

二氧化矽薄膜用於金屬抗腐蝕之研究

Study on silica film for anti-corrosion of metal substrate

蔡振章*

張簡文銓

黃琳意

Tseng-Chang Tsai Wen-Chyuan Changjean Lin-Yi Huang

國立高雄大學應用化學系

摘要

長久以來，六價鉻轉化膜廣泛用於金屬表面的抗腐蝕，但基於環境危害的原因，近年來在大部分工業國家已經被禁止使用，因此，迫切需要開發一些新世代抗腐蝕薄膜或方法。本研究利用簡易的水熱合成法，得以合成一系列「生態環境友好型」的二氧化矽薄膜，適用於大件物件、複雜形狀與高精密度金屬構件之表面處理，具有抗刮、高機械強度與抗腐蝕膜性質，可耐鹽類、酸與鹼之腐蝕。以 AA6061-T6 鎂鋁合金為例，在 3 wt% NaCl 溶液中，裸片之腐蝕速率為 94 mpy，二氧化矽膜披覆之鎂鋁合金則降至 10^{-4} mpy，達到了百萬倍之腐蝕防護效果。

本研究開發之方法係先在金屬基材上先行塗覆矽化合物，藉由水作為蒸鍍液，進行低壓水熱合成反應，金屬表面之羥基(hydroxyl group $-M-OH$)與矽氧化物生成 $-M-O-Si-O-$ 化學鍵結，進而直接在金屬表面生長緻密之二氧化矽薄膜。藉由反應物結構與濃度、水熱條件與水熱反應時間，可以改變二氧化矽結構，並且可以控制薄膜厚度(在數百 nm 到數個 μm 之間)、顆粒大小和薄膜性質。經由 SEM 圖與電化學腐蝕分析，並且進一步利用接觸角與固態核磁共振儀測量薄膜性質可以得知，薄膜腐蝕能力隨著薄膜性質、緻密度而增強，但與薄膜厚度、顆粒型貌及沸石結晶度並無明顯相關性。

另外，二氧化矽薄膜之孔洞得以裝載大量之界面活性劑，具有可逆式。吾人發現，在長時間腐蝕使用後，可以利用此種特殊性質修補抗腐蝕功能，成為長效性智慧型薄膜。

關鍵字：二氧化矽薄膜、抗腐蝕、智慧型薄膜、鋁鎂合金、表面處理

Abstract

Due to the carcinogenic nature of the hexavalent chromium (Cr^{6+}) compounds, there is a need to find environmental friendly alternative anti-corrosion coating for metal in replacement of the traditional chromate coating. In this study, a simple method was developed to synthesize a series of "eco-friendly" silicon dioxide film, ranging from silica nano particle, mesoporous silica and zeolite, which is suitable for large objects, complex shapes and high precision metal components. The silica films have anti-scraping, high mechanical strength and anti-corrosion properties. These films useful for surface treatment can be tolerant to salt, acid and alkali corrosion conditions. For example, in 3 wt% NaCl solution, the corrosion rate of the bare- and zeolite coated AA6061-T6 magnesium alloy is 94 and 10^{-4} mpy, indicating one million times corrosion protection effect.

With the simple method, zeolite precursor is first coated on a metal substrate, and then subject to hydrothermal synthesis at low pressure, the metal surface hydroxyl groups (hydroxyl group, -M-OH) and silicone compounds proceed sol gel condensation to form -M-O-Si-O- chemical bond with formation of dense zeolite films directly grown on metal surface. By varying precursor types and compositions, and hydrothermal conditions, different silica films can be grown from zeolite and mesoporous silica, on metal substrate with controllable film thickness in the range of nm and μm . By the analysis of SEM images, electrochemical polarization, contact angle and solid-state NMR, corrosion resistance is attributed to the compactness of film, but not directly with film thickness, crystal size and crystallinity of the film.

Key word : silica film, anti-corrosion, smart material, magnesium aluminum alloy, surface treatment

1. 前言

鉻酸鹽塗層是過去常應用在對鋼材、鋁合金等金屬的抗腐蝕方法，但是由於六價鉻(Cr^{6+})這一種致癌物質，所以需要一種更加安全、環保的替代方法， ZrO_2 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、silanes 等都具有取代鉻酸鹽塗層的可能性⁽¹⁻⁵⁾。二氧化矽具有多樣性結構，包括二氧化矽奈米顆粒、介孔二氧化矽、沸石等，可以藉由多樣性合成方法控制成長不同之二氧化矽結構。其中，介孔二氧化矽具有規則型奈米孔洞，介於 2 – 10 nm 之間；沸石則是一種四面體矽鋁氧化物所形成之微孔性結晶，為一種三度空間骨架之多孔性結構⁽⁶⁾，孔洞介於 0.3 – 2 nm 之間。

原則上，抗腐蝕膜則需要良好之阻隔性，藉以防止水份與空氣入侵。孔洞材料具有多孔性質，因此，使用孔洞材料薄膜來作為抗腐蝕塗層似乎是違反了抗腐蝕原理，但是由於在孔洞材料的合成過程中都會加入結構導向劑(structure directing agent, SDA)，這些結構導向劑留在空洞內，形成了一種有機/無機的複合材料，而使得整體的結構更加的緻密，從而隔絕了外部的腐蝕因子。利用此種原理，Yan 的研究團隊最近成功的在鋁合金上塗佈一層緻密的沸石膜，並且提供了良好的抗腐蝕性質⁽⁷⁻⁹⁾，而且沸石膜也具有耐磨⁽¹⁰⁾及抗微生物⁽¹¹⁻¹²⁾等特性。

在本研究中，吾人利用水熱合成法與乾膠式長晶法製作各種不同二氧化矽結構之抗腐蝕膜。在這項研究中，吾人將探討比較水熱合成法與乾膠式長晶法兩種製程的差別性，並且探討不同的矽原料、濃度、水熱反應時間對抗腐蝕性能的影響，並且探討二氧化矽薄膜的形貌與結構，與抗腐蝕性能之間關係。

2. 實驗方法

2.1 基材前處理

鋁片基材先以丙酮超音波震盪 10 分鐘，然後置於 80°C 烘箱中烘乾 30 分鐘，之後再將基材放入 5N NaOH 中震盪 30 分鐘。結束後，以去離子水沖洗數次，再放入去離子水中震盪 30 分鐘，將表面殘留之 NaOH 去除，置於 80°C 烘箱中烘乾 1 小時，即可取出備用。

