Vol 23, No 2 March, 2003

溶胶-凝胶法陶瓷超薄膜的制备及其 摩擦学研究进展

刘维民,陈云霞,李 斌

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 介绍了溶胶-凝胶陶瓷超薄膜制备技术, 评述了陶瓷超薄膜性能检测方法以及溶胶-凝胶陶瓷薄膜的摩擦学研 究和应用进展

关键词: 溶胶-凝胶法; 陶瓷超薄膜; 摩擦学; 进展 中图分类号: 0484 4; TG115 5⁺ 8 **文献标识码**: A

纳米陶瓷薄膜具有优良的物理、化学、机械和摩 擦学性能,可以在极端苛刻环境中用作防护薄膜或用 作微型机械和磁记录系统相关元件的抗磨减摩薄膜, 因而纳米陶瓷薄膜研究已成为当今摩擦学领域活跃、 也是材料学与摩擦学交叉领域最前沿的课题之 一^[1,2].常用的纳米陶瓷薄膜制备方法有物理气相沉 积、化学气相沉积和溶胶-凝胶法(简称 S-G)等,其中 S-G 技术具有工艺设备简单价廉、后处理温度低、基 底形状及大小要求低和化学成分可控等优点^[1~4],因 而已被认为是制备陶瓷薄膜最有效的手段之一.目 前,S-G 法已广泛用于制备各类功能薄膜、结构薄膜 抗磨减摩薄膜以及防护薄膜等.

1 溶胶-凝胶技术

S-G 技术最早且卓有成效的应用可追溯到古代 中国的豆腐制作,现代 S-G 技术的研究始于 19 世纪 中叶,但其在当时并未引起人们的重视^[4]. 1939 年, Geffcken 等^[5]采用 S-G 技术成功制备了氧化物薄 膜,证明了其技术可行性 20 世纪 70 年代, S-G 技术 被成功地应用于制备块状多组分凝胶玻璃,得到了材 料界的广泛关注并获得迅速发展^[4]. 20 世纪 80 年代 以来, S-G 技术进入发展的高峰时期

S-G 反应通常分为两步^[6]:第一步通过前驱体水 解而形成羟基化合物;第二步为羟基化合物的缩聚反 应,经过上述水解和缩聚后,可得到澄清透明且粘度 适中的溶胶 在 S-G 技术中,一般采用*M* (O*R*)*Z* 金 文章编号: 1004-0595(2003)02-0162-06

属烷氧化物M = Si, Ti, Zr, A1等, R 为烷基, Z 为 金属的氧化数)作为前驱体,但金属烷氧化物毒性较 大、对痕量水分敏感且价格昂贵,故也采用易溶于水 (或乙醇等有机溶剂)和易分解的金属盐(如硝酸盐、 醋酸盐和氯化物等)或金属烷氧化物和金属盐的混合 物作为前驱体,以混合法替代浸渍法(dip-coating)或 旋涂法(spin-coating)来进行涂膜 浸渍法涂膜具有 设备简单、操作方便的优点,并且基片两面可以同时 涂膜,但采用该方法难以实现均匀涂膜;采用旋涂法 可以实现均匀涂膜,但不适用于大面积成膜 将涂敷 薄膜经溶剂挥发、水解和聚合反应,即可得到相应的 凝胶薄膜,再经适当热处理即可得到所需的薄膜材 料 热处理的作用在于使得凝胶网络发生脱水,并在 基底和薄膜之间形成化学键M-O-M'M 和M' 分别代表薄膜和基底中的金属离子),从而增强基底 和薄膜的结合强度 由于制备高硬度无机-有机纳米 复合陶瓷薄膜以及在聚合物和高性能半导体元件表 面镀膜的需要, 低温热处理技术越来越引起研究者的 关注 目前,光子(或离子)辐射技术及离子注入技术 等已作为传统烧结法的替代方法而被用于凝胶薄膜 的低温后处理^[7,8]

2 纳米陶瓷薄膜性能检测

纳米陶瓷薄膜的物理机械性能、化学性能及摩擦 磨损性能等直接决定了其使用性能的优劣 物理机 械性能主要指薄膜的机械强度(如硬度、模量、结合强

作者简介: 刘维民, 男, 1962年生, 博士, 研究员, 博士生导师, 目前主要从事极端条件下摩擦学和材料化学研究

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272068).

