

熱處理對磷酸錳皮膜微結構之影響

廖漢智¹、王詔民¹、鄭昌頻²、蔡文達*¹

Effect of Heat Treatment on the Microstructure of Manganese Phosphate Conversion Coating

Han-Chih Liao¹, Chao-Min Wang¹, Chang-Pin Jeng², Wen-Ta Tsai*¹

摘 要

本研究主要探討熱處理對鉻鉬釩合金鋼表面磷酸錳皮膜微結構之影響。實驗結果顯示：在鉻鉬釩鋼上形成的磷酸鹽主要為磷酸錳($Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn-Hureaulite)、磷酸鐵錳($(Fe,Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn, Fe-Hureaulite)以及 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (Strengite)。在 300 °C 以下經 30 分鐘熱處理後，結構及結晶性質未有較明顯的變化。若熱處理溫度提高到 400 °C 以上時，磷酸錳($Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn-Hureaulite)及磷酸鐵錳($(Fe, Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn, Fe-Hureaulite)將失去其結晶性。在 3.5 wt% 的水溶液中，結晶性較弱的磷酸鹽皮膜有較高的開路電位。

關鍵詞：磷酸錳皮膜；熱處理；結晶性；開路電位。

ABSTRACT

The effect of heat treatment on the microstructure of manganese phosphate conversion coating formed on the surface of Cr-Mo-V alloyed steel was investigated. The results showed that the composition of the phosphate coatings consisted of $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (Mn-Hureaulite), $(Fe,Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (Mn,Fe-Hureaulite) and $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (Strengite). Heat treatment below 300 °C for 30 min. resulted in the loss of crystallinity of $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ and $(Fe,Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$. In 3.5 wt% NaCl solution, the phosphate coatings with poor crystallinity exhibited the higher open circuit potentials.

Keywords: Manganese phosphate coatings; Heat treatment; Crystallinity; Open circuit potential.

1 國立成功大學材料科學及工程學系

1 Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University

2 國防部軍備局生產製造中心第 205 廠

2 The 205th Arsenal of Ministry of National Defense, R.O.C.

* 連絡作者：wtsai@mail.ncku.edu.tw

1. 前言

磷酸鹽皮膜處理是金屬常用的表面處理技術之一，其目的基本上有二，即：提升金屬的耐蝕性以及增進油漆附著性^[1,2]。此外，磷酸鹽皮膜也可應用於絕緣或潤滑的需求上。磷酸鹽皮膜主要是二價的金屬離子與磷酸根離子在金屬基材表面形成不溶性的化合物， $Me_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 。此二價的金屬陽離子可能含有一種或多種不同離子。依化學成分、皮膜厚度(或單位面積的重量)或結晶性等，磷酸鹽皮膜有多種不同的分類。從化學成分而言，可以分成三類，即：磷酸鐵、磷酸鋅及磷酸錳皮膜。其中磷酸錳皮膜的厚度最厚，故常用於鋼鐵材料的重防蝕。

經過磷酸鹽皮膜處理過的金屬，在後續表面處理或者在實際操作使用時，可能會經歷不同的熱處理。譬如在磷酸鹽皮膜表面塗上油漆後，可能會加以烘烤，以增加其附著性。有關經過烘烤後，磷酸鹽皮膜性質的變化，已經有少數的研究報導。Servais 等人曾對磷酸鋅--hopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)及磷酸鋅鐵--phosphophyllite ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)經過烘烤過的結晶性加以研究^[3]；Van Ooij 以及 Sabata 兩人，也針對冷軋鋼和電鍍鋅鋼片上的磷酸鹽皮膜在 180 °C 左右的溫度下烘烤後的熱穩定性加以探討^[4]。這些研究皆發現經過烘烤後，磷酸鹽皮膜會因為失去結晶水而改變其結晶性。至於在更高的溫度下使用時，譬如高於 200 °C 以上，是否會對磷酸鹽皮膜的物性有所改變？並對其耐蝕性造成影響？有關這方面的文獻資料相當缺乏。因此，本研究乃以經過磷酸錳皮膜處理過之鉻鉬鈮合金鋼，再施以高溫熱處理後，探討其物性及耐蝕性的變化為研究目標。