2.2 水熱合成法合成 MFI 膜

水熱合成法 MFI 膜配製，先將 TPAOH 及 H_2O 先混合攪拌，即可得到一均相的澄清溶液，再將矽源 TEOS 加入，在室溫下攪拌 4 小時以得到一澄清溶液，即可用來當作水熱合成法之前驅液。此方法之 MFI 前驅液，其成分組成為 100 $\text{SiO}_2(\text{TEOS}) / 82 \text{ TPAOH} / 16432 \text{ H}_2\text{O}$ 。接著將鋁基材垂直放置於鐵氟龍瓶中，並加入 MFI 前驅液使其完全覆蓋基材，在 180°C 下分別反應 12 小時、20 小時以及 40 小時。

2.3 氣相轉換法 MFI 晶種溶液配製

di-water 與 40 % TPAOH 水溶液均勻混合後，再加入矽源(TEOS 或摻入奈米

SiO₂ 顆粒)混合攪拌至均相。(矽源為 TEOS 前驅液比率 = 0.74 TPAOH : 2.88 TEOS : 64.4 H₂O ; 摻入奈米 SiO₂ 顆粒前驅液比率 = 0.74 TPAOH : 0.72 TEOS : 2.16 SiO₂ : 64.4 H₂O)。

配完溶液後，將之放置於圓底瓶中，裝置於旋轉濃縮儀上，外接一抽氣機，再將其置入 50°C 中水浴，打開抽氣機將其揮發之醇抽走，持續 3 h，共移去 11.8 g 之醇。再將溫度提高至 80°C 來濃縮溶液，持續 5 h，共移去 10.6 g 的水，最後溶液中約含有 26.5 wt% 之 SiO₂。此溶液可以經由加乙醇稀釋成不同濃度之 zeolite sol 溶液⁽¹³⁾。

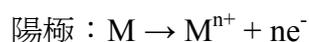
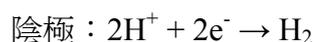
將基材浸泡在 20 wt% 之 MFI 晶種溶液中 5 分鐘，再以 2.4 cm/min 的速率拉升上來，在 60°C 下烘乾 10 分鐘，重覆 3 次並烘乾後，將基材放置於不銹鋼架上，並放置於壓力釜中，底部置放 5 mL 去離子水，密封並在 180°C 下反應 12 小時。

2.4 介孔膜製備

先將 CTAB、H₂O、HCl 先混合攪拌成一澄清的酸性表面活性劑水溶液，在加入 TEOS 攪拌，可以得到一澄清的溶液，其成分組成為 3.0 TEOS : 1.2 CTAB : 2.5 HCl : 100 H₂O。將基材浸泡在介孔膜前驅液中 5 分鐘，再以 2.4 cm/min 的速率拉升上來，在 60°C 下烘乾 10 分鐘，重覆 3 次並烘乾後，將基才放置於不銹鋼架上，並放置於鐵弗龍瓶中，底部置放 5 mL 去離子水，密封並在 135°C 下反應 3 小時。

2.5 沸石膜之電化學極化曲線圖測量

Tafel plot 係針對陰極極化曲線(Cathodic polarization)與陽極極化曲線(Anodic polarization)進行分析，陰極極化曲線代表的是氫離子的還原反應；陽極極化曲線則是金屬基材的氧化反應，兩曲線在最相近的點稱為腐蝕電位，如圖1所示，其反應如下，



塔弗外插法(Tafel extrapolation)在腐蝕電位50 mv區域附近，分別在陰極及陽極曲線上得到一線性區域，稱為塔弗直線區(Tafel region) ($\eta = a + b \log i$)，陰極與陽極極化曲線的塔弗直線區求得斜率 β_a 與 β_c 切線，兩條切線相交於一點，此點對應於X軸之數值，即為腐蝕電流 (I_{corr})，可代表±腐蝕速率，同時可藉由 β_a 、 β_c 及 I_{corr} 求得極化電阻 (R_p)。

在本研究中，吾人利用 Tafel plot 來進行電化學分析，分析條件為分析範圍 -2.0V 到 2.0V，掃描速率為 5 mV/s，分析面積為直徑 1 公分之圓與分析溶液接觸，分析溶液為 3 wt% NaCl。本研究中使用 CHI 627D 此種型號儀器。

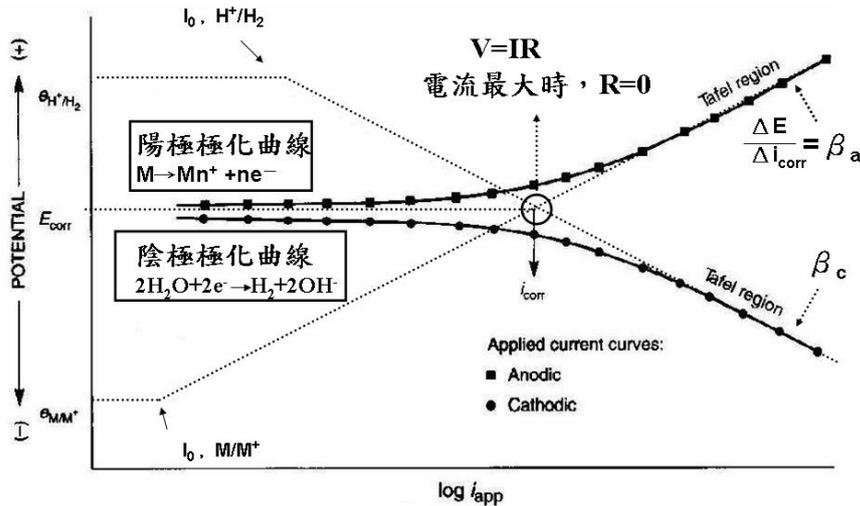


Figure 1. Schematic diagram of Tafel plot

3. 結果與討論

3.1 水熱反應結晶方法探討

經由水熱合成反應，二氧化矽會結晶形成沸石結構，利用原位水熱合成方法，沸石得以沉積在鋁鎂合金表面形成沸石薄膜。圖 2 是不同水熱時間下，鋁鎂合金表面薄膜的 XRD (X-ray 繞射)圖譜。該圖顯示，經由 12 小時水熱反應，所形成之鋁材膜 MFI-WG12 具有明顯繞射特徵峰，其中顯現了鋁鎂合金基材具有之 $2\theta = 45^\circ$ 繞射特徵峰，對照於沸石粉體樣品，該繞射圖譜與 MFI-powder 圖譜完全吻合，可以確認在鋁鎂合金板形成了沸石結晶，屬於純晶相，依據國際沸石學會(International Zeolite Association)命名，稱為 MFI 結晶構造，具有很好的結晶性。水熱合成時間 12 小時 MFI-WG20 仍然具有 $2\theta = 45^\circ$ 繞射特徵峰，一直到水熱合成時間 40 小時 MFI-WG40 繞射圖之 45° 特徵峰消失，可以推論，隨著水熱反應時間越長，沸石膜隨之加厚，膜厚使得鋁板結構已經被蒙蔽，因而未呈現 XRD 特徵繞射圖，其沸石結晶構造一直呈現 MFI 純晶相。