收稿日期: 2002-06-25; 修回日期: 2002-09-15 /联系人刘维民, e-mail: wm liu@lsl ac cn

度等),其同薄膜的摩擦磨损性能密切相关;化学性能 亦即薄膜的化学稳定性,主要指薄膜的抗氧化,抗腐 蚀及抗水蒸气的能力 可以采用电化学方法(极化电 阻法)来评价金属基底表面薄膜的耐腐蚀性能 而纳 米压痕、纳米划痕及纳米冲击等试验技术可用于检测 纳米陶瓷薄膜的微观机械性能

纳米压痕^[9]用于测定材料的显微硬度(H)和模量(E). 图1所示为纳米压痕试验中接触深度随载荷



versus load for a nano-indenter 图 1 纳米压痕试验接触深度随载荷的变化曲线

的变化曲线 薄膜接触深度和载荷之间的关系可以表 示为: $P = a (h-h_t)^m$, 其中 a, h_t 和m 均为常数; 金刚石 探针的实际接触深度为 $h_c = h_{max} - \epsilon(CP_{max})$, 其中 C 为 接触弹性变形, 即最大载荷处的正切, ϵ 为同探针几何 形状有关的常数; 由 h_c 可确定接触面积方程 $A(h_c)$, 从而得到材料硬度 $H = P_{max}/A$. 另外, 由接触面积关 系方程, 分析深度载荷曲线中的卸载部分 $E_r = \pi^{0.5}/(2CA^{0.5})$, 其中 E_r 为薄膜的恢复模量, 其与杨氏模量 存在以下关系:

$$1/E_{\rm r} = (1-v_{\rm s}^2)/E_{\rm s} + (1-v_{\rm s}^2)/E_{\rm s}$$
 (1)

式中: E:和 x 分别是金刚石探针的杨氏模量和泊松比 (均为定值), E:和 x 分别是样品杨氏模量和泊松比, 由此可以确定薄膜的杨氏模量

纳米划痕¹⁰¹常用于研究薄膜材料的微观粘着、磨 损以及薄膜与基底的结合强度 其基本原理是金刚 石探针划过薄膜表面直至薄膜失效,薄膜失效时的临 界载荷值(*L*_c)即为薄膜与基底的结合强度 薄膜失效 的判断基于以下4个方面:(1)检测探头位移突然改 变;(2)金刚石和薄膜表面间摩擦力突然增大;(3)显 微镜观察磨损轨迹;(4)薄膜破裂时释放声能 由于纳 米薄膜划痕宽度较窄,通常可以将纳米划痕仪同原子 力显微镜 扫描力显微镜联合使用,以便于获得高清 晰度三维划痕区域图像,并对薄膜划痕磨损进行定量 分析

纳米冲击^[11]常用于考察薄膜-底材界面结合强度 和测定薄膜的磨损率 当信号发生器发出的振动信号 输入到样品台时,样品振动信息经过金刚石探针反馈 到放大器,信号经放大后同发生器发出的信号合成并 形成振动信号,然后再输送至样品,使样品产生控频 控幅振动,根据振动信息的变化可以检测纳米薄膜材 料产生的疲劳和损伤,而通过测定试验前后薄膜材料 的深度变化可以评定其纳米磨损性能

针-盘摩擦磨损试验机(Pin-on-disk)^[12]是一种接 近实际工况条件的模拟试验机, 其具有良好的重现性 和参数可变性, 因而较广泛地用于评价薄膜的耐久性 和疲劳性 采用该试验机, 通过在接触区域引入腐蚀 性介质和磨料, 或同时提供热能, 可以更好地模拟实 际工况条件.

