

# $\text{TiO}_2$ /316L 不锈钢薄膜电极 在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能

沈广霞, 陈艺聪, 林昌健\*

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用 sol-gel 法和提拉技术于 316L 不锈钢表面构筑纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 再经水热后处理以消除膜中的细小龟裂。SEM 和 XRD 技术表征膜的形貌和厚度, 线性极化法分别考察膜厚度、pH 和  $\text{Cl}^-$  浓度对纳米膜电极耐腐蚀性能影响。电化学交流阻抗检测纳米  $\text{TiO}_2$  膜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的阻抗随浸泡时间的变化, 光电子能谱技术测定了经浸泡 1008 h 后的纳米膜中各元素相对百分含量和价态。结果表明: 在中性或碱性条件下, 厚度为 375 ~ 464 nm 的纳米膜其耐腐蚀性随浸泡时间的延长呈现初期增加而后稳定, 浸泡 48 h 后腐蚀电流较之浸泡初期降低 2 个数量级, 耐腐蚀电阻增加 2 个数量级, 在浸泡 1 008 h 内没有发现腐蚀的产物, Fe 是以原子态扩散到膜中。

**关键词:** 纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜; 316L 不锈钢; 腐蚀与防护

**中图分类号:** O 646; TG174.4

**文献标识码:** A

316L 不锈钢具有较好的耐腐蚀活性, 是医疗外科手术最常用的金属之一。但在使用过程中, 因长期被包埋在生物体内, 经  $\text{Cl}^-$  引发而发生局部腐蚀, 产生了  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  等对生物体极为有害的腐蚀产物, 给患者健康造成严重后果。改进的办法是, 在 316L 不锈钢表面构筑陶瓷薄膜, 这对提高金属的耐腐蚀性和生物相容性具有重大的意义<sup>[1]</sup>。目前, 已被医学界公认比较成功的陶瓷氧化物薄膜有  $\text{ZrO}_2$ <sup>[2]</sup>、 $\text{TiO}_2$  膜<sup>[3]</sup> 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜<sup>[4]</sup> 及其复合纳米膜<sup>[5]</sup>。近年来, 纳米  $\text{TiO}_2$  膜在光、电转换、光催化降解和自清洁薄膜等方面研究已经取得较大进展, 同时在腐蚀与防护方面特殊作用也日益受到人们的重视<sup>[6~8]</sup>。

本文应用 sol-gel 法在 316L 不锈钢 (316L ss) 表面构筑纳米膜, 经水热后处理优化膜的结构, 电化学方法和光电子能谱技术 (XPS) 考察了影响纳米  $\text{TiO}_2$  膜耐腐蚀性能的因素及其耐腐蚀性机理。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器与试剂

使用 LEO 1530 高倍电子扫描电镜 (SEM) 和

Panalytical X'pert 转靶 X 射线粉末衍射仪 (Philips 公司) 测试  $\text{TiO}_2$  薄膜的形貌、厚度和晶型结构; PG-STA T30 电化学工作站 (荷兰 Autolab 公司) 作电化学测试; XPS 测试用 Physical Electronics Quantum 2000 Scanning Escal Microprob 光电子能谱仪, 以 Al 靶 K 射线为 X 射线源,  $C_{1s} = 284.5 \text{ eV}$  为基准, 溅射速率为  $133 \text{ nm/min}$  (以单晶硅为参照)。实验所用试剂均为分析纯。

### 1.2 纳米 $\text{TiO}_2$ 膜制备

纳米膜制备参见文献 [9], 过程如下: 取 20 mL 无水乙醇加入 0.5 mL 乙酰乙酸乙酯 (EAcAc) 充分混合后, 在搅拌下加入 2 mL 钛酸四丁酯, 反应 1 h 以后, 逐滴加入 0.5 mL 水, 继续搅拌 10 h, 老化 24 h。

不锈钢金属片 (1 cm × 2 cm) 经 400 号 2000# 水磨砂纸机械打磨, 1  $\mu\text{m}$  和 0.3  $\mu\text{m}$  氧化铝粉抛光成镜面, 再依次用丙酮、无水乙醇、三次水超声清洗、干燥、待用。使用自制提拉机以 0.1 mm/s 的匀速提拉, 在金属基体表面构筑一层均匀的纳米膜。待自然干燥后, 放入红外灯下干燥 30 min 重复操

作 2 ~ 6 次, 得到不同厚度的纳米膜. 之后置于马弗炉中于 450 °C 恒温灼烧 30 min, 自然降温. 将灼烧后的纳米膜悬挂在 100 °C 沸水中, 加热处理 10 min 取出, 红外灯下干燥 1 h 以消除膜中龟裂.