圖 3 是不同的水熱合成時間之 MFI 膜之表面形貌及厚度。可以從圖 a)、c) 和 e) 發現，12 小時、20 小時及 40 小時水熱合成時間製備之 MFI 膜之結晶分別為 $15\ \mu\text{m}$ 、 $25\ \mu\text{m}$ 以及 $50\ \mu\text{m}$ 尺寸大小，其厚度變化分別為 $15\ \mu\text{m}$ 、 $45\ \mu\text{m}$ 以及 $60\ \mu\text{m}$ (圖 b)、d) 和 e)。該圖顯現，延長水熱合成時間得以增加沸石薄膜之厚度及晶粒大小，而沒有再增加結晶度。

利用電化學測量鋁板沸石膜之極化曲線圖，如圖 4，分析其抗腐蝕性能如表 1。結果可以發現不同厚度的 MFI 膜之腐蝕電位都很接近，都在 $-0.6 \sim -0.7\ \text{V/SCE}$ 之間，表示 MFI 膜之抗腐蝕性能接近，但可以發現 40 小時成膜(MFI-WG40)的腐蝕電流密度變小，計算得知，裸鋁片之腐蝕速率為 $94.4\ \text{mpy}$ ，披覆 MFI 膜之腐蝕速率則降至 $6 \times 10^{-4}\ \text{mpy}$ ，達到了百萬倍之腐蝕防護效果。實驗結果(圖 2, 3、表 1)顯示，延長水熱反應時間可以增加 MFI 薄膜厚度，顯著降低腐蝕速率，因而強化鋁板沸石膜之抗腐蝕能力。

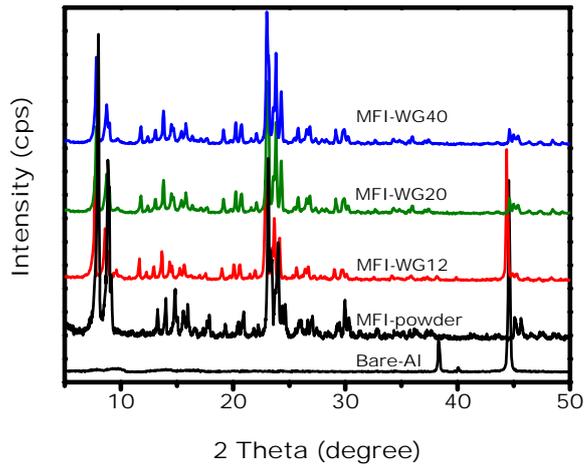


Figure 2. XRD diffraction pattern of MFI film prepared with hydrothermal process at different hydrothermal time. The peak near 45° is the characteristic of Al.

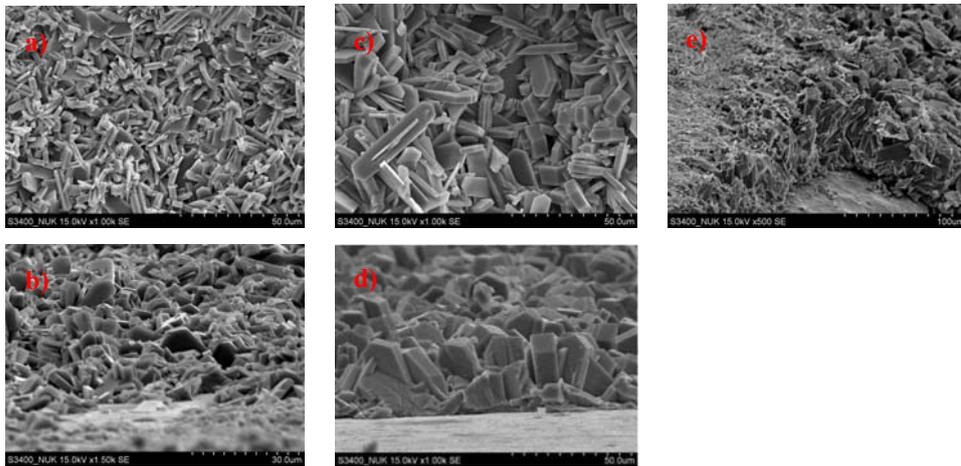


Figure 3. SEM image of MFI film prepared at different hydrothermal time, a) and c) hydrothermal 12h and 20h, respectively. b), d) and e) are cross-sectional image of 12h, 20h and 40h, respectively.

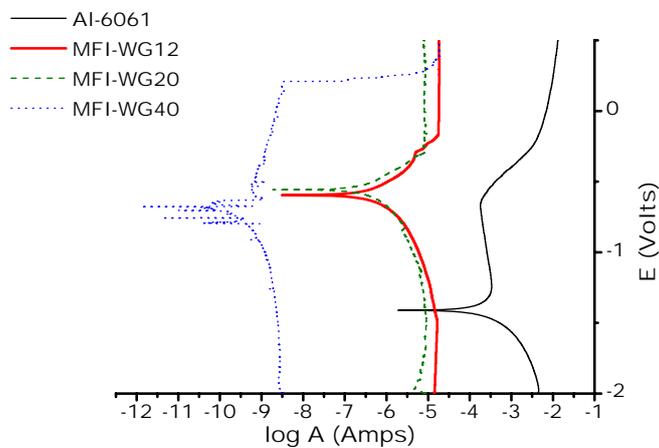


Figure 4. Tafel plot of MFI film coated Al plate prepared from in-situ hydrothermal process.

Table 1. Corrosion parameters derived from the polarization curves of bare and coated alloys plates in 3wt% NaCl solution.

