

溶胶—凝胶 ZrO_2 陶瓷薄膜早期干燥过程研究*

郭亚丽

(同济大学环境科学与工程学院 上海 200092)

张建华 毕进子

(山东大学机械工程学院 济南 250061)

李 敏

(国家电力公司电力建设研究所 北京 100055)

张勤俭

(北京市电加工研究所 北京 100083)

摘 要 采用无机盐先驱体,通过溶胶—凝胶法制备了 ZrO_2 溶胶,并对溶胶膜的早期干燥过程进行了研究。结果表明: ZrO_2 溶胶薄膜的早期干燥过程存在着两个恒速干燥期,第一恒速干燥期的干燥速度明显高于第二恒速干燥期;此外,在早期干燥过程中,随着温度的升高,薄膜失重率急剧增加。为了获得质量理想的薄膜,应对溶胶膜进行分级干燥。

关键词 溶胶—凝胶, ZrO_2 陶瓷薄膜, 早期干燥

1 引言

由于无机陶瓷膜优良的热、化学和机械稳定性,在膜分离、膜反应和材料表面改性领域有非常广泛的应用前景,引起人们的高度重视,自 80 年代以来得到了很快的发展。制备无机膜的方法主要有 CVD 法、PVD 法、阳极氧化法和溶胶—凝胶法^[1]。溶胶—凝胶法是以有机或无机金属盐为原料,用化学方法使金属盐在水或有机溶剂内发生水解或醇解,形成稳定的溶胶,即可制成所需的制品。因此该方法具有设备简单、技术易于推广、对环境无污染等优点,已被广泛用于氧化铝、氧化硅、氧化锆等无机膜的制备,在材料表面改性方面发挥了突出的作用^[2]。但应用该工艺制备的溶胶薄膜在早期干燥过程中极易开裂或翘曲,对其使用性能有很大的影响。因此研究溶胶薄膜早期干燥过程中的特定规律,对于获得高质量的薄膜,进而对材料进行有效的改性意

义重大。本文针对醇盐先驱体成本过高这一缺点,采用无机盐为先驱体,铵盐为催化剂,成功制备了 ZrO_2 溶胶,并对 ZrO_2 溶胶膜的早期干燥过程进行了研究。

2 实验

2.1 溶胶的制备

实验采用化学纯硝酸氧锆 [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$], 分析纯硝酸钇 [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] 和六次甲基四胺 [$(CH_2)_6N_4$] 为原料。用去离子水为溶剂,先将原料均配成浓度为 0.25 mol/L 的溶液,然后在硝酸氧锆溶液中按 $ZrO_2 : Y_2O_3$ 为 100 : 3 (摩尔比) 的化学配比加入一定量的硝酸钇溶液,在室温下(约 20 $^{\circ}C$) 不断搅拌的同时向硝酸氧锆溶液中加入适量六次甲基四胺溶液,继续搅拌 10 min 得到透明溶胶^[3]。

2.2 涂膜与干燥

将涂膜基体(玻璃培养皿)按常规方法清洗干燥

收稿日期:2002-01-28;修回日期:2002-05-13;

*国家自然科学基金资助项目:50075048

郭亚丽,1971 年出生,博士研究生,主要从事环境科学与环境工程的研究工作

宇航材料工艺 2002 年 第 3 期

后,用 TG—328A 电光分析天平准确称重。然后用制备好的溶胶将培养皿底部充分润湿,形成溶胶膜再次称重,求出干燥前溶胶的质量。将装有溶胶的培养皿放入烘箱,取下培养皿上盖,按表 1 干燥制度进行干燥。分别测量溶胶在不同干燥制度下的失重—时间数据。每次称重时,从烘箱中取出培养皿后,迅速盖上培养皿上盖一起称重,以减少称重过程溶胶中溶剂的继续逸出。

