



Ti-Ni 形状记忆合金表面 PVA/SiO₂ 复合涂层的制备

肖 韬¹, 徐大宝², 肖自安³, 李 周^{1,4}, 雷 前¹, 许 彬¹, 邢 岩¹

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 湘雅附三医院, 长沙 410083;
3. 中南大学 湘雅附二医院, 长沙 410083;
4. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 研究溶胶-凝胶法制备 Ti-Ni 记忆合金表面复合涂层的工艺, 并对涂层结构性能进行测试。结果表明, SiO₂ 复合涂层溶胶凝胶法制备涂层适当的工艺参数如下: 聚乙烯醇(PVA)与正硅酸乙酯(TEOS)质量比为 1:4, 提拉速度为 2 mm/min, 烧结温度为 550℃。通过扫描电子显微分析、原子力显微分析、纳米压痕力学性能分析可知, 经上述工艺涂覆后的 Ti-Ni 形状记忆合金表面形成了均匀致密的 SiO₂ 涂层, 涂层与基体的结合强度良好。

关键词: Ti-Ni; 形状记忆合金; 溶胶-凝胶法; SiO₂ 涂层; 纳米压痕

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Preparation of PVA/SiO₂ sol-gel composite coatings on Ti-Ni shape memory alloy

XIAO Tao¹, XU Da-bao², XIAO Zi-an³, LI Zhou^{1,4}, LEI Qian¹, XU Bin¹, XING Yan¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Third Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Second Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410083, China;
4. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Preparation and properties of SiO₂ composite coating on Ti-Ni shape memory alloy using sol-gel method was investigated. The results show the appropriate processing parameters as follows: mass ratio of polyvinyl alcohol (PVA) to ethyl orthosilicate (TEOS) is 1:4, pulling rate is 2 mm/min, sintering temperature is 550 °C. Scanning electron microscope, atom force microscope and nano-indentation tester were used to study the SiO₂ coating film, the results show that the SiO₂ sol-gel composite coating forming on Ti-Ni shape memory alloy is uniform and dense, and the bond strength between the coating and the substrate is fine.

Key words: Ti-Ni; shape memory alloy; sol-gel method; SiO₂ coating; nano-indentation

Ti-Ni 记忆合金具有优良的形状记忆效应、超弹性、良好的生物相容性及耐腐蚀性^[1-3]。并已广泛应用于人工脏器用微型泵、毛细管、药物释放器、康复器械和绝育栓等临床和医疗器械^[4-7]。但 Ti-Ni 合金直接植入生物体则会存在 Ni 离子释放, 存在生物毒性^[8-10]。

因此, 为了消除 Ni 离子危害, 需要对 Ti-Ni 合金进行表面改性处理。

常用的表面改性方法有激光离子束法、溅射沉积法、气相沉积法和溶胶凝胶法等^[11]。由于溶胶凝胶法工艺简单、操作可行性强、成本低廉, 因此成了国内

外生物材料表面改性的研究热点^[12-14]。目前常用于生物材料表面改性的二氧化硅(SiO_2)凝胶具有绝热性能好、纳米结构可控、耐腐蚀性能好、生物相容性优异等特点,但 SiO_2 凝胶若直接涂覆于 Ti-Ni 记忆合金表面则存在粘结强度低的问题,因此需要引入成膜剂进行改性。聚乙烯醇(PVA)是一种无毒、透明的多羟基高聚物,在作为一种有机偶联剂时与 SiO_2 溶胶具有良好的结合效果^[15]。一方面,可使 SiO_2 溶胶粘度升高且与 TiNi 基体的结合性能良好,从而有效提高涂层的结合强度;另一方面, PVA 溶剂还可以有效填充 SiO_2 溶胶在形成凝胶过程中形成的孔洞间隙,提高涂层的致密度、耐磨性、硬度等性能^[16]。但是,该 PVA/ SiO_2 复合溶剂用于制备医用 Ti-Ni 记忆合金的涂层从而进行表面改性的研究还未见报道。

在此,本文作者采用浸渍提拉法对经过预氧化处理的 TiNi 记忆合金进行 PVA/ SiO_2 复合溶胶表面改性处理,并利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、纳米压痕仪和椭偏仪等对复合膜进行表面形貌观察和力学性能测试,制备出一种表面均匀致密、膜基结合强度高、力学性能优良的 TiNi 记忆合金用表面改性复合涂层。