Sample ID	E_{corr} (V/SCE)	$\log i_{corr}$ (A/cm^2)	R_p (Ωcm^2)	Corrosion rate (mpy)
Bare-Al	-1.41	-3.66	2×10^2	94.44
MFI-WG12	-0.60	-6.43	1×10^5	0.20
MFI-WG20	-0.56	-6.46	1×10^5	0.19
MFI-WG40	-0.68	-8.96	4×10^7	$6 * 10^{-4}$

另外，利用乾膠式長晶法製備沸石薄膜，其繞射圖譜如圖 5，雖然 MFI-DG12 特徵峰訊號不強，但 MFI 結構的主要特徵峰在 2θ 位置 $7\sim 8^\circ$ 以及 23° 左右依然明顯存在，夾雜之 15° 、 37° 、 40° 、 45° 繞射峰則是來自於鋁基材本身。其 SEM 圖顯示，從圖 6(a) 以及 (b) 來看，其顆粒大小極其均一，大約介於 $50\sim 100$ nm 左右，從 (c) 則可以看到其薄膜厚度約 $10 \mu m$ 。相對於水熱合成法(圖 3)，乾膠式長晶法所製備之沸石薄膜之表面較為平整，膜內部比較緻密。

在相同的水熱反應時間下，比較不同方法之薄膜之抗腐蝕性能。利用電化學測量，從圖 7 及表 2 可以看出，水熱合成及乾膠式長晶法製備之鋁板沸石膜之腐蝕電位都在 -0.7 V/SCE 左右，顯現一定的抗腐蝕效果，但乾膠式長晶法製得之薄鍍層之腐蝕電流比水熱合成法低了近 2 個級數，明顯的具有更為優越之抗腐蝕效果。

吾人推論，鋁片表面在空氣中容易氧化生成 Al_2O_3 表面薄膜，表面具有羥基 (hydroxyl group $-M-OH$) 官能基，在水熱環境下，於適當溫度及壓力條件下，矽氧化物會與鋁片表面之羥基進行縮和反應，生成 $-M-O-Si-O-$ 化學鍵結，進而直接在金屬表面生長緻密之二氧化矽薄膜，具有優良之機械強度。另一方面，腐蝕來自於電流流動， SiO_2 屬於絕緣體，因此，電子很難藉由薄膜層本身傳導到基材表面，只能經由薄膜層間孔隙內所含之 NaCl 溶液作為電解質進行傳導。藉著提高 MFI 薄膜層厚度或緻密度，薄膜之孔隙度隨之下降，得以降低電子傳輸數量，進而降低腐蝕電流與電流密度，因而提供抗腐蝕功能。

由上述結果發現，不同的水熱結晶方法生成之薄膜都可以具有抗腐蝕效果，其中，乾膠式長晶法成長之沸石膜厚度比水熱合成法制成者較薄，卻有更為優越之抗腐蝕能力，其可能原因為經由乾膠式長晶法所得到的沸石膜之結晶顆粒較小，約為 $50\sim 100$ nm；而水熱法的結晶都在 $10 \mu m$ 以上。在這種情況下，結晶顆粒越小的在排列上，越可以有最密集的排列，這種現象讓 MFI-DG12 的表面比 MFI-WG12 的表面要來的平整，薄膜構造更為緻密(圖 3 d 與圖 6c)，而使得其在抗腐蝕能力上的表現也比較好。

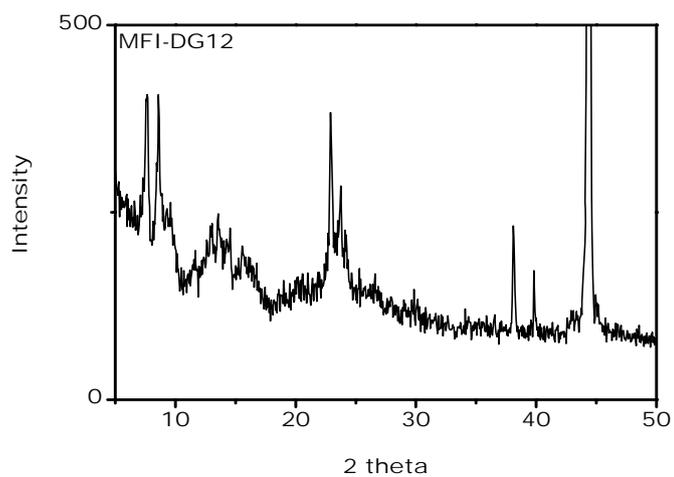


Figure 5. The XRD pattern of MFI film coated Al plate prepared from dry gel process.

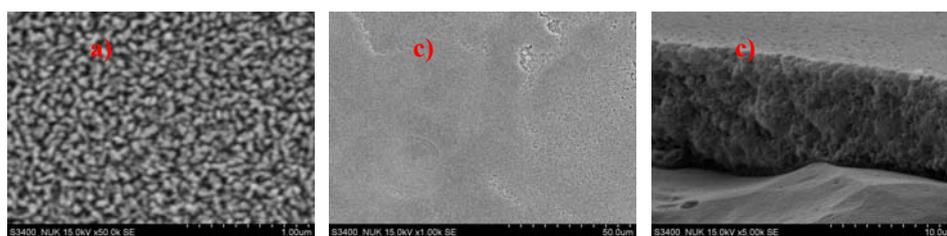


Figure 6. SEM image of MFI film coated Al plate prepared from dry gel process.

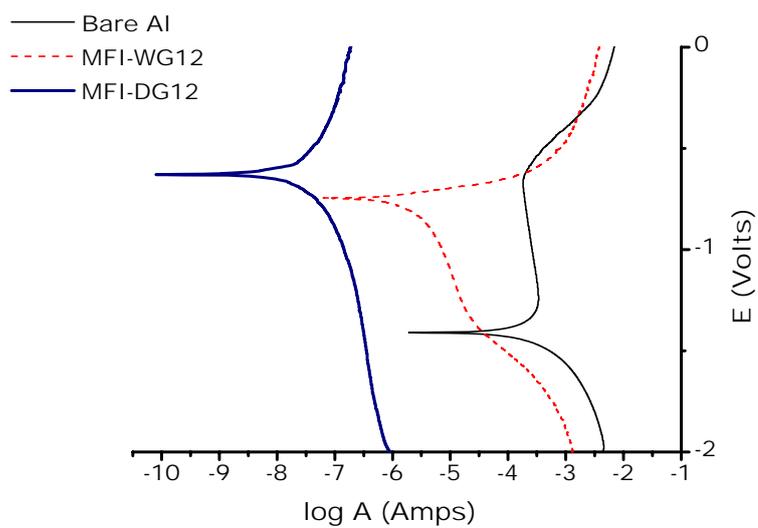


Figure 7. Tafel plot of MFI film coated Al plate prepared from in-situ hydrothermal and dry gel process.

Table 2. Corrosion parameters derived from the polarization curves of different coated method in 3wt% NaCl solution.

