

以溶膠-凝膠程序製備無機複合膜於金屬材料表面之 電化學和表面特性分析

劉偉仁、楊淑梅、鍾財王*

The Electrochemistry and Surface Analysis of Inorganic Coatings Prepared by Sol-gel Process on the Metal Surface

Wei-Reng Liu*, Shu-Mei Yang*, and Tsair-Wang Chung*

摘 要

為了增加金屬基材之耐腐蝕特性，本實驗以溶膠-凝膠法製備TiO₂/SiO₂複合無機被覆膜並以旋轉塗佈方式被覆於不銹鋼304基材表面。研究中以TGA、DSC、FT-IR、XRD等分析儀器探討溶膠-凝膠程序之反應情形和不同鍛燒溫度之樣品結晶性分析；在耐腐蝕性能之測試，以電化學之極化曲線對於不同製備條件之無機複合膜進行測試。研究結果發現當燒結溫度增加，促使聚縮合反應的進行，在IR圖譜可觀測到Si-OH減少，Si-O-Ti增加的趨勢；在XRD中可得知被覆膜經高溫燒結後，無機陶瓷粉末結晶性增加，藉此結晶性結構得以保護基材；在本實驗之操作條件下，被覆膜組成Ti/Si = 1、燒結溫度630°C、燒結時間3h之條件下可製備出耐電化學腐蝕較佳之無機被覆薄膜，所量測之電流密度為0.00039 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而未經被覆膜保護之不銹鋼基材其電流密度為0.023 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。由本實驗結果證實以TiO₂/SiO₂當作被覆膜被覆於不銹鋼304L基材確實對其耐腐蝕特性有所提昇。

關鍵字: 溶膠-凝膠法、電化學、腐蝕、極化曲線、被覆、二氧化矽、二氧化鈦

ABSTRACT

In order to improve the corrosion resistance of metal substrate, the sol-gel process is used to prepare a multi-component inorganic coating of TiO₂-SiO₂ on the stainless steel 304L substrate by using spin coating. In the experiment, the reaction mechanism of sol-gel process and the crystallizability of samples prepared at different temperature are analyzed by TGA, DSC, FT-IR, and XRD. In the corrosion test, some parameters, such as the TiO₂ concentration, sintering temperature and sintering time are discussed by polarization method. Under the operating conditions of this study, the better anti-corrosion performance of the films are prepared at Ti/Si = 1, calcinations temperature = 630°C and calcinations time = 3h. And the current density of the coated substrate is 0.00039 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ better than that of uncoated (0.023 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Results indicated

* 私立中原大學化學工程研究所

Chemical Engineering Department, Chung-Yuan University, Chung li, Taiwan 320, R.O.C.

that a stainless steel 316L plate coated with TiO_2 - SiO_2 films characterized a better corrosion on stainless steel.

Keywords: Sol-gel process, Electrochemistry, Corrosion, Coating, TiO_2 , and SiO_2

*To whom correspondence should be addressed.

一、前言

利用化學或物理方法將耐腐蝕性有機或無機性物質塗佈於金屬材料表面使生成一層被覆膜為最普遍的防蝕法之一。選擇適當的被覆程序不僅會提昇金屬基材的耐蝕性，特定的被覆膜材更對於基材耐磨損性、硬度、化學耐久性等金屬材料之物理性質和化學性質皆有所提昇。

於金屬基材表面被覆保護膜的方式有很多種，例如：濺鍍法（Sputtering）、化學氣相沉積法（Chemical Vapor Deposition）、蒸鍍法（Evaporation）、噴霧熱分解法（Spray pyrolysis）、電漿輔助化學氣相沉積（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition）等，上述方法最大缺點在於成膜的均勻度差，尤其是在多成分薄膜之合成，其膜的均勻性更大大地影響薄膜之性質，在設備費用上也較為昂貴。而本實驗採用溶膠-凝膠法來製作薄膜。