1 实验

1.1 溶胶制备

实验用溶胶主要成分为聚乙烯醇(PVA)、正硅酸乙酯(TEOS)、去离子水和医用乙醇。制备方法如下:先将 5 g 聚乙烯醇(PVA)搅拌均匀并缓缓加入 20 ℃的 95 mL 去离子水中,浸泡 24 h 后再将 PVA 溶剂缓慢升温到 95 ℃并搅拌加速溶解,得到均匀、无色透明的 PVA 溶剂。然后向 PVA 溶剂中依次加入正硅酸乙酯(TEOS)和乙醇试剂,并滴加少量盐酸(催化剂)和正丙三醇(稳定剂),最后在恒温磁力搅拌器中 50 ℃恒温搅拌 1 h,静置 2 h 后得到淡蓝色的 PVA/ SiO_2 均匀溶胶体。

1.2 基材预处理

实验所用的合金成分为 Ti-53.60Ni(摩尔分数, %),棒材经电火花切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的薄片,薄片表面经预磨抛光、清洗。将获得的表面平整洁净的 Ti-Ni 合金基材在 500 ℃恒温炉中保温 1 h^[17],然后依次用丙酮、乙醇、去离子水进行超声清洗,烘干后备用。

1.3 涂层制备与热处理

将经过预处理后的基材全部浸入 PVA/ SiO_2 溶胶

并浸泡 30 s,再用垂直提拉机分别以 1、2、5、10 mm/min 的速率提拉基材至液面之上,室温空气中干燥 20 min,然后在 75 ℃干燥箱中干燥 40 min。重复浸涂、干燥 3 次。然后在惰性气体保护下进行不同温度的烧结处理,以 3~5 ℃/min 的升温速率分别升到 450、550、650 和 750 ℃,烧结 1 h 后随炉冷却,重复提拉、干燥、烧结 3 次。

1.4 实验检测

利用 Sirion 200 和 Zeiss ULTRA 55 扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对涂层的表面形貌和成分进行分析。利用 Dimension Icon 原子力显微镜(AFM)对涂层的表面进行平整度测试。利用 SENTECH SE500 椭偏仪测量涂层的厚度。并借助 Hysitron TI900 Triboindente 纳米压痕仪测试涂层的弹性模量和硬度。利用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪来测定涂层与基体的膜基结合强度。

2 结果与分析

2.1 TEOS 与 PVA 的质量比对 PVA/ SiO_2 涂层的影响

图 1 所示为经不同比例的 TEOS 与 PVA 的改性 PVA/ SiO_2 溶胶复合涂层改性处理后的样品的 SEM 像。当 TEOS 与 PVA 的质量比为 1:1 时,在涂层表面出现了团聚的 SiO_2 粒子,并且在涂层表面出现了裂纹(见图 1(a));当 TEOS 与 PVA 质量比为 2:1 时,存在岛状分布的 SiO_2 聚集^[18],较为致密,裂纹数减少(见图 1(b));当 TEOS 与 PVA 质量比为 4:1 时,涂层表面 SiO_2 粒子呈形状均匀的球状分布,尺寸约为 0.5~1 μm ,粒子排列均匀有序,且与 PVA 的相容性很好;当 TEOS 与 PVA 质量比为 5:1 时, SiO_2 颗粒呈层状叠加的球形分布,尺寸约为 1~2 μm ,存在孔洞。

由图 1 可知,通过溶胶-凝胶法可在 Ti-Ni 记忆合金表面形成 PVA/ SiO_2 涂层。由于前驱体 TEOS 发生水解缩合,有利于两相的相互渗透。TEOS 缩合后的 SiO_2 不易因溶剂挥发而在涂层表面富集。随着 TEOS 与 PVA 质量比的增大,TEOS 水解产生的 SiO_2 粒子分布越密集,有利于形成 SiO_2 相的致密涂层。当 TEOS 与 PVA 质量比为 4:1 时,TEOS 水解缩合充分,生成了均匀致密的 SiO_2 相涂层。而当 TEOS 与 PVA 质量比高于 5:1 时,TEOS 水解缩合产生的 SiO_2 相粒子过量,粒子发生严重团聚,并且堆积的粒子间存在空隙容易发生剥落。因此,本文作者选取 TEOS 与 PVA 质量比为 4:1。

2.2 提拉速度对 PVA/SiO₂ 涂层的影响

图2所示为TEOS与PVA质量比为4:1的溶胶在不同提拉速度形成的SiO₂涂层表面SEM像。采用浸渍-提拉法制备涂层时,涂层厚度 h 与提拉速度 v 的关系为: $h = 0.94(\eta v)^{2/3} / [\gamma^{1/6}(\rho g)^{1/2}]$, 其中 η 、 γ 、 ρ 和 g 分别为溶胶的粘度、表面张力、密度和重力加速度, 因此 $h \propto (v)^{2/3}$ [19]。当提拉速度为1 mm/min时, 形成

