Al、Ti、Ni等金属结合剂,在这些结合剂中,Al是最重要且性能较好的粘结材料^[7]。单质金属Al在高温高压下可以与cBN粉体充分活化烧结并在粉体表面发生反应,其生成产物主要是氮化铝。氮化铝具有高熔点、低热膨胀系数、高耐磨性以及高导热性等特点,并且氮化铝是六方氮化硼(hBN)向立方氮化硼(cBN)转化的触媒,所以它可以有效地抑制cBN在高温加工条件下向hBN的逆转化。因此Al作为结合剂,可以提高最终PcBN产品的使用性能^[7]。

PcBN复合材料通常通过烧结机械混合的cBN粉和Al粉来制造,但是最终产品的微观组织结构通常呈现出不均匀的分布。这主要是因为Al和cBN之间的化学润湿性较差,导致机械混合和烧结期间作为粘结相的Al和硬质相cBN各自发生偏聚^[8-9]。为了改善这一状况,提高产物微观组织结构的均匀性,其中一种思路就是预先用结合剂材料包覆每个单分散的cBN颗粒^[10],这将降低cBN颗粒之间的偏聚,提高cBN和结合剂的接触面积,并改善cBN和粘结相之间的相互作用。同时,在烧结制备的PcBN复合材料中,粘结相会形成一种三维的网状连续结构,包裹均匀分散的cBN颗粒,并填充cBN颗粒之间的空隙,从而合成性能更为优异的PcBN复合材料。

然而,由于cBN是具有稳定化学性质的惰性材料,而金属Al是活泼轻金属,其标准电极电位为-1.66 V,比氢还负,故不适合电镀,所以在cBN粉体上包覆铝涂层非常困难。为了解决这个问题,需要一种表面改性层作为桥接金属Al和cBN颗粒的中介。据报道,氧化硅纳米涂层被认为是优异的桥接层选择,氧化硅不仅和Al有优异的润湿性^[11],而且元素组成也属于PcBN的结合剂元素,其加入不会引进其他杂质元素。在化学界,制备氧化硅涂层有比较成熟的Stober法,但只能用于极性颗粒^[12]。故可以先设法使cBN表面

极性化,然后在cBN粉体表面通过氧化硅涂层改性,再用该涂层桥接cBN核与金属Al壳,从而形成“无机非-金属”的核壳结构。项东等^[13]利用金刚石中的碳元素可以和钛元素发生化合反应生成TiC的特性,用熔盐法制备了表面结合有钛镀层的金刚石。Yoshida H等^[14]使用类似的思路采用熔盐技术实现了颗粒尺寸小于2 μm 的cBN颗粒上的TiN-TiB₂涂层。然而,其缺点在于涂覆的cBN粉末中含有少量作为钛源但未反应的钛金属颗粒没有去除。同时,其制备依赖于金属Ti可以较轻松的与cBN发生反应,生成过渡相TiN和TiB₂来完成钛层和cBN粉体的桥接。但是cBN和金属Al在通常条件下很难生成AlN过渡层来完成桥接。Al是容易被氧化的轻质金属,同时Al的电极电位很低,所以一直以来,关于Al涂层的研究较少。急需一个创新的复合制备的方法,文中采用溶胶凝胶-液态熔盐自组装复合工艺成功实现在cBN颗粒上涂覆金属Al。

自组装是指基本结构单元(分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术^[15]。自组装能否实现取决于基本结构单元的特性,如表面形貌、形状、表面功能团和表面电势等,组装完成后其最终的结构具有最低的自由能。大量文献报道^[16-17]利用自组装技术作表面修饰、合成材料、组装分子器件等。如运用该方法制备石墨烯基复合材料^[18]、共聚物-纳米粒子复合材料^[19]、生物医药材料^[20]、含能材料^[21]和纳米薄膜材料^[22]等。但目前自组装的相关研究,大多数是在湿化学水溶液的环境下进行,鲜有在液态高温盐环境下的报道。

文中先通过硅氧层改性作为过渡相起到桥接作用,以提高cBN与金属Al的结合性。然后表面改性的cBN颗粒通过熔盐法涂覆一层Al金属壳,最后利用cBN和金属Al密度的差异分离出未参与反应的剩余Al粉,解决了上述的所有问题,制备出单分散的由硅氧层桥接的立方氮化硼-金属铝核壳多孔结构粉体。该方法成功实现在高温液态盐环境下,易氧化的轻金属自组装到惰性材料上。此外文中讨论了不同条件下的热处理和不同热处理时间等因素对金属Al涂层的影响及其反应机理,为在惰性无机粉末上涂覆活泼的轻金属壳层提供了新的思路。

