

介在物對冷軋鋼片斷面銹蝕之影響研究

劉宏義、黃議興、陳淑華、林文豪、張六文

Effects of Inclusions on the Rusting Behavior of Shear Surface of Cold-Rolled Steel Sheets

H. Y. Liou, Y. S. Hwang, S. H. Chen, W. H. Lin, L. W. Chang

摘 要

本文主要研究介在物數量、種類和形態對冷軋鋼片斷面銹蝕程度的影響。研究方法包括：FGA（分氣體分析）法、恆溫恆濕試驗、電化學試驗及微腐蝕試驗。研究結果顯示：(1)冷軋鋼片之氧化介在物和脫氧方式有關，隨著鋁添加，介在物逐漸從以 SiO_2 為主，轉為以 Al_2O_3 為主之複合氧化物，且 MnS 會同時析出，或析出於氧化介在物之外側。(2)隨著氧含量增加，鋼片剪切面發生銹蝕之機會下降；隨著介在物中硫及錳含量之增加，鋼片發生銹蝕之機會增加。(3)冷軋鋼片之 E_o （起始電位）及 E_{eq} （平衡電位）隨著鋼材中硫含量增加而下降， τ （電位降至平衡電位前轉折之時間）和硫含量之相關性則較差。(4)隨著冷軋鋼片硫含量增加，其表面及橫截面試片之腐蝕電流均較大，耐均勻腐蝕性變差；而相同硫含量下，橫截面之耐蝕性又較表面為差。(5)介在物是點銹最重要之起始源，特別是 MnS 或含有 MnS 之複合硫氧化合物。

關鍵詞：介在物、冷軋鋼片、斷面銹蝕。

ABSTRACT

The effects of amount, type and morphology of inclusions on the rusting behavior of shear surface of cold-rolled steel sheets have been investigated in this study. The fractional gas analysis (FGA), humidity cabinet test, electrochemical method and micro-corrosion test were employed. The main results are shown as follows. (1) The variation of type of oxide inclusion was related to the del-oxygen process. The main inclusion was transformed from SiO_2 base oxide to Al_2O_3 base oxide and MnS inclusion precipitated in the matrix or the outside of oxide inclusion while the addition of Al increased. (2) The rusting possibility of the shear surface decreased with increasing oxygen content and increased with increasing S and Mn contents in the inclusion. (3) The E_o and E_{eq} of the cold-rolled steel decreased with the increase of S content, while the relationship between τ and S content was not clear. (4) The corrosion current densities of surface and cross section raised with increasing the S content, especially in the cross section. (5) The inclusion was the main pitting initiation site, particularly the MnS and the complex oxi-sulfide inclusion.

Key words: inclusion, cold-rolled steel sheet, rust of the shear surface.

* 中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處

Deputy-Director, Design Division, National Expressway Engineering Bureau.

一、前言

冷軋鋼片在製造及使用過程中，機械剪切常為其加工程序之一。其易造成鋼片斷面銹蝕，影響冷軋鋼片外觀或後續表面處理性質甚鉅。其中，介在物已經被證實為冷軋鋼片最重要銹蝕起始位置之一，故本文主要研究介在物數量、種類、形態和分佈對冷軋鋼片斷面銹蝕難易程度的影響。

二、實驗方法

1. 材料製備

本研究直接在現場進行熔煉，煉鋼作業以部份鋁脫氧技術來調整適當介在物總量和組成配比，以獲得氧含量約在 30~110ppm 之冷軋鋼片。同時改變 S 含量範圍從 40 到 190ppm，來探討不同 Al_2O_3 、 SiO_2 、MnO 及 MnS 組成對於冷軋鋼片斷面銹蝕之影響。實驗材料之化學成分如表 1 所示，其中 4D258~4D262 變化氧含量，333915~247771 係改變硫含量，而 NSC、KSC 及 SMI 為外購對照料。

2. 介在物種類分析

針對不同氧及硫含量之冷軋鋼片，分別進行

SEM/EDS 及 FGA (分氣體分析) 法之介在物組成定量分析。其中 SEM/EDS 法係利用自行開發之 SEM-S-O 程式，可定量計算鋼材內部之介在物種類及含量⁽¹⁾。而 FGA 法是依據俄羅斯科學研究院鋼鐵研究中心(IMET)與莫斯科大學共同開發的 WOX 軟體，來分析連續升溫控制下所獲得的氧分析圖譜，經自動解析波形，得到各氧化介在物的起始還原溫度(Tbeg)、波峰位置溫度(Tmax)及各子波形的 ppm 定量⁽¹⁾。

3. 腐蝕試驗

(a) 恆溫恆濕試驗⁽²⁾

將冷軋鋼片置於 40°C/95%RH 之恆溫恆濕試驗機內 5 小時及 24 小時，剪切面位置朝上，觀察生銹點數目及生銹面積比例。試片尺寸約 5cm×5cm，並改變切刀間隙，以獲得不同彎垂、剪斷面及拉斷面之比例，來探討加工對耐蝕性之影響。

(b) 電化學試驗

將冷軋鋼片置於 0.05M NaCl+0.1N H_3BO_3 溶液中，測試開路電位(OCP)對時間之變化情形，用以判定介在物對鋼片銹蝕發生難易程度之影響。

表 1 冷軋鋼片化學成分
Table 1 Chemical compositions of cold-rolled steel sheets (wt%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Otot
4D258	46	0.33	0.21	0.091	73	0.005	27	110	78.4
4D258	39	0.3	0.25	0.087	82	0.002	21	55	59.2
4D260	35	0.3	0.26	0.086	70	0.004	22	70	62.4
4D261	27	0.31	0.24	0.086	83	0.005	34	30	29.5
4D262	25	0.31	0.25	0.09	95	0.004	31	95	49.4
333915	40	0.31	0.17	0.093	70	0.003	24	---	---
333947	40	0.31	0.25	0.083	80	0.005	23	---	---
333954	50	0.32	0.24	0.088	100	0.003	28	---	---
333975	40	0.3	0.21	0.082	60	0.004	18	---	---
247771	30	0.31	0.24	0.11	170	0.001	28	---	---
NSC	20	0.29	0.21	0.072	40	---	15	---	---
KSC	33	0.36	0.27	0.077	40	---	11	---	---
SMI	30	0.34	0.29	0.08	190	---	20	---	---

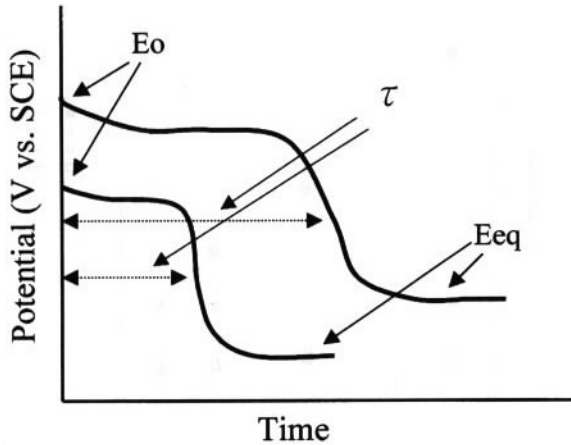


圖 1 典型開路電位對時間變化曲線。
Fig. 1 Typical open circuit potential vs. time curve.