的涂层较薄, 涂层表面还出现了“针孔”缺陷(见图2(a))。当提拉速为2 mm/min时, 形成了SiO₂颗粒分布均匀、表面平整的涂层(见图2(b))。当提拉速度为5 mm/s时, 由于形成的涂层较厚, 干燥时涂层与基材之间因表面张力不同而可能出现裂缝, 同时涂层中的SiO₂颗粒粗大且分布不均匀(见图2(c))。而当提拉速度为10 mm/s时, 形成的涂层更厚, 干燥后的涂层与

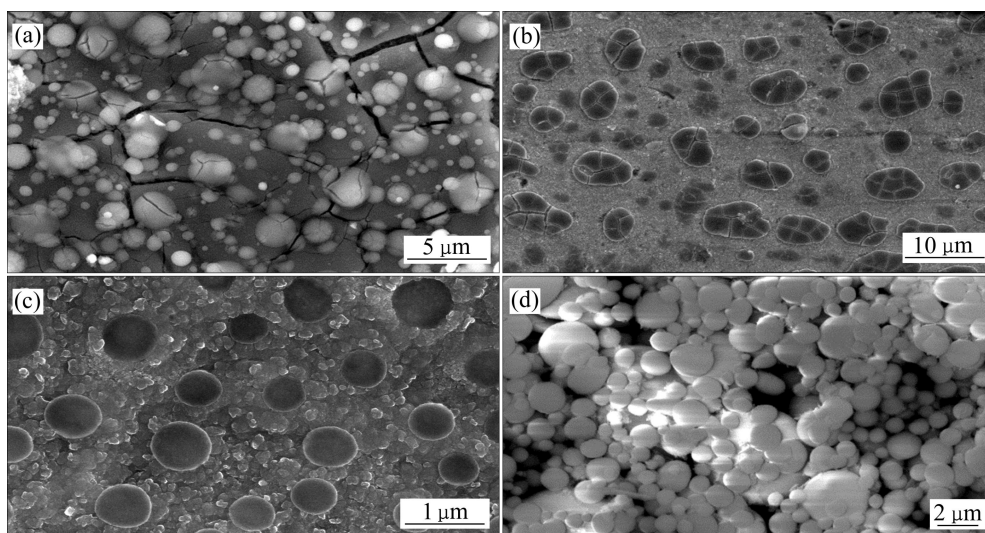


图1 不同TEOS与PVA质量比的PAV/SiO₂溶胶涂层表面SEM像

Fig. 1 SEM images of surface coatings with different mass ratios of TEOS to PVA in PVA/SiO₂ sol: (a) $m_{\text{TEOS}}:m_{\text{PVA}}=1:1$; (b) $m_{\text{TEOS}}:m_{\text{PVA}}=2:1$; (c) $m_{\text{TEOS}}:m_{\text{PVA}}=4:1$; (d) $m_{\text{TEOS}}:m_{\text{PVA}}=5:1$