2. 實驗方法

2.1 材料處理

本研究所使用材料為鉻鉬鈮合金鋼，其化學組成如表 1。試片厚度為 1 cm，面積為 1×1 cm²。磷酸錳皮膜處理程序包含：研磨、拋光、水洗、酸性活化，磷酸鹽化成處理及烘乾。化成處理所使用溶液中錳含量為 3200 ppm，磷酸根含量為 3000 ppm，而處理溫度為 90 ± 3 °C，時間為 60 分鐘。經過磷酸錳皮膜處理過之試片，再於空氣中加熱至 200 °C、300 °C、400 °C 及 500 °C，持溫 30 分鐘後空冷至室溫。

以 S 表示未經皮膜處理之原材，P0 表經皮膜處理後未經熱處理之試片，P13 表皮膜處理後經 100 °C，30 分鐘熱處理之試片，P23 表皮膜處理後經 200 °C，30 分鐘熱處理之試片，P33 表皮膜處理後經 300 °C，30 分鐘熱處理之試片，P43 表皮膜處理後經 400 °C，30 分鐘熱處理之試片，P53 表皮膜處理後經 500 °C，30 分鐘熱處理之試片。以上述不同之編號分別經不同熱處理之試片，列於表 2。

2.2 磷酸鹽皮膜熱重分析

將化成處理後之磷酸鹽皮膜刮落並蒐集(約 10 mg)，進行熱重(TG)及熱差(DTA)分析試驗。試驗使用儀器為 SETARAM TGA 92 熱重及熱差分析儀，在流速為 20 mL/min. 之空氣中，以 5 °C/min. 的升溫速率，從室溫加熱至 850 °C，藉由量測重量與熱流的變化情形，以了解磷酸錳相變化溫度及熱穩定性。

2.3 表面微觀組織及結構分析

使用 Topcon ABT-60 掃描式電子顯微鏡(SEM)

表 1. 基材化學成分(wt%)。

Table 1 Chemical composition of Cr-Mo-V steel used. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
0.39	0.30	0.77	<0.01	<0.01	0.96	0.66	0.29	Bal.

表 2. 鉻鉬鈮合金鋼磷酸鹽皮膜及熱處理一覽表。

Table 2 Conditions of heat treatment for phosphate coated Cr-Mo-V steel.

Specimen	Phosphating	Heat treatment temperature/time (°C/min.)
S	No(Substrate)	—
P0	Yes	—
P13	Yes	100/30
P23	Yes	200/30
P33	Yes	300/30
P43	Yes	400/30
P53	Yes	500/30

觀察磷酸鹽表面形態，配合能量散佈光譜儀(EDS)分析不同位置所含元素。並利用 X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)進行結構及相成份分析，繞射角度為 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ (2θ)，掃描速率為 $3^{\circ}/\text{min}$ 。

2.4 閉路電位量測

將經過磷酸鹽皮膜處理後再經不同溫度熱處理之試片，作為工作電極，以白金鈦網為輔助電極，飽合甘汞電極(Saturated calomel electrode, SCE)為參考電極，在 3.5 wt% 的 NaCl 水溶液中量測閉路電位 30 分鐘。

3. 結果與討論

圖 1 為磷酸錳粉末之熱流和重量變化與溫度之關係圖。由 DTA 分析得知磷酸鹽在 180, 330 及 430 $^{\circ}\text{C}$ 左右各有一個吸熱峰，在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上顯示明顯吸熱反應。從重量變化曲線可以看出在 250 $^{\circ}\text{C}$ 以下，有大量的失重的現象，此重量損失主要是脫水(吸附