### 1.3 电化学测试和 EIS 测试

电化学测试采用三电极系统, 以纳米  $\text{TiO}_2$  /316L ss 薄膜作工作电极, 环氧树脂包封, 膜电极面积为 1 cm × 1 cm, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 和饱和甘汞电极 (SCE), 电解液为 NaCl 溶液, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值. 极化曲线测试电位范围为开路电位附近  $\pm 120$  mV, 扫描速率为 0.167 mV/s, 测试结果由 AutoLab 电化学工作站自带的 “corrosion rate” 分析软件模拟处理.

EIS 测试在开路电位附近, 扰动电压为 10 mV, 频率  $10^5 \sim 10^{-3}$  Hz, 每一数量级变化取 5 个实验点, 共 41 点, 纳米  $\text{TiO}_2$  /316L ss 膜电极的厚度为 375 nm, 电极面积为 1 cm × 1 cm, 电解液为 0.5 mol/L NaCl 溶液, pH 为 4.6, 浸泡时间分别为 1、48、96、288、768、1 008 h. 所有电化学测试均在 Faraday 屏蔽箱中进行. 应用 XPS 分析膜成分和元素价态 (样品浸泡 1 008 h).

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{TiO}_2$ 膜表征

图 1 为纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 照片. 如图所示, 该多孔纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒膜表面平整有序, 颗粒均匀分布, 粒径 15 ~ 18 nm, 孔隙约 8 nm, 在更高倍的电镜下, 可以观察到每一个颗粒均由 3 ~ 4 个直径为 3 ~ 5 nm 的小颗粒团聚而成. 如于低倍的电镜下观察, 可发现膜中存在细小龟裂, 但经水热后处理即可完全消除. 图 2 为纳米  $\text{TiO}_2$  膜的 XRD 谱线, 图

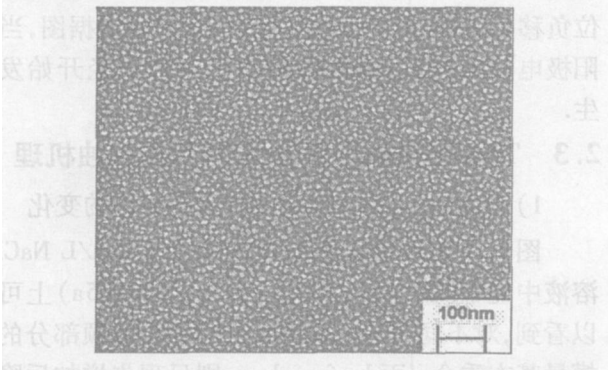


图 1 纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the nano  $\text{TiO}_2$  coatings

中  $\text{TiO}_2$  晶体的各衍射峰尖锐而强, 主要表征锐钛矿的 (101)、(004)、(112)、(200) 等特征晶面, 没有发现金红石型结构, 说明该  $\text{TiO}_2$  结晶度和纯度均很高.