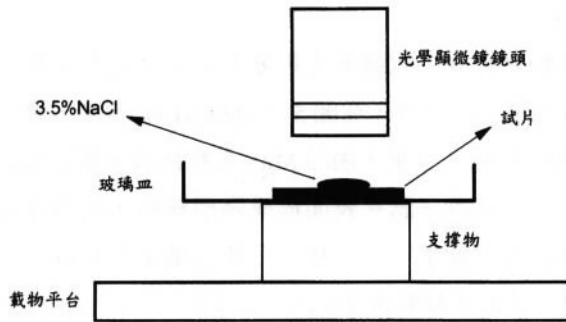


圖 2 冷軋鋼片點銹起始位置即時監控試驗示意圖。
Fig. 2 Schematic diagram of in-situ monitoring pitting initiation site of cold-rolled steel sheets.

典型之曲線如圖 1，其中 E_0 （起始電位）對應於一開始介在物起始缺陷面積， τ （電位降至平衡電位前轉折之時間）與試片銹蝕破壞速率有關，而 E_{eq} （平衡電位）為試片最終的腐蝕性趨勢。 E_0 愈低， τ 愈小，及 E_{eq} 愈低，則試片銹蝕傾向愈大。

另外，亦將部分冷軋鋼片置於 0.035wt% NaCl 溶液中，進行電化學極化曲線量測，以評估不同介在物對底材耐蝕性質之影響。

(c) 微腐蝕試驗⁽³⁾

微腐蝕試驗是用來偵測碳鋼中活性介在物及孔蝕敏感性之方法。先將試片以鑽石膏研磨拋光，

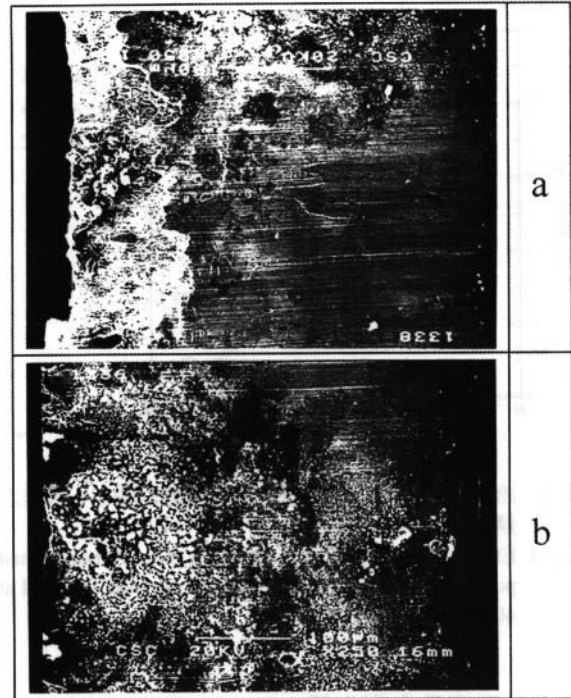


圖 3 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗(a)5 小時及 (b)24 小時後之剪切面銹蝕情形。
Fig. 3 Rusting morphology of shear surface of a cold-rolled steel wheel in air with 95%RH at 40°C for (a) 5 and (b) 24 hours.

置於 3.5wt% NaCl 溶液中 60 秒，取出以 SEM 觀察點銹發生之位置與介在物種類之相關性。另外，為了分離出活性介在物及非活性介在物對點銹影響之差異，設計出即時(in-situ)觀察系統。試驗方法如圖 2 所示，將拋光試片先黏於玻璃皿上，直接放置於光學顯微鏡上。接著滴一滴 3.5wt% NaCl 於試片表面，監控發生銹蝕之位置與介在物之關係。

三、結果與討論

1. 恆溫恆濕試驗

圖 3 是冷軋鋼片經 40°C/95%RH（相對濕度）擺放 5 小時及 24 小時之剪切面銹蝕情形，可清楚看到銹點大多數均由拉斷面位置（因拉斷面之表面能量較高）開始起始，逐漸成長，最後會擴及剪

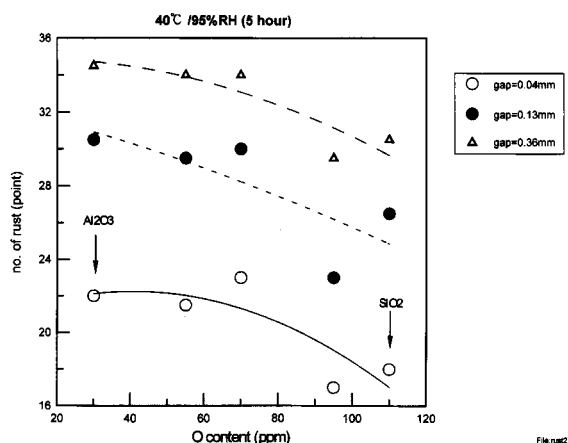


圖 4 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗 5 小時後之銹點數目與自由氧關係。

Fig. 4 Effect of free oxygen content on the number of rust point of a cold-rolled steel sheet in air with 95%RH at 40°C for 5 hours.