1 试验方法

1.1 cBN@Al 核壳结构粉体的制备

使用平均粒度为 4~6 μm 的 cBN 粉末和 TEOS 作为制备表面氧化硅改性 cBN 粉末的原料。将 cBN 粉末用食人鱼洗液进行处理, 所谓食人鱼洗液是由 3 份浓硫酸 (H₂SO₄) 和 1 份 30% 过氧化氢 (H₂O₂) 溶液配制的混合物。

食人鱼洗液是一种强氧化剂, 可以使绝大多数材料表面羟基化^[23]。在完成表面羟基化处理后, 将 cBN 粉末在 80 ℃ 下干燥 12 h。然后将表面处理的 cBN 和去离子水混合于烧杯, 超声分散 30 min 成悬浮液后, 转移至圆底烧瓶, 并用磁力搅拌器以约 500 r/min 的速度剧烈搅拌, 维持悬浮。加入 90% 乙醇溶液, 然后在烧杯中加入氨水配成浓度为 0.5 mol/L 的溶液, 加入浓度为 0.004 mol/L 的 TEOS 2 mL, 将上述混合物在室温下搅拌 24 h。最后从悬浮液中过滤得到涂层颗粒并干燥。将氯化钠、氯化钾以 1:1 的摩尔比混合, 得到其熔点约 657 ℃ 的混合盐。然后将混合盐、铝粉和所制备的涂层颗粒以 42:7:9 的质量比混合, 混合物在 700 ℃ 下热处理 2 h。

随炉冷却后, 得到含有目标产物的疏松盐块, 用去离子水将盐块浸泡溶解, 过滤出不溶性固体粉末。将该粉末用去离子水充分洗涤后得到包覆 Al 的 cBN 粉体和未反应的 Al 粉, 并在 80 ℃ 下真空干燥 12 h。因三溴甲烷比重为 2.89, 略高于 2.7 的 Al, 而低于 3.5 的 cBN, 所以采用三溴甲烷重液对包覆 Al 的 cBN 与未反应的 Al 粉进行离心分离, 分离后的样品用乙醇洗涤以清除沾附的三溴甲烷, 最后用去离子水充分洗涤后干燥。

1.2 不同条件对金属 Al 涂覆的影响

采用对比试验来探索不同条件对金属 Al 涂覆的影响, 具体工艺和条件如表 1 所示。通过不同的工艺过程, 分别讨论硅氧桥接层、熔融盐和热

处理时间对金属 Al 涂覆的影响, 以此探究涂覆机理。

在试验 1 中, 除不采用溶胶-凝胶法制备硅氧桥接层, 其他工艺条件不变; 在试验 2 中, 除在热处理过程中没有添加 KCl-NaCl 混合盐, 其它条件不变; 在试验 3 中, 则采用控制变量法, 通过热处理时间的不同 (1、2 和 3 h), 来探索热处理时间对涂覆 Al 的影响。

1.3 样品表征

通过场发射扫描电镜 (SEM) 对样品进行微观形貌观察及 EDS 元素分析, 并采用高分辨透射电子显微镜 (TEM) 进一步观察样品形貌。使用 X 射线衍射仪 (XRD) 鉴定样品粉末的物相组成, 扫描速度为 6 °/min, 2θ 扫描范围为 10~90°。采用差热分析仪在 N₂ 气氛中以 10 ℃/min 的升温速率加热至 900 ℃ 对粉末样品进行 DSC 分析。粒度分布采用英国马尔文 Zetasizer nano ZEN3600 激光粒度分析仪。采用康塔公司 Autosorb-iQ-MP 测试仪表征样品的比表面积及孔径分布。测试条件为: 300 ℃ 下真空脱气 4 h, 在液氮温度 (77 K) 下进行吸附-脱附过程, 分别采用 BET 和 BJH 方法分析计算待测样品的比表面积、孔径分布和孔体积等性质。

2 结果与讨论

2.1 cBN@Al 核壳结构粉末的 XRD 表征

图 1 显示了在制备的不同阶段中涂覆的 cBN 粉末的 XRD 图。在通过溶胶-凝胶后, 制备的硅氧桥接层涂覆的粉末中, 仅观察到 cBN 的峰, 如

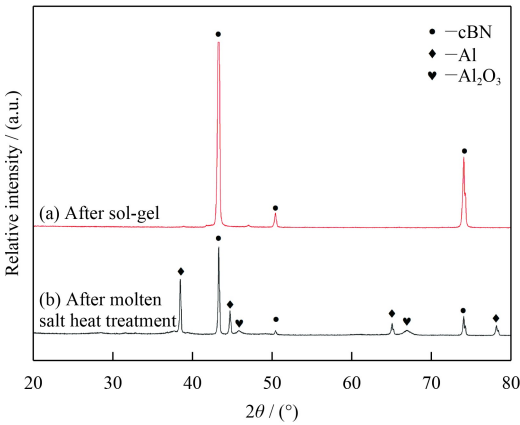


图 1 不同阶段制备的 cBN 粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the cBN powders prepared at different stages