3 溶胶-凝胶纳米陶瓷薄膜摩擦学研究进展

S-G 纳米陶瓷薄膜具有优良的光 热 电 磁性 能, 且耐高温、耐腐蚀、机械强度高, 因而受到了广泛 关注 迄今, S-G 薄膜的摩擦学研究主要涉及电子元 件、电路板、玻璃的表面防护、耐擦伤, 金属表面的防 腐蚀、抗氧化以及塑料表面的抗擦伤等

3.1 无机纳米陶瓷薄膜

3.1.1 抗磨减摩硬质薄膜

S-G 无机薄膜较早用作硬质薄膜, 但对其微型机 械性能的研究尚未达成共识 Fabes 等[13]报道,当 SD2 薄膜厚度小于 100 nm 时, 其硬度和模量随着膜 厚的减小而增大; 薄膜的表面层硬度较中间层高; 经 过1000 烧结后,薄膜表面硬度甚至同块状纳米 SD2 的相当 Paterson 等^[14]报道,随着金属表面 ZtO2 薄膜厚度的增加,其硬度增大,界面氧化层增 厚, 而弹性模量基本不变, 薄膜硬度的增大可能同氧 化层增厚以及多次热处理有关 不锈钢表面 ZrO 2-AlO3纳米层状复合薄膜的硬度和弹性模量分别为 10 3 ± 0 83 GPa 和 240 0 ± 22 0 GPa; 当划痕试验施 加的载荷高达 12 0 GPa 时该薄膜依然不发生剥离, 可有效防止基底的热氧化^[15]. O lofin jana 等^[16]在研究 热处理和膜厚对 TO_2 薄膜微观机械性能的影响时则 发现, TD2 薄膜的硬度和弹性模量随热处理温度升 高而增大,且同膜厚无关,该薄膜经高温热处理后的 硬度和模量增大,这是由于高温烧结导致CH—的消 除和薄膜晶化所致

紫外辐照和离子轰击等可促进凝胶膜的致密化

和晶化, 从而改善薄膜性能 Jam ting 等^[17]报道, 对 TO₂ 薄膜进行 H⁺ 轰击时, 薄膜的机械性能同 H⁺ 离 子的剂量有关, 当 H⁺ 的剂量为 3×10^{16} ions/cm² 时薄 膜硬度和模量最高, 而 H⁺ 轰击的效果同高温烧结的 效果相似 Chan 等^[18]报道, UV 辐照和低温热处理均 可有效促进聚合物表面 SO₂ 及其复合膜薄膜的致密 化, 提高薄膜的机械性能; 而对聚合物表面进行氧等 离子体刻蚀处理可增大薄膜的附着力

应力是影响薄膜性能的重要因素之一. B renier 等^[19]通过测定基底曲率考察了致密化过程中无定形 ZrO₂ 薄膜的应力产生和发展机理,指出当温度低于 300 时,主要发生乙酰丙酮消除和凝胶的聚合反 应,因而仅产生很弱的应力;当温度高于 350 时,由 于自由空间的减小,应力迅速增大 M ehner 等^[20]用 X 射线衍射技术研究了热处理对 ZrO₂ 薄膜晶化和残余 应力的影响,发现热处理过程中 ZrO₂ 首先形成亚稳 态的立方或四方相,当温度高于 600 时形成单斜 相,同时产生高达-750 GPa 的应力,这是由于薄膜 发生 t m 相变并伴随体积增加 4% 所致