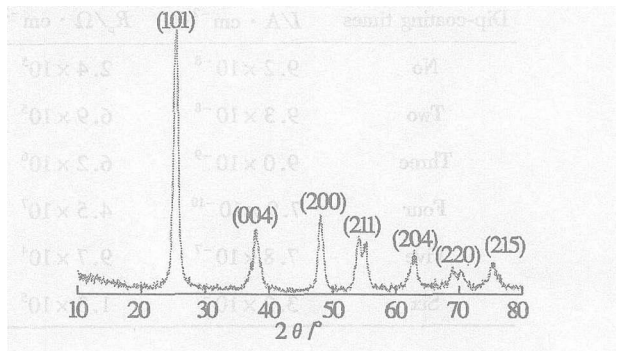


图 2 纳米  $\text{TiO}_2$  膜的 XRD 谱线

Fig 2 XRD of the nano- $\text{TiO}_2$  coatings

### 2.2 纳米膜耐腐蚀性能的影响因素

#### 1) 纳米膜的厚度

作为金属防护膜, 要求涂层具有良好的化学和物理稳定性, 并且均匀、致密、无龟裂. 研究表明纳米膜的厚度是影响  $\text{TiO}_2$  /316L ss 耐腐蚀性的重要参数, 从而也成为优化制备条件的首要. Masalski 等<sup>[10]</sup>报道了应用 sol-gel 法在 316L ss 表面修饰纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 经过 4 次 dip-coatings 制备的膜, 其耐腐蚀性较 6 次的好. 对此, 一般认为: 随着膜层的增厚, 膜与膜之间的结合力减弱, 颗粒之间受到的力不均衡, 导致膜中出现龟裂. 如果暴露在潮湿的空气中或者溶液中, 因该膜电极表面的电位分布不均匀, 会在龟裂处出现高电位区和较高的电流密度, 从而引发局部腐蚀, 导致耐腐蚀性能下降. 表 1 为不同厚度的纳米  $\text{TiO}_2$  膜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的 Tafel 曲线拟合数据.

即如表 1 所列, 厚度在 370 ~ 464 nm 之间的膜显然有较好的耐腐蚀性, 其耐腐蚀电阻  $R_p$  较诸其它的提高了 2 个数量级, 极化电流下降 2 个数量级. 在暗态下, 纳米膜电极的自然腐蚀电位正移至 -0.011 和 +0.027 V, 说明此时金属处于热力学稳态区. 随着膜层厚度增加, 纳米膜的耐腐蚀性急剧下降, 甚至比 316L ss 的耐腐蚀要差一些.

#### 2) 溶液 pH 值

图 3 为纳米  $\text{TiO}_2$  /316L ss 膜电极于不同 pH 的 0.5 mol/L NaCl 溶液中的 Tafel 曲线, 该纳米膜

表 1 316Lss和不同厚度的  $\text{TiO}_2$ /316Lss电极在 0.5 mol/L NaCl溶液中的  
Tafel曲线模拟参数 (pH = 4.6)

Tab 1 Tafel parameters for the bare and  $\text{TiO}_2$ /316Lss with different thickness  
electrodes in 0.5 mol/L NaCl solution (pH = 4.6)

Dip-coating times	$I/A \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_p / \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	Thickness/mm	Corr rate/ $\text{mm} \cdot \text{Y}^{-1}$
No	$9.2 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^5$	-0.133	—	$2.6 \times 10^{-3}$
Two	$9.3 \times 10^{-8}$	$6.9 \times 10^5$	-0.116	196	$1.4 \times 10^{-4}$
Three	$9.0 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^6$	-0.011	375	$1.4 \times 10^{-5}$
Four	$7.9 \times 10^{-10}$	$4.5 \times 10^7$	+0.027	464	$1.2 \times 10^{-6}$
Five	$7.8 \times 10^{-7}$	$9.7 \times 10^4$	-0.117	550	$5.6 \times 10^{-3}$
Six	$3.2 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^5$	-0.193	640	$1.4 \times 10^{-3}$

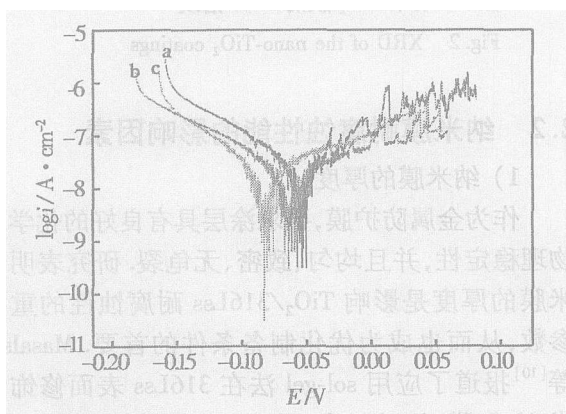


图 3  $\text{TiO}_2$ /316Lss膜电极在不同 pH 的 0.5 mol/L NaCl溶液中的 Tafel曲线

Fig 3 Tafel curves of  $\text{TiO}_2$ /316Lss electrodes in 0.5 mol/L NaCl solution with different pH  
PH: a) 4, b) 6, c) 8