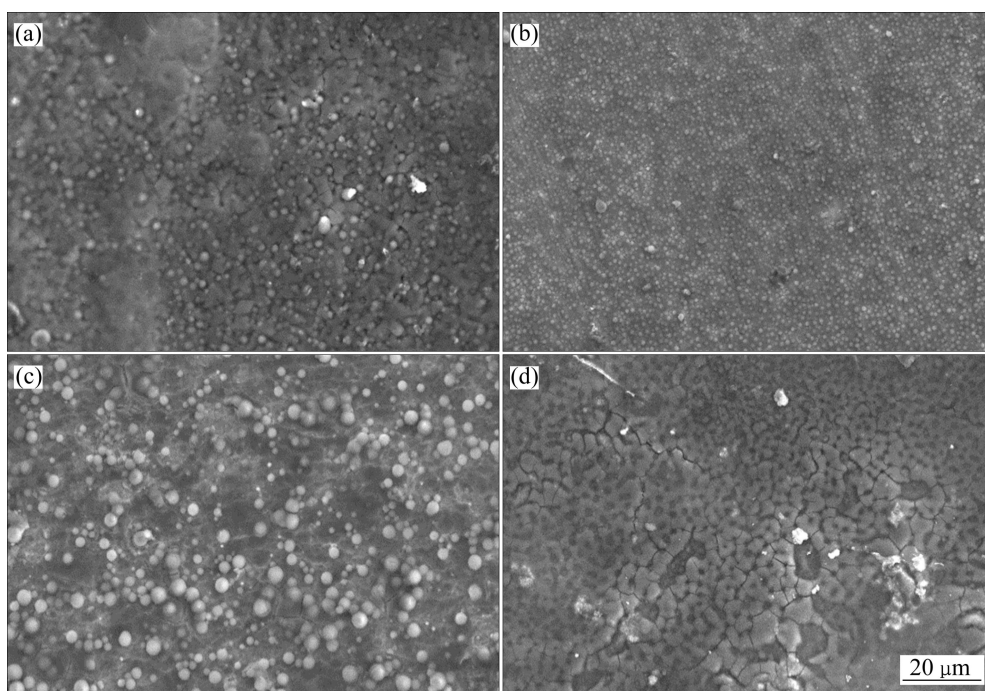


图2 不同提拉速度下PVA/SiO₂涂层表面SEM像

Fig. 2 SEM images of surface coatings of PVA/SiO₂ coatings with different pulling speeds: (a) 1 mm/min; (b) 2 mm/min; (c) 5 mm/min; (d) 10 mm/min

基材表面之间裂缝加大,涂层已经出现局部剥落(见图 2(d))。

图 3 所示为不同提拉速度下制备的 PVA/SiO₂ 涂层的原子力显微镜(AFM)照片。由图 3 可见,提拉速度对涂层表面的平整度有一定的影响。当提拉速度为 2 mm/min 时,表面平整度均方根偏差 R_q 值为 78.6 nm, R_a 值为 62.5 nm(见图 3(a)和(b))。提拉速度为 5 mm/min 时, R_q 值为 84.2 nm, R_a 值为 68.7 nm(见图 3(c)和(d))。提拉速度为 2 mm/min 时获得涂层的表面平整度明显优于提拉速度为 5 mm/min 时涂层。这是由于提拉速度为 5 mm/min 时,溶胶形成凝胶层时振动幅度偏大,溶剂蒸发速率较快,孔隙率增加,因此表面粗糙度增大。

综合 PVA/SiO₂ 涂层表面形貌的 SEM 像和原子力显微观察结果, Ti-Ni 形状记忆合金基材的最佳浸渍提拉速度为 2 mm/min。

2.3 烧结温度对 PVA/SiO₂ 涂层的影响

图 4 所示是在 TEOS 和 PVA 质量比为 4:1, 提拉速度为 2 mm/min 的条件下, 制备的涂层经过不同温度烧结后的表面形貌。涂层经 350 和 450 °C 烧结 1 h 后, 有机添加物溢出, PVA 脱水生成了含碳-碳双键不饱和结构的产物, 硅胶颗粒表面 Si—OH 的羟基聚合^[20], 同时表面出现了少量裂纹(见图 4(a)和(b))。经 550 °C 烧结 1 h 后, 涂层的 SiO₂ 粒子分散均匀、致密, 表面无裂纹。而经 650 °C 烧结 1 h 后, 涂层表面并出现裂纹。

利用椭偏仪对在不同烧结温度下制备的涂层的平均厚度进行测量, 结果表明: 烧结温度分别为 350、450 和 550 °C 时的涂层的平均厚度分别为 86.56、86.42 和 86.2 μm。而当烧结温度为 650 °C 时, 由于涂层内部有机物发生局部的熔融, 涂层平均厚度仅为 83.9 μm。因此 550 °C 是较为合适的烧结温度。

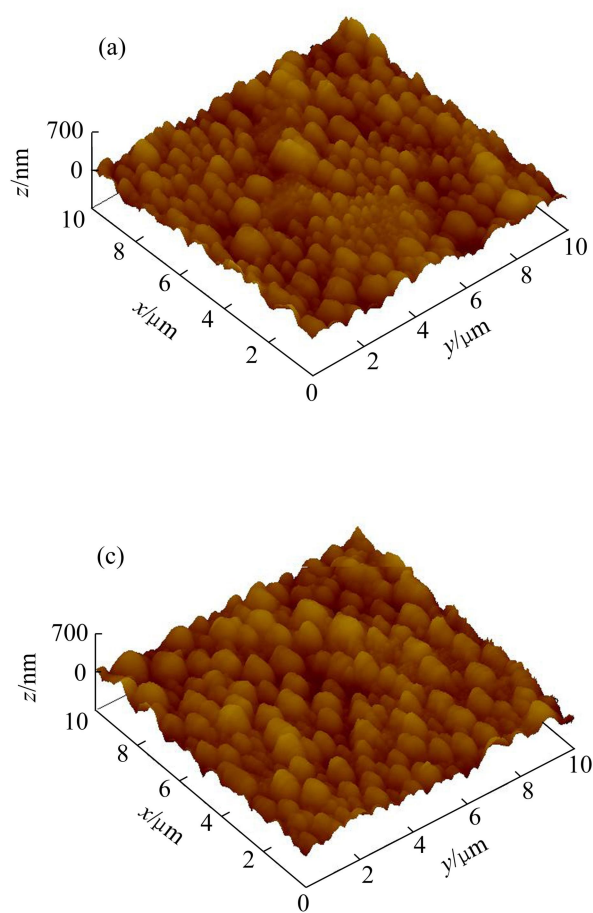


图 3 不同提拉速度下 PVA/SiO₂ 涂层的表面 AFM 像

Fig. 3 AFM images of surface coatings of PVA/SiO₂ by different pulling speeds: (a) 2 mm/min; (b) 2 mm/min; (c) 5 mm/min; (d) 5 mm/min