表 1 试验工艺过程及条件

Table 1 Experimental process and conditions			
No.	Sol-gel	Molten salt	Heat treatment time / h
1	×	√	2
2	√	×	2
3	√	√	1, 2, 3

图 1(a) 所示, 因此表明采用湿化学法制备的硅氧涂层是非晶相。经熔盐热处理和三溴甲烷分离后的粉末产物的 XRD 曲线见图 1(b), 主要观察到 Al 与 cBN 相。此外, 还观察到少量 Al_2O_3 。

2.2 cBN@Al 核壳结构粉末 DSC 分析

N_2 气氛下, 加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 $25\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内对 Al 包覆的 cBN 复合粉末进行 DSC 分析。如图 2 中, 在 $270.2\text{ }^\circ\text{C}$ 可以观察到吸热峰, 据报道, 这是由于金属 Al 表面的氧化膜在洗涤操作时吸附的乙醇在此温度下发生解吸^[24]。因铝的熔点在 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 所以通过 DSC 曲线中在 $660.5\text{ }^\circ\text{C}$ 获得的吸热峰表明 Al 的存在。

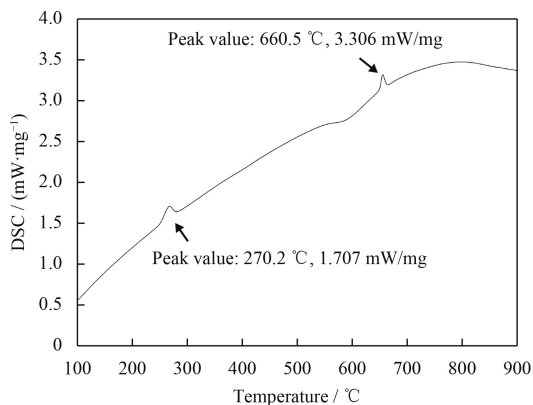


图 2 在 N_2 中加热的 cBN@Al 粉末的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of the cBN@Al powder heated in N_2

2.3 不同制备阶段颗粒 SEM 与 EDS 分析

图 3 中的 SEM 图像显示了在制备的各个阶段中 cBN 颗粒的形貌。未经处理的原始 cBN 的 SEM 形貌如图 3(a) 所示, 可以观察到颗粒锋利的边缘和裂纹断裂面, 这是尺寸为 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ cBN 粉末的典型形貌。在溶胶-凝胶法之后, cBN 颗粒被硅氧纳米层覆盖, 如图 3(b) 所示。这些溶胶-凝胶涂层的 cBN 颗粒的形态相对于原始颗粒几乎没有变化, 主要是因为硅氧纳米层太薄 (约为 20 nm), 这在前期的研究中已经得到证实^[25]。但是, 在熔融盐处理并分离提纯后, 如图 3(c) 中 cBN 表面发生变化, cBN 被明显的包覆层覆盖, 且包覆层具有多孔结构。图 3(d) 为这种包覆颗粒的 TEM (因电子透过率低, 颜色较暗), 可以明显的看到絮状多孔的涂覆物均匀包裹在 cBN 颗粒表面。

图 3(e) 为未经任何处理的 cBN 颗粒的 EDS 分析, 主要含有 B 和 N 元素。但经溶胶-凝胶和熔融盐热处理后的颗粒 EDS 图谱表明 B、N、Al、Si 和 O 都存在, 见图 3(f), 因此表明这些 cBN 颗粒通过硅氧桥接涂覆上了金属 Al。同时还有大量的 O 存在, 结合 XRD 的分析结果 (图 1) 说明涂覆层也有 Al_2O_3 , Al_2O_3 的生成与熔盐法热处理的气氛有关。在合成 PcBN 的众多结合剂中, Al_2O_3 也是最常用的陶瓷结合剂之一^[26]。