最近,我们将 S-G 法用于制备纳米陶瓷润滑薄膜,发现 S-G 纳米陶瓷润滑薄膜在室温,低负荷下具有良好的减摩抗磨性能,其具有纳米结构,因而表现

出良好的塑性变形能力和抗脆性断裂能力 薄膜的摩 擦学性能与其组成、结构和工艺过程密切相关 例如, 采用聚乙二醇 400 改性可以改善A laO3 薄膜的减摩 抗磨能力,AlO3薄膜的磨损机制主要是磨粒磨损和 微观断裂,而有机改性薄膜的主要磨损机理为塑性变 形和微观断裂^[21]; 掺杂可降低 T O_2 薄膜的性能, 掺杂 薄膜的磨损形式主要表现为脆性断裂、磨粒磨损以及 剥落等^[1, 22]; 用硅酸钠水溶液法制备的 SD2 薄膜性 能优于用硅酸乙酯法制备的 SO2 薄膜, 后者在摩擦 过程中发生严重剥落^[23]; ZiO2 薄膜的摩擦学性能优 于A 1:O3, T D2 和 S D2 薄膜, 其在 0 5 N 载荷下的耐 磨寿命大于 5 000 次, 摩擦系数仅为 0 14 左右, 磨损 机制为轻微擦伤 $^{[2]}$. ZrO₂ 同 SO₂ 及 TO₂ 等组成的复 合薄膜的摩擦学性能优良^[24]. 但 CeO 3 M gO 及 Y2O 3 稳定的 ZrO2 薄膜的摩擦学性能较纯 ZrO2 薄膜的略 差, 微观硬度也有所降低, 其主要原因在于多组分凝 胶薄膜在热处理过程中分解速率不同导致薄膜的均 匀性和致密性降低[25]; 另外, 引入具有自润滑性能的 纳米颗粒(如 PbS、Au 等)可以进一步改善薄膜的摩 擦学性能^[26, 27]. Tailor 等^[28]报道,不论是在室温还是 高温下,67% TD2-33% ND 复合薄膜均形成钛铁矿 相NITD3,因而摩擦系数低,使用寿命长 表1列出了

		Con	ditions	T ribo logical behavio r		_					
Films	p/N	$v/mm \cdot m in^{-1}$	Counterpart	Friction coefficient	W ear life/ Sliding cycles	Ref					
A l2O 3	1. 0	90	Si3N 4 ball	0 10~ 0 25	45	[21]					
Modified A l2O 3				0.12	2 310	[21]					
T iO 2	1. 0	90	A IS I52100 steel ball	0 16~ 0 18	380	[22]					
L a ₂ O 3	1. 0~ 3. 0	90	Si ₃ N ₄ ball	0 085~ 0 115	> 5 000	[23]					
ZIO 2	0.5~1.0	90	A IS I52100 steel, Si ₃ N 4 ball	0 13~ 0 16	> 5 000	[2]					
CeO 2 ⁻ , Y2O 3 ⁻ , M gO ⁻ Z1O 2	1. 0	120	A IS I52100 steel ball	0 23~ 0 31	> 5 000	[3, 25]					
5 mol% Au-TD2	1. 0	90	A IS I52100 steel ball	0 09~ 0 10	2 170	[26]					
10 mo1% PbS-TD2	1. 0	90	A IS I52100 steel ball	0. 11	3 300	[27]					
67 mol% T iD 2 N iD *	1. 0	1 200	ТiСpin	0.23	> 3 600	[28]					

	表1	几种典型 S-G	纳米陶瓷薄膜	摩擦磨损性能①FPM	试验机)		
Tabla 1	Tribological heba	vior of the nan	o cerem ic thin	films by using one-w	v reciprocation	friction	tector

Note: * Pin-on-disk tester; friction coefficient 0 50 (500).

注: * 为栓-盘试验机; 摩擦系数为0 50 (500).

几种典型 S-G 纳米陶瓷薄膜的摩擦磨损性能

3.1.2 防腐蚀 抗氧化薄膜

7

防腐蚀,抗氧化薄膜主要用于金属的防护,对金属表面进行喷砂,酸洗,预氧化,真空预焙烧或预镀过 渡层(如Cr₂O₃)等处理,可以增强薄膜与基底的结合 强度,提高薄膜的防护能力

ZrO2 的热膨胀系数与钢接近, 故相关研究报道

较多. $Izum i \Leftrightarrow^{[29]}$ 采用 S-G 法在 SU S304 不锈钢表面 制备了 ZrO₂ 薄膜, 发现其对基底有抗热氧化保护效 果; SEM 观察发现, 厚度为 130 nm 的 ZrO₂ 薄膜在空 气中于 800 加热 25 h 时, 可以明显抑制金属表面 晶粒的生长 ZrO₂ 薄膜的防护效果与其热处理过程、 膜厚及其化学组成等因素密切相关 Shane 等^[30,31]报 道, 采用适量添加 YrO₃ 可以明显提高 ZrO₂ 薄膜的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