斷面，而導致全面生銹。

圖 4 是冷軋鋼片經 5 小時恆溫恆濕試驗後之銹點數目和鋼材中自由氧含量之關係圖，隨著氧含量增加，銹點發生之數目會下降。圖 5 為 SEM/EDS 配合 SEM-S-O 分析軟體所計算出冷軋鋼片氧含量與介在物種類關係，隨著鋼液加鋁量的增加，脫氧量會增加，鋼液之自由氧減少。同時介在物種類逐漸從以 SiO₂ 為主，轉為以 Al₂O₃ 為主的分佈形態。若以 FGA 法針對相同鋼料進行分析，同樣發現氧含量較高之鋼料，其氧波峰以 peak 3 (SiO₂ 主峰) 為主，而低氧含量則含較多之 Al₂O₃ (peak4)，且總介在物數量亦較少 (表 2)。圖 5 也發現鋼材中氧含量越低，MnS 數量越多，而 MnO 之含量越少。這是因為提高鋼液之除氧率，會增加硫在鋼液中之固溶率，使得 MnS 之數量增加，同時橢圓形之 I 型 MnS 轉變為長條狀 II 型 MnS 之機會亦增加⁽⁴⁾。

若對照介在物種類分析，可知高氧介在物以 SiO₂ 為主，而低氧介在物含較多之 Al₂O₃。由於 Al₂O₃ 介在物之穩定性較 SiO₂ 高，其與底材本身之電位差會較大，此結果將導致 Al₂O₃ 介在物周圍之

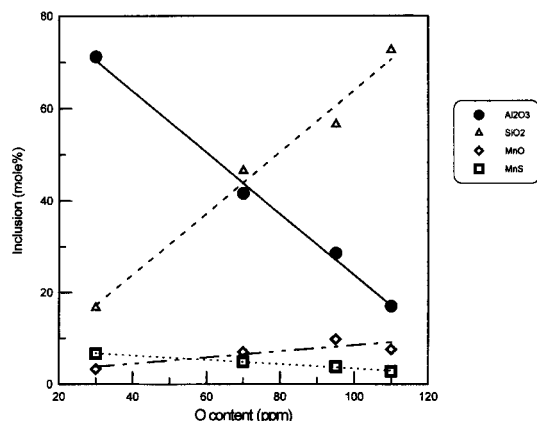


圖 5 冷軋鋼片氧含量與介在物種類關係。

Fig. 5 Effect of free oxygen content on the types of inclusions of cold-rolled steel sheets.

鐵較易腐蝕，故總氧化物雖減少，銹點發生數目反而增加。另外，從圖 5 可發現 Al₂O₃ 愈多，會伴隨較多 MnS 含量，由於 MnS 是點銹最重要之起始位置，其會在試片表面形成陽極缺陷，使得點狀銹蝕提早發生⁽⁵⁻⁷⁾，故此可能也是氧含量較低鋼材，銹蝕卻較嚴重之原因。圖 4 中另外可看到隨著剪切間隙之增加，其起始銹點之數目會增加，這是由於間隙增大會提高拉斷面之面積，因而增加銹蝕發生之機會。

圖 6 及圖 7 是 Mn 及 S 含量對冷軋鋼片銹蝕之影響，隨著底材 Mn 含量增加，其恆溫恆濕試驗後之銹點數目有增加之趨勢。但底材 S 含量對銹點數目之影響，卻是先增加再降低。由於硫化錳介在物是最重要之銹點起始源，故點銹起始位置應該和 Mn 及 S 之變化趨勢有一致性。為了澄清 MnS 介在物和銹點起始位置相關性，先將鋼材中介在物以電解方式與母材分離，再以 ICP 來分析實際介在物中之 Mn 及 S 含量 (由於介在物電解後係以濾紙過濾，濾膜孔隙為 0.2μm，故此法會忽略較小顆粒介在物之影響)。電解分離分析法之溶液為 10%AA 電解液，電位設定 -100mV，電解時間約 70~100 分鐘，結果如表 3。將介在物中之 Mn 及 S

表 2 冷軋鋼片內部氧化物 FGA 分析
Table 2 FGA analysis of oxide inclusions in cold-rolled steel sheets

Sample No.		047(258)	072(259)	566(260)	518(261)	515(262)
Oxygen, ppm	Total	120.8±3.5	95.8±4.5	79.5±1.5	43.1±2.7	63.8±3.7
	In Sample	112.4±2.0	89.1±3.0	75.0±0.7	37.8±3.4	57.8±3.8
	In Peaks	106.4±3.0	82.5±3.6	69.8±1.7	33.8±1.2	52.1±1.9
	n	3	6	2	3	6
Peak 1	Oxyg, ppm	2.7±0.6	4.0±1.2	3.2±0.2	(0.8)	3.7±0.5
	Tbeg, °C	1213±55	1201±34	1238±57	1210	1209±37
	Tmax, °C	1275±33	1286±21	1297±51	1259	1300±32
	n	3	6	2	1	6
Peak 2	Oxyg, ppm	5.7±1.8	5.8±1.6	5.7±0.8	4.8±0.3	4.8±0.6
	Tbeg, °C	1268±59	1293±20	1290±55	1245±21	1309±33
	Tmax, °C	1310±63	1357±23	1362±41	1344±8	1377±25
	n	3	6	2	3	6
Peak 3 SiO ₂	Oxyg, ppm	87.0±3.1	57±4.7	47.8±0.3	17.3±3.9	32.6±1.9
	Tbeg, °C	1317±40	1331±26	1340±53	1324±23	1349±24
	Tmax, °C	1425±22	1410±22	1425±41	1446±16	1429±23
	n	3	6	2	3	6
Peak 4 SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Oxyg, ppm	6.8±3.8	9.6±0.9	8.5±0.2	5.8±3.0	6.5±1.0
	Tbeg, °C	1465±9.9	1423±25	1437±41	1466±31	1438±25
	Tmax, °C	1517±19	1467±27	1485±42	1543±40	1480±25
	n	3	6	2	3	6
Peak 5 SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Oxyg, ppm	2.5±0.3	4.6±2.3	3.5±0.1	(2.3)	3.2±0.9
	Tbeg, °C	1533±25	1479±26	1495±37	1521±1	1489±36
	Tmax, °C	1562±17	1530±31	1547±12	157±12	1539±22
	n	3	6	2	2	6
Peak 6 FeO-Al ₂ O ₃	Oxyg, ppm	1.7±0.4	(1.6)	(1.1)	1.8±0.7	(1.3)
	Tbeg, °C	1585±39	1541±32	1502	1593±20	1541±19
	Tmax, °C	1645±37	1595±42	1590	1640±33	1587±21
	n	3	5	1	3	5

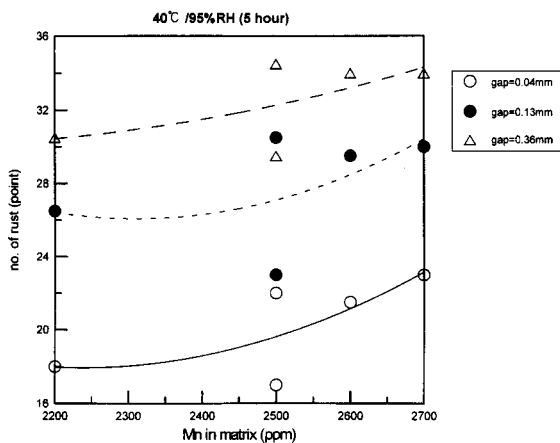


圖 6 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗 5 小時後之銹點數目與鋼材中錳含量關係。
Fig. 6 Effect of Mn content in matrix on the number of rust point of cold-rolled steel sheets in air with 95%RH at 40°C for 5 hours.