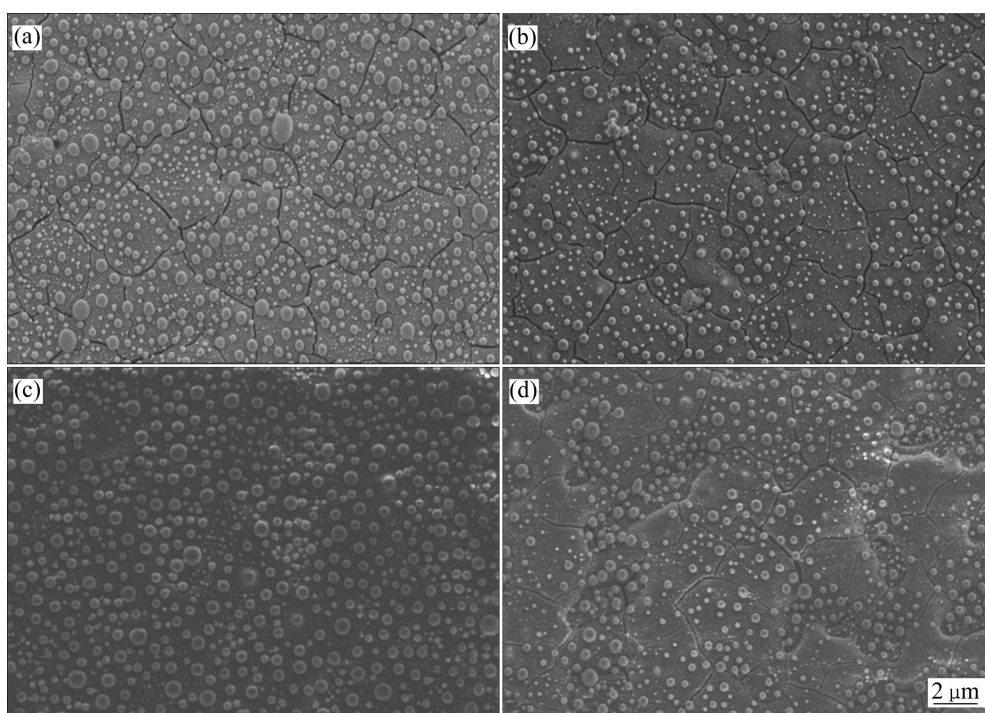


图 4 不同烧结温度下 PVA/SiO₂ 涂层表面 SEM 像

Fig. 4 SEM images of surface coatings of PVA/SiO₂ sintered at different temperatures: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C; (d) 650 °C

2.4 纳米压痕结果

图 5 所示是经不同热处理温度烧结后的涂层表面的弹性模量和硬度变化。当烧结温度从 450 °C 增大到 550 °C 时, 涂层表面的弹性模量(E_r)仅从 20.7 GPa 增大到 20.9 GPa。进一步增大烧结温度至 650 和 750 °C 时, E_r 值则分别增大到 29 和 42 GPa。当烧结温度从 450 增大到 550 °C 时, 涂层表面的硬度 H 仅从 0.49 增大到 0.66 GPa。进一步增大烧结温度至 650 和 750 °C 时, 硬度 H 值则分别增大到 0.84 和 1.60 GPa。同时可见,

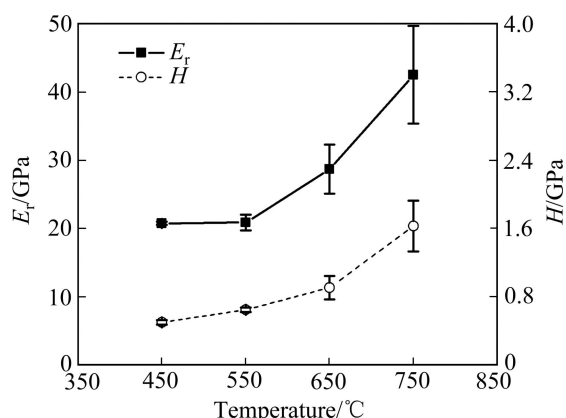


图 5 不同烧结温度下 PVA/SiO₂ 涂层的硬度与弹性模量的关系

Fig. 5 Relationship between hardness and modulus of elasticity of PVA/SiO₂ coatings sintered at different temperatures