抗氧化和耐酸腐蚀能力,透射电子显微镜和 X 射线 衍射分析表明,添加 Y₂O₃ 可以增加其界面层厚度 A tik 等^[32]报道, 在较低的加热速率下, 厚度在 5.5~ 35 nm 范围内的薄膜的防护效果较好,在空气中于 加热 10 h 或 81 800 硫酸浸泡 30 h 后, 基底质量 不发生改变; 而增加膜厚或加快升温速率均使得其防 护效果变差 此外, SD & A lo 3 及其复合薄膜也被用 于金属表面镀膜 Sanctis 等^[33]在不锈钢(A ISI 304, 310 和 316) 表面制备了 SD2 薄膜,发现薄膜对A ISI 316 的防护效果最好,其热氧化,酸腐蚀速率分别是 未涂敷不锈钢的4.3%和4.4%,同时这种薄膜还可 提高基底的抗划伤能力 文献[34]报道,铜表面 SD 2-ZiO2 复合膜既能起防护作用,又能保持金属的色泽 此外,无机薄膜还可用于单晶硅等电子元件和炭-炭 复合材料的防护等方面[35,36].

3.2 无机-有机纳米复合陶瓷薄膜

无机陶瓷材料具有较高的耐热性、化学稳定性、 较高的模量,但相对易脆裂;有机材料质量轻、强度 高、韧性好、易加工将二者复合,有可能制备出综合 性能优异的新型陶瓷复合材料 20世纪80年代,人 们采用 S-G 技术制备出了被称作"ORMOSLS"、 "CERAM ERS"或有机-无机杂化材料的无机-有机纳 米复合陶瓷材料^[6].采用 S-G 工艺技术将无机和有 机材料复合,综合了二者各自的优点,同时在力学、热 学、光学及生物学等方面赋予了材料特有的优异性 能 其结构特征表现为有机相在无机网络中的物理共 混或化学键合^[37].与无机薄膜相比,无机-有机复合 薄膜的摩擦学研究起步较晚,目前见于文献报道的包 括硬质耐磨薄膜,防雾防污薄膜和抗静电薄膜等.

Wilkes 等^[38, 39]研究了 S-G 工艺条件如 pH、水 浓度、水解时间及固化温度等对硬质耐磨薄膜抗磨性 能和硬度的影响 他们采用金属醇盐(硅、钛、铝和锆) 和三乙氧基硅烷的胺或醇衍生物为前驱体,在塑料和 金属表面旋涂制备出耐磨性能优异的薄膜材料、发现 利用 3-氨基丙基乙氧基硅烷对聚合物基底进行预处 理可以提高薄膜与基底的结合强度 Oue 等^[40]报道 了TD2/SD2/ORMOSL 复合薄膜的制备技术,发 现热处理温度升高时将会导致薄膜硬度增大,温度高 达1000 时薄膜硬度的升高源于高硬度纳米 T ℃ 的形成 征茂平等^[41]研究了 T O 2/聚乙烯吡咯烷酮纳 米复合薄膜的显微硬度,发现热处理温度升高,薄膜 硬度增大,经过 270 热处理后,其维氏硬度可达 265 kg/mm², 这是由于 T D 2 和 PV P 之间发生键交 叉链接所致 王金平等[42]以缩水甘油醚氧丙基三甲

氧基硅烷和钛酸乙酯为前驱体,在聚碳酸酯(PC)板 表面制备了复合耐磨薄膜,发现涂敷 PC 的磨损率仅 为未涂敷的 14%.

无机-有机复合薄膜也可用作金属基底的保护 膜 Sugam a 等^[43]报道, 聚锆氧硅烷对铝基体的腐蚀 保护效果同溶胶 pH 值及热处理温度密切有关, 当 pH = 8 6, 热处理温度为 300/__时, 薄膜的腐蚀电流 小于 0.05 µA, 这表明所形成的致密杂化薄膜可以有 效阻止基底的腐蚀 A tik 等^[44]则报道了在不锈钢表 面制备 Z_{IO2}-聚甲基丙烯酸甲酯复合耐腐蚀薄膜的 技术 通常要求防雾 防污薄膜具有低表面能 高硬 度、良好的耐磨性和耐久性 Ershad-Langroudi 等^[45] 报道,在玻璃表面防雾抗拉伸的疏水性无机-有机复 合膜的制备过程中,使用氟化前驱体可以使玻璃润湿 角达 100 ° 同时涂敷玻璃的机械抗拉伸强度比未涂 敷玻璃的增大 50% 以上,这可能是由于表面裂缝处 发生填充和恢复效应所致 另外,采用含极性或离子 官能团的硅氧烷 R 'Si(OR) 3 为前驱体还可以制备抗 静电薄膜[46].