的厚度为 375nm. 图 3 示明, 当 pH = 4 ~ 8 时, 其阳极极化区的斜率和电流密度随 pH 值增加有所降低, 即膜的耐腐蚀性能有增加的趋势, 但幅度不大. 实验还表明, 该  $\text{TiO}_2$ 膜在碱溶液纳米颗粒可以重新取向排列, 且更致密, 因而, 稳定性较好. 反之, 酸度越强, 膜的稳定性也随之降低, 结果导致  $\text{TiO}_2$ 膜缓慢溶解.

### 3) NaCl溶液浓度

图 4 给出纳米  $\text{TiO}_2$ /316Lss膜电极在不同浓度 NaCl溶液中的 Tafel曲线. 如图可见, 在 0.1 ~ 0.8 mol/L NaCl浓度范围内, 曲线 a、b 和 c 于阳极极化电位区内几乎完全重合, 其自然腐蚀电位也几乎没有变化, 阳极极化电流在  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  之间, 说明此

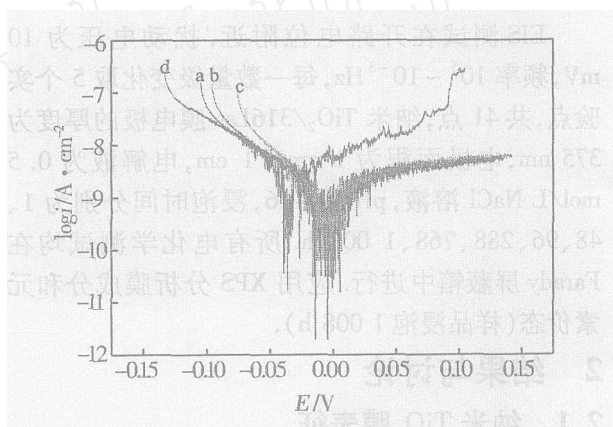


图 4  $\text{TiO}_2$ /316Lss电极在不同浓度 NaCl溶液中的线性极化曲线 (pH = 4.6)

Fig 4 Tafel curves for  $\text{TiO}_2$ /316Lss electrodes in the different concentration NaCl solution (pH = 4.6) a) 0.1, b) 0.5 and c) 0.8 mol/L

时电极处于热力学稳定状态. 但是, 当 NaCl浓度增大到 1 mol/L NaCl时, 阳极腐蚀电流增加, 腐蚀电位负移, 即膜电极的耐腐蚀性能大大降低. 据图, 当阳极电流出现急剧增大时, 表明点蚀已经开始发生.

## 2.3 $\text{TiO}_2$ 薄膜的耐腐蚀性能及其腐蚀机理

### 1) 纳米 $\text{TiO}_2$ 薄膜的阻抗随浸泡时间的变化

图 5 为纳米  $\text{TiO}_2$ 薄膜浸泡在 0.5 mol/L NaCl 溶液中经不同时间的 EIS 从 Bode图 (图 5a) 上可以看到, 对不同浸泡时间的 EIS 谱, 其高频部分的模量基本重合, 而  $\log f \sim \text{phase}$  则呈现先增加后降低的趋势; 低频部分膜量先正移后再向负移,  $\log f \sim$