水份)所造成。在 250 至 330 $^{\circ}\text{C}$ 之間，則有增重的現象，此增重可能是由於氧化所引起。在 330 $^{\circ}\text{C}$ 以上，持續有失重的現象，基本上是與結晶水的脫離有關。鉻鉬釩鋼經過磷酸錳皮膜及各種不同熱處理後，其 XRD 分析結果示於圖 2。鉻鉬釩鋼基材呈現明顯 α -Fe 繞射峰，經化成處理後之試片其試片表面的磷酸鹽皮膜含有 $\text{Mn}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mn-Hureaulite)， $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Strengite) 以及 $(\text{Fe,Mn})_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hureaulite)。從繞射峰的強度可推測 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是主要的磷酸鹽化合物。此與 El-Mallah 等人研究所得相似，在特定磷酸錳化成條件下，皮膜主要組成為 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{Fe,Mn})_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[5]，而試片經過 100 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 的熱處理後，以上各種磷酸鹽的繞射峰強度顯著降低，在 400 $^{\circ}\text{C}$ 及 500 $^{\circ}\text{C}$ 時，除了 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 外，其餘兩種磷酸鹽的繞射峰幾乎不可分辨。由以上結果可知，熱處理可以改變磷酸鹽的結晶性。對於磷酸鋅鐵 - phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 而言，Servais 等人發現在 160 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 30 分鐘之後，會完全變成非晶性^[3]。Van Ooij

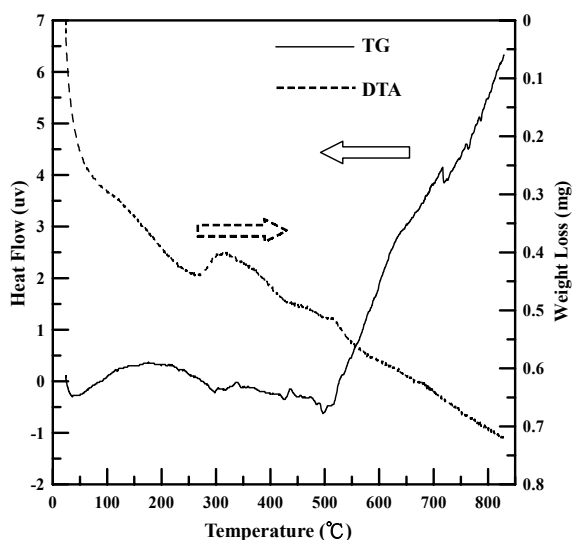


圖 1 經過磷酸鹽皮膜處理後，從鉻鉬釩鋼試片表面刮下之磷酸錳粉末之熱流和重量變化與溫度之關係曲線圖，昇溫速率： $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

Figure 1 TG and DTA curves of manganese phosphate powders extracted from the Cr-Mo-V steel after phosphate conversion coating treatment. (heating rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

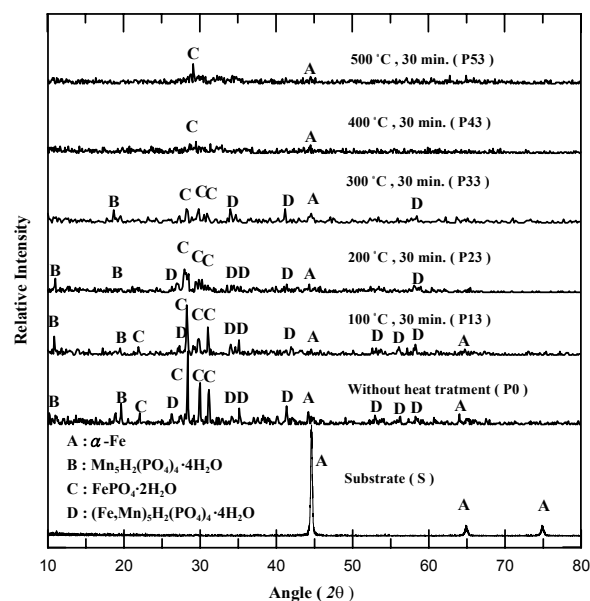


圖 2 經磷酸鹽皮膜及不同溫度熱處理試片之鉻鉬釩鋼的 X 光繞射圖。

Figure 2 Effect of heat treatment on the X-ray diffraction patterns of Cr-Mo-V steel with phosphate conversion coating treatments.