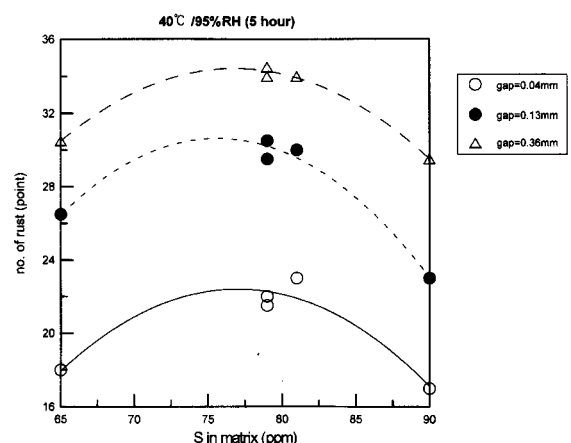


圖 7 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗 5 小時後之銹點數目與鋼材中硫含量關係。
Fig. 7 Effect of S content in matrix on the number of rust point of a cold-rolled steel sheet in air with 95%RH at 40°C for 5 hours.

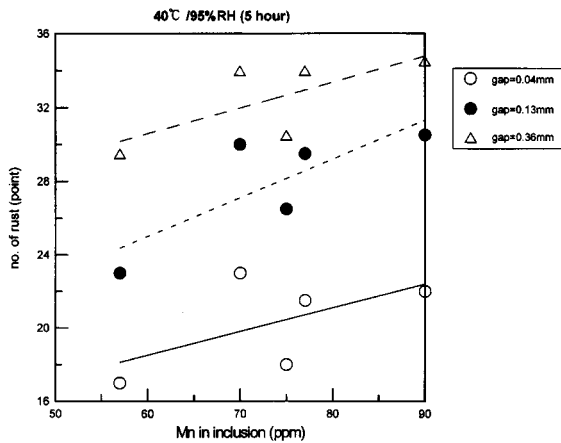


圖 8 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗 5 小時時候之銹點數目與介在物中錳含量關係。
Fig. 8 Effect of Mn content in inclusion on the number of rust point of a cold-rolled steel sheet in air with 95%RH at 40°C for 5 hours.

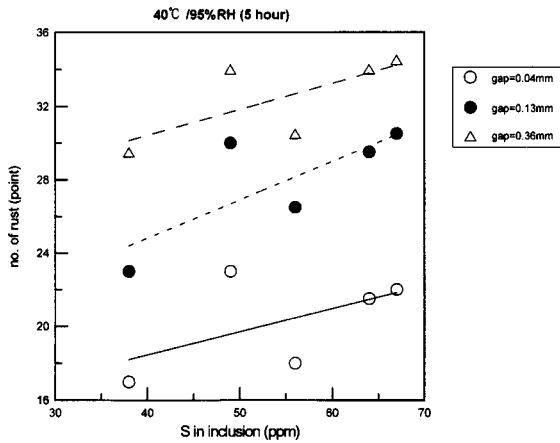


圖 9 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗 5 小時時候之銹點數目與介在物中硫含量關係。
Fig. 9 Effect of S content in inclusion on the number of rust point of a cold-rolled steel sheet in air with 95%RH at 40°C for 5 hours.

對銹點起始位置作圖如圖 8 及 9，此時發現冷軋鋼片斷面銹點數目確實正比於介在物中之 Mn 及 S 含量，亦即證實介在物本身所含之 MnS 才是點銹最主要起始位置。另外也可以推斷出太小之介在物，對於銹點起始位置貢獻不大，可能之分界線在 0.2 μ m 左右（此為過濾膜使用之孔隙大小）。根據 Ke 等人⁽⁸⁾之研究，發現 MnS 介在物小於 0.7 μ m，

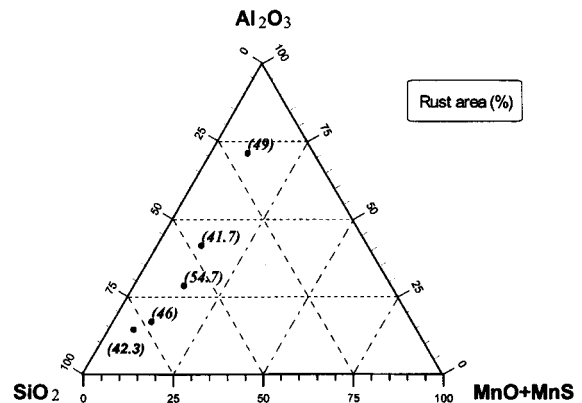


圖 10 冷軋鋼片經 40°C/95%RH 恆溫恆濕試驗 24 小時時候之生銹面積與介在物總類及數量關係。
Fig. 10 Effect of types and amounts of inclusions on the rust area of cold-rolled steel sheets in air with 95%RH at 40°C for 24 hours.

即不誘發孔蝕，其結果可印證本推論。

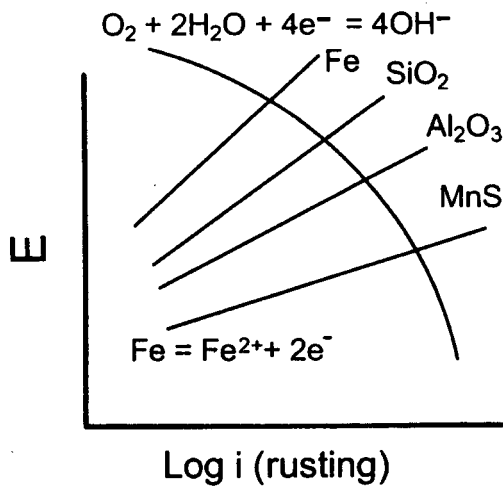
圖 10 為主要介在物種類及數量對冷軋鋼片銹蝕之相關性，可以更清楚瞭解當介在物 SiO₂ 含量增加時，耐蝕性最佳；Al₂O₃ 增加時其次，而 MnS 及 MnO 含量增加時，耐蝕性最差，相似之結果也見於 Shimada 等人⁽²⁾之研究。