Sample ID	E_{corr} (V/SCE)	$\log i_{corr}$ (A/cm^2)	R_p (Ωcm^2)	Corrosion rate (mpy)
Bare-Al	-1.41	-3.66	2×10^2	94.44
MFI-WG12	-0.75	-6.01	1×10^4	0.53
MFI-DG12	-0.63	-7.87	3×10^6	0.01

3.2 乾膠式長晶法之水熱反應器條件

利用乾膠式長晶法進行水熱反應，改變反應瓶內之水量，依據理想氣體，在 180 °C、138.5 mL 反應瓶體積條件下，計算求得飽和蒸汽壓之水量為 0.66 mL。分別以 0.01、0.1、0.5 mL 用水量進行乾膠式長晶成膜，所得之鋁板沸石膜之 XRD 繞射圖(圖 8)顯示，隨著瓶底水量減少時，MFI 特徵峰逐漸變弱。進行電化學極化實驗結果如圖 9 與表 3，反應瓶內使用 0.01 mL 極低水量時(MFI-DG12-0.01w)，沸石膜即有一些抗腐蝕效果，提高反應瓶用水量，沸石膜之抗腐蝕能力隨之提升，當反應瓶用水量接近飽和蒸氣壓時(MFI-DG12-0.5w)，抗腐蝕能力最佳。其中，沸石膜之抗腐蝕能力與 XRD 結晶度強度並無絕對之對應關係。

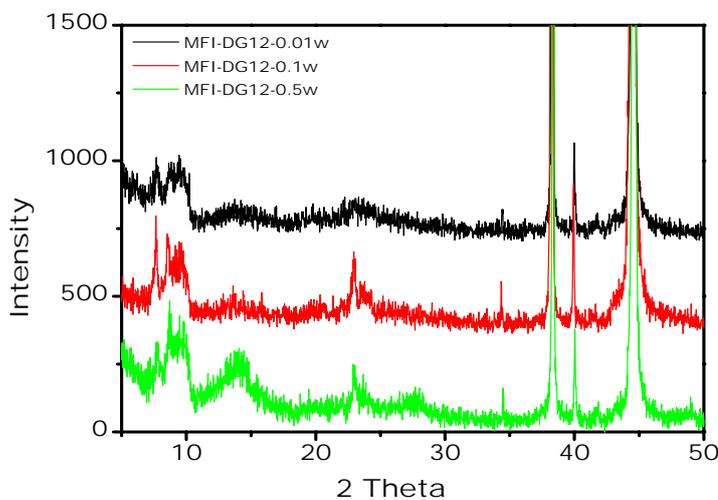


Figure 8. The XRD diffraction pattern of MFI film coated Al plate as prepared with dry gel conversion process using 0.01, 0.1 and 0.5 mL water.

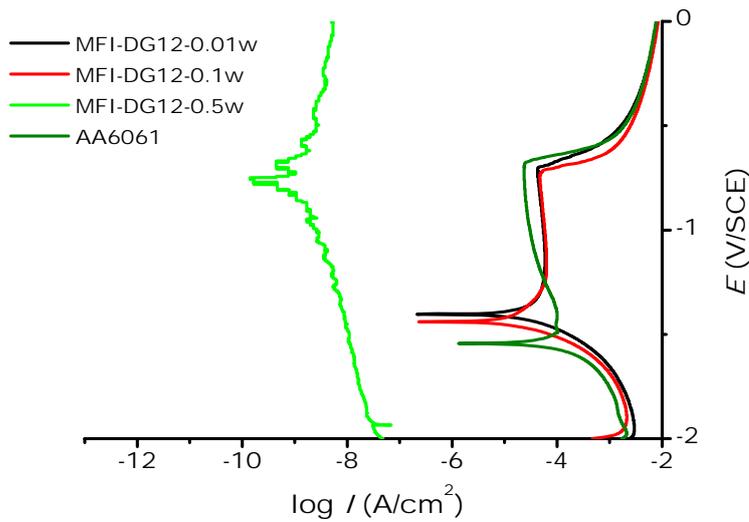


Figure 9. The Tafel plot of MFI thin film of of MFI film coated Al plate as prepared with dry-gel using different water amounts.

Table 3. Corrosion parameters derived from the polarization curves of MFI film coated Al plate as prepared with dry gel method using different water amounts, measured in 3wt% NaCl solution.

Sample ID	E_{corr} (V/SCE)	$\log i_{corr}$ (A/cm^2)	R_p (Ωcm^2)	Corrosion rate (mpy)
Bare-Al	-1.41	-3.66	2×10^2	94.44
MFI-DG12-0.01w	-1.40	-4.56	1×10^3	14.88
MFI-DG12-0.1w	-1.44	-4.74	2×10^3	9.81
MFI-DG12-0.5w	-0.63	-7.87	3×10^6	0.01

3.2 乾膠式長晶法之矽源效應

利用乾膠式長晶法進行水熱反應，採用奈米氧化矽顆粒與矽烷混合物作為矽源(25 % TEOS + 75 % SiO₂)，0.5 mL 水量作為蒸液，改變不同反應時間薄膜，從 XRD 圖(圖 10)可觀察到 3 小時水熱時間即已成長 MFI 沸石膜，隨著水熱反應時間增加，結晶度也逐漸增加。而從 SEM 圖(圖 11)則顯示出隨著水熱反應時間增加，薄膜表面逐漸出現顆粒之形貌，由剖面圖可以觀察到，MFI 膜有良好之緻密度，膜厚則隨著水熱反應時間而逐漸增加，由 4 μm 增厚到 13 μm 。從電化學檢測中(圖 12、表 4)發現到，3 小時水熱時間所成長 MFI 沸石膜(MFI-DG3-75R-0.5w)之腐蝕電流顯著下降，具有良好之腐蝕保護效果。隨著水熱反應時間增長，MFI 沸石膜之腐蝕電流繼續下降，約為 6 小時水熱反應時間成長之 MFI 沸石膜(MFI-DG6-75R-0.5w)達到穩定腐蝕電流值，以腐蝕電流計算，其抗腐蝕能力為裸鋁片之十萬(10⁵)倍。

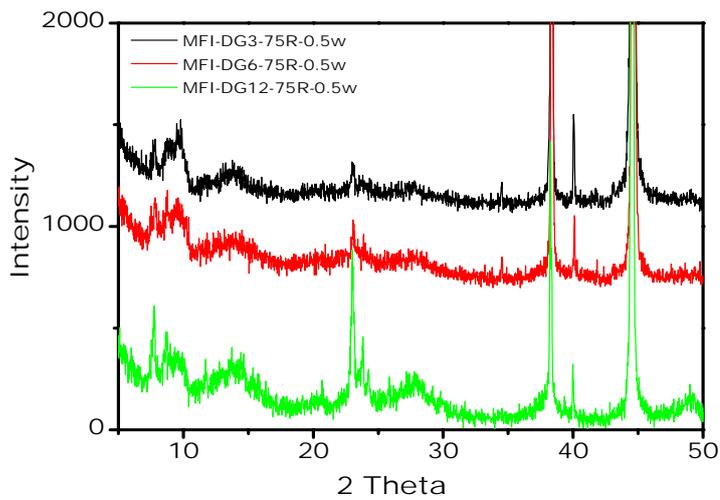


Figure 10. X-ray diffraction patterns of MFI films coated Al plate as prepared with dry-gel using mixed silica sources.

