AZ63 镁合金在氯化钠溶液中的孔蚀及缓蚀研究

陈琳[1]，陈静[2]，苏洋[1]
（1. 四川理工学院 材料与化学工程学院，自贡 643000；2. 四川天华股份有限公司 质安部，泸州 646207）

[摘 要] 通过失重法、线性电位扫描、动电位扫描、电化学阻抗谱等分析手段，研究 AZ63 镁合金在 NaCl 溶液中的孔蚀行为，考察缓蚀剂磷酸钠和复配剂氟化钠对 AZ63 镁合金孔蚀的影响，并用扫描电镜观察 AZ63 镁合金的腐蚀形貌。结果表明：NaCl 溶液浓度增加会使镁合金的孔蚀倾向增大，但 NaCl 质量分数超过 5.5% 后，击穿电位与再钝化电位差值的下降幅度显著减小；Na_3PO_4 能够有效阻止 AZ63 镁合金在氯化钠溶液中的腐蚀，PO_4^{3-} 浓度增加使 E_b 值增大，2.0% Na_3PO_4 对镁合金的缓蚀率达到 92.8%；NaF 溶液与 Na_3PO_4 复配可减缓 AZ63 镁合金的腐蚀速度，添加 0.16% NaF 时，极化电阻增大至 3092 Ω·cm^2。

[关键词] 镁合金；孔蚀；缓蚀；电化学
[中图分类号]TG172.5；TG174.42 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)05-0024-05

Study on Pitting and Corrosion Inhibition of AZ63 Magnesium Alloy in Sodium Chloride Solution

CHEN Lin[1], *CHEN Jing*[2], *SU Yang*[1]
(1. College of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. Department of Quality and Safety, Sichuan Tianhua Co., Ltd., Luzhou 646207, China)

[**Abstract**] Pitting behavior of AZ63 magnesium alloy in sodium chloride solution was investigated by weight-loss measurement, linear sweep voltammetry (LSV), staircase voltammetry (SCV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Influence of trisodium phosphate and sodium fluoride on the corrosion inhibition of AZ63 magnesium alloy was observed. The surface morphology of the alloy was observed with scanning electron microscope (SEM). The results show that higher Cl^- concentration results in higher pitting corrosion tendencies. However, the values of E_b-E_{rp} decreased gradually when Cl^- concentration went beyond 5.5%. The pitting corrosion tendencies of the alloy in high sodium chloride concentration solution were greater than in lower concentration solution. The corrosion rate of magnesium alloy could decrease by using trisodium phosphate as corrosion inhibitor, and pitting potential E_b increased with the increasing of PO_4^{3-} concentration. When the mass fraction of trisodium phosphate was 2.0 %, the inhibitive efficiency of AZ63 magnesium alloy was 92.8%. The corrosion rate of AZ63 magnesium alloy decreased, and the resistance value was 3092 Ω·cm^2 when 0.16% sodium fluoride and 2.0% Na_3PO_4 were used as compound agent.

[**Key words**] magnesium alloy; pitting; corrosion inhibition; electrochemical

镁合金虽被誉为 21 世纪绿色工程金属结构材料，但在使用环境中极易发生腐蚀，这大大限制了它的实际应用。为了提高镁合金的抗腐蚀性能，人们对镁合金的腐蚀行为、腐蚀机理和防护技术进行了大量的研究[1—4]。

镁及镁合金在含 Cl^- 的介质或者中性、碱性盐溶液中会发生孔蚀，重金属污染物还能加速其孔蚀[5—7]。镁合金的孔蚀机理与常见金属不相同。其它金属发生孔蚀时，在闭塞孔内，由于介质的酸化，腐蚀会被催化加速；而镁合金蚀孔内介质的 pH 值会因腐蚀而大大升高，这对于蚀孔内的腐蚀有一定的抑制作用。

李凌杰等认为[8]，AZ31 镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀从局部开始，初期以孔蚀为主，氢氧化镁等腐蚀产物由于存在较多缝隙、孔洞等缺陷，且分布不均匀，不能够有效阻止腐蚀的发展。司玉军等提出[9]，十二烷基苯磺酸钠能使 AZ31 镁合金在中性硫酸镁溶液中的

