

溶膠凝膠薄膜在金屬基材上之防蝕研究

李文錦、李秀文、周雅靜、曾建榮、王正全*

Study of Sol-gel Coating on Metal Substrate

Wen-Jin Li, Hsiu-Wen Lee, Ya-Ching Chou, Chien-Jung Tseng,
Cheng-Chuan Wang*

摘 要

本研究係探討溶膠-凝膠薄膜在銅合金基材上的防蝕行爲，溶膠-凝膠薄膜乃以四乙氧基矽烷(TEOS)爲鍍膜前驅物進行水解反應後，以浸鍍(Dip coating)方式施鍍於金屬基材上，經乾燥後探討金屬基材之耐蝕性及電化學腐蝕行爲。以恆電位儀量測金屬基材在 3% NaCl 水溶液中之極化曲線，可發現經以溶膠凝膠處理後之金屬基材之腐蝕電流比原先金屬基材更小，顯示具有較佳之耐蝕特性。此外，以電子顯微鏡(SEM)觀察表面及表面輪廓儀(Profile meter)量測薄膜厚度。

關鍵詞：溶膠-凝膠法；金屬基材；薄膜。

ABSTRACT

In this study, sol-gel thin film is coated on copper alloys, the sol-gel thin film precursor is TEOS hydrolysis with aqueous solution. Sol-gel thin film is coated on metal substrates by dip coater then dry in oven. From the result of salt spray test and electrochemical analysis, it could be found the coated copper alloys have better anti-corrosion effect than bare copper alloys in 5% NaCl solution. Furthermore, the thin film thickness is measured by SEM and profile mete.

Keyword: Sol-gel; Metal substrate; Thin-film.

1. 前言

鉻酸鹽常用來作為金屬材料表面之防蝕鍍層，如鋁合金、鍍鋅鋼板、螺絲及扣具等，由於六價鉻對環境及人體有很嚴重的影響，近年來六價鉻的使用已漸漸受到法規限制。有鑑於此，許多研究一直在尋找對人體無害的替代品，可以替代六價鉻之材料與技術。而其中有機矽烷類具有獨特的結構和性能，已漸受到研究者討論^[1-3]。

有機矽烷可與金屬表面形成極強的 Me-O-Si 鍵，而矽烷的有機部份又可以與表面聚合物形成化學鍵結，矽氧烷鍵的形成可大幅提高表面聚合物層與金屬表層的結合力，同時可以提昇金屬基材的耐蝕特性^[4-5]。

本研究利用溶膠凝膠法(Sol-gel method)，將四乙氧基矽烷及 γ -(甲基丙烯醯氧)丙基三甲氧基矽烷以不同比例混合後在酸性乙醇水溶液進行水解反應，將預先處理之金屬基材以浸鍍法施鍍上一層溶膠凝膠薄膜，用恆電位儀量測及鹽霧試驗進行腐蝕測試。

2. 實驗方法

實驗選用之基材為銅片，經以清潔劑清洗後，在 60 °C 下進行脫脂 10 分鐘，以去除油污，再以純

水清洗備用。

溶膠凝膠薄膜是以二氧化矽(SiO₂)溶膠凝膠溶液經浸鍍法鍍於基材上再經乾燥所得。二氧化矽溶膠溶液的製備以四乙氧基矽烷(TEOS)為前驅物及 γ -(甲基丙烯醯氧)丙基三甲氧基矽烷(KBM503)，乙醇為溶劑同時以 HCl 水溶液為催化劑及反應劑，在室溫下以磁石攪拌。經 24 小時水解反應後，即可生成透明之 SiO₂ 溶膠溶液。實驗配方如表 1 所示。

選用銅片為實驗之基材，以浸鍍法在固定提拉速度 10 mm/s 下將 SiO₂ 溶膠溶液施鍍於金屬基材上，施鍍後於 180 °C 烘箱進行乾燥，所得之樣品分別進行鹽水噴霧試驗及恆電位儀量測其腐蝕電流，並以表面輪廓儀(Profile meter)量測 SiO₂ 溶膠塗層厚度及以電子顯微鏡(SEM)觀察表面結構。

3. 結果與討論

3.1 鹽霧試驗

鹽霧試驗是依照 ASTM B117 標準，將不同處理條件下處理之銅片，以 5% NaCl 鹽水溶液進行鹽霧試驗。試驗中查看表面，一旦有腐蝕現象立即取出，其所經歷之時間即為耐鹽霧腐蝕時間。圖 1 為鹽霧前之試片及鹽霧後之結果。表 2 為不同條件下之鹽霧結果，其未處理之銅片經鹽霧試驗 1.5 小時後出現腐蝕斑點。

表 1. 實驗配方，以莫耳比(molar ratio)表示。

Table 1 Composition of the sol-gel solution (molar ratio).

Sample No.	TEOS	KBM503	EtOH	H ₂ O (HCl=0.5N)
1	0.95	0.05	3.8	5
2	0.9	0.1	3.8	5
3	0.8	0.2	3.8	5

表 2. 鹽霧實驗結果，完全無斑點產生。

Table 2 The results of salt spray test in 5% NaCl aqueous solution.