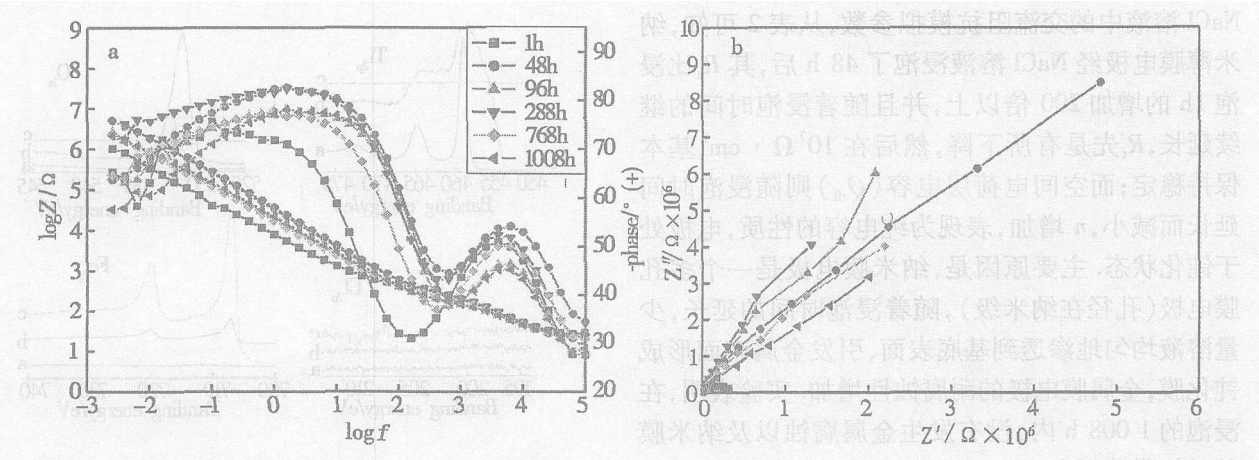


图 5 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极浸泡在 0.5 mol/L NaCl 溶液中不同时间的 EIS  
Fig 5 EIS of the nano-TiO<sub>2</sub> thin films after immersion in 0.5 mol/L NaCl solution

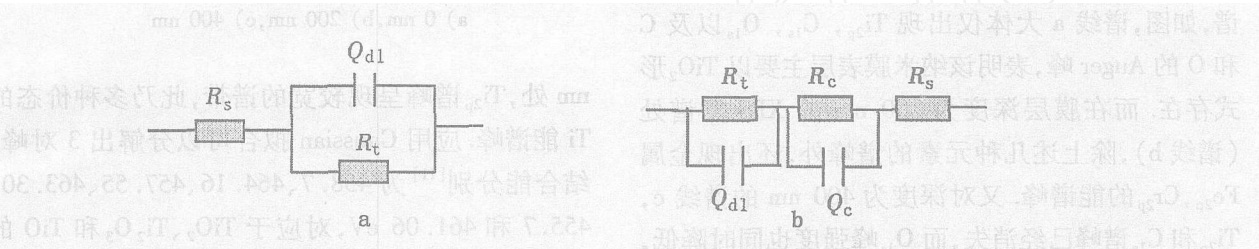


图 6 316Lss 电极 (a) 和 TiO<sub>2</sub>/316Lss 电极 (b) 交流阻抗谱模拟电路  
Fig 6 Equivalent circuit for the bare 316Lss(a) and TiO<sub>2</sub>/316L electrodes (b)

表 2 交流阻抗谱等效电路分析参数

Tab 2 EIS parameters from the equivalent circuit of bare 316Lss and TiO<sub>2</sub>/316Lss (see Fig b)

Immersion time/ t/h	$Q_c$				$Q_{dl}$			
	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_c / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_0 / \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	$n$	$R_t / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_0 / \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	$n$	
1	16.3	392	$1.1 \times 10^{-7}$	0.8	$3.2 \times 10^5$	$2.7 \times 10^{-5}$	0.8	
48	16.1	223	$1.3 \times 10^{-7}$	0.8	$8.4 \times 10^7$	$1.0 \times 10^{-6}$	0.9	
96	16.1	249	$1.4 \times 10^{-7}$	0.8	$3.4 \times 10^7$	$8.4 \times 10^{-6}$	1.0	
288	15.2	210	$1.6 \times 10^{-7}$	0.8	$1.6 \times 10^7$	$3.7 \times 10^{-6}$	0.9	
432	12.0	213	$1.6 \times 10^{-7}$	0.8	$2.9 \times 10^7$	$4.0 \times 10^{-6}$	0.9	
768	16.8	134	$2.1 \times 10^{-7}$	0.8	$1.6 \times 10^7$	$3.5 \times 10^{-6}$	0.9	
1008	17.51	128	$1.4 \times 10^{-7}$	0.8	$1.4 \times 10^7$	$5.0 \times 10^{-6}$	0.9	