[收稿日期]2013-08-10；[修回日期]2013-08-27
[基金项目]国家自然科学基金项目(21273292)；材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2010CL01)
[作者简介]陈琳(1975—)，女，四川自贡人，硕士，副教授，主要研究方向为材料腐蚀与防护。

活化电位正移,极化电阻值增大,使电极表面氢气的析出受到抑制,其缓蚀效果与使用量之间呈“反 S”型关系。张云霞的研究表明[10],在 3.5% NaCl 溶液中加入 50 ~200 mg/L 氯化铈后,AZ31 镁合金的腐蚀速率降低,腐蚀产物膜变得均匀致密,微裂纹减少。

镁合金 AZ31,AZ91 在硼酸盐缓冲溶液中,其腐蚀速率仅与溶液的酸碱度有关,而与镁合金的纯度无关,原因可能是缓冲溶液减弱了镁合金中杂质的阴极强化作用[11]。相关研究[12]表明,镁合金表面可以生成稳定的 MgF_2 膜,该膜可以阻止镁和溶液的进一步作用,所以镁合金在 HF 中稳定。镁合金在含 Cl^- 环境中易发生孔蚀,耐蚀性差,理解 AZ63 镁合金在氯化钠溶液中孔蚀的特征,寻找适合的缓蚀剂,是拓展镁合金应用的基础条件。为此,文中研究 AZ63 镁合金在氯化钠溶液中的孔蚀行为,并在此基础上,考察磷酸三钠与氟化钠对镁合金孔蚀的缓蚀影响,对于推动镁合金的应用并发挥其性能优势具有现实意义。

1 实验

1.1 材料及测试介质

所用 AZ63 镁合金的成分(以质量分数计)如下:5.49% Al,2.65% Zn,0.17% Mn,0.013% Si,0.0005% Cu,0.0010% Ni,0.0008% Fe,余量为 Mg。电化学测试试样的工作面积为 1 cm^2,非工作面用环氧树脂和固化剂封装。实验前,试样表面依次经 200#,400#,600#,800#,1200#金相砂纸逐级磨至镜面,再在丙酮中清洗 1 min,取出后,经蒸馏水冲洗,冷风吹干,备用。

以 3.0% ~7.5%(文中未作说明的百分数均为质量分数)NaCl 溶液作为工作介质,pH 值为 5.8 ~6.1(暴露在空气中,未除氧,PHS-25 数显 pH 计测定)。缓蚀剂 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 的用量为 1.0% ~3.0%,缓蚀复配剂 NaF 的用量为 0.08% ~0.60%。

1.2 浸泡失重分析

准确测量试样的表面积 S,称取初始质量 m_0。将其悬挂浸入介质溶液中,不与杯壁接触,经过一定时间后,取出并除去腐蚀产物,用蒸馏水洗净,吹干,称取浸泡后的质量 m_1。镁合金试样规格为 10 mm×10 mm×5 mm,浸泡时间 t 为 24 h,温度为(25±5) ℃。根据公式(1)可计算出试样的质量损失速率 V:

$$V=(m_0-m_1)/(S\times t) \quad (1)$$

根据未加缓蚀剂时的质量损失速率 V_0 和加入缓蚀剂后的质量损失速率 V_1,可以计算缓蚀率 I:

$$I=(V_0-V_1)/V_0\times 100\% \quad (2)$$

浸泡实验完成后,用 VEGA 3 型扫描电子显微镜(捷克 TESCAN 公司)观察未除腐蚀产物试样的表面形貌,工作电压为 20 kV。

1.3 电化学测试

在 CHI660E 型电化学工作站(上海辰华)上进行电化学测试,测试温度为 25 ℃。采用三电极体系,铂电极和饱和甘汞电极分别作为辅助电极、参比电极,镁合金试样作为工作电极。试样放入介质溶液中静置 3 min 后开始测线性极化曲线,扫描速率为 0.5 mV/s。在开路电位下测电化学阻抗谱,测试条件为:激励幅值 10 mV,频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。