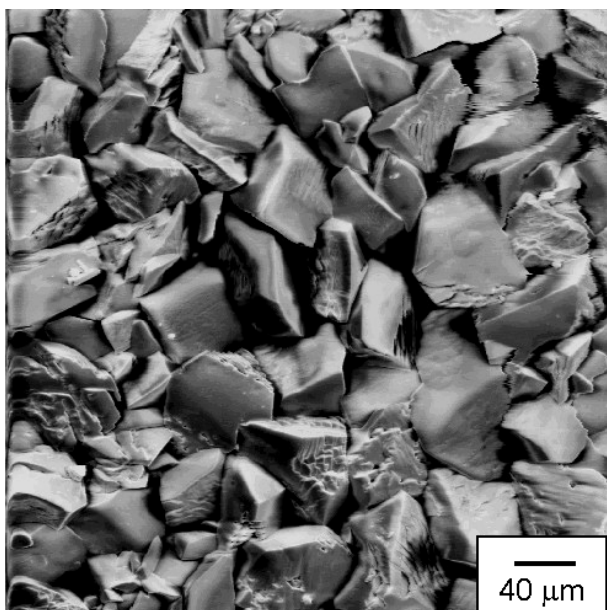


圖 3 鉻鉬鋼表面上未經熱處理之磷酸鹽皮膜形態。

Figure 3 Surface morphology of phosphate conversion coating without heat treatment.

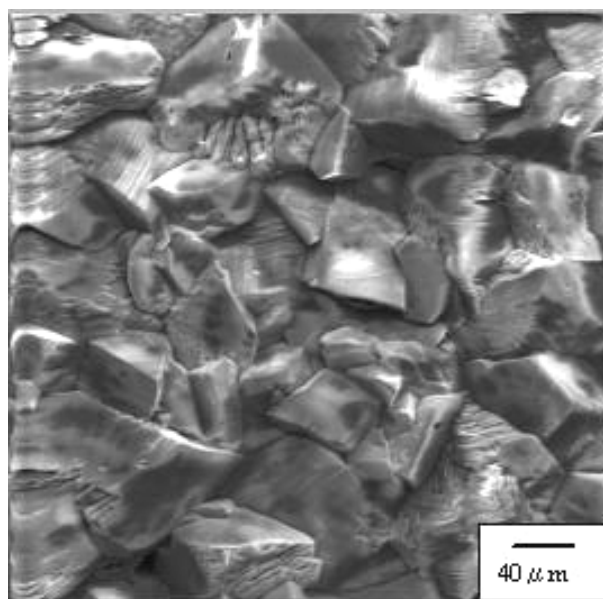


圖 4 經 300 °C/30 分鐘熱處理後之磷酸鹽皮膜表面形態。

Figure 4 Surface morphology of phosphate conversion coating after heat treatment at 300 °C for 30 minutes.

等人^[4]則發現在 200 °C 時，磷酸鋅 - hopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)會脫水形成 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 。在本研究中，化成處理是在含錳的磷酸水溶液中進行，並無 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 或 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 等鹽類的生成。不過從 XRD 的繞射圖來看， $Mn_3H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ 和 $(Fe,Mn)_3H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ 會隨著熱處理的溫度升高，而逐漸失去其結晶性；在 400 °C 以上時，則此兩者幾乎完全變成非晶狀態。而 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 在 500 °C 時，則尚有微弱的結晶性。