關於無機被覆膜應用於被覆防蝕之相關研究，在無機膜之選擇，有 SiO_2 [1-6]、 TiO_2 [7-8]、 ZrO_2 [9-12]、 Al_2O_3 [13-14]；在無機複合膜之研究，有 TiO_2 - SiO_2 [15-17]、 SiO_2 - ZrO_2 [18]，而本研究主要針對 TiO_2 - SiO_2 被覆膜之製備過程溶膠-凝膠反應機制以及電化學耐腐蝕性測試做一探討。

二、理論背景

本研究是以溶膠凝膠程序製備 TiO_2 - SiO_2 複合被覆膜，由於整個溶膠-凝膠反應過程中，水解和縮合反應是同時發生的，並非等到完全水解完才行縮合反應。如前面所述，可利用酸或鹼來催化，在不同

催化條件下所產生的溶凝膠結構也會有所不同。在酸性環境下會發生水解快而縮合慢的情形，單體會長成長鏈，以形成低交聯度的網狀結構。但在鹼性環境下，水解反應慢而縮合反應快，單體會長成支鏈鏈結，形成較不均勻的高交聯度膠體粒子。本實驗為了製備低孔隙性 TiO_2 - SiO_2 複合被覆膜被覆於不銹鋼基材上，因此整個溶膠-凝膠反應使用醋酸當作催化試劑，利用在酸性環境下溶凝膠反應趨向於微孔結構發展的特性，再以高溫鍛燒製備一具高緻密性保護膜保護基材。

三、實驗流程

首先基材經砂輪機表面處理後，在超音波槽內以丙酮清洗基材，最後放置於空氣循環箱以 60°C 烘乾。在溶液製備方面，被覆溶液主要組成 SiO_2 和 TiO_2 ，其先趨物各為 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ，以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當作溶劑， CH_3COOH 當作觸媒進行溶膠-凝膠反應，首先放入1.89 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和0.5 g CH_3COOH ，經充分攪拌後加入20 g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ，待磁石攪拌10 min後，依所需含浸液Ti/Si比例不同，加入2.18 g、12.00g 或21.91g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 再經30 min後，即完成含浸液的配置。

本研究使用旋轉塗佈機（spinning coator）進行塗佈，其設定參數如下：step1-200 rpm，20 sec，step2-700 rpm，60 sec，以完成塗佈。將已被覆之基材以升溫速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升至不同溫度進行燒結。

對於被覆膜耐腐蝕性能的測試，本實驗使用電化學檢出器以開路電位（Open Circuit Potential）和塔弗曲線（Tafel Curve）等材料特性量測技術探討被覆膜材抗蝕性。首先秤取3.5g NaCl 加蒸餾水至

1000 cc當作電解液 (electrolyte)，經充分攪拌後倒置電解槽。在工作電極 (Working Electrode) 製作上，首先以砂紙把鐵片磨光，再以丙酮清洗工作電極上的鐵片，之後於鐵片上塗導電銀膠，把待測樣品貼在鐵片上，使用AB膠(環氧樹脂) 1:1混合並塗抹在樣品周圍，待AB膠乾即可進行電化學測試。

開路電位測試 (Open circuit potential)，以量測間隔1次/sec，量測時間60 min，觀察待測樣品在電解液中開放循環電流隨時間之變化情形。在塔弗曲線 (Tafel) 測試，由開放循環電流達到穩定電位值後，由該電位上下各取250 mV，以500 mV/min的速率掃至高電位，再由高電位掃至低電位再到高電位，最後以Log i 對V作圖，以求得腐蝕速率參數。實驗結果紀錄不同被覆膜製備條件下之 $E(i=0)$ (腐蝕電位)、 R_p (極化電阻) 和 i_{corr} (交換電流密度)。

四、結果與討論

圖1為Ti/Si為0.1、0.55和1所製備被覆膜，將其粉末以熱重分析儀進行熱重分析。當Ti/Si=0.1，代表粉末中大部分是 SiO_2 成分，其熱重損失率最大，將近26 wt%；隨Ti的含量增加，可由曲線上讀出Ti/Si在0.5和1時，熱重損失率分別為18.2和18.3 wt%。由此可發現一個趨勢，隨Ti含量的增加，樣品熱重損失率會隨之減少。