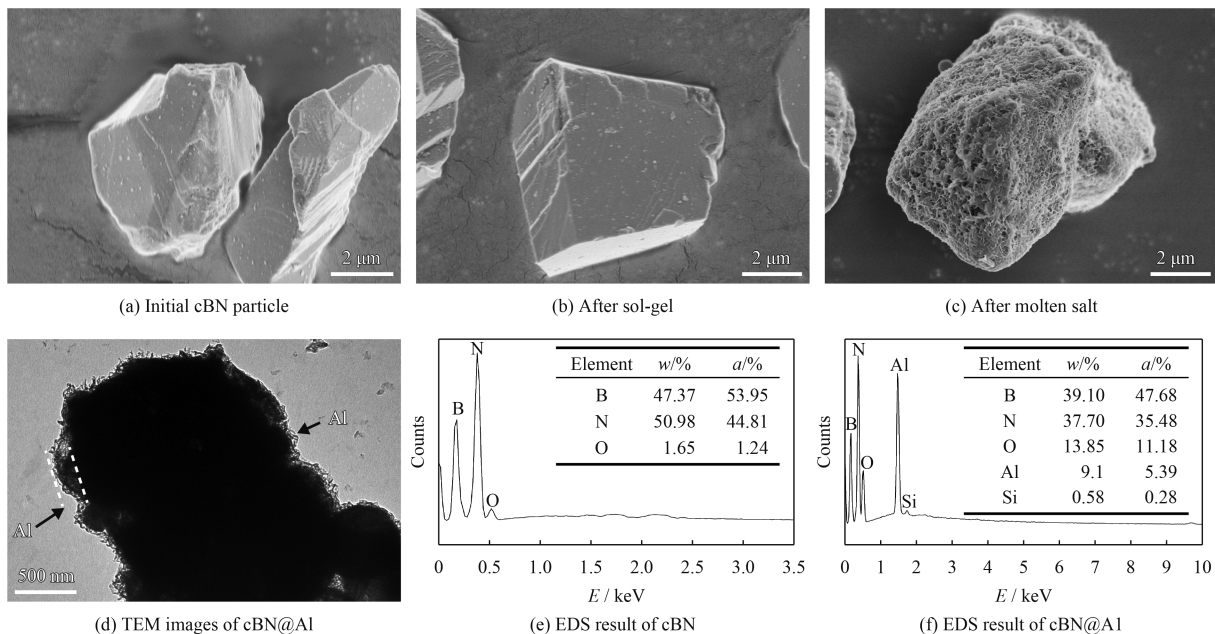


图 3 不同制备阶段 cBN 表面的 SEM 形貌及 EDS 结果

Fig.3 SEM images and EDS results of cBN surface in different stages

2.4 不同条件下的热处理对 Al 涂层的影响

图 4 展示了通过控制变量法, 在不同条件下采用热处理对金属 Al 涂层形成的影响。在前述的进行正常硅氧桥接和熔盐热处理 2 h 的 cBN 表面上有相对均匀的涂层, 如图 4(a) 所示。根据图 3(f) 中 EDS 分析, 这种絮状多孔的涂覆物即是金属 Al。同时, 从图 4(a) 可以看到, 分布在 cBN 表面的金属 Al 的致密性较差。然而, 在试验 1 中,

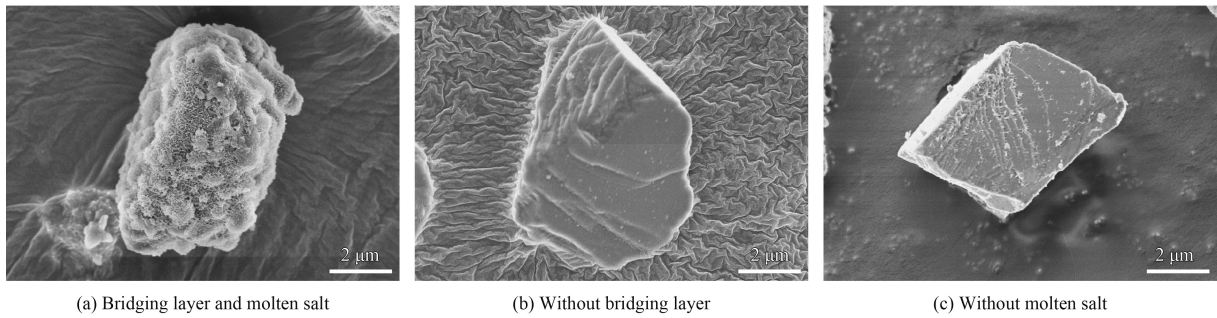


图 4 cBN 在不同条件下热处理的显微形貌

Fig.4 Microstructure of cBN heat treatment with different conditions

2.5 不同热处理时间对 cBN@Al 粉末的影响

图 5 为经过硅氧桥接改性后, 在熔融盐环境下, 不同热处理时间 (1、2 和 3 h) 所得样品的 XRD 分析。在 700 °C 下保温 1 h 和 2 h 所得到的主要物相均为 cBN、Al 和杂质 γ - Al_2O_3 , 且随着热处理时间的增加, Al 衍射峰增强, 说明有更多的金属 Al 包覆在 cBN 颗粒上。但热处理时间进一步增加至 3 h, 则出现硅酸铝 (Al_2SiO_5) 杂质, 这主要是因为随着热处理时间的增加, 金属 Al 表面被氧化更严重, 出现更多的 Al_2O_3 , 其中一部分的氧化铝与硅氧桥接层发生反应生成 Al_2SiO_5 。