表 1 不同干燥制度下溶胶膜干燥后的表观情况

温度/	薄膜表观
室温	半透明,无裂纹
50	透明,微裂纹
80	透明,微裂纹
80 50 20	透明,无裂纹

3 结果和讨论

3.1 不同干燥制度下薄膜的表观情况和失重曲线

早期干燥的温度范围为室温至 80 ,主要发生溶剂的排出。从表 1 可以看出,非常缓慢的干燥(如室温干燥)并不能获得均匀透明的干凝胶膜。在干燥过程中,溶胶粒子易产生不均匀团聚,或因未沉淀粒子随浓度缓慢增加,以“结晶—长大”形式析出,使凝胶膜的均匀性大大降低。试验中发现,室温下干燥后的凝胶薄膜在宏观上可见雪花状裂纹,膜的透明性较差。此外,当溶胶粒子表面吸附的水分不能充分及时排出时,其后的干燥速度亦必须很慢,否则容易造成薄膜开裂。而分级干燥制度(80 50

20)则可以获得均匀透明且无裂纹的干凝胶膜。

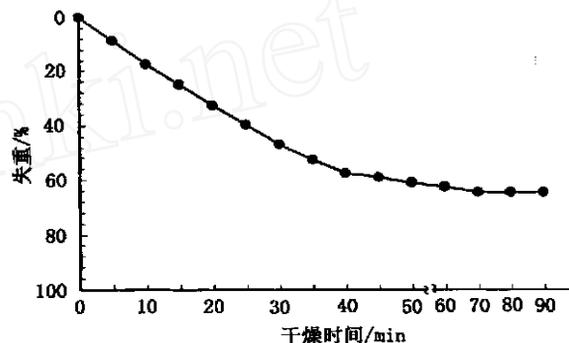
直接在 50 或 80 进行初期干燥,虽然避免了大的结晶物生成,但因干燥过快,膜表面与内部产生不均匀收缩,易使薄膜开裂。

从失重曲线可以看出(图 1),不同温度下溶胶干燥过程存在着明显的三个过程,即溶胶失重从一个恒速期进入另一个近乎恒速的失重期,再进入无明显失重的第三阶段。在第三阶段,凝胶膜已经失去大部分溶剂,因此失重量很小。此外,第二恒速干燥期的干燥速度明显低于第一恒速干燥期。大量的试验表明,用类似方法制备的 Al_2O_3 和 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 薄膜的早期干燥过程均遵循上述规律。

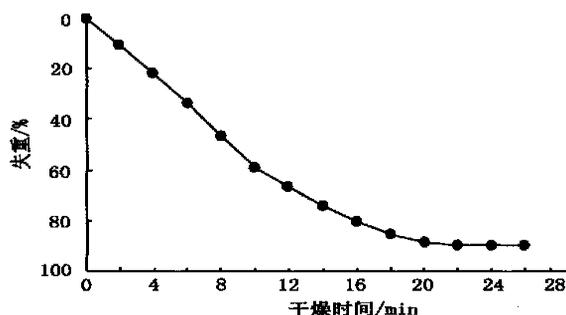
由于本试验以无机盐为前驱体,所生成的溶胶

向凝胶转变时,并无刚性网络结构生成,固相流动是渐变的,因此没有明显的凝胶点^[4]。但上述干燥过程两个干燥恒速期的出现说明随着溶剂的排出,溶胶粒子已相互接近到足以影响体系流动性的程度。宏观上看,此时体系明显变稠,即粘度变大。

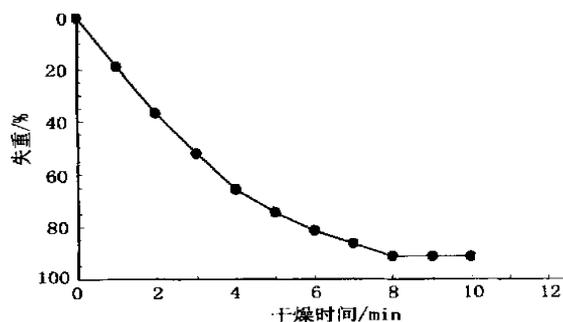
从失重曲线还可以看出,相同的溶胶在不同温度下,两恒速干燥期的转变点有所不同,温度越高,第二恒速期出现得越早。同时,第二恒速期的失重量减少。这说明在较高温度下溶剂在第一恒速干燥期排出得更多。