關於介在物與鋼材銹蝕之關係，有許多學者提出不同機構。主要有：(a)岡田秀彌等人⁽⁶⁾所提之機構：MnS 介在物起始銹蝕共有三個階段，第一階段為 $\alpha(\text{Mn,Fe})\text{S}$ 介在物溶解於鋼片表面之露水中。第二階段已溶解之 $\alpha(\text{Mn,Fe})\text{S}$ 中的 Mn 離子重新析出，形成膠質狀的 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ 於 $\alpha(\text{Mn,Fe})\text{S}$ 介在物周圍。第三階段為膠質狀 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ 顆粒大量吸水加速濕腐蝕，紅銹(γFeOOH)開始生成。(b)Eklund⁽⁷⁾認為硫化物是孔蝕最重要的起源，特別是複合型硫化物。介在物中 Al₂O₃ 周圍常附著(Ca,Mn)S 介在物，而孔蝕優先起始於硫化合物之近氧化物處。其中低 Mn 之(Ca,Mn)S 較活性，高 Mn 之(Ca,Mn)S 較鈍性。在介在物周圍之硫化物易溶解，其會影響介在物附近之底材金屬，相對於其他位置呈活性。綜合文獻報導及實驗結果，

表 3 冷軋鋼片 Mn 及 S 於母材及析出物之含量分析
Table 3 Mn and S contents of matrices and inclusions of cold-rolled steel sheets

	Mn		S	
	原始含量(%)	析出物含量(ppm)	原始含量(ppm)	析出物含量(ppm)
NSC	21	57	40	22
KSC	27	59	40	19
SMI	29	177	194	149
047(258)	22	75	65	56
072(259)	26	77	79	64
566(260)	27	70	81	49
518(261)	25	90	79	67
515(262)	25	57	90	38

(1) 電位影響



(2) 水解反應

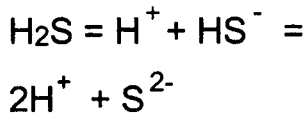
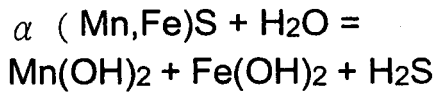


圖 11 介在物對冷軋鋼片銹蝕速率之影響機構。
Fig. 11 Mechanism of the effect of inclusion on rusting behavior of cold-rolled steel sheets.

含有硫化錳之複合介在物是鋼片銹蝕起始位置，其影響機構如圖 11 所示。此乃因電位與底材差異較大或易發生水解反應，使得硫化錳之致銹能力較其他氧化物強。

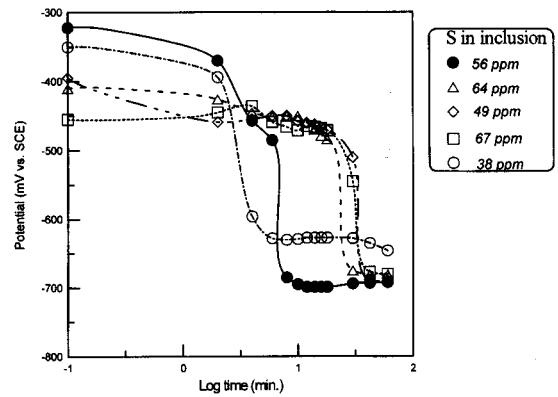


圖 12 不同介在物硫含量的冷軋鋼片在 0.05M NaCl+0.1N H3BO3 溶液中之電位對時間變化關係。
Fig. 12 Potential vs. time curves of different S content in inclusion of cold-rolled steel sheet in 0.05M NaCl+0.1N H3BO3 solution.

2. 電化學試驗

圖 12 是不同介在物硫含量的冷軋鋼片在 0.05M NaCl+0.1N H3BO3 溶液中之開路電位對時間變化關係圖，可以發現介在物中硫含量愈高，其 E₀ 愈低。其變化程度可以從 -330mV 降低至 -450mV。由於 E₀ 值高低直接對應到試片起始缺陷面積^(9,10)，E₀ 值愈往活性態移動，試片之缺陷位置愈多，銹點愈容易生成，故此電化學試驗可以印證前節實際曝露試驗之結果。圖中另一個重要參數為 E_{eq}，E_{eq} 和最終試片耐蝕性有關，其受合金元素之影響較大。從圖中大致可看出硫含量最低之試片具有最高之 E_{eq} 值（約

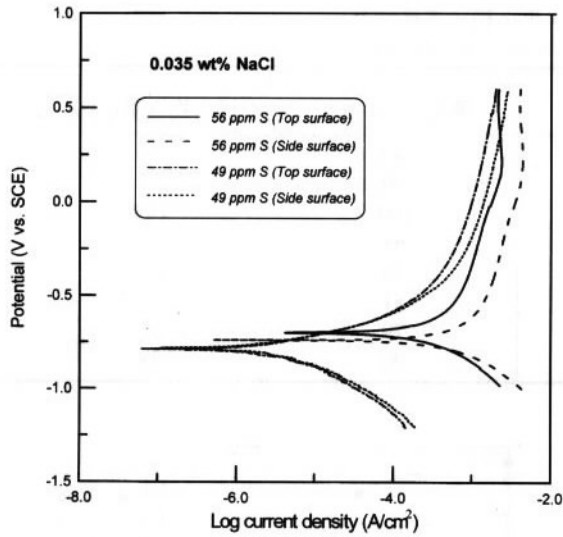


圖 13 不同介在物硫含量的冷軋鋼片在 0.035wt%NaCl 溶液中之電化學極化曲線。

Fig. 13 Potentiodynamic polarization curves of different S content in inclusion of cold-rolled steel sheets in 0.035wt% NaCl solution.