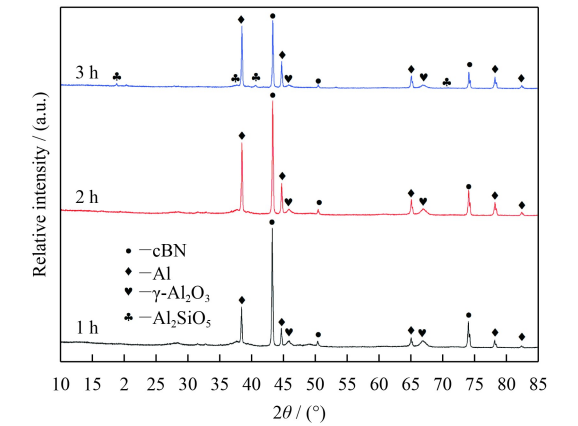


图 5 不同热处理时间 cBN@Al 粉末的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of cBN@Al with different heat treatment time

cBN 不经过硅氧桥接层改性就和 Al 粉混合进行熔盐热处理, 则不会形成上述 Al 涂层的形貌, 如图 4(b), 这表明硅氧桥接层对 cBN@Al 核壳结构的形成起关键作用。在试验 2 中, 将经过硅氧桥接层改性的 cBN 和 Al 直接接触就进行热处理而没有熔融盐的参与, 则也不能形成形貌良好的 Al 涂层, 如图 4(c), 这表明熔融盐也对 cBN@Al 核壳结构的形成起关键作用。

图 6 为经硅氧桥接改性后, 在熔融盐环境下, 分别热处理 1、2 和 3 h 所得样品的 SEM。从图 6(a)(b) 中可明显看到絮状多孔的涂覆物包裹在 cBN 颗粒周围, 且随着时间的增加涂覆物的量增多, 涂覆物越致密。随着时间增加至 3 h, 颗粒表面包覆层的形貌则显然发生了巨大的变化, 涂覆物致密的包裹在 cBN 颗粒周围, 如图 6(c)。经 XRD 分析, 这是由于热处理时间为 3 h 时, 反应生成的杂质增多, 从而影响微观形貌。

图 7 为初始 cBN 原料及不同热处理时间的 cBN@Al 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和由 BJH 模型计算得到的孔径分布。图 7(a) 中初始 cBN 原料的 N_2 吸脱附等温线偏向 X 轴, 说明 N_2 与 cBN 作用力弱, 与国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 分类中的 III 型等温线相符。不同热处理时间的 cBN@Al 样品的 N_2 吸附-脱附等温线有明显的回滞环存在, 表明样品中同时存在微孔和介孔两种孔道^[27], 故 Al 涂层具有多孔结构。一般把孔按尺寸大小分为 3 类: 孔径 $\leq 2 \text{ nm}$ 为微孔, 孔径在 $2\sim 50 \text{ nm}$ 范围为介孔, 孔径 $\geq 50 \text{ nm}$ 为大孔。初始原料 cBN 颗粒的孔径分布图仅在 $2.5\sim 2.7 \text{ nm}$ 出现较低的峰值, 说明原料 cBN 中含有较少体积的介孔, 几乎不含微孔和大孔。从不同热处理时间

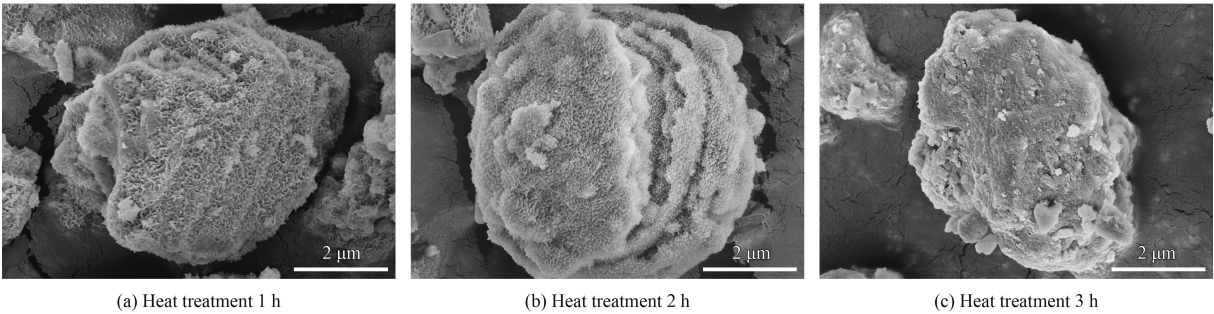


图 6 不同热处理时间 cBN@Al 的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of cBN@Al with different heat treatment time