未經過熱處理之磷酸鹽皮膜的 SEM 表面型態顯示於圖 3。由圖中可以看出皮膜呈現結晶的特徵。經過 100 °C、200 °C 及 300 °C，30 分鐘熱處理後，磷酸鹽皮膜表面形態並無明顯變化。圖 4 顯示經過 300 °C 熱處理 30 分鐘後之試片表面型態，其原來結晶顆粒大小，與圖 3 之結果，沒有顯著的差異。不過，部分結晶顆粒的表面出現明顯的條紋狀組織。此條紋狀組織應該與脫水及結晶性的喪失有關。至於經過 400 或 500 °C 的熱處理後，顆粒大小並無改變，唯條紋狀的組織更形明顯。圖 5 即為經過 400 °C 熱處理過後之表面形貌。

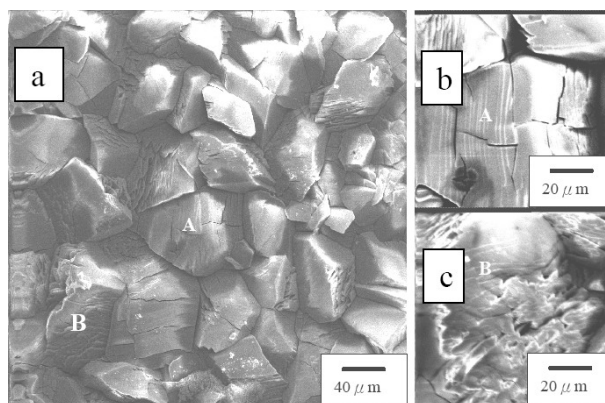
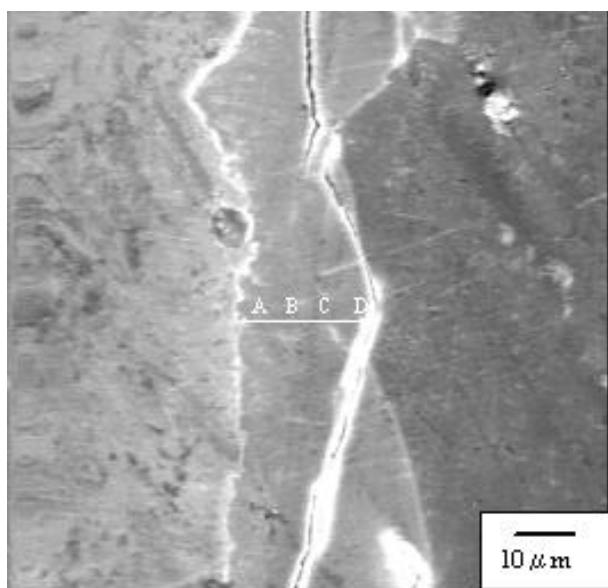


圖 5 (a) 經 400 °C/30 分鐘熱處理磷酸鹽皮膜表面形態，(b)及(c)分別為圖(a)中 A 點及 B 點的放大圖。

Figure 5 (a) Surface morphology of phosphate conversion coating after heat treatment at 400 °C for 30 minutes, (b) and (c) high magnification SEM micrographs of points A and B in (a).



Composition (wt%) Position	O	P	Mn	Fe
A	23.06	24.87	30.49	21.58
B	22.31	24.34	33.49	19.87
C	24.89	23.87	38.97	12.27
D	30.06	24.04	35.64	10.26

圖 6 未經加熱處理之鉻鉬釩鋼表面磷酸鹽皮膜剖面形態及成分分析。

Figure 6 SEM cross section micrograph for the as-phosphated CrMoV steel and the corresponding EDS results.