圖2為Ti/Si為0.1、0.55和1三種不同 TiO_2 含量下之粉末進行DSC分析。由圖上可看出隨著 TiO_2 含量的增加，DSC曲線吸放熱情形傾向於較不顯著的趨勢，在0.1組成下，樣品加熱到160°C時有一個非常明顯的吸熱峰，表示在160°C有部分溶劑揮發，推測應為未反應之乙醇或是吸附在樣品內部表面之水分子，在之後約280°C左右發現一寬廣的放熱峰，由參考文獻Izum et al. [11] 得知在此溫度下為 $Si(OC_2H_5)_4$ 和 $Ti(OC_2H_5)_4$ 所含之 OC_2H_5 官能基被熱分解所致，隨 TiO_2 含量增加到0.55和1時，DSC曲線表現則較為一

致，吸熱峰在140°C左右被觀察出來，且其反應之程度較組成0.1為緩和。儘管不同組成之粉末隨溫度增加，其吸放熱曲線有些微的不同，但均可在150°C左右觀察出 OC_2H_5 官能基會在此溫度下被熱分解，進而生成Si-O-Si、Ti-O-Ti和Si-O-Ti結構，證實聚縮合反應在此溫度下發生，使粉末結構發生改變。

為了要了解溶膠-凝膠之水解和聚縮合反應隨不同燒結溫度之反應機制，本研究嘗試以FTIR (紅外線光譜儀) 對於所配置三種不同 TiO_2 含量之溶液進行IR分析，藉由官能基的消長情形了解整個溶膠-凝膠反應。

圖3為Ti/Si=0.1、0.55和1三種不同組成溶液，以紅外線光譜之全反射(ATR)分析樣品表面官能基分佈情形。可以很清楚地發現隨 $Ti(OC_2H_5)_4$ 添加量的增加，Si-OH (960 cm^{-1}) 穿透峰越來越不明顯，且其積分面積也隨之減少，這是由於 $Ti(OC_2H_5)_4$ 的添加，使得溶液中之乙醇多和 TiO_2 的先驅物行水解反應，而導致溶液中較多的 $Si(OC_2H_5)_4$ 未和乙醇反應，相對地其水解產物Si-OH以及縮合反應所產生之Si-O-Si自然會減少；Ti-O-C (1556 cm^{-1}) 和Si-O-C (1443 cm^{-1}) 為未反應 $Si(OC_2H_5)_4$ 和 $Ti(OC_2H_5)_4$ 之官能基；在786 cm^{-1} 和1073 cm^{-1} 分別為對稱形和非對稱形O-Si-O官能基所在位置，不論是對稱形或是非對稱形O-Si-O，當 $Ti(OC_2H_5)_4$ 添加量增加，O-Si-O官能基的含量會隨之減少；大體上來說，三種溶液的光譜圖所呈現的趨勢都是差不多的，隨著Ti比例的增加部分特定官能基會有所消長。

由許多研究 TiO_2 相關文獻皆可得知，在低溫下 TiO_2 是屬於非結晶相 (amorphous) 以anatase相存在，在高溫則慢慢形成結晶相 (crystalline)，以rutile形式存在，以XRD圖譜中在 $2\theta = 26^\circ$ 左右為 TiO_2 anatase相之特性峰位置，因此本實驗嘗試以XRD觀察在不同燒結溫度下，三種不同 TiO_2 含量組成下之結晶性探討。