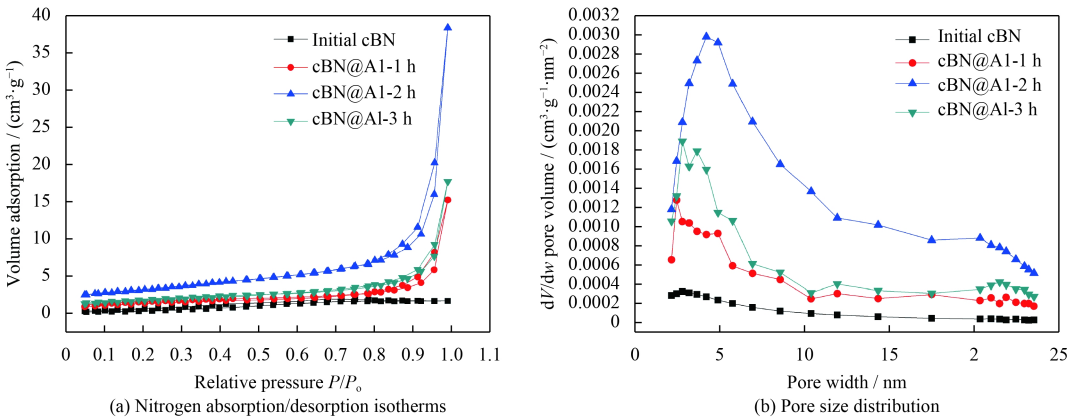


图 7 不同热处理时间样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.7 Nitrogen absorption-desorption isotherms and pore size distribution for samples with different heat treatment time

cBN@Al 样品的孔径分布图得出：热处理 1 h cBN@Al 样品的孔径分布窄，体积小；热处理 2 h 样品的孔径大部分都集中在 2~20 nm 之间，孔径分布宽，体积最大；随着热处理时间增至 3 h，孔径分布变窄，孔体积逐渐减小。

为进一步研究 Al 涂层的孔结构，利用 N₂ 吸附脱附等温线测定样品比表面积、孔体积等性质，其比表面积的分析采用 BET 方法，孔体积采用 BJH 模型计算。表 2 为初始 cBN 粉末和 700 ℃ 下不同热处理时间的 cBN@Al 粉末样品的平均粒度、比表面积及孔体积。随着热处理时间的增加，粉末的平均粒度逐渐增大，说明延长热处理时间，有利于更多的金属 Al 涂覆在 cBN 表面，使得涂层变厚，粒径增大。cBN@Al 粉末的比表面积和孔体积在热处理 2 h 后急剧增大，这是由于 cBN@Al 颗粒涂层表面含有大量的微观孔隙，如图 3(c) 及图 7(b)。当热处理时间延长至 3 h，由于更多的 Al 和 Al₂O₃ 及部分杂质填充到包覆层表面空隙，部分微、介孔孔道坍塌，所以样品比表

表 2 不同热处理时间的 cBN@Al 粉末的特性			
Table 2 Physical properties of cBN@Al powder with different heat treatment time			
Sample	$d_{50}/\mu\text{m}$	Surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Initial cBN	5.3	1.339	0.003
1 h	5.5	5.456	0.005
2 h	5.7	10.988	0.014
3 h	5.8	6.450	0.007

面积及孔体积减小。具有较少杂质和较大比表面积的 cBN@Al 粉末更有利于烧结出性能优异的 PcBN，故最佳热处理时间为 2 h。

2.6 cBN@Al 粉末的制备机理及影响因素

cBN@Al 核壳结构的形成机制是基于在液态熔融盐中的布朗运动和静电自组装^[28]。因为摩尔比为 1 : 1 的 KCl-NaCl 的共熔点为 660 ℃。在热处理步骤中当温度升至 700 ℃ 或更高时，混合盐熔化形成导电液体环境，同时 Al 粉也熔化，分散成液体小液滴并扩散。由于布朗运动，cBN 颗粒在熔盐的液体环境中随机运动。

由于无机熔融盐是电解质,并且金属 Al 也是导电的。熔融后的液态金属 Al 其中一小部分电子将被热激活成自由电子。液态熔融盐是导电的,因此熔融盐和分散的液态金属 Al 中的一些自由电子可以自由移动,并成为导电熔盐和 Al 的共用电子云。结果,由于电子的轻微损失,Al 的小液滴将带正电荷,而表面硅氧改性的 cBN 带负电荷^[29]。

Gu 等^[30]研究了固体表面结构,表明颗粒的表面是半饱和的。对于硅氧层,氧阴离子被推到外层形成带负电荷的层,这将吸附带正电的 Al。由于布朗运动,硅氧改性的 cBN 分散在由混合熔融盐提供的导电液态环境中并保持随机运动,同时吸附带正电的 Al 的小液滴,Al 液滴到达 cBN 表面后由于表面张力而铺展在 cBN 颗粒上,形成了絮状多孔的包覆层。随着热处理时间的增加,越来越多的 Al 涂覆在 cBN 表面,直至达到饱和。这就是制备 cBN@Al 核壳结构粉体的过程及机理,由此可见,带负电的硅氧桥阶层、提供液态环境的熔融盐以及热处理时间都是影响制备 cBN@Al 核壳结构粉体的关键因素。