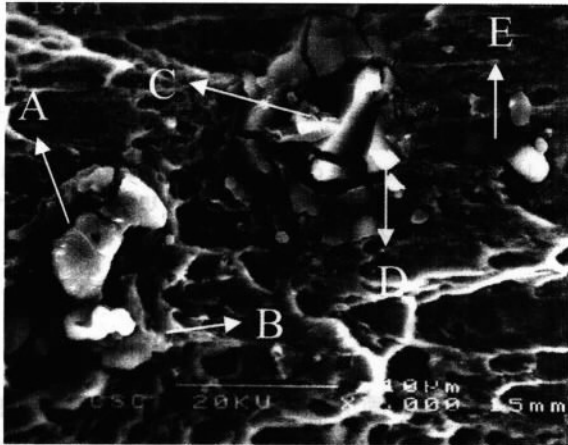


圖 14 247771 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡 60 秒後之斷面 SEM 影像及 EDS 分析。

Fig. 14 SEM micrograph and EDS analysis of fracture surface of a cold-rolled steel sheet (No. 247771) in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

-650mV)，但其他試片之變化則較無規則性。另外，電位降至平衡電位前之轉折時間(τ)和銹蝕速率也有密切關係^(9,10)，但其同時受到介在物及合金元素之影響，故與介在物中硫含量之相關性也不佳。

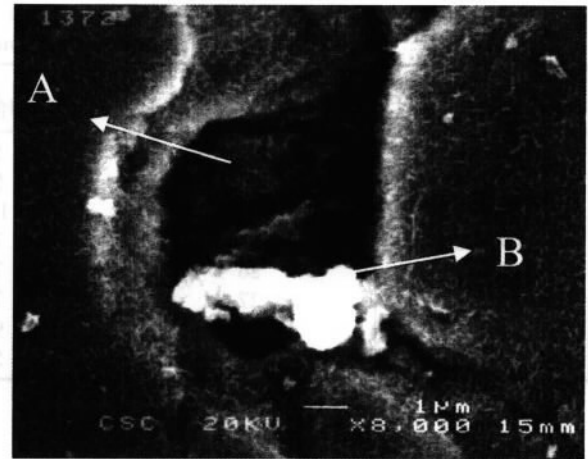


圖 15 247771 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡 60 秒後之斷面 SEM 影像及 EDS 分析。

Fig. 15 SEM micrograph and EDS analysis of fracture surface of a cold-rolled steel sheet (No. 247771) in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

圖 13 為不同介在物硫含量的冷軋鋼片在 0.035wt% NaCl 溶液中之電化學極化曲線圖，圖中發現隨著介在物中硫含量增加，其陰極及陽極曲線電流密度均增加，且腐蝕電流密度也從 5×10^{-6} (A/cm^2) 大幅度增加至 6×10^{-4} (A/cm^2)，特別是在鋼片側面之結果。此現象顯示，介在物中硫含量增加，不但會提高鋼片點銹發生之機率，同時也會加速底材之均勻腐蝕速率。

3. 微腐蝕試驗

圖 14 為編號 247771 冷軋鋼片剪切面經 3.5wt% NaCl 浸泡 60 秒後之 SEM 影像及 EDS 分析，可發現許多點銹發生於拉斷面位置。腐蝕生成物經 EDS 分析，除了殘存之 NaCl 溶液外，尚可分析到含有 MnS 及 SiO_2 。進一步以酒精清洗試片，去除較鬆散之腐蝕生成物後，可明確判斷銹點起始位置含有大量之 MnS (圖 15)。但由於拉斷面表面粗糙度太大，並不易釐清介在物對於斷面銹蝕之角色，故後續實驗改以直接拋光試片，來觀察點銹生成之特徵。

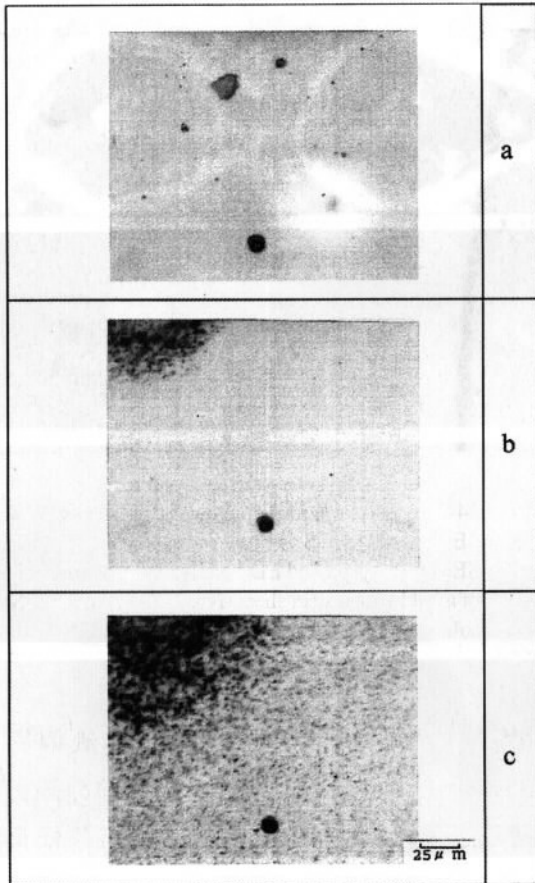


圖 16 (a) 4D261 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡前及浸泡(b) 3 分鐘、(c) 10 分鐘之銹蝕金相觀察。

Fig. 16 OM observation of rusting behavior of a cold-rolled steel sheet (No. 4D261) in 3.5% NaCl solution for (a) 0, (b) 3, (c) 10 minutes.

圖 16 為 4D261 冷軋鋼片經 3.5wt% NaCl 溶液浸泡前後之點銹成長即時觀察結果，發現介在物雖經長達 10 分鐘溶液浸泡，也不發生點銹。此類介在物屬於非活性介在物(Inactive inclusion)，後續進一步分析會發現大多為不含 MnS 之複合氧化介在物。圖 17 為上述非活性介在物附近之點銹生長情形，環狀銹蝕發生於活性介在物(Active Inclusion)，且隨著時間增加，銹區逐漸向外擴大，直到受到其他區域之浮銹飄來影響，才停止繼續觀察。由這兩圖之金相觀察結果，可以明確瞭解介在物分為活性及非活性兩類，兩者對於點銹之影響有

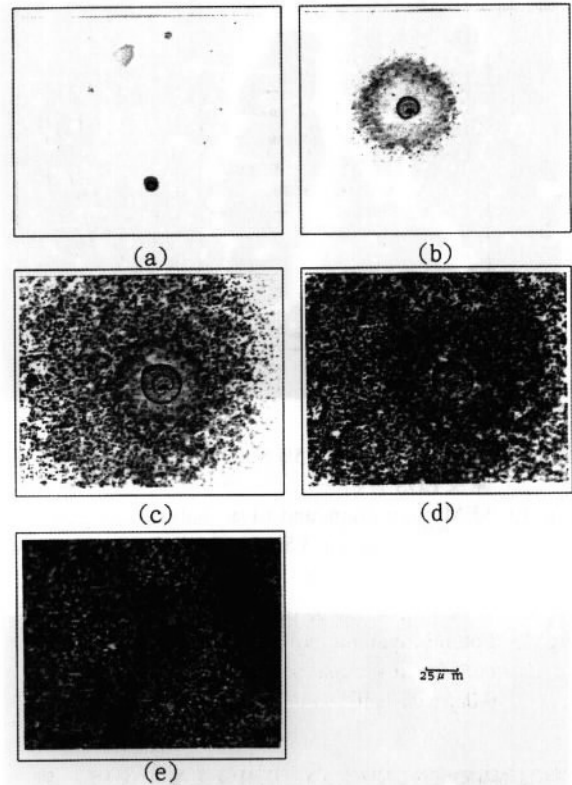


圖 17 (a) 4D261 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡前及浸泡(b) 3 分鐘、(c) 10 分鐘、(d) 20 分鐘、(e) 60 分鐘之銹蝕金相觀察。

Fig. 17 OM observation of rusting behavior of a cold-rolled steel sheet (No. 4D261) in 3.5% NaCl solution for (a) 0, (b) 3, (c) 10, (d) 20, (e) 60 minutes.