烧结温度为 450 °C 和 550 °C 的样品 E_r 值和 H 值的标准方差较小, 样品的涂层表面力学性能均匀一致。650 和 750 °C 烧结的样品的标准方差较大, 涂层表面不同区域的力学性能波动大。

图 6 所示为不同温度烧结后制备的涂层的纳米压痕载荷-位移曲线。由图 6 可知, 550 °C 烧结后的曲线中 3 个不同测试点的曲线路径接近, 涂层的表面状态和性能较为均匀。同时曲线比较光滑, 表明样品表面组织里外均匀。而在 450、650 和 750 °C 烧结样品的载荷-位移曲线路径差异大, 曲线也不平滑, 样品表面的性能不均匀。在 550 °C 温度下烧结的样品组织是最佳的。

PVA/SiO₂ 涂层的力学性能(弹性模量和硬度)随着烧结温度的升高而增大, 数据的标准方差也逐步增大。这是由于在较低的温度下(如 450 和 550 °C), 涂层中 SiO₂ 粒子发生团聚较少, 硬度值较低, SiO₂ 粒子的表面活性降低, SiO₂ 粒子表面能与 PVA 发生键合的羟基数目降低。同时, 随着烧结温度的升高, SiO₂ 粒子与 PVA 的结合更为紧密, 致密度提高, 获得类陶瓷结构, 从而提升了 E_r 和 H 值。但当温度过高时, SiO₂ 粒子团聚严重, 使材料内部产生了局部应力集中。同时当烧结温度为 650 °C 时, 涂层的 Si—O—Si 键构架热收缩使涂层孔径略显增大, PVA/SiO₂ 涂层局部出现熔融(见图 4(d))。进一步升高烧结温度至 750 °C 时, 局