- phase 变化与高频部分基本相似,说明随着浸泡时间的增加,纳米 TiO<sub>2</sub>膜耐腐蚀性呈现先增加后降低,并逐渐趋于稳定的过程. 这从 Nyquist 图 (图 5b) 便可直观地看到上述现象,即在浸泡的初期,纳米 TiO<sub>2</sub>薄膜电极反应电阻较小,其于 Nyquist 图上几乎缩为一点;随着浸泡时间的增加,实轴圆弧的

直径增大,即反应电阻增加,纳米膜耐腐蚀性增强.  
图 6 分别给出 316L 不锈钢电极 (a) 和膜电极 (b) 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的等效模拟电路,图中 R 标识溶液电阻, R<sub>c</sub> 和 Q<sub>c</sub> 分别代表纳米膜电阻和膜电容; Q<sub>dl</sub> 和 R<sub>t</sub> 为金属和膜空间电荷层的电容和反应电阻. 表 2 列出上述两电极系统在 0.5 mol/L

NaCl溶液中的交流阻抗模拟参数,从表 2可知,纳米薄膜电极经 NaCl溶液浸泡了 48 h后,其  $R_t$ 比浸泡 1h的增加 200倍以上,并且随着浸泡时间的继续延长, $R_t$ 先是有所下降,然后在  $10^7 \cdot \text{cm}^2$ 基本保持稳定;而空间电荷层电容 ( $Q_{dl}$ )则随浸泡时间延长而减小, $n$ 增加,表现为纯电容的性质,电极处于钝化状态.主要原因是,纳米膜电极是一个多孔膜电极(孔径在纳米级),随着浸泡时间的延长,少量溶液均匀地渗透到基底表面,引发金属表面形成钝化膜,金属膜电极的耐腐蚀性增加.实验表明,在浸泡的 1 008 h内,没有发生金属腐蚀以及纳米膜的破坏脱落现象.

## 2) 纳米薄膜的组成及元素价态

图 7为纳米  $\text{TiO}_2$ 膜经浸泡 1 008 h后的 XPS宽谱,如图,谱线 a大体仅出现  $\text{Ti}_{2p}$ ,  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$ 以及 C 和 O 的 Auger峰,表明该纳米膜表层主要以  $\text{TiO}_2$ 形式存在.而在膜层深度为 200 nm 的 XPS宽谱处(谱线 b),除上述几种元素的谱峰外,还出现金属  $\text{Fe}_{2p}$ ,  $\text{Cr}_{2p}$ 的能谱峰.又对深度为 400 nm 的谱线 c,  $\text{Ti}_{2p}$ 和  $\text{C}_{1s}$ 谱峰已经消失,而  $\text{O}_{1s}$ 峰强度也同时降低,此乃为金属 316Lss 基底的特征谱.图 8 为纳米  $\text{TiO}_2$ 膜电极浸泡 1 008 h后不同深度的膜层各元素显示的窄谱.从  $\text{Cl}_{2s}$ 窄谱峰可知,该纳米膜经 1 008 h浸泡后,尚无  $\text{Cl}^-$ 渗透到膜层和金属基底内,证实了此膜具有较好的保护性能和化学稳定性.  $\text{Ti}_{2p}$  XPS窄谱显示,表层 Ti 与 O 的原子个数比接近

