

電聚合聚苯胺/溶-凝膠雙層膜防止 SAE 1018 鋼片腐蝕研究

林佳君¹、施政淵¹、李攸軒¹、高惠春*¹、吳奇峰²、杜華強²

Corrosion Resistance of SAE 1018 Steel Plates Coated with Electropolymerized PANI/sol-gel Bilayer Films

C. C. Lin¹, C. Y. Hsi¹, Y. H. Lee¹, H-C. I. Kao*¹, C. F. Wu², W. Tu²

Received 1 August 2010; received in revised form 11 June 2011; accepted 20 June 2011

摘 要

本研究探討電聚合聚苯胺(EP)/溶-凝膠(SG)雙層膜對 SAE 1018 鋼片的防銹效果。溶-凝膠溶液含有苯胺、TEOS 以及 PMMA。首先以電聚合聚苯胺於鋼片上，再以旋轉塗佈法將溶-凝膠溶液均勻覆蓋於其表面，即為 EP/SG 雙層膜。實驗條件包含電聚合聚苯胺時間、溶-凝膠溶液反應時間、所含的 PMMA 克數與旋轉塗佈時間。試驗結果顯示最佳防銹膜的膜厚為 5.9 μm ，附著力測試結果其脫落面積小於 5%，硬度為 9 H，開路電位測試結果顯示其腐蝕電位比裸鋼高出 0.340 V，相當於將腐蝕速率由 0.097 mm/y 降低至 0.010 mm/y。

關鍵詞：腐蝕防治；SAE 1018；電動力學；溶-凝膠；聚苯胺。

ABSTRACT

In this research, the anti-corrosion property of electropolymerized aniline (EP)/sol-gel (SG) bilayer films on SAE 1018 steel plates was evaluated. A sol-gel solution was prepared by mixing aniline, TEOS (tetraethyl orthosilicate) and PMMA [poly(methyl methacrylate)]. First, a layer of polyaniline (PANI) was electropolymerized on the steel surface. The sol-gel solution was then applied by spin coating on top of the PANI layer and thereby formed an EP/SG film. Various experimental conditions were considered, including electropolymerization time, reaction time, amount of PMMA, and spin-coating time of the sol-gel solution. The film that provided the coated sample the best corrosion resistance had a thickness of 5.9 μm , a hardness of 9 H and a < 5% area loss during a standard adhesion tape test. According to the open circuit potential measurement at

1 淡江大學化學系

1 Dept. of Chemistry, Tamkang University

2 易達盛有限公司

2 ED-TECH Co., Ltd

* 連絡作者：kaohci@mail.tku.edu.tw

room temperature in a 3% salt solution, the corrosion potential of the coated sample was 0.340 V higher than that of the bare one. In the meantime, the corrosion rate was lowered from 0.097 mm/y to 0.010 mm/y.

Keywords: Anti-corrosion; SAE 1018; Electrodynamics; Sol-gel; Polyaniline.

1. 前言

引起金屬腐蝕的反應條件主要是系統發生電子轉移的氧化還原反應，而且金屬腐蝕的反應速率會受環境溫度、空氣中的氧含量、水分、溼度與電解質濃度的影響。自然界中金屬的腐蝕是屬於電化學侵蝕，這是因為金屬的自由電子在與空氣的接觸下造成電位差所致。一般金屬在接觸含有水與氧的空氣，會緩慢被氧化。甚至放置於酸、鹼或中性鹽類等環境，更加速其腐蝕速率。

MacDiarmid 提出導電高分子具有腐蝕保護的效能^[1]。Camalet 等人研究了對於電聚合聚苯胺使用的三種不同電解液，可發現在酸性的溶液中，聚苯胺薄膜對於鋼片是有保護的效能^[2-4]。於酸性溶液中，使用電聚合的方法，將苯胺電聚合於陽極的工作電極（金屬基材）上，聚苯胺能附著於工作電極表面，形成惰性保護層來覆蓋整個鋼片避免銹蝕的發生^[5]。

溶-凝膠法是一種製造陶瓷和玻璃的方法，主要是藉由無機的烷氧化物 (alkoxide)，在酸或是鹼的催化之下，經過水解後再進行縮合反應完成的^[6]。1950 年代，Roy 和 Osborn 利用溶-凝膠法，以 Al、Si、Ti、Zr 合成新的陶瓷複合材料，在凝膠時可達到高的均勻度^[7-9]。溶-凝膠溶液的塗佈，可以用來作為不銹鋼和合金的防蝕保護^[10]。