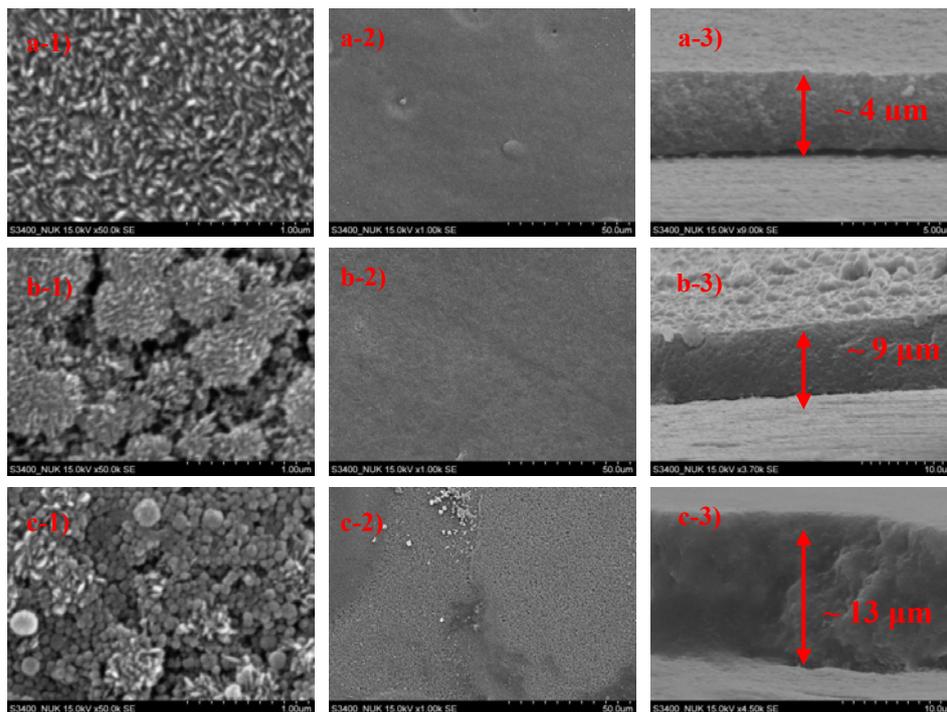


Figure 11. SEM of MFI films coated Al plate as prepared with dry-gel using mixed silica sources, (a) 3 h; (b) 6 h; and (c) 12 h.

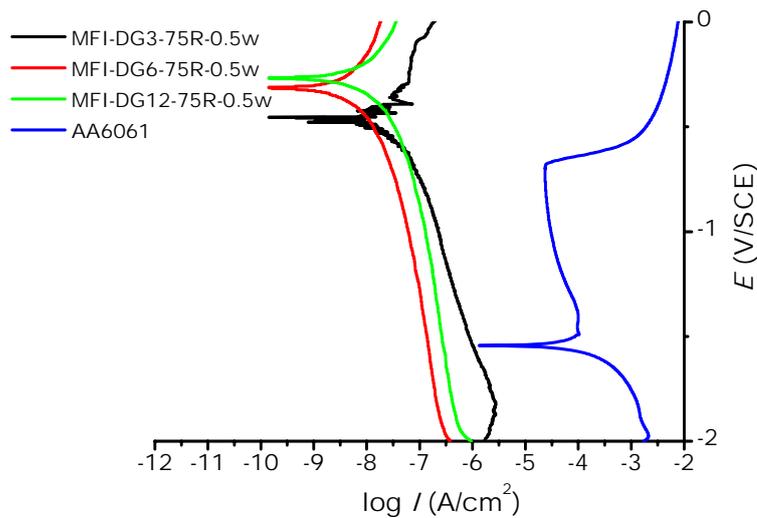


Figure 12. The Tafel plot of MFI film of of MFI film coated Al plate as prepared with dry-gel using different mixed silica sources.

Table 4. Corrosion parameters of MFI film coated Al plate as prepared with dry gel method using mixed silica sources, measured in 3 wt% NaCl solution.

Sample ID	E_{corr} (V/SCE)	$\log i_{corr}$ (A/cm^2)	R_p (Ωcm^2)	Corrosion rate (mpy)
Bare-Al	-1.41	-3.66	2×10^2	94.44
MFI-DG12-0.5w	-0.63	-7.87	3×10^6	0.01
MFI-DG3-75R-0.5w	-0.46	-7.51	1×10^6	1.65×10^{-2}
MFI-DG6-75R-0.5w	-0.31	-8.55	1×10^7	1.50×10^{-3}
MFI-DG12-75R-0.5w	-0.27	-8.44	9×10^6	1.95×10^{-3}

吾人推測，在水熱長晶過程中，二氧化矽逐漸進行原子團重整轉化，矽氧原子團四面體排列形成沸石結構，在矽氧原子團四面體之間形成次埃級(sub angstrom, 0.2 - 0.4 Å)空隙與微米級孔洞(microporous pore, 5 - 6 Å)，所形成之 MFI 沸石之密度低於二氧化矽顆粒，因而隨著結晶度變強，MFI 膜體積隨之增加，導致 MFI 膜厚增加。在所形成之孔洞之中，次埃級空隙尺寸小於空氣與水氣等腐蝕因子分子大小，而微米級孔洞內含有結構導向劑(SDA)因而堵塞住孔洞通道，兩者空隙皆不容許腐蝕因子穿透，因而可以形成一種優良保護膜。MFI 沸石膜之抗腐蝕能力取決於腐蝕因子在沸石膜內之擴散速率，若能增加沸石晶體堆積成膜之緻密度或提高膜厚，皆可以降低介孔洞，因而降低腐蝕因子之擴散速率，藉以提高 MFI 沸石膜之抗腐蝕能力。