用阳极极化曲线评定金属材料小孔腐蚀倾向的原理是:当电位达到 E_b(击穿电位)时,极化电流密度很快增大,钝化膜被局部破坏,发生孔蚀。当电流增大到某一值时,电位负移,之后电流降低,但是电流降低落后于电位负移,所以反方向极化曲线不与正方向极化曲线重合,直到电位负移至低于 E_b 的电位 E_{rp},电流才又恢复到钝化区电流。E_b 为发生孔蚀的临界电位。文中采用动电位扫描法测试环状阳极极化曲线,初始电位为 -1.7 V,终止电位为 -1.4 V,扫描速率为 20 mV/min,取 $J=100$ μA/cm^2 的最正电位值作为击穿电位 E_{b100}。E_{rp} 为再钝化电位,对应于正向扫描曲线与反向扫描曲线交点的电位值。

2 结果与讨论

2.1 氯化钠浓度对镁合金孔蚀的影响

在不同氯化钠浓度条件下测得的环状阳极极化曲线如图 1 所示,从图 1 可得到对应的 E_{b100} 值和 E_{rp} 值,见表 1。随着 NaCl 质量分数从 3.0% 增加至 7.5%,孔蚀滞后环的面积逐渐增加,击穿电位值负向移动。由于镁合金表面氧化膜层遭到 Cl^- 的攻击,局部膜层被破坏,使腐蚀电流密度增加。将表 1 的浸泡腐蚀速度换算为金属的腐蚀电流密度,可知当 NaCl 质量分数从 3.0% 提高至 7.5% 时,AZ63 镁合金的腐蚀电流密度

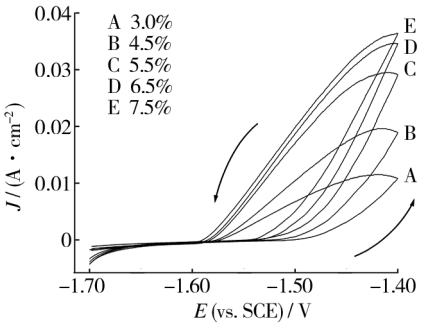


图 1 不同氯化钠浓度条件下的阳极极化曲线

Fig. 1 Staircase voltammetry curves of AZ63 in different NaCl content solution

从0.362 mA/cm^2 升高到 1.070 mA/cm^2。

表 1 氯化钠浓度对孔蚀参数和浸泡腐蚀速度的影响

Tab.1 Effects of NaCl concentration on parameters of pitting and corrosion speed

NaCl 质量分数/%	E_{b100} (vs. SCE)/V	E_{rp} (vs. SCE)/V	$E_{b100}-E_{rp}$ /V	V/(g·m^{-2}·h^{-1})
3.0	−1.497	−1.576	0.079	0.45
4.5	−1.514	−1.581	0.067	0.59
5.5	−1.535	−1.585	0.050	0.80
6.5	−1.533	−1.588	0.055	1.25
7.5	−1.541	−1.593	0.0052	1.33

由表 1 数据可知,氯化钠溶液浓度升高,镁合金的孔蚀倾向随之增大,但氯化钠质量分数超过 5.5% 后,$E_{b100}-E_{rp}$差值的下降幅度显著减小,击穿电位值和再钝化电位值基本无变化,说明镁合金在高浓度盐溶液中发生孔蚀的倾向比在低浓度盐溶液中小得多。这主要是由于镁合金在氯化钠溶液中,极易发生全面腐蚀,造成在蚀孔处无膜,从而使析氢反应和溶解都比较容易,所以镁合金的孔蚀并非严格意义上的孔蚀。表 1 中的浸泡腐蚀速度值说明,AZ63 镁合金在较高浓度 NaCl 溶液中的全面腐蚀速度比在低浓度溶液中大得多,所以 NaCl 质量分数超过 5.5% 后,可以认为镁合金的孔蚀过程已基本被全面腐蚀行为所掩盖,采用传统表征小孔腐蚀特征的电位值 E_{b100} 和 E_{rp} 来表示镁合金在高浓度盐溶液中的孔蚀就失去了意义。

2.2 磷酸三钠用量对镁合金腐蚀的影响

以磷酸三钠作为 AZ63 镁合金的腐蚀抑制剂,在 3.0% NaCl 溶液中加入不同量的磷酸三钠作为介质溶液,测定镁合金试样的塔菲尔曲线,如图 2 所示。可以看出,虽然磷酸三钠用量不同,但阴极极化曲线的形状类似,表明磷酸三钠作为缓蚀剂,并未改变镁合金的阴极析氢电化学过程。不过,随着磷酸三钠用量的增加,图 2 中的阳极极化曲线发生了改变,不仅表现为镁合金电极腐蚀电位正移,而且当磷酸三钠用量达到和超过 2.0% 时,出现了短暂的钝化现象。其原因在于,PO_4^{3-}能够有效吸附在镁电极材料表面,抑制亚稳态小孔的生长,从而抑制了稳定孔蚀形核作用,阻止了电极反应的进行,降低了镁阳极的溶解速度[13]。由图 2 可求出相应溶液中 AZ63 镁合金的腐蚀电流密度,换算为浸泡腐蚀速度后可得缓蚀率,结果见表 2。