Tuken 等人藉由循環伏安法使 PPy (polypyrrole)/PI (polyimide) 沉積在鋼片上，在 3.5% 鹽水的測試中，可發現此鋼片提供了陽極保護的效能^[11]；也提出雙層的 PPy/PPhe (polyphenol) 沉積在鋼片上，在酸性溶液的測試中，雙層的薄膜比單層的薄膜有較好的腐蝕保護^[12]。Hasanov 和 Bilgic 比較沉積在鋼片上單層的 PPy 和 PANI (polyaniline) 與雙層的 PPy/PANI 和 PANI/PPy，發現具有雙層的薄膜的鋼片相對於單層的薄膜有較好的腐蝕保護效能^[13]。林尹壬提出使用苯胺與磷酸作為電解液，利用

電聚合聚苯胺方法，將鋼片電聚合 30 分鐘，其電聚合單層膜的腐蝕電位為 $-0.568 V_{Ag/AgCl}$ ^[14]。

聚苯胺在空氣中有相當高的穩定度，而且原料之取得和合成製備均甚容易，且聚苯胺的單體價格低廉、能用化學合成或電聚合方法於水溶液中合成、也可經由酸或鹼摻雜來改變其型態，同時又具有優異的環境安定性，因而獲得研究學者青睞。由於聚苯胺的特點，且雙層膜優於單層膜，故本研究結合電聚合方法及旋轉塗佈法，探討電聚合聚苯胺(EP)/溶-凝膠(SG)雙層膜防銹效果的影響。

2. 實驗方法

本實驗中使用 SAE 1018 鋼片，備用的鋼片儲存於矽油中。溶液配製皆使用去離子水。首先將鋼片從矽油中取出，使用正己烷(ECHO Chemical，工業級)沖洗數次溶解去除附著於表面上的油漬。再將鋼片浸泡於正己烷超音波震盪 10 分鐘，進一步去除鋼片表面的污漬。使用 100 號砂紙研磨超音波震盪後的鋼片，清除氧化物。最後再將鋼片浸泡於丙酮(ECHO Chemical, 95%)超音波震盪 10 分鐘，清除鋼片表面有機殘留物，再使用去離子水清洗乾淨。

電解液的配製是以 0.15 M 苯胺(Junsei Chemical, 99%)經由蒸餾方式純化，加入 0.20 M 磷酸(Junsei Chemical, 85%)配製。使用鋼片為陽極(工作電極)，不銹鋼為陰極，將兩電極置於電解液中，以直流電源供應器固定電壓 1.0 V 進行電聚合反應，電聚合聚苯胺時間介於 0 ~ 60 分鐘，再以 120 °C 烘乾 30 分鐘。溶-凝膠溶液的製備是將 0.204 mole 純化過的苯胺及 0.030 mole TEOS (ACROS, 98%)溶液攪拌 1 h，再加入 PMMA (Aldrich, MW = 350,000) (2 ~ 3.5 g) 攪拌至溶解，反應 1 到 6 天。旋轉塗佈是將已電聚合的鋼片置於研磨拋光機上，再把溶-凝膠溶液滴在已電聚合的鋼片，研磨拋光機轉速調為 200 rpm 進行旋轉塗佈，塗佈時間為 10 ~ 25 秒。最後再於 120 °C

烘乾 2 h，即完成 EP/SG 雙層膜。

使用恆電位儀 (AutoLab 型號 PGSTAT 100) 作電化學量測，以 Ag/AgCl 電極當作參考電極，白金電極當作指示電極，待測的鋼片當作工作電極。試驗溶液為 3 % (w/w) 的 NaCl 水溶液，開路電位(open circuit potential)量測 3 h 後的電位，為其腐蝕電位。鐵弗曲線(Tafel plot)測試的電位掃描範圍是浸泡 1 h 後的電位± 0.3 V，掃描速率為 1 mV/s，腐蝕速率(R_{corr})由腐蝕電流密度(i_{corr})依式 (1) 換算得知

$$R_{corr} (\text{mm/y}) = 3.27 \times 10^{-3} \cdot i_{corr} \cdot \frac{EW}{(A \cdot d)} \quad (1)$$

其中，EW 為當量(g/eq)；A 為基材面積(cm^2)；d 為基材密度 (g/cm^3)。

附著力測試依 ASTM D3359-02，以百格測試法來判別附著力之等級。鉛筆式硬度計(使用 1 kg 力)，依 ASTM D3363-05 量測硬度。膜厚測定儀 (Fischer Deltas-cope 型號 MP10)利用探針與基材的磁、電感應來測量膜厚。