如圖 11 所示，MFI 膜一直呈現良好之緻密度，因此，隨著水熱反應時間延長，MFI 沸石膜之結晶度逐漸變強(圖 10)，膜厚隨之增加(圖 11)，因而抗腐蝕能

力隨之增強，在 6 小時水熱時間所生成之 MFI 沸石膜(MFI-DG3-75R-0.5w)已經達到穩定腐蝕電流值，呈現優良之抗腐蝕能力。

3.3 可修護式介孔二氧化矽薄膜

利用乾膠式合成法進行水熱反應， SiO_2 除了形成結晶性孔洞材料外，也能夠合成具有介孔的非結晶性薄膜，相對於孔洞直徑大部分都小於 2 nm 的沸石，介孔膜具有較大的孔洞直徑，在去除模板後，有機會將抗腐蝕劑塗佈的同時也使其吸附在孔洞內部，這樣在外面的抗腐蝕劑被破壞的時候，孔洞內的抗腐蝕劑能夠去填補被破壞的地方，而使得被動的抗腐蝕能夠變成主動的抗腐蝕。

圖 13 中可以發現 Meso-DG12 在 2° 左右有一個訊號峰，表示樣品確實具有介孔，而在鍛燒之後，其訊號峰雖然往高角度偏移，卻依然坐落在介孔的範圍中，所以在去除模板之後，鍍膜仍舊保有介孔，顯示介孔膜具有良好之熱穩定性。

基材與材料之機械強度測定，使用 ASTM (American Society for Testing and Materials) standard D 3359-02 方法做百格刀試驗，圖 14 分別為 MS12、Cal-MS12 與 Cal-MS12-CTAB0.1，樣品等級皆為 4B。將薄膜高溫鍛燒後，介孔薄膜表面無出現剝落情形，表示此膜對於裸鋁片有良好的附著力。雖然無機金屬氧化物塗層相較於高分子塗層困難，但因基材與無機金屬氧化物產生鍵結可得到良好附著力。除此之外，其他文獻也發現利用水熱合成法製備出水滑石⁽¹⁴⁾和沸石⁽¹⁵⁾等金屬氧化物薄膜對金屬基材有很強的附著力。

直接合成的介孔膜 MS12，因含有有機模板 Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)所可視為有機無機複合膜。其接觸角為 106° 顯示具有一定之疏水性質。圖 15 比較 MS12 與裸鋁片之電化學行為，如表 5，可發現 MS12 薄膜的腐蝕電位上升(-1.41 V/SCE \rightarrow -0.37 V/SCE)，腐蝕電流下降四個級數($10^{-3.66} \text{ A/cm}^2 \rightarrow 10^{-7.94} \text{ A/cm}^2$)，顯示出 MS12 薄膜有優異的抗腐蝕能力。

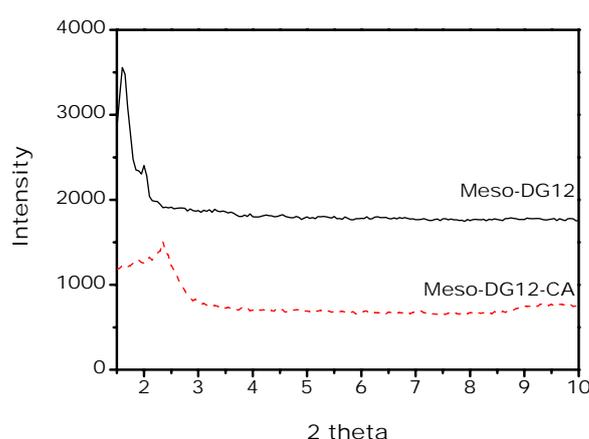


Figure 13. The XRD pattern of Meso-DG before and after calcination.

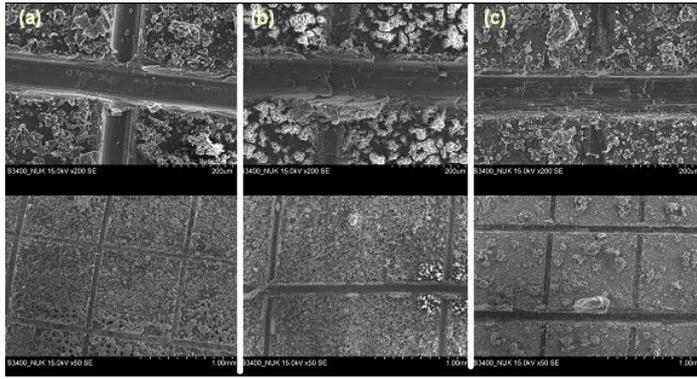


Figure 14. Adhesion test of (a) MS12, (b) Cal-MS12, (c) Cal-MS12-CTAB0.1 film coated AA6061-T6.

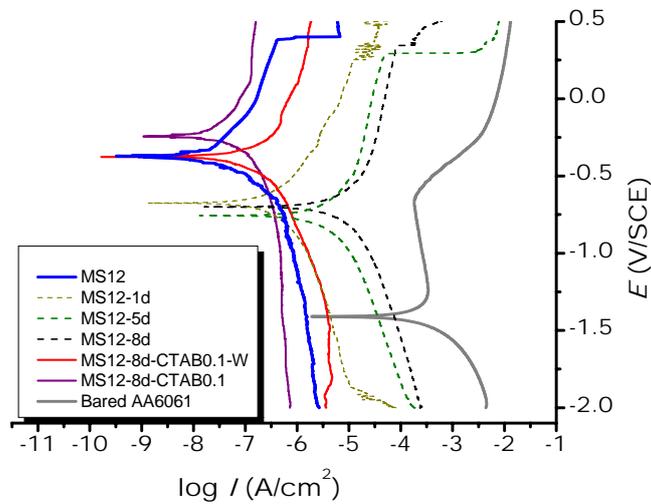


Figure 15. Long term potentiodynamic polarization plot in a 3 wt% NaCl solution of MS12 film.

Table 5. Corrosion parameters derived from the potentiodynamic polarization plots of the bare and different mesoporous silica films coated on Al substrates in a 3 wt% NaCl solution.