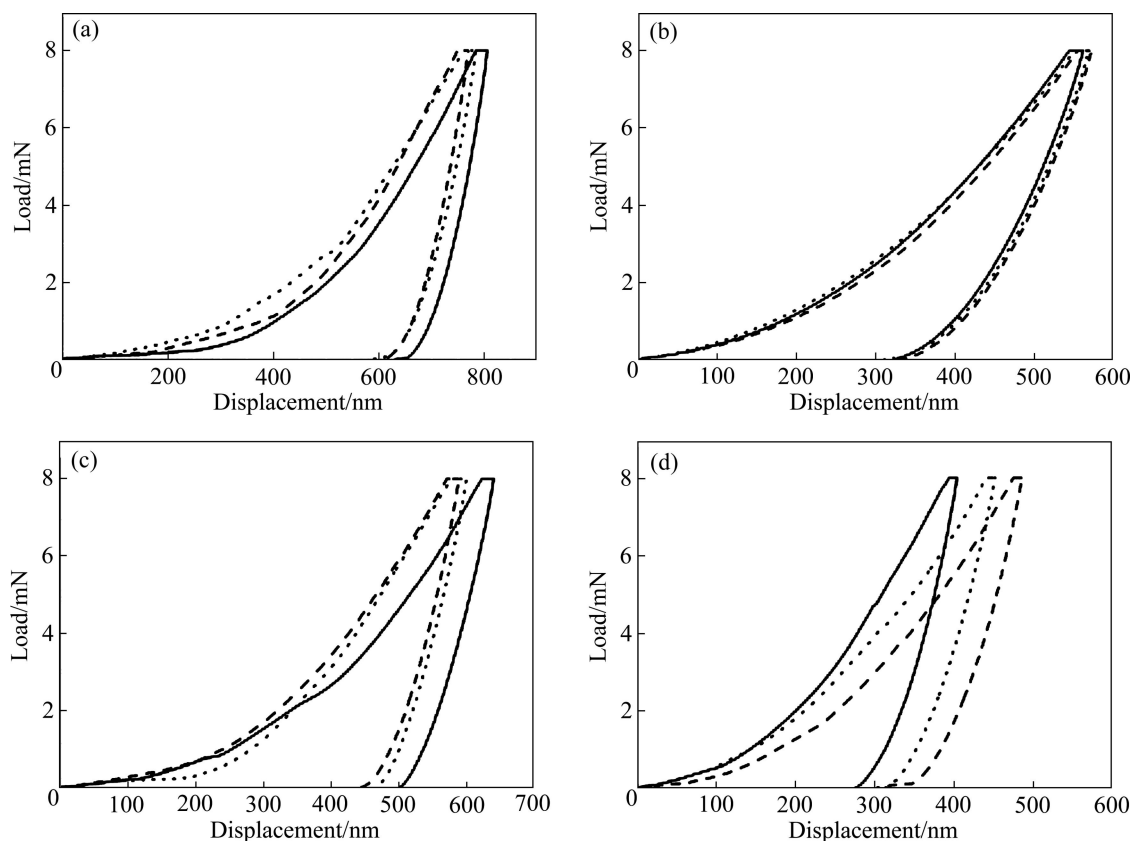


图 6 不同热处理温度的薄膜纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 6 Indentation load-displacement curves of various regions of PVA/SiO₂ coatings sintered at different temperatures: (a) 450 °C; (b) 550 °C; (c) 650 °C; (d) 750 °C

部熔融更严重, 因此不同位置力学性能差别大, 表明涂层表面的组织不均匀。

2.5 膜基结合强度测试结果

涂层与基体金属能否良好结合是评价涂层性能的关键因素, 是其附着于基体减少 Ni 离子释出的重要基础。划痕法测的膜基结合强度代表的是膜基的综合承载能力, 该值也随薄膜硬度的增加而增大。表 1 所列为不同条件下制备的涂层的膜基结合强度。由表 1 可知, 氧化+PVA/SiO₂ 工艺制备的涂层具有最高的膜基结合强度。与纯硅胶膜制备的涂层的膜基结合强度相

表 1 不同条件下制备涂层的膜基结合强度

Table 1 Bond strengths between coating film and substrate

Coating film	Bond strength/N
None-oxidation + PVA/SiO ₂	40.85±1.75
Oxidation + PVA/SiO ₂	65.9±1.5
None-oxidation + Si	21.95±1.35
Oxidation + Si	29.95±2.0

比, 本文作者制备的 PVA/SiO₂ 涂层的膜基结合强度显著提高, 且氧化后涂层的膜基结合强度明显大于未经氧化处理的涂层的膜基结合强度。

3 结论

1) 随着 TEOS 与 PVA 质量比的增大, TEOS 水解产生的 SiO₂ 粒子分布越密集, 越有利于形成 SiO₂ 相的致密涂层。当 TEOS 与 PVA 质量比为 4:1 时, TEOS 水解缩合充分, 生成了均匀的 SiO₂ 相致密涂层, 涂层表面 SiO₂ 呈球状分布, 与 PVA 没有明显的界面, 两相的相容性很好。

2) 表面形貌分析可知, 当提拉速为 2 mm/min 时, 形成了 SiO₂ 颗粒分布均匀、表面平整的涂层, 在 550 °C 烧结 1 h 可获得表面均匀致密的涂层, 涂层的平均厚度为 86.2 μm。

3) 纳米压痕力学性能测试结果表明涂层与基体的结合性能良好, 提高烧结温度可以增加涂层的弹性

模量和硬度。当烧结温度为 750 °C 时, 表面涂层的 E_r 和 H 分别为 42 和 1.6 GPa。

4) 利用溶胶-凝胶法在 Ti-Ni 记忆合金表面制备 SiO₂ 复合涂层的最佳工艺参数为: 制备溶胶的 TEOS 和 PVA 的质量比为 4:1, 提拉速度为 2 mm/min, 烧结温度为 550 °C。