4 结束语

综上所述,溶胶-凝胶纳米陶瓷薄膜在摩擦学领 域具有广泛的应用前景和发展潜能,但溶胶-凝胶的 工艺过程、薄膜的组成及微观结构与其摩擦学性能的 关系仍有待于深入研究 为了制备摩擦学性能优异的 陶瓷薄膜,必须从分子水平深刻理解溶胶-凝胶反应 过程,探讨通过化学途径"裁剪"薄膜性能的可行性, 从而为获得"超微结构"的纳米薄膜材料和满足高新 技术及国家安全领域重要装置和部件的润滑防护要 求提供保障

参考文献:

- [1] LiuWM (刘维民), ZhangWG (张文光), Zhang ZM (张兆敏), et al Preparation and tribological investigation of TD₂ thin films (二氧化钛薄膜材料的制备及其摩擦学性能)[J]. Tribology (摩擦学学报), 1999, 19 (2): 166-168
- [2] Chen Y X (陈云霞),Liu W M (刘维民). Tribological properties of sol-gel ZrO2 thin films (溶胶-凝胶法制备的 ZrO2 薄膜 的摩擦学性能研究)[J]. Tribology (摩擦学学报), 2001, 21 (4): 274-278
- [3] Chen Y X (陈云霞), Liu W M (刘维民). Preparation and characterization of nano Au/A bO3 composite thin films (Au/A bO3 纳米复合薄膜的制备和表征) [J]. J Inorg Chem (无机化学学报), 2002, 18 (3): 233-237.
- [4] Hench L L, West J K. The sol-gel process [J]. Chem Rev, 1990, 90: 33-72

- [5] Geffcken W, Berger E. Geman Patent [P]. 736411, 1939.
- [6] FuLS(符连社), Zhang HJ(张洪杰), Shao H(邵华), et al Process on inorganic/organic hybrid prepared by sol-gel process(溶胶-凝胶法制备无机/有机杂化材料研究进展)[J]. Mater Sci Eng(材料科学与工程), 1999, 17 (1): 84-88
- [7] Inai H, Hirashina H, Awazu K Alternative modification methods for sol-gel coatings of silica, titania and silica-titania using ultraviolet irradiation and water vapor [J]. Thin Solid Film s, 1999, 351: 91-94
- [8] Matsuda A, Kogure T, Matsuno Y, et al. Structural changes of sol-gel-derived T D₂-SD₂ coatings in an environment of high temperature and high hum idity [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 2 899-2 903.
- [9] Caruso R, D áz-Parralejo A, Miranda P, et al Controlled preparation and characterization of multiplayer sol-gel zirconia dip-coatings[J]. J Mater Res, 2001, 16 (8): 2 391-2 398
- [10] Consiglio R, Randall N X, Bellaton B, et al The nano-scratch tester as a new tool for accessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films[J]. Thin Solid Films, 1998, 332: 131-136
- [11] EJS (鄂吉胜), Zhang AY (张爱阳), Beake BD, et al Multifunctional Nano Test 600 (多功能 Nano Test 600) [C].
 Hangzhou (杭州): 2nd National Congress of the Applications of Nano Material and Technique (第二届全国纳米材料和技术应用会议), G21-G24, 2001.
- [12] Loffler F. Methods to investigate mechanical properties of coatings[J]. Thin Solid Films, 1999, 339: 181-186
- [13] Fabes B D, O liver W C. Mechanical properties of sol-gel coatings[J]. J Non-Cryst Solids, 1990, 121: 348-356
- [14] Paterson M J, Paterson P J K, Ben-N issan B. The dependence of structural and mechanical properties on film thickness in sol-gel zirconia film s[J]. J M ater Res, 1998, 13(2): 388-395.
- [15] M iao X, Ben-N issan B. M icrostructure and properties of zirconia-alum ina nanolam inate sol-gel coatings [J]. J M ater Sci, 2000, 35: 497-502
- [16] O lofinjana A O, Bell JM, Jam ting A K. Evaluation of the mechanical properties of sol-gel-deposited titania films using ultramicro-indentation method [J]. Wear, 2000, 241: 174-179.
- [17] J^{an} ting Å K, Bell JM, Swain M V, et al Measurement of the m icro mechanical properties of sol-gel TD₂ film s[J]. Thin Solid Film s, 1998, 332: 189-194
- [18] Chan CM, Gao G Z, Hong H, et al Nanoindentation and adhesion of sol-gel derived hard coatings on polyester [J]. J Mater Res, 2000, 15 (1): 148-154.
- [19] Brenier R, Urlacher C, Mugnier J, et al Stress development in amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel processing[J]. Thins Solid Films, 1999, 338: 136-141.
- [20] Mehner A, Klünper Westkamp H, Hoffmann F, et al Crystallization and residual stress formation of sol-gel-derived zirconia film s[J]. Thin Solid Film s, 1997, 308-309: 363-368
- [21] Zhang Wenguang, Liu Weinin, Xue Qunji Characterization and tribological investigation of A l₂O₃ and modified A l₂O₃ sol-