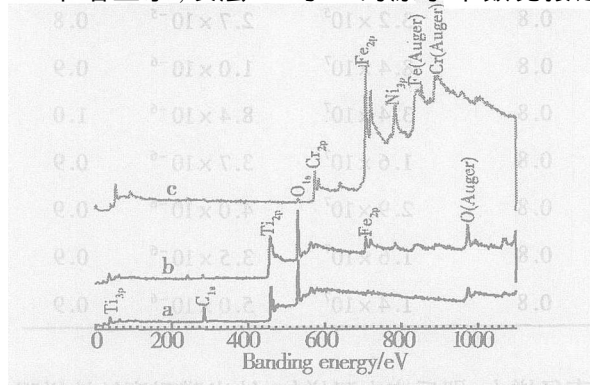


图 7 纳米  $\text{TiO}_2$ /316Lss膜电极表面的深度剖析 XPS 谱

a) 0 nm, b) 200 nm, c) 400 nm

Fig 7 XPS spectrum of nano- $\text{TiO}_2$  coatings before etching (a), and after (b) 200nm, (c) 400nm by  $\text{Ar}^+$

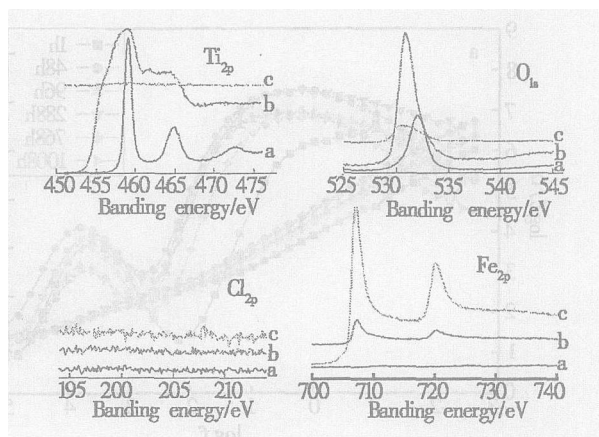


图 8  $\text{TiO}_2$ /316Lss膜进行 XPS深度剖析测试各元素特征谱 a) 0 nm, b) 200 nm, c) 400 nm

Fig 8 XPS spectra of the element region

a) 0 nm, b) 200 nm, c) 400 nm

1 1可见,其组成系以  $\text{TiO}_2$ 形式存在,在深度 200 nm 处,  $\text{Ti}_{2p}$ 谱峰呈现较宽的谱带,此乃多种价态的 Ti 能谱峰.应用 Gaussian拟合可以分解出 3 对峰,结合能分别<sup>[11]</sup>为 458.7、464.16、457.55、463.30、455.7 和 461.06 eV,对应于  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 和  $\text{TiO}$ 的  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 和  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 谱峰.一般认为,造成  $\text{Ti}^{4+}$ 还原的原因主要有两个方面<sup>[12]</sup>: 1) 凝胶膜在马弗炉中高温烧结过程中,膜层中 C 从  $\text{TiO}_2$ 夺取 O 使得  $\text{Ti}^{4+}$ 还原成  $\text{Ti}^{3+}$ ,进一步还能够把  $\text{Ti}^{3+}$ 还原成  $\text{Ti}^{2+}$ ; 2) XPS深度刻蚀时,  $\text{Ar}^+$ 离子轰击造成氧的择优溅射而损失,产生氧空穴,钛离子俘获空穴导致自身被还原.对深度为 200 nm 处的  $\text{O}_{1s}$ 峰,经分解可得到各对应物质的结合能<sup>[13]</sup>,分别有: 529.79 ( $\text{TiO}_2$ )、531.85 (OH)、530.75 ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )、531.42 ( $\text{TiO}$ )和 532.6 (C-O),这里, Fe 乃以原子的形态扩散到纳米膜,不出现铁和铬的氧化物谱峰;  $\text{Fe}_{2p}$ 结合能的峰值为 707.2 和 720.17.

## 3 结 论

应用 sol-gel法和水热后处理技术在 316Lss 构筑纳米  $\text{TiO}_2$ 膜,电化学方法测试该纳米  $\text{TiO}_2$ 膜在 NaCl 盐溶液中的耐腐蚀性能、影响因素以及耐腐蚀机理, XPS 解析了该膜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 008 h 后纳米膜中的组成元素及价态.结果表明:在中性或碱性条件下,厚度在 375 ~ 464 nm 的纳米膜耐腐蚀随浸泡时间的延长,耐腐蚀性先增

加而后趋于稳定. 浸泡 48h 后的纳米膜与浸泡初期的纳米膜的耐腐蚀性相比, 腐蚀电流降低 2 个数量级, 耐腐蚀电阻增加 2 个数量级, 在浸泡 1008h 内没有发现腐蚀的产物, Fe 是以原子态扩散到膜中.