未經加熱處理之磷酸鹽皮膜之剖面形態及成分分析示於圖 6。由圖中可知，經 60 分鐘皮膜化成處理所得磷酸鹽皮膜厚度為 17 ~ 28 μm，且其附著性良好。從 EDS 成分分析結果可見，此皮膜含有錳及鐵元素；而鐵元素由皮膜與鉻鉬釩鋼的介面處，隨著皮膜厚度往外增加而遞減。其他經過熱處理後之試片橫截面金相，與圖 6 之結果相似。

圖 7 為鉻鉬釩合金鋼裸材及經過不同磷酸鹽皮膜與熱處理後，在 3.5 wt% NaCl 水溶液中之開路電位曲線圖，圖中顯示經磷酸鹽皮膜處理後之試片，其開路電位較裸材為高且隨熱處理溫度增加而提高。由圖 7 可見，未經熱處理及熱處理溫度低於 300 °C 之試片，其開路電位相近，這可能是磷酸鹽皮膜的結晶性相近所致。但是當熱處理溫度超過 400 °C 時，皮膜產生明顯的相變化，所以其開路電位有顯

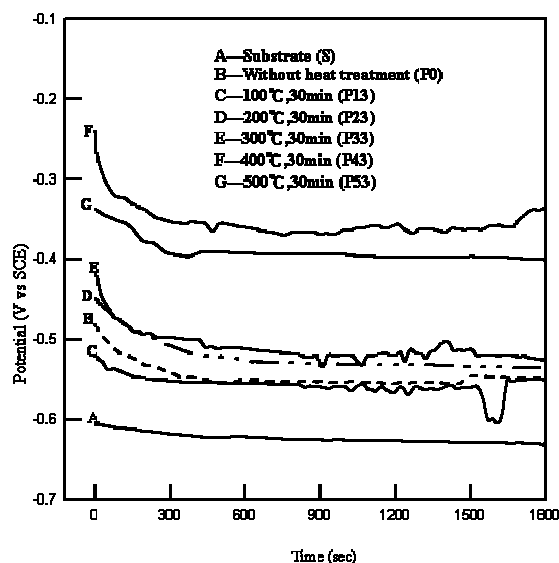


圖 7 鉻鉬釩合金鋼及其在經過磷酸鹽皮膜處理後，且於不同溫度下進行 30 分鐘熱處理後，在 3.5 wt % NaCl 水溶液中的開路電位曲線。

Figure 7 The variations of OCP with time for the phosphated CrMoV steel, after heat treatment at different temperature for 30 minutes, in 3.5 wt % NaCl solution.

著的變化並大幅提昇。

4. 結論

1. 在鉻鉬釩鋼上形成的磷酸鹽主要為磷酸錳 ($Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn-Hureaulite)、磷酸鐵錳 ($(Fe,Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn,Fe-Hureaulite) 及 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (Strengite)。經過 400 °C 以上的熱處理 30 分鐘後，磷酸錳 ($Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn-Hureaulite) 及磷酸鐵錳 ($(Fe,Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, Mn,Fe-Hureaulite) 喪失其結晶性。
2. 在 3.5 wt% NaCl 水溶液中，經過磷酸鹽皮膜處理過之鉻鉬釩鋼其開路電位比未經化成處理者為高。而熱處理在 400 °C 以上，結晶性較弱的磷酸鹽皮膜有更高的開路電位。

致謝

感謝國防工業發展基金會對本研究計畫經費之支持、國防部軍備局生產製造中心第 205 廠表面處理所協助提供鉻鉬鈦合金鋼材。

參考文獻

1. Thomas W. Cape, Metals Handbook, ASM, International, Materials Park, Ohio, Vol. 13, p. 383, 1987.
2. K. Ogle, and M. Wolpers, ASM handbook Vol 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Materials Park, Ohio, , p.712, 2003 03.
3. J. P. Servais, B. Schmitz, and V. Leroy, Corrosion 88, (NACE), St. Louis, Mo, March 21-25, 1988, Paper No. 41.
4. W. J. Van Ooij and A. Sabata, J. of Coating Technology, Vol. 61, No. 778, p.51, 1989.
5. A. T. El-Mallah, M. H. Abbas, M. F. Shaffei, Metal Finishing, April, p.29, 1988.

收到日期：2005年5月6日

修訂日期：2005年8月23日

接受日期：2005年11月23日