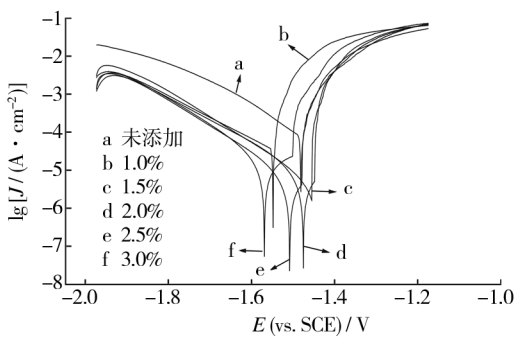


图 2 镁合金在磷酸三钠含量不同的 NaCl 溶液中的线性扫描曲线

Fig. 2 Tafel polarization curves of AZ63 magnesium alloy treated by various Na_3PO_4 solution

表 2 磷酸三钠用量对腐蚀电流密度和缓蚀率的影响

Tab.2 Effects of Na_3PO_4 on corrosion current density and inhibition efficiency

磷酸三钠用量/%	J_{corr}/(mA·cm^{-2})	缓蚀率/%
0	0.2377	
1.0	0.1352	43.1
1.5	0.1050	55.8
2.0	0.0171	92.8
2.5	0.0356	85.0
3.0	0.0624	73.7

从表 2 中看出,随着磷酸三钠用量的增加,镁合金的腐蚀电流密度先减小,后增大,在用量为 2.0% 时,腐蚀电流密度有最小值 0.0171 mA,说明此时磷酸三钠抑制 AZ63 镁合金腐蚀的效果最好,缓蚀率可达到 92.8%。

2.3 磷酸三钠与氟化钠复配对镁合金孔蚀的影响

由于镁合金表面存在局部腐蚀(点蚀),点蚀可描述为电阻与电容的串联电路,电阻 R_{pit} 为蚀点内溶液电阻,一般而言,R_{pit} 在 1 ~ 100 Ω 之间。理论上,经氟化钠处理的 AZ63 镁合金试样的 EIS 谱图为 2 个容抗弧,图谱中显示的时间常数也应是 2 个,但实际体系测得的阻抗应为电极表面钝化面积与活化面积(即点蚀坑)的界面阻抗的并联耦合,因钝化面积的阻抗远远高于活化所得阻抗,所以实际上阻抗频谱图反映了电极钝化面积上的阻抗,即 2 个时间常数叠合在一起,表现为 1 个加宽的容抗弧。

图 3 为在 3.0% NaCl 溶液中加入不同缓蚀剂时的镁合金阻抗谱,可见低频区产生了明显的感抗弧,说明镁合金处于点蚀诱导期[14]。电感表示在电化学反应过程中有不稳定的中间产物形成,随着镁腐蚀的进行,Mg^+转化为 Mg^{2+},Mg^{2+} 与 OH^- 结合形成不溶性的腐蚀产物,附着、沉积在试样表面,影响腐蚀过程。用溶液电阻 R_s、电感 L、腐蚀反应电荷转移电阻 R_t 以及双电层 CPE 元件表征 AZ63 镁合金在 3.0% NaCl 溶液中的等效电路为(R_s(CPE R_t(RL)))。

在氯化钠溶液中添加磷酸三钠后,镁合金存在 2 个电容性时间常数,由于时间常数较大,因此在所选择的频率范围内无法测出整个容抗弧,这表示此时的合金处于钝化状态[15]。磷酸三钠与氟化钠复配较单一