图 8 示意了通过溶胶凝胶-熔盐静电自组装复合工艺包覆 Al 层的 cBN 颗粒在各个工序期间的形态变化。这种先通过溶胶-凝胶涂覆硅氧改性层,而后在液态熔融盐条件下进行静电自组装的复合工艺具有潜在的应用价值。在 cBN 表面上涂覆 Al 壳使得 cBN 和 Al 均匀接触,并能够在 PcBN 的烧结过程中降低 cBN 之间的接触面积。

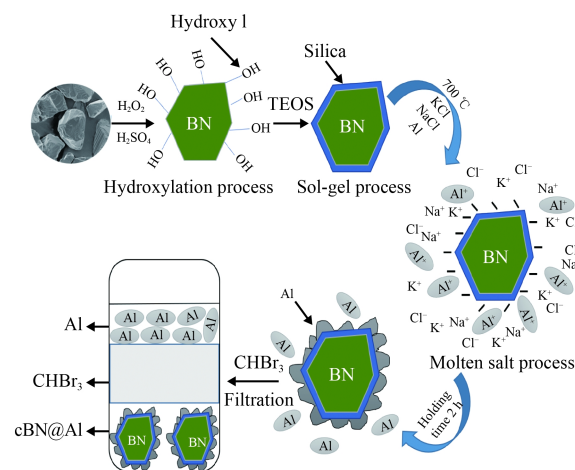


图 8 溶胶凝胶-熔盐法复合工艺制备 cBN@Al 核壳结构示意图
Fig.8 Schematic diagram of cBN@Al core-shell structure prepared by sol-gel molten salt process

3 结 论

文中通过溶胶凝胶-熔盐自组装复合工艺成功地在惰性材料 cBN 粉末涂覆了轻金属 Al 壳,实现了高温熔融盐条件下的自组装,对开发新型核壳材料提供可借鉴的思路和工艺。

(1) 通过 SEM、TEM 和 N₂ 等温吸附-脱附测试分析表明,经溶胶凝胶-熔盐静电自组装复合工艺制备的 Al 涂层具有多孔结构。不同热处理时间对 cBN@Al 粉体的平均粒径、比表面积和孔径分布有显著影响,热处理 2 h 可获得平均粒径 5.7 μm 和比表面积 10.988 m²/g 且孔径分布较宽的 cBN@Al 多孔粉末。

(2) 在 700 °C 的熔融盐中热处理后,经 XRD 及 EDS 分析表明,形成的核壳结构粉体表面会被轻微氧化,出现 Al₂O₃ 杂质成分。当热处理时间达到 3 h,过多的 Al₂O₃ 及会与硅氧层反应生成 Al₂SiO₅ 杂质。

参考文献

- [1] ZHANG W J, BELLO I, LIFSHITZ Y, et al. Recent advances in cubic boron nitride deposition[J]. *Mrs Bulletin*, 2003, 28(3): 184-188.
- [2] SUMIYA H, UESAKA S, SATOH S, et al. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(5): 1181-1186.
- [3] TANIGUCHI T, AKAISHI M, YAMAOKA S, et al. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C[J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(1): 162-169.
- [4] BELLO I, CHONG Y M, YE Q, et al. Materials with extreme properties: Their structuring and applications[J]. *Vacuum*, 2012, 86(6): 575-585.
- [5] BARRY J, BYRNE G. Cutting tool wear in the machining of hardened steels: Part I: Alumina/TiC cutting tool wear[J]. *Wear*, 2001, 247(2): 139-151.
- [6] TAKATSU S, SHIMODA H, OTANI K. Effects of cBN content on the cutting performance of polycrystalline cBN tools[J]. *Int J Refract Hard Met*, 1983, 2(4): 175-178.
- [7] ZHAO Y C, WANG M Z. Interaction of Al and cBN under High temperature and high pressure[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(2): 253-256.
- [8] ANGSEYD J, CORONEL E, ELFWING M, et al. The microstructure of the affected zone of a worn PCBN cutting tool characterised with SEM and TEM[J]. *Wear*, 2009, 267(5-8): 1031-1040.