3. 結果與討論

本實驗分為四部分：(A) 改變電聚合聚苯胺時間，分別為 0 (未進行電聚合反應，只有溶-凝膠單層膜)、15、20、25、30、35、45 和 60 分鐘；(B) 改變溶-凝膠溶液的反應時間，分別為 1、2、3、4、5

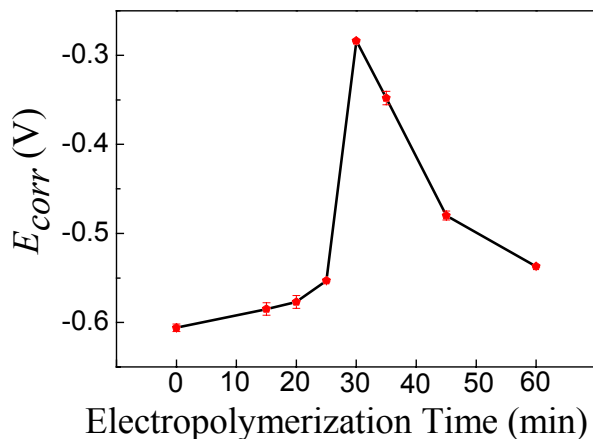


圖 1 OCP 測量 3 h 後的腐蝕電位對電聚合時間作圖。

Figure 1 Corrosion potentials of the coated samples with films prepared at different electropolymerization times.

和 6 天；(C) 改變溶-凝膠溶液中的 PMMA 克數，分別為 2.00、2.50、2.75、3.00、3.25 和 3.50 g；(D) 改變溶-凝膠溶液的旋轉塗佈時間，分別為 10、15、20 和 25 秒。每部分實驗改變一個變因，其他三個為固定值，基礎試驗條件如下：電聚合時間 30 分、反應時間 4 天、PMMA 克數 3.00 g 和旋轉塗佈時間 10 秒。

圖 1 為 OCP 測量 3 h 之後的腐蝕電位對不同電聚合時間作圖。當電聚合時間小於 30 分時，腐蝕電位隨著電聚合時間而增加(愈正)；當電聚合時間超過 30 分鐘後，腐蝕電位則隨著電聚合時間增加而降低。電聚合時間為 30 分鐘時，其腐蝕電位最大(最正)為 $-0.284 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ 。依式(1)腐蝕速率公式計算，其腐蝕速率為 0.010 mm/y 。於本研究裸鋼的腐蝕電位為 -0.624 V ，只有溶-凝膠單層膜的鋼片為 -0.606 V ，顯示 EP/SG 雙層膜的防銹效果優於溶-凝膠單層膜，可將裸鋼的腐蝕速率由 0.097 mm/y 降低至 0.010 mm/y 。

不同電聚合時間製備 EP/SG 雙層膜之性質如表 1 所示，從表中可見膜厚隨著電聚合時間的增加而增加。當電聚合時間超過 30 分鐘時，附著力測試其脫落面積均小於 5%。推測隨著電聚合時間的增加，聚苯胺附著於鋼片會越均勻，有助於塗膜的附著。大部分的雙層膜的硬度為 9 H，這是此種測試法可獲得之最佳值。

當溶-凝膠溶液反應多天後，塗層呈現微黃色。隨著攪拌時間越長，其顏色變化越深，其原因判斷為苯胺可能有部分氧化。圖 2 是腐蝕電位對不同反

表 1. 不同電聚合時間製備 EP/SG 雙層膜之性質。

Table 1 Properties of the EP/SG films prepared at different electropolymerization times.

電聚合時間 (min)	EP/SG 膜厚 (μm)	附著力 (脫落面積%)	硬度
0	2.7	< 5 ~ 15%	8 H
15	4.0	< 5 ~ 15%	8 H
20	4.4	< 5 ~ 15%	9 H
25	5.1	< 5 ~ 15%	9 H
30	5.9	< 5%	9 H
35	6.2	< 5%	9 H
45	6.3	< 5%	9 H
60	7.7	< 5%	9 H

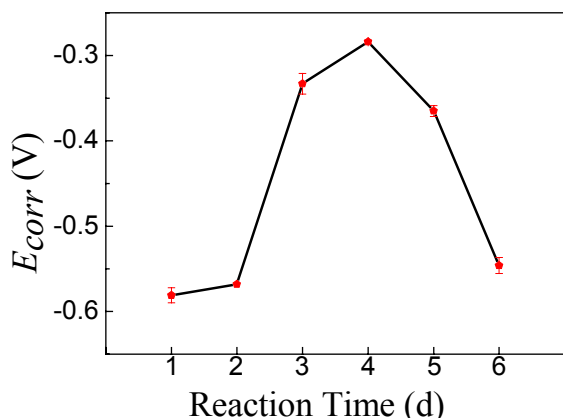


圖 2 腐蝕電位對溶-凝膠溶液反應時間作圖。
Figure 2 Corrosion potentials of the coated samples with films prepared with the sol-gel solutions of different reaction times