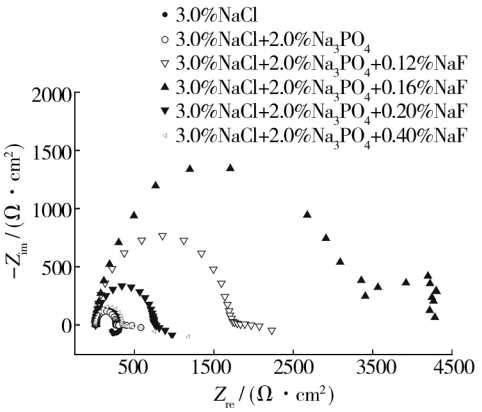
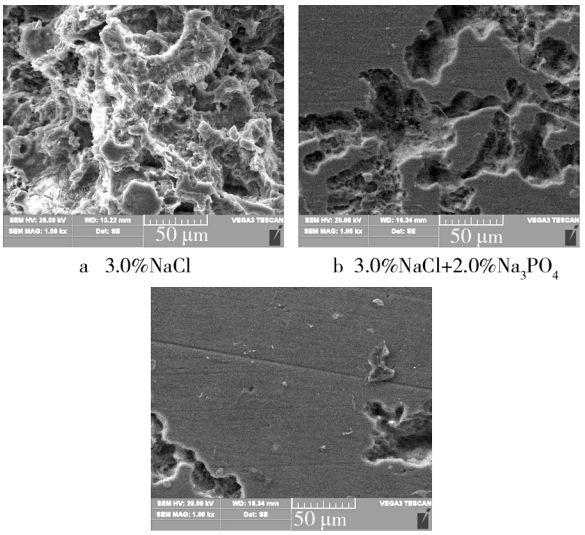


图 3　AZ63 镁合金在不同浓度 NaF 复配的介质溶液中的阻抗谱图

Fig. 3 EIS plots of AZ63 magnesium alloy treated by various solution with NaF as compound agent

磷酸钠具有更好的抑制镁合金腐蚀的效果，在添加 0.16% NaF 的条件下，溶液的电荷转移电阻达到最大值 3092 Ω · cm^2。根据容抗弧的大小可以判断，镁合金在图 3 所示三种溶液中的耐蚀性能由高到低依次为：3.0% NaCl+2.0% Na_3PO_4+0.16% NaF>3% NaCl+2.0% Na_3PO_4>3% NaCl。F^- 半径小，容易附着在氧化膜层表面，使电化学反应速度减慢，电荷传递的阻力增大，镁合金的溶解受到抑制。此外，当 NaF 质量分数超过 0.16% 后，容抗弧逐渐变小，并向下压扁，说明此时由于表面吸附作用，弥散效应增大。

图 4 为经静置浸泡后，AZ63 镁合金试样未除腐蚀产物时的表面形貌。可以看出，AZ63 镁合金在3.0% NaCl 溶液中腐蚀严重，材料整个表面均发生腐蚀，出现了因析氢反应而产生的大量蚀坑，蚀坑几乎呈连续



a　3.0%NaCl　　b　3.0%NaCl+2.0%Na_3PO_4

c　3.0%NaCl+2.0%Na_3PO_4+0.16%NaF

图 4　AZ63 镁合金在不同介质溶液中静置浸泡后的表面形貌

Fig. 4 SEM photographs of AZ63 after immersing in different solution for 24 h

分布，并且很深。孔蚀发生的主要原因是晶界处的析氢及沿晶界处的基体优先腐蚀脱落。镁合金孔蚀的引发阶段主要是 Cl^- 攻击一些敏感位置，如晶界、非金属杂质、划痕处；孔蚀的发展阶段表现为腐蚀源向镁合金的内部“深挖”，使蚀孔不断变大。图 4b 和 c 表明，2.0% Na_3PO_4 对镁合金有较好的腐蚀抑制作用，磷酸三钠与 NaF 复配对镁合金的腐蚀抑制作用则更加明显。

图 5 为在含不同量 NaF 的 2.0% Na_3PO_4+3.0% NaCl 溶液中测得的镁合金阳极极化曲线。NaF 作为复配剂，能与磷酸三钠起到正向协同缓蚀效应，使镁合金表面生成稳定的 MgF_2 膜，MgF_2 膜阻止镁和溶液进一步作用，使电位 E_b 正移，腐蚀速度下降，材料的耐孔蚀性能得以增强。当 NaF 用量小于 0.20% 时，增加 NaF 浓度有利于减小镁合金的孔蚀倾向。NaF 用量达到 0.20% 时，E_b 达到最大值，比单独使用磷酸三钠时提高了 34 mV，说明此时镁合金的耐孔蚀性能较好，但此结果与图 3 的电化学阻抗数据不完全吻合。主要原因是镁合金在 NaCl 溶液中的钝化能力很弱，容易发生全面腐蚀，使得它的孔蚀行为具有独特性，即在环境条件的氧化性不够强时，其孔蚀的特征不容易表现出来，极易被全面腐蚀所掩盖，所以当使用 0.16% NaF 复配时，镁合金的电荷转移电阻值最大。