圖4到6為三種不同 TiO_2 含量組成之XRD光譜圖，燒結溫度分別為100、450、630、750、900°C，

可很明顯地由圖中發現，隨著燒結溫度的增加，無機粉末的結構由非結晶相慢慢轉變成微結晶相，約在 $2\theta = 26^\circ$ 附近可觀察出一個不甚明顯的 TiO_2 anatase相之peak，本實驗於 900°C 之燒結溫度下，仍未觀察到膜結構內 TiO_2 rutile相之形成，有相關研究 [19] 指出藉由溶凝膠製備之純的 SiO_2 、 TiO_2 以及 TiO_2 - SiO_2 之XRD結晶性探討之實驗結果發現，純的 TiO_2 在 600°C 燒結環境下已有少許rutile的結晶相形成，在 1200°C 下，整個結構幾乎完全轉變成rutile；而純的 SiO_2 ，無論在 600°C 或是 1200°C 燒結環境下結晶性並不明顯； TiO_2 - SiO_2 之XRD結果發現，原本於 600°C 燒結條件下會生成之 TiO_2 rutile相，甚至提高燒結溫度至 1200°C 仍未觀察到rutile相之生成。本實驗之XRD結果亦與該學者吻合，由此可間接證實本實驗所製備之 TiO_2 - SiO_2 藉由溶凝膠反應已充分混和均勻而形成新的鍵結Ti-O-Si，該結構的形成有助於抑制 TiO_2 在高溫環境下由非結晶結構之anatase相轉變成結晶結構之rutile相。

在電化學測試結果詳列於表1。溶液組成Ti/Si=0.1時，不同燒結溫度與燒結時間下和電流密度之相關性，可以很清楚地看出以 900°C 鍛燒相較於其他溫度，由於鍛燒溫度太高導致基材本身已受到嚴重腐蝕，因此電流密度隨鍛燒時間增加而增加；溶液組成Ti/Si=0.5時，不同燒結溫度與燒結時間下和電流密度之相關性，隨著 TiO_2 含量的增加，可由圖上發現整體抗腐蝕的表現都優於Ti/Si=0.1，同樣地，以 750°C 和 900°C 都因為燒結溫度過高而導致所量測的電流密度較大，被覆膜無法保護基材免於腐蝕環境的侵蝕；而 500°C 和 630°C 所製備之被覆膜具有較佳的抗腐蝕特性，且隨著燒結時間的增加與燒結溫度的提昇，被覆膜的耐蝕性都會隨之遞減；當Ti/Si的含量繼續提高至1時，被覆膜抗腐蝕的情況將有所改變。同樣地，以 900°C 燒結之披覆膜耐蝕性是最差的；較不同的是以 630°C 鍛燒溫度下所製備之被覆膜具有最佳的耐腐蝕特性，不論燒結時間是1h、3h或是5h。因此由實驗可證實以Ti/Si=1，以

630°C 燒結3h所獲得的被覆膜具有最佳的耐蝕性與穩定性。

五、結論

1. 由TGA & DSC和FTIR圖譜證實被覆膜於基材表面進行溶膠-凝膠反應，於TGA&DSC觀察到weight loss以及放熱反應的發生；IR圖譜觀測到隨溫度的提昇，Si-O-C、Ti-O-C、Si-OH、-CH等官能基消失，Si-O-Si和Ti-O-Si官能基的形成，對於水解反應和縮和反應之進行做一印證。
2. 在被覆防蝕方面的研究，鮮少有學者對於被覆膜結晶程度做一探討，本研究發現鍛燒溫度越高，被覆膜的結晶程度越明顯。
3. 由電化學耐腐蝕性測試實驗證實， TiO_2 的添加確實有助於被覆膜耐腐蝕性能的提昇；另外較高的燒結溫度和較長的燒結時間所獲得的被覆膜即使具有較佳的結晶性和緻密性，但膜表面破碎面的生成反而會加速腐蝕破壞基材而無法達到保護基材的目的。
4. 藉由電化學測試可發現耐腐蝕性較佳的被覆膜製備條件為Ti/Si=1，以 630°C 燒結3小時，所量測到之電流密度為 $0.00039 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，較未被覆之不銹鋼基材 $0.023 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 優越兩個數量級。證實以 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 當作被覆膜被覆於不銹鋼SUS 304基材確實對其抗腐蝕特性有所提昇。