## 参考文献 (References):

- [1] Gurappa I Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316L stainless steel for biomedical application [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161: 70 ~ 78
- [2] Torricelli P, Fini M, Borsari V, et al Biomaterials in orthopedic surgery: Effects of a nickel-reduced stainless steel on in vitro proliferation and activation of human osteoblasts [J]. Inter Artif Org, 2003, 26 (10): 952 ~ 957.
- [3] Blackwood D J. Biomaterials: past successes and future problems [J]. Corr Rev, 2003, 21 (2 ~ 3): 97 ~ 124.
- [4] Miguel M, Samuel O, Predestinacion G, et al Mechanical and in vitro testing of aerosol-gel deposited titania coatings for biocompatible application [J]. Biomaterials, 2002, 23: 349 ~ 356
- [5] Gaertner W F, Hoppe E E, Omari M A, et al Zirconia-alumina nanolaminate for perforated pitting corrosion protection of stainless steel [J]. J. Vac SCI Technol, 2004, 22 (2): 272 ~ 280
- [6] Park H, Kim K Y, Choi W. Photochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photanode [J]. J. Phys Chem, 2002, 106: 4 775 ~ 4 781.
- [7] Subasri R, Shinohara T Investigations on the  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  composite photoelectrodes for corrosion protection [J]. Electrochem. Commun, 2003, 5: 897 ~ 902
- [8] Liu Z Y, Pan K, Wang M J, et al Influence of the mixed ratio on the photocurrent of the  $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  composite photoelectrodes sensitized by mercurochrome [J]. J. Photochem. Photobio, A: Chem, 2003, 157: 39 ~ 46
- [9] Shen G X (沈广霞), Chen Y C (陈艺聪), Lin C J (林昌健). Formation and characterization of water-repellent nano  $\text{TiO}_2$  coating and studying its anticorrosion property [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2004, 10 (1): 65 ~ 67.
- [10] Masalaki J, Gluszek J, Zabrzski J, et al Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings by the sol-gel method [J]. Thin Solid Film, 1999, 349: 186 ~ 190
- [11] Pouilleau J, Devilliers D, Groult H, et al Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. J. Mater Sci, 1997, 32: 5 645 ~ 5 651.
- [12] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N, et al XPS study on  $\text{TiO}_2$  photocatalytic thin film prepared by the sol-gel method [J]. Chin. J. Mater Res, 2000, 12 (2): 203 ~ 209.
- [13] Wagner C, Muilenberg G Hand Book of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979. 38, 68

## Corrosion Resistance for $\text{TiO}_2$ Thin Films Coated 316L Stainless Steel in the NaCl Solution

SHEN Guang-xia, CHEN Yi-cong, L N Chang-jian\*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The nano- $\text{TiO}_2$  thin films have been deposited on the 316L stainless steel by sol-gel and the dip-coating methods. Hydrothermal post-treatment leads to crack-free coatings. Meanwhile, the surface structure and properties are optimized. Surface morphology, structure and properties are characterized by XRD, and SEM

technologies. The results have shown that the surface of coatings is porous, uniform and orderly, the particle diameters are in the range of 15 ~ 18nm and the pores are about 4 ~ 8nm and  $\text{TiO}_2$  is anatase. The results of electrochemical measurements show that in the NaCl solution with pH = 2 and concentration below 1mol/L, the nano- $\text{TiO}_2$  coatings with thickness 375 ~ 464nm have most excellent anticorrosion properties. Comparing with bare 316L stainless steel, the corrosion current for coating electrodes in 0.5 mol/L NaCl solution has cut down 2 magnitude and the corrosion resistance  $R_p$  has also decreased nearly 2 magnitude.

**Key words:** Nano- $\text{TiO}_2$  thin films, 316L stainless steel, Corrosion protection

www.cnki.net