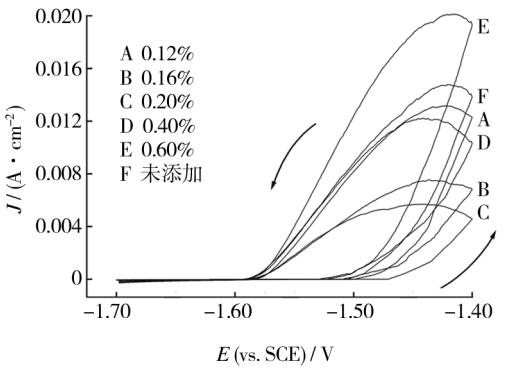


图 5　NaF 复配浓度对 AZ63 镁合金阳极极化曲线的影响

Fig. 5 Anode polarization curves of AZ63 magnesium alloy in different NaF content solution

从图 5 得出不同 NaF 用量条件下对应的 E_{b100} 和 E_{rp} 值，见表 3。当 NaF 用量为 0.20% 时，AZ63 镁合金的 E_b 值最正，NaF 用量高于 0.20% 之后，E_b 迅速下降。图 5 和表 3 都表明，合金的孔蚀滞后环面积在 NaF 用量为 0.16% 时较 0.20% 时略大，如果单从抑制孔蚀的目的考虑，NaF 用量以 0.16% ~0.20% 为宜。不过，结合图 3 的阻抗和表 3 的浸泡腐蚀速度，笔者认为以 0.16% NaF 进行复配更为恰当，因为这样能够有效增大电化学阻抗和减小腐蚀速度，对抑制 AZ63 镁合金的孔蚀发展有较大贡献。

表 3 氟化钠用量对 E_{b100} 和 E_{rp} 值的影响

Tab. 3 Effects of NaF solution on E_{b100} and E_{rp} values

NaF 用量/%	E_{b100}(vs. SCE)/V	E_{rp}(vs. SCE)/V	$E_{b100}-E_{rp}$/V	V/(g·m^{-2}·h^{-1})
0	−1.502	−1.594	0.092	0.113
0.08	−1.495	−1.583	0.088	0.098
0.16	−1.504	−1.589	0.085	0.083
0.20	−1.468	−1.588	0.120	0.109
0.40	−1.523	−1.593	0.070	0.124
0.60	−1.517	−1.589	0.072	0.144

3 结论

1）随着介质中 NaCl 质量分数从 3.0% 增大至 7.5%，孔蚀滞后环的面积依次增加，击穿电位值逐渐增大。AZ63 镁合金在高浓度盐溶液中发生孔蚀的倾向比在低浓度盐溶液中的倾向小得多。

2）磷酸三钠能够对镁合金的腐蚀起到抑制作用，随磷酸三钠含量增加，腐蚀电流先减小，后增大，当用量为 2.0% 时，缓蚀率可达 92.8%。

3）磷酸钠与氟化钠复配比单一磷酸钠对 AZ63 镁合金的孔蚀抑制效果更好。镁合金表面腐蚀破坏程度明显减弱，孔蚀电位和腐蚀速度先减后增。16% NaF 与 2.0% $Na_3PO_4\cdot12H_2O$ 复配时，AZ63 镁合金在3.0% NaCl 溶液中的电荷转移电阻最大，腐蚀速度为 0.083 g/(m^2·h)。

[参 考 文 献]

[1] 霍宏伟，李瑛，王赫男，等. 镁合金的腐蚀与防护[J]. 材料导报，2001，15(7)：25—27.

[2] 李冠群，吴国华，樊昱，等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径[J]. 材料导报，2005，19(11)：60—64.

[3] 王维青，潘复生，左汝林. 镁合金腐蚀及防护研究新进展[J]. 兵器材料科学与工程，2006，29(2)：73—77.