- [9] ANGSEYD J, ELFWING M, OLSSON E, et al. Detailed microstructure of a cBN based cutting tool material[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27(2): 249-255.
- [10] ZHANG A, LI Z, LI Z, et al. Preparation and characterization of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glass coated cBN abrasive particles via sol-gel route[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 49(1): 6-11.
- [11] 郝元恺, 黄大瞰, 赵恂. 氧化硅涂层和硅对碳化硅纤维与 SiO_2 相容性的影响[J]. *国防科技大学学报*, 1986(2): 82-92. HAO Y K, HUANG D T, ZHAO X. The effect of the SiO_2 plating and silicon on the compatibility between silicon carbide fiber and aluminum[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 1986(2): 82-92 (in Chinese).
- [12] AUBERT T, GRASSET F, MORNET S, et al. Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 341(2): 201.
- [13] 项东, 李木森, 刘科高, 等. 金刚石表面盐浴镀 Ti 层研究[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(4): 74-77. XIANG D, LI M S, LIU K G, et al. Study on salt-bath plating ti layers on diamond surface[J]. *Hot Working Technology*, 2009, 38(4): 74-77 (in Chinese).
- [14] YOSHIDA H, KUME S. Very high pressure sintering of cBN fine particles coated with TiN-TiB_2 layer formed by disproportionation reaction in molten salts[J]. *Journal of materials research*, 1997, 12(3): 585-588.
- [15] 刘欢, 翟锦, 江雷. 纳米材料的自组装研究进展[J]. *无机化学学报*, 2006(4): 585-597. LIU H, ZHAI J, JIANG L. The research progress in self-assembly of nano-materials[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006(4): 585-597 (in Chinese).
- [16] LIU Y, HOU C, JIAO T, et al. Self-assembled AgNP-containing nanocomposites constructed by electrospinning as efficient dye photo-catalyst materials for wastewater treatment[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(1): 35.
- [17] 秦四勇, 彭梦云, 裴逸, 等. 寡肽自组装纳米材料研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2015, 4502: 124-138. QIN S Y, PENG M Y, PEI Y, et al. Research progress of nanomaterials self-assembled from oligopeptides[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2015, 4502: 124-138 (in Chinese).
- [18] HUO S, DUAN P, JIAO T, et al. Self-assembled luminescent quantum dots to generate full-color and white circularly polarized light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(40): 12174-12178.
- [19] 马世营, 汪蓉. 嵌段共聚物调控纳米粒子自组装的研究进展[J]. *高分子学报*, 2016(8): 1030-1041. MA S Y, WANG R. Block copolymer controlled nanoparticle self-assembly[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(8): 1030-1041 (in Chinese).
- [20] 欧敏华, 张永德, 罗学刚, 等. 静电自组装壳聚糖载药空心微胶囊的制备及释放性能[J]. *化工进展*, 2017, 3605: 1848-1854. OU M H, ZHANG Y D, LUO X G, et al. Fabrication of electrostatic self-assembly chitosan hollow microcapsules and study of its loading and releasing properties[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 3605: 1848-1854 (in Chinese).
- [21] 宋杉, 向斌, 张朝阳, 等. 基于自组装方法制备纳米含能材料的研究进展[J]. *含能材料*, 2014, 2201: 108-115. SONG S, XIANG B, ZHANG C Y, et al. Review on the preparation of nano-energetic materials based on self-assembly[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 2201: 108-115 (in Chinese).
- [22] 叶芸, 蒋亚东. 静电自组装铁电复合超薄膜及特性研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 2404: 741-744. YE Y, JIANG Y D. Preparation and characterization of ferroelectric composite ultrathin film by electrostatic self-assembly[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 2404: 741-744 (in Chinese).
- [23] JIAN L. Preparation of SrTiO_3 functional ceramic thin film on glass wafers treated by piranha solution with liquid phase deposition method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(5): 1065-1069.
- [24] CAI W, LI H, ZHANG Y. Preparation of nanofibrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles with large pore volume from H_2O_2 and sodium aluminate solutions[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2004, 1155(12): 1976-1981.
- [25] 姜铸峰, 吴一, 邹正光, 等. 立方氮化硼表面 Stober 法包覆硅氧纳米涂层及其表征[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(4): 94-100. JIANG Z F, WU Y, ZOU Z G, et al. Preparation and characterization of stober method coated nanosilica coating on cBN[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(4): 94-100.
- [26] HOTTA M, GOTO T. Densification and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-cBN}$ composites prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 116(1354): 744-748.
- [27] RAY M S. Adsorption principles, design data and adsorbent materials for industrial applications: A Bibliography (1967-1997)[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, 120: 977-1049.
- [28] JIANG Z F, WANG J L, WANG P, et al. Preparation core/shell-type microparticles consisting of cBN cores aluminum coating via composite method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 234-238.
- [29] EINSTEIN A. Investigations on the theory of the brownian movement[M]. New York: Dover Publications Inc, 1956.
- [30] GU Y, ZHAO C S. Materials science and engineering foundation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011, 96-97.