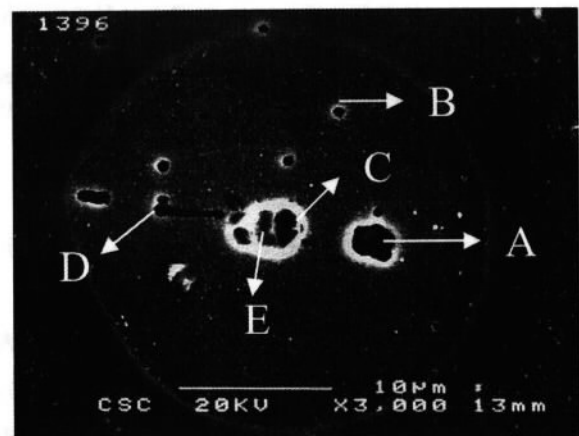


圖 18 4D262 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡 60 秒後之 SEM 影像及 EDS 分析。

Fig. 18 SEM micrograph and eDS analysis of a cold-rolled steel sheet (No. 4D262) in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

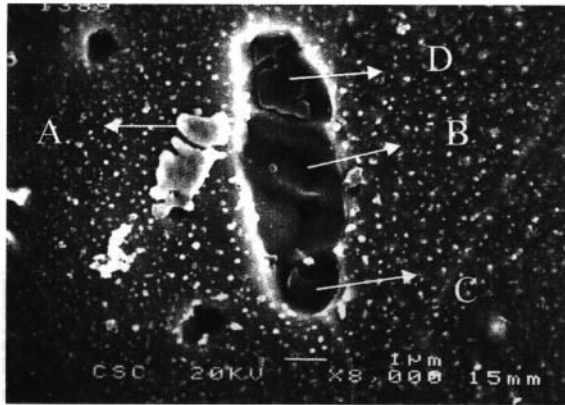


圖 19 SMI 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡 60 秒後之 SEM 影像及 EDS 分析。

Fig. 19 SEM micrograph and EDS analysis of a SMI cold-rolled steel sheet in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

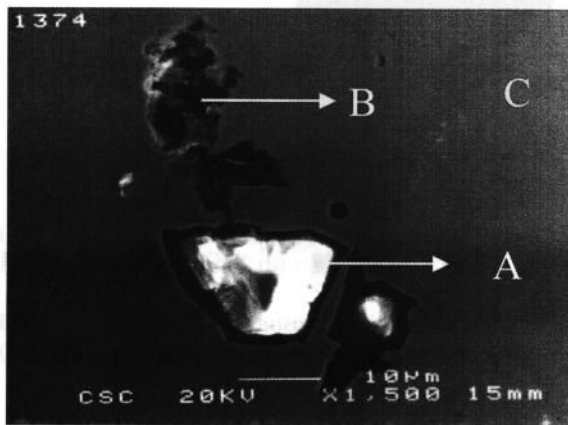


圖 20 333915 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡 60 秒後之 SEM 影像及 EDS 分析。

Fig. 20 SEM micrograph and EDS analysis of a cold-rolled steel sheet (No. 333915) in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

相當大之差異。相關介在物之分類方式，也見於文獻中^(11,12)。

進一步以 SEM/EDS 分析微腐蝕試驗後試片表面之銹蝕情形，圖 18~22 分別為不同冷軋鋼片之分析結果，可以發現幾項共同特徵：(1)點銹較嚴重之區域，通常會形成環狀銹，銹蝕主要發生在介在物周圍，其餘環狀區域有被陰極保護之效果（圖 18）。(2)若介在物組成以 MnS 為主，則其介在物

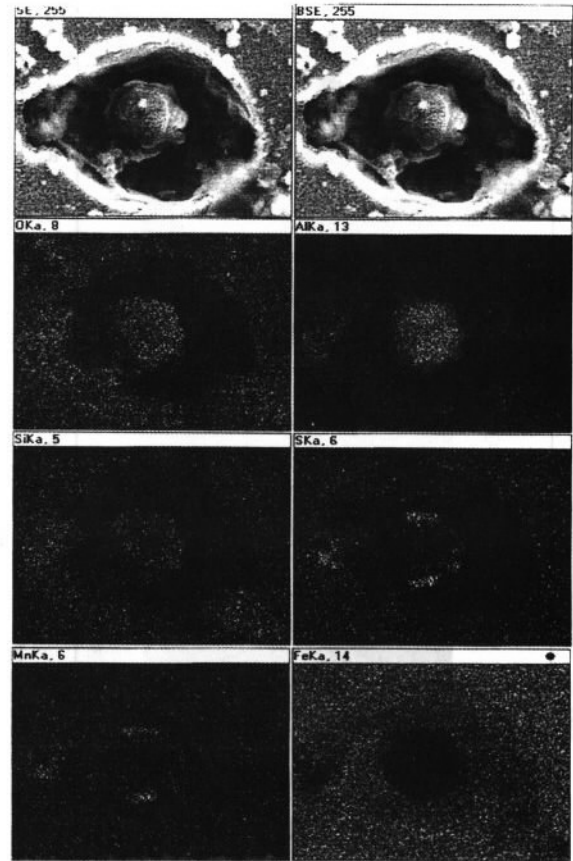


圖 21 4D261 冷軋鋼片經 3.5%NaCl 浸泡後之銹蝕外觀及 X-ray mapping 分析。

Fig. 21 SEM micrograph and X-ray mapping analysis of a cold-rolled steel sheet (No. 4D261) in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