Sample ID	E_{corr} (V/SCE)	$\log i_{corr}$ (A/cm^2)	R_p (Ωcm^2)	Corrosion rate (mpy)
AA6061-T6	-1.41	-3.66	2×10^2	94
Meso-DG	-0.37	-7.94	3×10^6	0.006
Long term durability test				
MS12-1d	-0.68	-6.82	2×10^5	0.08
MS12-5d	-0.76	-5.82	2×10^4	0.82
MS12-8d	-0.70	-5.55	1×10^4	1.49
Meso-DG-CA-0.1CTAB	-0.39	-7.54	1×10^6	0.02
Replenishing test				
MS12-8d-CTAB0.1	-0.25	-7.39	1×10^6	0.02
MS12-8d-CTAB0.1-w	-0.38	-7.39	7×10^5	0.02

吾人進行長時間腐蝕測試，分別將 MS12 薄膜浸泡於 3 wt% NaCl 水溶液一天至八天(MS12-1d、MS12-5d、MS12-8d)，從腐蝕測量結果(圖 15，表 4)可得知，隨著浸泡時間的增加，抗腐蝕能力逐漸下降(腐蝕電流： $10^{-7.94}$ A/cm² → $10^{-5.55}$ A/cm²)，但當回填 0.1 M CTAB 於 MS12-8d 薄膜中，無論有無使用蒸餾水沖洗掉多餘的 CTAB 時(MS12-8d-CTAB0.1-w、MS12-8d-CTAB0.1)，MS12 薄膜皆產生自我修復的效果，抗腐能力恢復至與 MS12 相似。

4. 結論

本研究利用簡易的水熱合成法，得以合成一系列「生態環境友好型」的二氧化矽薄膜，適用於大件物件、複雜形狀與高精密度金屬構件之表面處理，具有抗刮、高機械強度與抗腐蝕膜性質，可耐鹽類、酸與鹼之腐蝕。

沸石薄膜之抗腐蝕能力與成膜方法有關，單純沸石包覆在金屬表面並不能具有良好的抗腐蝕能力。利用水熱反應合成法，先在金屬基材上先行塗覆矽化合物，藉由水作為蒸鍍液，進行低壓水熱合成反應，金屬表面之羥基(hydroxyl group -M-OH)與矽氧化合物生成-M-O-Si-O-化學鍵結，進而直接在金屬表面生長緻密之二氧化矽薄膜。乾膠式長晶法所製備的薄膜優於傳統水熱合成法，且其在於副產物及降低成本的方面，也具有較大的優勢。

藉由反應物結構與濃度、水熱條件與水熱反應時間，可以改變二氧化矽結構，並且可以控制薄膜厚度(在數百 nm 到數個 μm 之間)、顆粒大小和薄膜性質。由實驗結果吾人可以發現水熱合成法所合成不同厚度的 MFI 膜都具有抗腐蝕的能力，但對於其抗腐蝕性能卻沒有太大的變化。以 AA6061-T6 鎂鋁合金為例，在 3 wt% NaCl 溶液中，裸片之腐蝕速率為 94 mpy，二氧化矽膜披覆之鎂鋁合金則降至 10^{-4} mpy，達到了百萬倍之腐蝕防護效果。經由 SEM 圖與電化學腐蝕分析，並且進一步利用接觸角與固態核磁共振儀測量薄膜性質可以得知，薄膜腐蝕能力隨著薄膜性質、緻密度而增強，但與薄膜厚度、顆粒型貌及沸石結晶度並無明顯相關性。

從介孔膜去除模板前後，也發現模板對於抗腐蝕的能力是有一定的影響。且介孔膜具有可逆性，可以回填其他高分子。利用這種特殊性質，可以在表面回填腐蝕抑制劑來提升其抗腐蝕的壽命。

參考文獻

- [1] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", Prog. Org. Coat. 33, 1998, pp.91-100.
- [2] T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, "Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials—a review", Prog. Org. Coat. 41, 2001, pp.233-238.
- [3] D. Wang, G.R. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", Prog. Org. Coat. 64, 2009, pp.327-338.
- [4] M. Atik, P. De Lima Neto, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, J. "Sol-gel TiO₂-SiO₂ films as protective

- coatings against corrosion of 316L stainless steel in H₂SO₄ solutions”, *Appl. Electrochem.* 25 (2), 1995, pp.142-148.
- [5] L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo, “Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3”, *Corros. Sci.* 50, 2008, pp.1238-1250.
- [6] N.Y. Chen, W.E. Garwood, F.G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Application*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, 1996. (revised and expanded).
- [7] A. Mitra, Z.B. Wang, T.G. Cao, H.T. Wang, L.M. Huang, Y. Yan, “Synthesis and corrosion resistance of high-silica zeolite MTW, BEA, and MFI coatings on steel and aluminum”, *J. Electrochem. Soc.* 149, 2002, pp.B472-B478.
- [8] X.L. Cheng, Z.B. Wang, Y.S. Yan, *Electrochem.* “Corrosion-resistant zeolite coating by in situ crystallization”, *Solid-State Lett.* 4, 2001, pp.B23-B26.
- [9] D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W.S. Yang, Y. Yan, “Corrosion resistant high-silica-zeolite MFI coating: one general solution formulation for aluminum alloys AA-2024-T3, AA-5052-H32, AA-6061-T4, and AA-7075-T6”, *J. Electrochem. Soc.* 153, 2006, pp.B325-B329.
- [10] G. Chow, R.S. Bedi, Y. Yan, J. Wang, “Zeolite as a wear-resistant coating”, *Microporous Mesoporous Mater.* 151, 2012, pp.346-351.
- [11] D.E. Beving, C.R. O'Neill, Y. Yan, “Hydrophilic and antimicrobial low-silica-zeolite LTA and high-silica-zeolite MFI hybrid coatings on aluminum alloys”, *Microporous Mesoporous Mater.* 108, 2008, pp.77-85.
- [12] G. Chen, D.E. Beving, R.S. Bedi, Y.S. Yan, S.L. Walker, “Initial bacterial deposition on bare and zeolite-coated aluminum alloy and stainless steel”, *Langmuir* 25, 2009, pp.1620-1626.
- [13] Shu G., Liu J.M., Chiang A.S.T., Thompson R.W. “Transparent zeolite film with regular surface patterns”, *Adv. Mater.* 8, 2006, pp.185-189.
- [14] R. Zandi-zanda, A. Ershad-langroudia, A. Rahimia, “Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 2005, pp.1307-1311.
- [15] D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W.S. Yang, Y. Yan, “Corrosion resistant high-silica-zeolite MFI coating - One general solution formulation for aluminum alloy AA-2024-T3, AA-5052-H32, AA-6061-T4, and AA-7075-T6”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 2006, pp.B325-B329.