[4] 苏鹏，杜翠薇，李晓刚，等. AZ63 镁合金牺牲阳极的研究进展[J]. 装备环境工程，2007，4(3)：101—104，109.

[5] 黄光胜，范永革，汤爱涛，等. 镁及镁合金腐蚀最新研究进展[J]. 材料导报，2002，16(4)：38—40.

[6] 谭庆彪，杨海刚，朱雪梅. AZ31 镁合金的电化学腐蚀行为[J]. 大连交通大学学报，2008，29(1)：90—91.

[7] 姚美意，周邦新. 镁合金耐蚀表面处理的探究进展[J]. 材料保护，2001，34(10)：19—21.

[8] 李凌杰，于生海，雷惊雷，等. NaCl 介质中 AZ31 镁合金的动态电化学腐蚀行为研究[J]. 兵器材料科学与工程，2008，31(6)：8—11.

[9] 司玉军，熊中平，陈昌国，等. 十二烷基苯磺酸钠对 AZ31 镁合金缓蚀作用研究[J]. 稀有金属材料与工程，2007，36(12)：2244—2247.

[10] 张云霞. 氯化铈对镁合金在 NaCl 溶液中的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护，2011，32(6)：494—496.

[11] INOUE H，SUGAHARA K，YAMAMOTO A，et al. Corrosion Rate of Magnesium and Its Alloys in Buffered Chloride Solutions[J]. Corrosion Science，2002，44(4)：603—610.

[12] 余刚，刘跃龙，李瑛，等. 镁合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报，2002，12(6)：1087—1098.

[13] 石慧英，唐聿明，左禹. PO_4^{3-} 对 304 不锈钢在氯离子水溶液中小孔腐蚀形核过程的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报，2013，33(1)：37—40.

[14] 王佳，曹楚南，林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征[J]. 中国腐蚀与防护学报，1989，9(4)：271—278.

[15] SOUTO R M，LORENTE M L. Accelerated Tests for the Evaluation of the Corrosion Performance of Coil-coated Steel Sheet：EIS under Cathodic Polarization[J]. Progress in Organic Coatings，2005，53：71—76.

(上接第 14 页)

[6] XIE W T，DAI Y J，WANG R Z，et al. Concentrated Solar Energy Applications Using Fresnel Lenses：A Review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews，2011，15：2588—2606.

[7] ZHEDI A. Review of Modeling Details in Relation to Low-concentration Solar Concentrating Photovoltaic[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews，2011，15：1609—1614.

[8] 马锡英. 光子晶体原理及其应用[M]. 北京：科学出版社，2010.

[9] 郑凤新. 超硬薄膜制备技术与性能表征方法的研究进展[J]. 表面技术，2012，41(6)：99—102.

[10] 宁晓阳，杭凌霞，郭峰，等. SiO_2/TiO_2 变折射率光学薄膜制造技术研究[J]. 表面技术，2011，40(6)：58—61.

[11] INUI Chie，TSUGE Yosuke，KURA Hiroaki. Preparation of One-dimensional Photonic Crystals by Sol-gel Process for Magneto-optical Materials[J]. Thin Solid Films，2007，516：2454—2459.

[12] YASUDA Takashi，NISHIKAWA Kei，FURUKAWA Shoji. Structural Colors from TiO_2/SiO_2 Multilayer Flakes Prepared by Sol-gel Process[J]. Dyes and Pigments，2012，92：1122—1125.

[13] 王剑华，郭玉忠，刘荣佩. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 薄膜的研究[J]. 材料科学与工艺，1999，7：1—5.

[14] 肖循，唐超群. TiO_2 薄膜的溶胶-凝胶法制备及其光学特性[J]. 功能材料，2003，34(4)：442—444.

[15] BRINKER C J，SCHERER G W. Sol-gel Science：The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing[M]. San Diego：Academic Press，Inc，1990.

[16] 贺慧蓉，马养民，胡亚微，等. 溶胶凝胶法制备 TiO_2 薄膜及其润湿性研究[J]. 表面技术，2012，41(4)：4—6.

[17] LI Z. Principles of the Plane-wave Transfer-matrix Method for Photonic Crystals[J]. Science and Technology of Advanced Materials，2005，6：837—841.