本身會發生類似水解反應而被優先吃掉（圖 19）。(3)若介在物僅為複合氧化物，不含硫，則其誘發點銹現象較輕微，甚至在 60 秒實驗時間內並不發生點銹（圖 20）。(4)複合型之硫氧介在物，不論 MnS 複合 SiO₂ 或 Al₂O₃，均容易誘發點銹。且因 MnS 主要吸附於氧化物外圍（圖 21），MnS 含量越高之複合介在物，其交界之底材有銹蝕越嚴重之趨勢（圖 22）。

綜合微腐蝕試驗結果，可整理出點銹發生位置與介在物種類相關性如表 4 所示，除了少數介在物為氧化物或複合型氧化物外，幾乎誘發銹蝕之介在物均為含硫之複合型硫氧介在物或 MnS，顯示

表 4 冷軋鋼片點銹發生位置與介在物之關係

Table 4 Relation between pinpoint rust initiation sites and inclusions of cold-rolled steel sheets

Specimen	S in matrix	S in inclusion	Pinpoint rust initiation sites
4D258	73	56	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Si-O-Mn-S, Mn-O, Si-O-Mn-S-Al, Mn-O-Si
4D260	70	49	Si-O-Al, Fe(hole)
4D261	83	67	SiO ₂ , Si-O-Al, Fe(hole)
4D262	95	38	Si-O-Al-Mn, MnS, S-Si-Mn-O-Al, MnS
NSC	40	22	Si-O-Al-Mn-S-Ca-ti, Mn-S-Si-Al, Si-S-O-Mn-Al-Ca-ti, S-Si-Mn-O-al
KSC	40	19	Si-O-Al-Mn-S-Ti, Si-S-O-Mn-Al, Si-O-Al
SKI	190	149	Al-Si-O, MnS, Si-O-Al, MnS, Fe-O-Cl-Na-Si, MnS, Fe-O-Cl-Na
333915	70	---	Si-O-Al-Mn, si-O-Mn-S-Al
247771	170	---	MnS, Si-O-Mn-S, Mn-O-Si, Si-O-Mn-S-Al, Mn-S-Si, Mn-S-O, O-Na-Cl-Si-Mn-S, O-Cl-Mn-S-Na, O-Cl-Si-Na

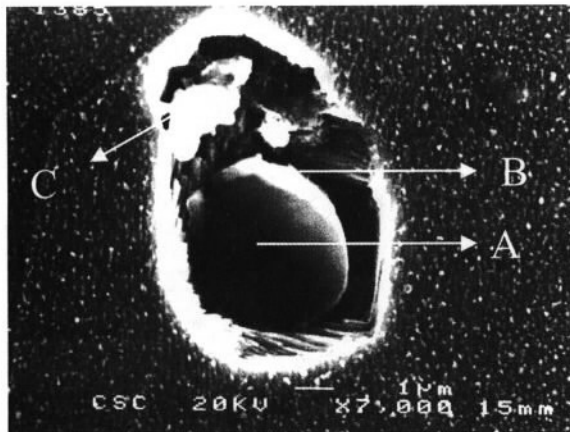


圖 22 NSC 冷軋鋼片經 3.5% NaCl 浸泡 60 秒後之 SEM 影像及 EDS 分析。

Fig. 22 SEM micrograph and EDS analysis of a NSC cold-rolled steel sheet in 3.5% NaCl solution for 60 seconds.

硫化物是最重要之點銹起始位置。文獻中曾將 MnS 分為 I 型 ~III 型，形狀也有球型、長條型、角錐形...等差異^(13,14)。但在本實驗中，由於大多數之硫化物均以複合硫氧化合物存在，形狀均接近球型，故受硫化物長寬比影響之效應較輕微。

四、結 論

1. 從 SEM/EDS 及 FGA 分析，可證實冷軋鋼片之氧化介在物和脫氧方式有關，隨著鋁添加，介在物逐漸從以 SiO₂ 為主，轉為以 Al₂O₃ 為主之複合氧化物，且 MnS 會同時析出，或析出於氧化介在物之外側。

- 恆溫恆濕試驗證實：隨著氧含量增加，鋼片剪切面發生銹蝕之機會下降；隨著介在物中硫及錳含量之增加，鋼片發生銹蝕之機會會增加。由此可知硫化物對鋼片銹蝕之影響要大於氧化物。
- 開路電位量測發現：冷軋鋼片之 E_o 及 E_{eq} 隨著鋼材中 S 含量增加而下降，此和試片介在物含量多寡有一致性，但 τ 和 S 含量之相關性則較差。
- 電化學極化曲線測試結果顯示：隨著冷軋鋼片硫含量增加，其表面及橫截面試片之腐蝕電流均較大，耐均勻腐蝕性變差。而相同硫含量下，橫截面之耐蝕性又較表面為差。
- 從微腐蝕試驗及即時觀察腐蝕試驗結果顯示，介在物是點銹最重要之起始源，特別是 MnS 或含有 MnS 之複合氧硫介在物。但部分不含硫之介在物活性較低，實驗過程中並不誘發點銹，相信和其電位與底材差異較小有關。

誌 謝

作者感謝吳進福、許瑞民、汪元傑及黃金木君協助實驗之進行，李福生及李繼淵君協助 SEM 操作。

參考文獻

- 陳淑華，周倉榮，黃紫濤，中鋼公司內部報告，“FGA 於電磁鋼片與 Tire cord 鋼 氧化介在物之評估應用”，85 年 8 月。

2. S. Shimada, S. Maeda, and T. Egawa, Transaction ISIJ, 7(1977)11.
3. G. Wrangler, "Localized Corrosion", ed. by R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger, and Agrawal, NACE-3, (1974)461.
4. E. M. Moore and J. J. Warga, Materials Performance, 15, 6(1076)17.
5. H. Asano and S. Maeda, Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu), 23(1974)239.
6. 岡田秀彌，島田春夫，鐵與鋼，5(1974)540。
7. G. Eklund, "Localized Corrosion", as ref. 3, (1974) 477.
8. R. Ke and R. Alkire, J. Electrochem. Soc., 142,12 (1995)4056.
9. 朝野秀次郎，前田重義，防蝕技術，23(1974)239.
10. 劉宏義，郭勇，陳志雄，82年防蝕工程學會年會暨研討會，p.159。
11. G. Wranglen, Corrosion Science, 9(1969)585.
12. T. Suter, T. Peter, and H. Bohni, Materials Science Forum, (Switzerland), vol.192~194, 1(1995)25.
13. P. J. H. Haunder and J. A. Charles, JISI, 206(1968) 705.
14. K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida, and T. Nishizawa, ISIJ International, 35,4(1995)402.