六、參考文獻

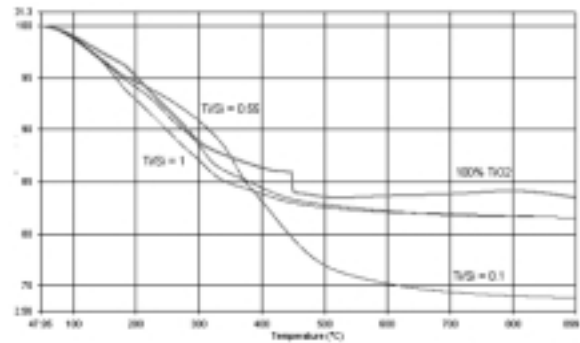
1. M. Simoes, B.G. A. Odilio, and A. A. Luis, Journal of Non-Crystalline Solids, 273 (2000) 159-163.
2. O. de Sanctis, L. Gomez, N. Pellegrini, and A. Duran, Surface and Coatings Technology, 70 (1995) 251-255.
3. D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel

and W.L. Vasconcelos, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 (2000) 135-139.

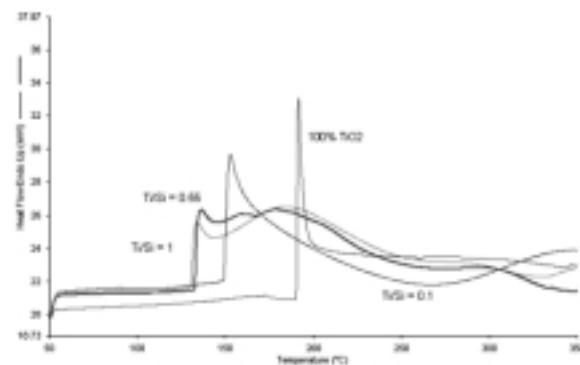
- J. de Damborenea, N. Pellegrini, O. de Sanctis, and A. Duran, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 4 (1995) 239-244.
- P. Gilmar Thim, A.S. Maria Oliveira, D.A. Evandro Oliveira, C.L. Francisco Melo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 (2000) 124-128.
- M. Atik, Lima-Neto Pedro de, L. A. Avaca, and M. A. Aegerter, *Ceramics International* 21 (1995) 403-406.
- Tomoyoshi Konishi and Shigeo Tsujikawata, *Corrosion Engineering*, 46 (1997) 863-875.
- J. Pan, C. Leygraf, D.Thierry, and M. A. Ektessabi, *Journal of Biomedical Materials Research*, 35 (1997) 309-318.
- K. Izumi, N. Minami, and Y. Uchida, *Key Engineering Materials*, 150 (1998) 77-88.
- M. Atik, and M.A. Aegerter, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147&148 (1992) 813-819.
- K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 8 (1989) 465-468.
- L. F. Perdomol, P. de Lima-Neto, M.A. Aegerter, and L.A. Avaca, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15 (1999) 87-91.
- A.R. Di Giampaolo Conde, M. Puerta, H. Ruiz and J. Lira Olivares, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147&148 (1992) 467-473.
- J. Masalaki, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch, and P. Gluszek, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 186-190.
- M. Atik, P. De Lima-Neto, M. A. Aegerter, and L. A. Avaca, *Journal of Applied Electrochemistry*, 125, iss 2 (1995) 142-148.
- M. Atik, and J. Zarzycki, *Journal of Materials Science Letters*, 13 (1994) 1301-1304.
- O. de Sanctis, L. Gomez, N. Pellegrini, C. Parodi, A.

Marajofsky, and A. Duran, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 (1990) 338-343.

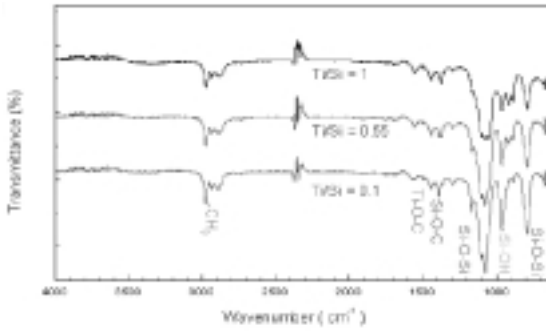
- W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegrini, and O. de Sanctis, *Surface and Coatings Technology*, 122 (1999) 14-17.
- A. Matsuda, Y. Kotani, T. Kogure, Matsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 229-231.