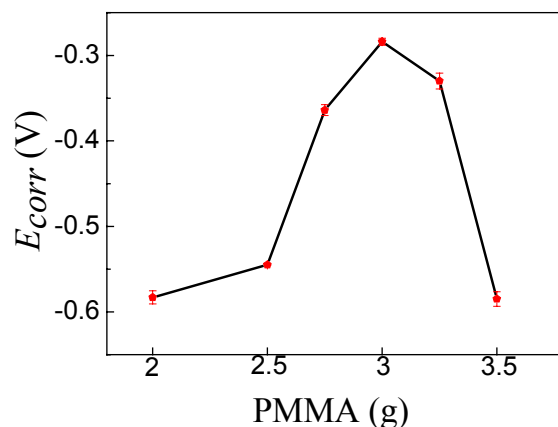


圖 3 腐蝕電位對 PMMA 克數作圖。
Figure 3 Corrosion potentials of the coated samples with films containing different amounts of PMMA.

應時間作圖，當反應時間小於 4 天時，腐蝕電位隨著反應時間增加而增加；當反應時間超過 4 天後，腐蝕電位則隨著反應時間增加而降低。表 2 是不同反應時間製備 EP/SG 雙層膜所得結果，顯示反應時間在 3 天之後，附著力測試之脫落面積均小於 5%。TEOS 具有四個水解官能基，經過水解再進行縮合反應可以形成 SiO_2 的三維網狀結構，相對於具有三個水解官能基的烷氧化物所形成的二維結構較為堅硬，以致從第 2 天起，其硬度均達 9 h。縮合的量增加，三維網狀結構也會增加，溶-凝膠溶液的黏度也隨著反應時間的增加而增加。但反應時間超過 5 天後，推測 EP/SG 雙層膜過於堅硬，將導致裂縫的產生，以致如圖 2 所見腐蝕電位亦相對變差。

圖 3 是腐蝕電位對不同 PMMA 克數作圖，當 PMMA 克數少於 3.00 g 時，腐蝕電位隨著 PMMA 克數增加而增加。當 PMMA 克數超過 3.00 g 時，腐蝕電位則隨著 PMMA 克數增加而降低。PMMA 克數為 3.00 g 時，其腐蝕電位最大，此時苯胺：TEOS：PMMA 的克數比為 6.3：2.1：1.0。由於 PMMA 克數超過 3.00 g 時，溶-凝膠溶液中有未溶的 PMMA 出現，推測產生第二相，因此造成如圖 3 所見電位的下降(愈負)。表 3 是不同 PMMA 克數製備 EP/SG 雙層膜所得結果，膜厚和黏度均隨著 PMMA 克數的增加而增加，當黏度增加，膜厚也會增加，兩者有相同的趨勢。

腐蝕電位對不同旋轉塗佈時間之關係如圖 4 所示。當旋轉塗佈時間超過 10 秒時，腐蝕電位隨著旋轉塗佈時間增加而降低。旋轉塗佈時間為 10 秒時，其腐蝕電位最高(最正)。圖 5 為腐蝕電位與雙層膜膜厚的關係圖，顯示隨腐蝕電位上升，塗佈時間與膜厚卻呈現相反的趨勢，旋轉塗佈時間越長，膜厚越薄，對於防銹效果會較差。表 4 是不同旋轉塗佈時

表 2. 不同溶-凝膠溶液反應時間製備 EP/SG 雙層膜之性質。

Table 2 Properties of the EP/SG films prepared with the sol-gel solutions of different reaction times.

反應時間 (d)	EP/SG 膜厚 (μm)	附著力 (脫落面積%)	硬度	黏度 (cP)
1	3.7	< 5 ~ 15%	8 H	270
2	4.9	< 5 ~ 15%	9 H	277
3	5.3	< 5%	9 H	283
4	5.9	< 5%	9 H	293
5	7.3	< 5%	9 H	295
6	7.5	< 5%	9 H	303

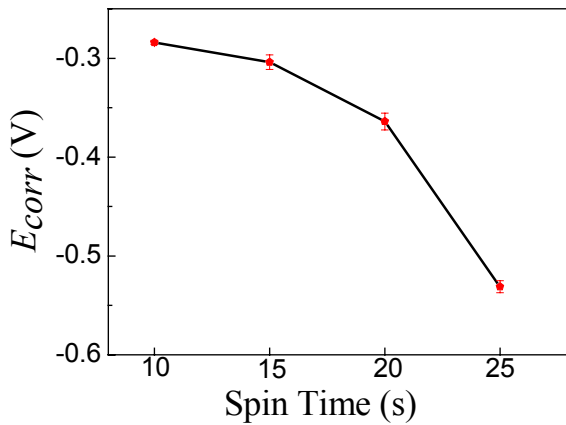


圖 4 腐蝕電位對旋轉塗佈時間作圖。
Figure 4 Corrosion potentials of the coated samples with films prepared under different spinning times.