gel thin films[J]. Mater Res Bull, 2001, 36 (11): 1 903-1 914.

- [22] Zhang Wenguang, Liu Wein in Characterization and tribological investigation of sol-gel TD₂ and doped TD₂ thin film s[J].
 J Am Ceram Soc, 2001, 85 (5): 1 770-1 776
- [23] Zhang Wenguang, Liu Weinin, Wang Chengtao Characterization and tribological investigation of SD₂ and La₂O₃ sol-gel film s[J]. Appl Surf Sci, 2001, 185 (1-2): 34-43.
- [24] Chen Yunxia, Zhou Jinfang, Liu Weim in Preparation and tribological properties of sol-gel TiO 2-ZiO 2 composite thin films
 [J]. Sci China Ser A, 2001, 44 (Supp): 381-386
- [25] Liu Weinin, Chen Yunxia, Ye Chengfeng, et al Preparation and characterization of doped sol-gel zirconia films [J]. Ceram Int, 2002, 28 (4): 349-354
- [26] Chen Y X (陈云霞), Liu W M (刘维民), Zhang P Y (张平余), et al Preparation, Characterization and Properties of N ano Au-TD₂ Composite Thin Films by Sol-Gel Process (纳米Au-TD₂ 复合薄膜的溶胶-凝胶法制备、表征和性能) [J]. Chem J Chin U niver (高等学校化学学报), 2002, 23 (8): 1 574-1 578.
- [27] Chen Y X (陈云霞), W ang B (王博), L iu W M (刘维民).
 Preparation and tribological investigation of PbS-TD2
 nanocomposite thin film s(纳米 PbS-TD2 复合薄膜的制备和摩擦学性能研究[J]. Chin J Proc Eng (加工工程学报), 2002, 2
 (4): 365-369.
- [28] Taylor D J, Fleig P F, Schwab S T, et al Sol-gel derived, nanostructured oxide lubricant coatings[J]. Surf Coat Tech, 1999, 120-121: 465-469.
- [29] Izum i K, M urakam iM, Deguchi T, et al Zirconia coating on stainless steel from organozirconium compounds[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (8): 1 468-1 468
- [30] Shane M, Mecartney M L. Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings[J]. J M ater Sci, 1990, 25: 1 537-1 544.
- [31] M iyazawa K, Suzuki K, W ey M Y. M icrostructure and oxidation-resistant property of sol-gel-derived ZiO 2-Y2O 3 films prepared on austenitic stainless steel substrats [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(2): 347-355
- [32] A tik M, A egerter M A. Corrosion resistant sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel [J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 147-148: 813-819.
- [33] Sanctis O, G on ez L, Pellegri N. Protective glass coatings on metallic substrates [J]. J Non-Cryst Solids, 1990, 121: 338-343.
- [34] Boysen W, Frattini A, Pellegri N, et al Protective coatings on copper prepared by sol-gel for industrial applications [J].
 Surf Coat Tech, 1999, 122: 14-17.
- [35] Zhai J W (翟继卫), Zhang L Y (张良莹), Yao X (姚熹). The etched capacity for sol-gel derived silica-titania composited films (溶胶-凝胶法制备 SD₂-TD₂ 复合薄膜的抗刻蚀能力研 究)[J]. J Inorg mater (无机材料学报), 1999, 14 (1): 133-137.