Sample No.	小時
Blank	1.5
1	4.5
2	29
3	23

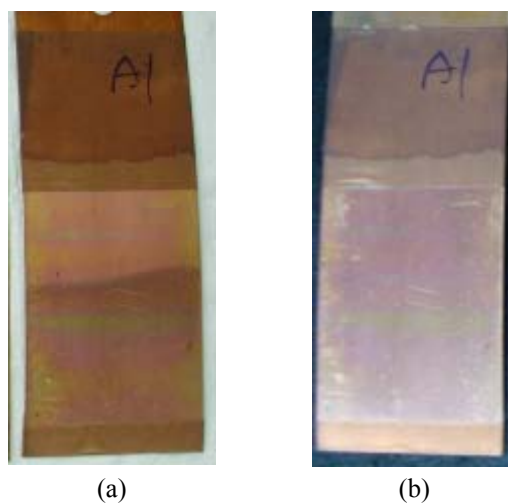


圖 1 為鹽霧前之試片(a)及鹽霧後之試片(b)，試片上下以膠帶保護。

Figure 1 Sample of salt spray test: (a) before; (b) after.

3.2 膜厚量測

將樣品以剪刀裁剪成 0.5×0.5 cm 大小，使鍍層產生龜裂後，置於鋁製圓盤載台上以銅膠固定後，經蒸鍍金 30 秒後以 SEM 觀察，結果如圖 2 所示，經量測剝離之薄膜厚度約為 $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。同時亦以表面輪廓儀量測鍍層之厚度，其厚度約在 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 之間。由此可知整體薄膜之厚度約在 $1 \mu\text{m}$ 。

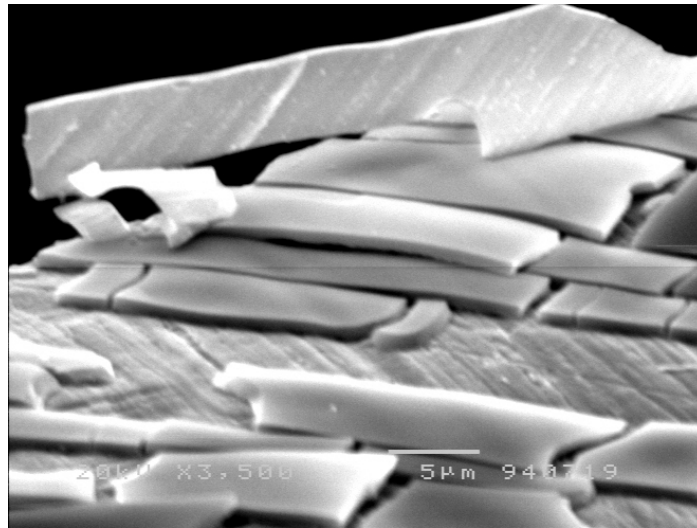


圖 2 SiO₂ 溶膠凝膠薄膜 SEM 圖，鍍層厚度約在 $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。
Figure 2 SEM of SiO₂ sol-gel film, film thickness ca. $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$.

3.3 恆電位儀

圖 3 是在 3% NaCl 水溶液中，以恆電位儀對試片進行 Tafel 曲線分析，掃瞄速度為 5 mV/sec ，從試驗結果可知空白銅片的腐蝕電流約 $1.278 \times 10^{-6} \text{ A}$ ，當鍍上不同的 SiO₂ 溶膠薄膜後，其腐蝕電流明顯的比未鍍前來的小 $10 \sim 100$ 倍以上。由此可看出鍍上 SiO₂ 溶膠薄膜後，可以降低腐蝕之電流。圖 4 為腐蝕電

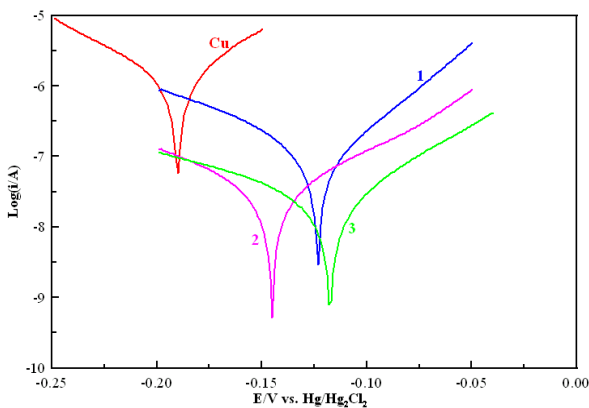


圖 3 腐蝕電流量測結果，曲線 Cu：銅片；曲線 1：配方 1；曲線 2：配方 2；曲線 3：配方 3。

Figure 3 Tafel plot showing the comparison of blank Cu and Cu coating with SiO₂ sol-gel film, Curve 1: sample 1; Curve 2: sample 2; Curve 3: sample 3.