(a) 室温



(b) 50



(c) 80

图 1 溶胶薄膜在不同温度下的失重曲线

3.2 温度对失重率的影响

观察第一、二恒速干燥期溶胶薄膜失重—温度曲线可知温度在早期干燥中的作用,随着温度的升高,失重率以近乎指数的关系增加(图2)。因此温度越高,干燥速度越快,溶剂排出的比例越大。

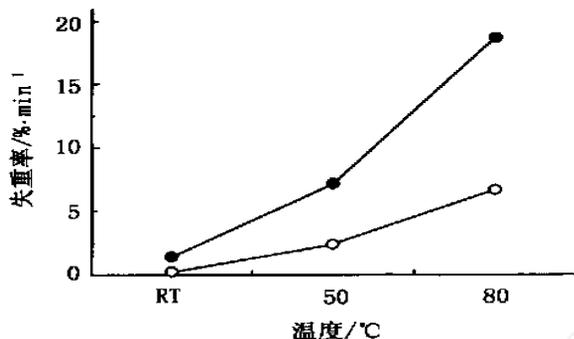


图2 溶胶膜不同温度下的失重率
第一恒速干燥期; 第二恒速干燥期。

试验中还发现,不论在任何温度下干燥,第一恒速干燥期结束后,凝胶膜外观质量很好,均看不到明显的裂纹存在。

溶胶早期干燥过程中两个恒速干燥期的出现为制定合理的干燥制度提供了依据。即在早期干燥的最初阶段,可使用较高的温度,对溶胶进行快速干

燥,其后缓慢干燥至热处理阶段。这样可以有效预防薄膜的开裂,亦可缩短干燥周期。

4 结论

(1) 采用无机盐先驱体,溶胶—凝胶法制备的 ZrO_2 溶胶薄膜在早期干燥过程存在着第一恒速干燥期和第二恒速干燥期,后者的干燥速度明显低于前者。

(2) 在早期干燥过程中,温度对失重率有明显的影响,温度越高,薄膜失重率越大。

(3) 为了获得理想的薄膜,应对溶胶膜进行分级干燥。

参考文献

- 1 李金桂. 表面工程学研究. 表面技术, 1996; 25(6): 1~5
- 2 Hwang K, Lim Y. Chemical and structural changes of hydroxyapatite films by using a sol-gel method. Surface and Coating Technology, 1999; 111: 172~175
- 3 张大海, 杨辉, 余瑞莲等. 无机盐先驱体溶胶—凝胶法制备50% Al_2O_3 -50% ZrO_2 细晶复相陶瓷. 硅酸盐学报, 1997; 25(5): 594~596
- 4 杜庆柏. 非醇盐溶胶—凝胶氧化物陶瓷薄膜的成膜性研究. 博士学位论文, 北京: 北京科技大学, 1996

(编辑 马晓艳)

通孔多孔铝合金的制备工艺

多孔金属是一种具有独特性能的多孔材料,既具有金属的特点,又具有泡沫的特征。根据其内部结构的不同可分为通孔和多孔两大类。其应用涉及物理学的若干领域,因而吸引了世界各国众多研究者。制造多孔金属材料有多种方法,如化学和电化学沉积法、铸造法、粉末冶金法、物理气相沉积法、气态共晶法等。铸造法中又包括发泡法、泡沫消耗铸造法及加压渗流铸造法。加压渗流铸造法工艺简单,对设备的需求不高,成本低,易于实现工业化。

本成果研究了加压渗流铸造制备多孔铝合金的工艺方法。经过研究试验证明,采用加压渗流铸造法制备多孔铝合金,在工艺上是可行的。关键在于优化粒子预热温度、浇注温度、成型压力三个主要工艺参数,尤以粒子预热温度更为重要。本成果采用了三因素三水平正交实验法优化工艺参数,为下一步实验研究奠定了基础。 $ZL102$ 铝合金采用加压渗流铸造的工艺参数为:粒子及模具预热温度在500~550之间,金属液浇注温度为740~780,形成压力不超过1 MPa。

·李连清·