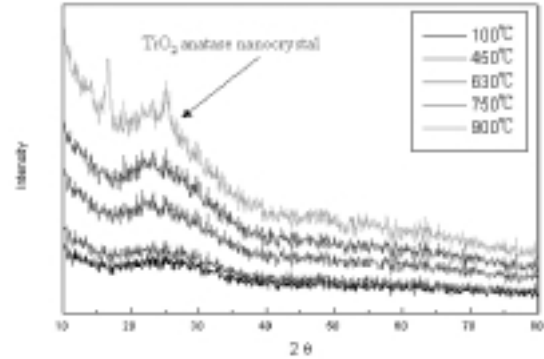
圖一、不同TiO₂組成之TGA分析結果。
Fig.1、Thermogravimetric analyses of TiO₂-SiO₂ film, Ti/Si = 0.1, 0.55, 1 and 100% TiO₂.



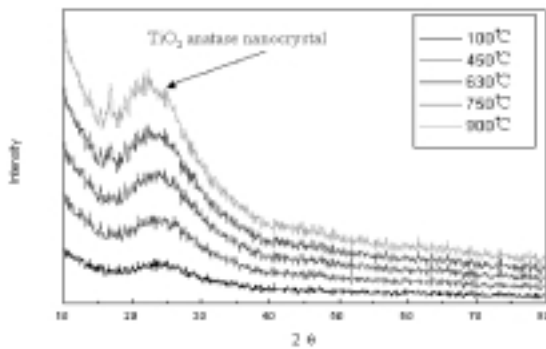
圖二、不同TiO₂組成之DSC分析結果。
Fig.2、Differential Scanning Calorimeter analyses of TiO₂-SiO₂ film, Ti/Si = 0.1, 0.55, 1 and 100% TiO₂.



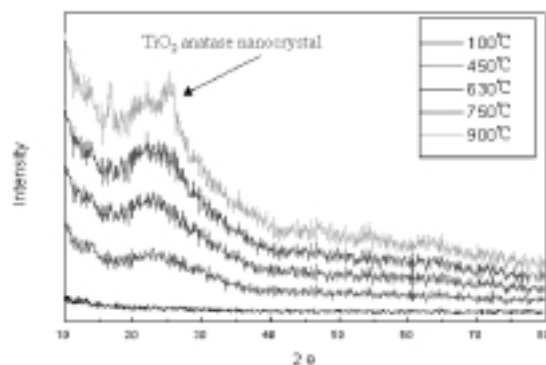
圖三、不同TiO₂組成溶液之FTIR圖譜。
Fig.3、FTIR spectra of TiO₂-SiO₂ film at different compositions.



圖六、Ti/Si=1之XRD圖譜。
Fig.6、XRD patterns of Ti/Si = 0.1 at different sintering temperature (a) 100°C, (b) 450°C, (c) 630°C and (d) 750°C.



圖四、Ti/Si=0.1之XRD圖譜。
Fig.4、XRD patterns of Ti/Si = 0.1 at different sintering temperature (a) 100°C, (b) 450°C, (c) 630°C and (d) 750°C.



圖五、Ti/Si=0.55之XRD圖譜。
Fig.5、XRD patterns of Ti/Si = 0.1 at different sintering temperature (a) 100°C, (b) 450°C, (c) 630°C and (d) 750°C.

表一、不同組成和燒結條件下之電化學量測結果。

Table 1、The current density for different preparing conditions

Solution	Temperature °C	Current density ($10^{-2} \mu\text{A} / \text{cm}^2$)		
		1	3	5
0.1	500	5.19	4.682	4.29
0.1	630	6.36	3.34	6.31
0.1	750	5.47	7.52	8.95
0.1	900	7.9	219.5	448.04
0.55	500	0.09	0.92	4.03
0.55	630	2.69	3.5	5.6
0.55	750	4.78	5.23	7.86
0.55	900	4.87	6.61	0.67
1	500	4.59	3.68	1.22
1	630	0.19	0.039	0.04
1	750	5.5	3.26	5.44
1	900	3.42	4.79	9.8