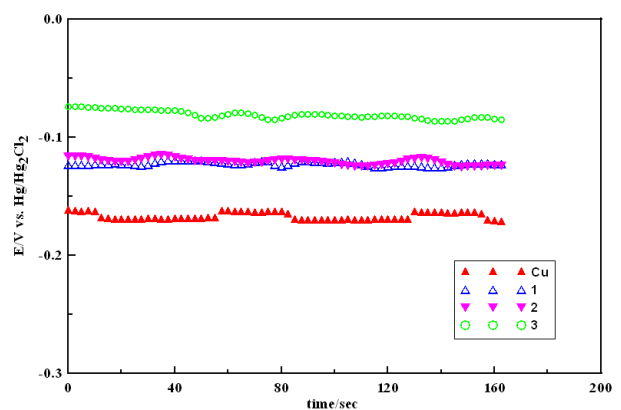


圖 4 腐蝕電位量測結果，曲線 Cu：銅片；曲線 1：配方 1；曲線 2：配方 2；曲線 3：配方 3。

Figure 4 Potential curves showing the comparison of blank Cu and Cu coating with SiO₂ sol-gel film, Curve 1: sample 1; Curve 2: sample 2; Curve 3: sample 3.

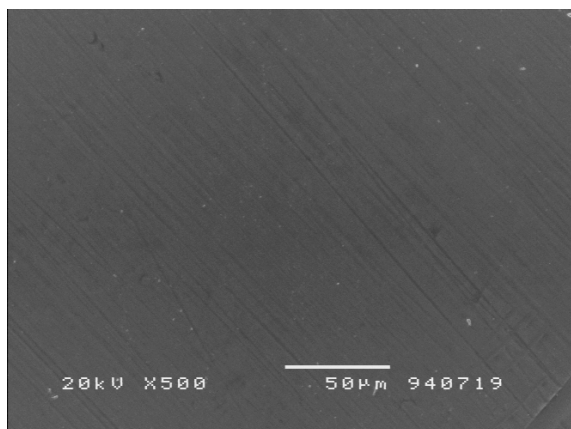


圖5 SiO₂ 溶膠薄膜在銅片上之表面結構。
Figure 5 Morphology of SiO₂ sol-gel film deposited on Cu substrate.

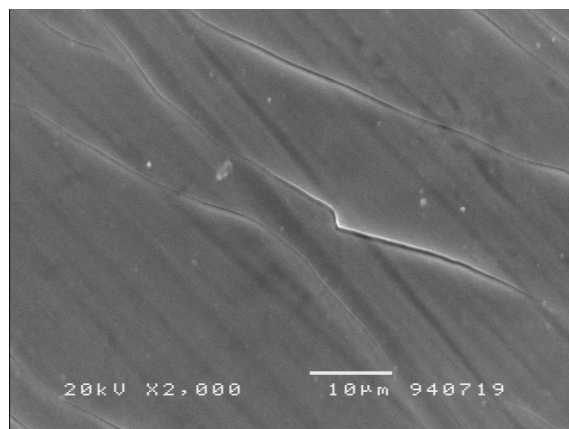


圖6 SiO₂ 溶膠薄膜在銅片上之表面結構，顯示有微裂縫現象。
Figure 6 Micro-crack structure on SiO₂ sol-gel film deposited on Cu substrate.

位之結果，圖中顯示與腐蝕電流有相同之結果，鍍上 SiO₂ 溶膠薄膜後可以改變銅表面之電位，使之不易腐蝕。

3.4 SEM 觀察

以 SEM 觀察 SiO₂ 溶膠薄膜之表面，由圖 5 中可看出表面會隨基材之結構而改變，因薄膜厚度，而無法將表面整平，將其放大倍率如圖 6 可看出有微細之裂縫，表示溶膠凝膠薄膜會因乾燥收縮而造成裂縫。

4. 結論

由實驗結果可得知，銅片經鍍以 SiO₂ 溶膠薄膜後，可大幅降低腐蝕電流，為原來 100 倍以上，若能降低乾燥時薄膜之收縮率，避免產生微裂現象，使表面形成絕緣體，應可有更好之防蝕功能。因此溶膠凝膠薄膜應是一種不錯的防蝕處理方式。

參考文獻

1. L. S. Kasten, V. N. Balbyshev, and M. S. Donly, Prog. Org. Coat., 47 (2003) 214.
2. H. Schmidu, S. Langenfeld, and R. Nass, Mater Design, 18 (1997) 309.
3. A. J. Vreugdenhil, V. N. Balbyshev, and M. S. Donley, J Coating Technol., 73 (2001) 35.
4. 郭增昌、王云芳、王汝敏、熊艷麗，材料保護，第 38 卷第 4 期，2005，第 25 ~ 27 頁。
5. D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel, and W. L. Vasconcelos, J. Non-Cryst. Solids, 273 (2000) pp. 135 ~ 139.

收到日期：2005 年 8 月 25 日
修訂日期：2005 年 10 月 20 日
接受日期：2005 年 10 月 25 日