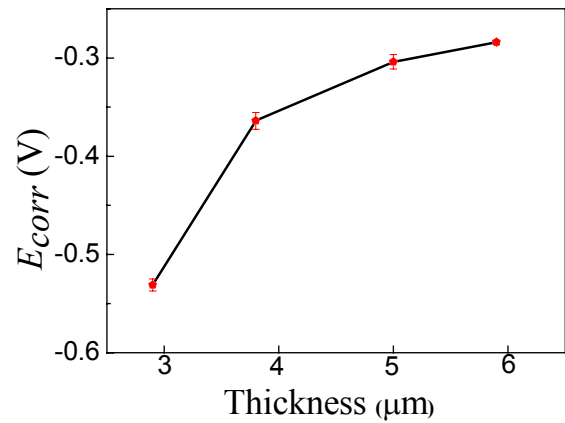


圖 5 腐蝕電位對雙層膜膜厚作圖。
Figure 5 Corrosion potentials of the coated samples with films of different thickness.

表 3. 不同 PMMA 克數製備 EP/SG 雙層膜之性質。

Table 3 Properties of the EP/SG films prepared with different amounts of PMMA.

PMMA (g)	EP/SG 膜厚 (μm)	附著力 (脫落面積%)	硬度	黏度 (cP)
2.00	1.9	< 5%	9 H	125
2.50	2.5	< 5%	9 H	215
2.75	3.8	< 5%	9 H	278
3.00	5.9	< 5%	9 H	293
3.25	6.3	< 5%	9 H	372
3.50	6.6	< 5%	9 H	427

間製備 EP/SG 雙層膜所得結果，從表中推測膜厚至少要 5.0 μm，才会有較佳的防銹效果，所有雙層膜其脫落面積在試驗後均小於 5%，硬度皆為 9 h，與不同 PMMA 克數的實驗結果相同。

4. 結論

將溶-凝膠溶液塗佈於已電聚合聚苯胺的鋼片，可形成 EP/SG 雙層膜。其防銹能力優於溶-凝膠單層膜或電聚合單層膜。最佳防銹膜的膜厚為 5.9 μm，由開路電位之量測結果計算，此防銹膜可將裸鋼的腐蝕速率由 0.097 mm/y 降低至 0.010 mm/y。

誌謝

感謝易達盛公司提供研究經費，中國鋼鐵股份有限公司提供鋼片也一併致謝。

表 4. 不同旋轉塗佈時間製備 EP/SG 雙層膜之性質。

Table 4 Properties of the EP/SG films prepared under different spinning times.

旋轉塗佈時間 (s)	EP/SG 膜厚 (μm)	附著力 (脫落面積%)	硬度
10	5.9	< 5%	9 H
15	5.0	< 5%	9 H
20	3.8	< 5%	9 H
25	2.9	< 5%	9 H

參考文獻

1. A. G. MacDiarmid, Short Course on Conductive Polymers, SUNY, New Platz, NY, USA, 1985.
2. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, K. I. Chane

- Ching, and P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* 416 (1996) 179.
3. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaeh, and P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* 445 (1998) 117.
4. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, T. D. Nguyen, S. Aeiyaeh, M. C. Pham, J. Petitjean, and P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 13.
5. W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, and B. Wessling, *Synth. Met.* 71 (1995) 216.
6. J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667.
7. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) 145.
8. R. Roy and E. F. Osborn, *Am. Miner.* 39 (1954) 853.
9. R. Roy, *Science* 238 (1987) 1664.
10. M. L. Zheludkevich, M. I. Salvado, and M. G. S. Ferreira, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5099.
11. T. Tuken, M. Dudukcu, B. Yazıcı, and M. Erbil, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 273.
12. T. Tuken, G. Arslan, B. Yazıcı, and M. Erbil, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2743.
13. R. Hasanov and S. Bilgic, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) 435.
14. 林尹壬, “添加抑制劑電聚合苯胺增加碳鋼的抗腐蝕研究”, 淡江大學化學系碩士論文, 2010年。

收到日期：2010年8月1日

修訂日期：2011年6月11日

接受日期：2011年6月20日