REFERENCES

- [1] 赵连城, 蔡 伟. 形状记忆与超弹性镍钛合金的发展和应[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 323-326.
ZHAO Lian-cheng, CAI Wei. Development and applications of nickel-titanium alloys with shape memory effect and superelasticity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 323-326.
- [2] 卢旭东, 田素贵, 王 涛, 朱德刚. 电弧离子镀 NiCrAlY 涂层对镍基单晶合金热腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 977-986.
LU Xu-dong, TIAN Su-gui, WANG Tao, ZHU De-gang. Influence of NiCrAlY coatings by arc ion plating on hot corrosion behaviour of single crystal nickel-based superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 977-986.
- [3] SONG Jie, WANG Li-ming, ZHANG Xiao-ning, SUN Xiao-gang, JIANG Hong, FAN Zhi-guo, XIE Chao-ying, WU M H. Effects of second phases on mechanical properties and martensitic transformations of ECAPed TiNi and Ti-Mo based shape memory alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 1839-1848.
- [4] 李 婧, 杨海林, 阮建明, 节云峰. 热压烧结镍钛合金的微观结构与力学性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(5): 1678-1683.
LI Jing, YANG Hai-lin, RUAN Jian-ming, JIE Yun-feng. Microstructure and mechanical properties of nickel-titanium alloy by vacuum hot-pressing sintering[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(5): 1678-1683.
- [5] MICHAEL N, SYED A, TOFAIL M. Density functional theory simulation of titanium migration and reaction with oxygen in the early stages of oxidation of equiatomic NiTi alloy[J]. Biomaterials, 2010, 31: 3439-3448.
- [6] STAROSVETSKY D, GOTMAN I. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy[J]. Biomaterials, 2001, 22: 1853-1859.
- [7] BERTHEVILLE B. Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute[J]. Biomaterials, 2006, 27: 1246-1250.
- [8] ASSAD M, LEMIEUX N, RIVARD C H, YAHIA L H. Comparative in vitro biocompatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel: Genotoxicity and atomic absorption evaluation[J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 1999, 9: 1-12.
- [9] EZAZA T, WANG J, SEHITOGLUA H, MAIERB H J. Plastic deformation of NiTi shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 67-78.
- [10] EGGERER G, HORNBOGEN E, YAWNY A, HECKMANN A, WANGER M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378(1/2): 24-33.
- [11] 颜建辉, 李益民, 张厚安, 唐思文, 许剑光, 刘龙飞. 镍基合金表面二硅化钼复合涂层的制备和性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2839-2845.
YAN Jian-hui, LI Yi-min, ZHANG Hou-an, TANG Si-wen, XU Jian-guang, LIU Long-fei. Preparation and properties of molybdenum disilicide composites coatings on surface of nickel-based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2839-2845.
- [12] FENG Shu-rong, TANG Hai-bo, ZHANG Shu-quan, WANG Hua-ming. Microstructure and wear resistance of laser clad TiB-TiC/TiNi-Ti₂Ni intermetallic coating on titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1667-1673.
- [13] 刘 渊, 刘祥萱, 王煊军, 张泽洋, 李 茸, 郭 磊. 离子取代镍基铁氧体的性能及吸波涂层优化设计[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 168-174.
LIU Yuan, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, ZHANG Ze-yang, LI Rong, GUO Lei. Performance of nickel ferrite replaced by different ions and optimization design of absorbing coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 168-174.
- [14] 苏明如, 王志兴, 李新海, 郭华军, 彭文杰. 溶胶-凝胶法合成超细锂离子导体 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 粉体及其表征[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 469-473.
SU Ming-ru, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Preparation and characterization of lithium fast ion conductor Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ ultrafine powders by sol-gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 469-473.
- [15] 李人哲. 溶胶-凝胶法制备 PVA-SiO₂ 杂化材料及性能表征[J]. 涂料工业, 2006, 36(4): 21-27.
LI Ren-zhe. Studies on preparation and properties of PVA/SiO₂ hybrid material by sol-gel method[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(4): 21-27.
- [16] 殷明志, 姚 熹, 吴小青, 汪敏强, 张良莹. 溶胶凝胶法制备纳米二氧化硅溶胶和二氧化硅薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2002,

- 30(6): 766–770.
- YIN Ming-zhi, YAO Xi, WU Xiao-qing, WANG Min-qiang, ZHANG Liang-ying. Microporous silica films derived by sol-gel granular silica sol[J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2002, 30(6): 766–770.
- [17] LI X, DUAN Y L, XU G F, PENG X Y, DAI C, Zhang L G, Li Z. EBSD characterization of twinning in cold-rolled CP-Ti[J]. Materials Characterization, 2013, 84: 41–47.
- [18] 刘敬肖, 杨大智, 蔡英骥. TiO_2 与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的表面性质及生物活性研究[J]. 硅酸盐学报, 2011, 29(4): 350–354.
- LIU Jing-xiao, YANG Da-zhi, CAI Ying-ji. Surface characteristics and bioactivity of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ films[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 29(4): 350–354.
- [19] 江伟辉, 冯 果, 刘建明, 朱庆霞, 江期鸣. 镀膜工艺对溶胶-凝胶法制备钛酸铝薄膜的影响[J]. 陶瓷工艺, 2010, 3(4): 538–542.
- JIANG Wei-hui, FENG Guo, LIU Jian-min, ZHU Qing-xia, JIANG Qi-ming. The effect of coating process on the preparation of aluminum titanate film via sol-gel method[J]. Journal of Ceramics, 2010, 3(4): 538–542.
- [20] 叶巧明, 邱泽皓, 汪 灵. 共溶剂对溶胶-凝胶法制备 PVA/ SiO_2 杂化材料的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 76–79.
- YE Qiao-min, QIU Ze-hao, WANG Ling. Influence of co-solvent on PVA/ SiO_2 hybrid by sol-gel process[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(5): 76–79.

(编辑 王 超)