03 and modified A 12O3 sol- [36] Stuecker J N, Hirschfeld D A, Martin D S Oxidation protec-

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

tion of carbon-carbon composites by sol-gel ceramic coatings [J]. J M ater Sci, 1999, 34: 5 443-5 447.

- [37] Beaudry C L, Klein L C Sol-gel process of silica/poly (vinylacetate) nanocomposite[J]. Polym Polym Compos, 1995, 3: 431-432
- [38] LiCH, Jordens K, Wilkes GL. A brasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of triethoxysilysilylated diethylenetriam ine and tetramethoxysilane[J]. W ear, 2000, 242: 152-159.
- [39] Jin L M (金联明), Chen Y F (陈运法), Zhang G C (张国昌), et al. Sol-gel processing of inorganic organic hybrid materials (溶胶-凝胶法制备无机-有机杂化材料)[J]. Functional Materials (功能材料), 1999, 30 (5): 449-455.
- [40] QueW X, Sun Z, Zhou Y, et al Optical and mechanical properties of TD₂/SD₂/organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing [J]. Thin Solid Films, 2000, 359: 177-183.
- [41] Zheng M P (征茂平), Jin Y P (金燕苹), Gu M Y (顾明元), et al Preparation of TD₂/PVP composites by sol-gel method and study on their microhardness (Sol-gel 法制备 TD₂/PVP

复合材料及其显微硬度研究) [J]. Mater Sci Eng, (材料科学 与工程), 2000, 18 (1): 81-84

- [42] Wang J P (王金平), Yu Z X (俞志欣), He J (何捷). A brasion resistant inorganic/organic coating materials prepared by solgel method (用 Sol-gel 法在 PC 上制备有机-无机复合耐磨涂层)[J]. Functional Materials (功能材料), 1999, 30(3): 323-325.
- [43] Sugama T, Carciello N, M iura M. Fractal polyzircono siloxane cluster coatings[J]. Thin Solid Films, 1992, 216, 249-258
- [44] A tik M, Luna F P, M essadded M J. O mocer (ZrO₂-PMMA) films for stainless corrosion protection [J]. J Sol-gel Sci Tech, 1997, 8: 517-522
- [45] Ershad-Langroudi A, Mai C, Vigier G, et al Hydrophobic hybrid inorganic organic thin film prepared by sol-gel process for glass protection and strengthening applications [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 2 387-2 393.
- [46] Haad K H, Amberg-Schwab S, Rose K. Functional coating materials based on inorganic-organic polymers [J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 198-203.

Research Progress on Preparation and Tribological Investigation of Sol-Gel-Derived Ceramic-based Ultra-Thin Films

L IU W eirm in, CHEN Yun-xia, L IB in

(S tate K ey L aboratory of Solid L ubrication, L anzhou Institute of Chemical Physics, Chinese A cademy of Sciences, L anzhou 730000, China)

Abstract: Ceram ic-based ultra-thin films are promising candidates as protective coatings for wear resistance, anticorrosion, and heat resistance against oxidation, which possess superior physical, chemical, and mechanical properties. The processes to prepare sol-gel ceram ic-based ultra-thin films are introduced. The recent progress of the tribological investigation on the resulting ceram ic-based ultra-thin films is reviewed. The characterization of the ceram ic-based ultra-thin films is briefed, and the topics to be furthered are suggested as well

Key words: sol-gelmethod; ceramic-based ultra-thin film; tribology; progress

Author: L U W eim in, male, born in 1962, Ph. D., Research Professor, email: wm liu@ns lzb ac cn.