

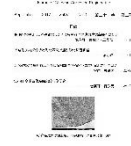


防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201709_31(3).0002

以電化學技術分析冷軋材表面狀態對磷化反應影響 The Effect of Surface Status of Cold-rolled Steel on Phosphating by Electrochemical Analysis

羅亦旋

I-Hsuang Lo

中文摘要

本研究利用電化學技術分析高強度冷軋鋼板表面狀態對磷化反應之影響。影響鋼板表面狀態之因素主要分為兩部份：首先磷化製程中，表面調整處理對磷化反應之作用；其次，煉鋼製程中，合金元素差異對磷化反應之影響。第一部分主要探討表面調整處理工序之施作，對冷軋鋼板磷化反應影響；第二部分則側重於瞭解鋼板表面合金元素分佈或氧化層厚度與磷化反應趨勢之相關性。利用開路電位法量測表面於磷化反應之電位變化發現，經表面調整處理後之冷軋鋼板表面磷化反應明顯，觀察其磷酸鹽結晶具較佳之均勻性；以電化學交流阻抗法分析不同退火製程之冷軋鋼板發現，較高還原性氣氛之鋼板表面阻抗值較小，有助後續磷化反應進行。

關鍵詞：電化學、冷軋鋼板、磷化。

Abstract

The effect of surface status of cold rolled steel on phosphating would be investigated by electrochemical analysis. There are two main factors of steel on phosphating, including phosphating treatment processes and steel manufacturing. First, surface conditioner process might affect the reaction of phosphating. Second, the alloying design would be the main factor to influence the initiation of phosphating. To realize the behaviors of surface conditioner and alloying design on phosphating of substrate, open circuit potential measurement and electrochemical impedance spectroscopic analysis were used individually. More uniform phosphating nucleate can be found on the steel after surface conditioner process and resulted in a more fluctuated potential by open circuit potential measurement. After electrochemical impedance spectroscopic analysis, lower resistance on steel surface

收到日期：2017 年 07 月 13 日

修訂日期：2018 年 12 月 25 日

接受日期：2019 年 05 月 01 日

中鋼公司鋼鐵研究發展處產品應用組

Product Application Research Section, Iron & Steel Research & Development Dept., China Steel Corporation

*聯絡作者：172858@mail.csc.com.tw

produced under higher reductive environment while annealing would be detected with more compact phosphating morphology.

Keywords: Cold Rolled Steel, Phosphating, Electrochemical.

1. 前言

汽車部件朝安全性能提升與車體輕量化之節能減排目標邁進，依各部位安全要求差異進行不同強度鋼板白車身組裝。不同強度品級的冷軋因合金組成差異，表面狀態亦略有不同，此現象則影響後續磷化反應難易性。

磷化反應主要藉由鋼材表面 Fe 元素與化成液中的 H_3PO_4 發生氧化反應生成 Fe^{2+} ，再與磷化液進行化學反應生成磷化皮膜；為加速磷化反應速率並提升反應均勻性，車廠於磷化製程前會先進行表面調整，即以鋼板浸置於弱鹼性之膠體鈦、鹼金屬磷酸鹽與穩定劑調製而成的水溶液後再行磷化處理^[1]。

除去表調與磷化製程之外，影響磷化反應品質之因素則為鋼板製程條件差異。高強度鋼因強度需求，合金元素添加量的增加為主要方式之一；文獻指出^[2]，較高比例添加的鉻、鎳及鉬等元素，易於鋼板生產時於表面產生緻密氧化物，致使金屬底材不易與磷化液發生反應。此外，鋼板表面之鐵氧化物亦為阻礙磷化反應進行之阻障層，FeO 之影響亦較 Fe_2O_3 明顯。

本研究主要利用電化學分析技術，探討表面調整處理及鋼板表面狀態對車用冷軋鋼板磷化反

應影響。亦針對不易發生磷化反應之冷軋材料進行退火製程參數調整，並分析製程改善前與後之材料磷化反應差異。

2. 實驗方法

2.1 材料

表面調整處理研究使用之材料為 270MPa 之低合金冷軋鋼；退火製程改善對冷軋鋼之磷化影響分析使用之材料為 980MPa 之冷軋鋼，兩者合金成分如表 1 所示。退火製程改善方案為提高還原保護性氣氛，改善前後之保護性氣氛差異為 25~35%。

2.2 表面調整處理對磷化反應影響分析

分別將有/無表面調整處理之樣品進行磷化反應，利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electronic Microscope, SEM)觀察表面調整處理對磷化結晶之影響；同時，輔以電化學開位電路法(Open Circuit Potential, OCP)，於磷化反應期間即時監測冷軋鋼板表面之電位變化，藉由判讀電位震盪幅度極高低差異，解析其表面之反應程度。其中，冷軋鋼片為工作電極(Working Electrode, WE)，飽和甘汞電極為參考電極(Saturated Calomel

表 1 冷軋鋼板之合金成分 (in wt%)。

Table1 Major chemical compositions of cold-rolled steels (in wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
270MPa	0.01	0.10	0.07	0.01	< 0.01	0.01	N/A
980MPa	0.091	0.10	1.96	0.06	< 0.01	0.30~0.50	0.15~0.30

Electrode, SCE), 白金網為輔助電極(Counter)。

2.3 軋鋼板表面狀態對磷化反應影響分析

以 SEM 觀察不同反應時間之磷化結晶形貌，並以鉻酸剝離法分析各反應時間之磷化重量，藉以比較製程改善對磷化反應性之影響。利用聚焦離子束顯微鏡 (Focused Ion Beam Microscope, FIB)，觀察磷化結晶並以電子微探分析儀 (Electron Probe X-ray Micro-Analysis, EPMA) 鑑別磷化結晶之元素分佈。以 X 射線光電子質譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，鑑別氧化物的厚度與磷化反應性的關係，助於瞭解高強度鋼不易發生磷化之直接證據。利用電化學交流阻抗頻譜 (Electrochemical AC Impedance Spectroscopy, EIS) 分析法，確認底材於磷化溶液環境中，發生反應之界面活性關係。

3. 結果與討論

3.1 表面調整處理對磷化反應影響

圖 1 為表面調整處理對 270MPa 冷軋鋼板之磷化反應影響結果。圖 1(a) 為冷軋鋼板直接進行 600 秒之磷化處理，以 SEM 觀察其表面形貌發現，經長時間反應後，磷化結晶仍無法均勻鍍覆並造成底材裸露，經量測結晶尺寸約為 $92\ \mu\text{m}$ 。圖 1(b) 為經過表面調整處理再行 120 秒磷化反應之結晶形貌，由圖可明顯發現底材完全被磷化結晶覆蓋，且磷化結晶均勻鍍覆於底材表面，結晶尺寸明顯細化 ($\sim 4\ \mu\text{m}$)。比較兩者發現，無表面調整處理之樣品僅於局部區域發生成核反應，雖經長時間的磷化處理，粗化的晶體顯示其反應後期以晶核成長為主；反觀先施以表面調整處理之樣品，經短時間磷化反應即能達到結晶細化且均勻鍍覆之現象，顯示其於成長初期之成核點較多，進而能成長為較細化之晶體尺寸。

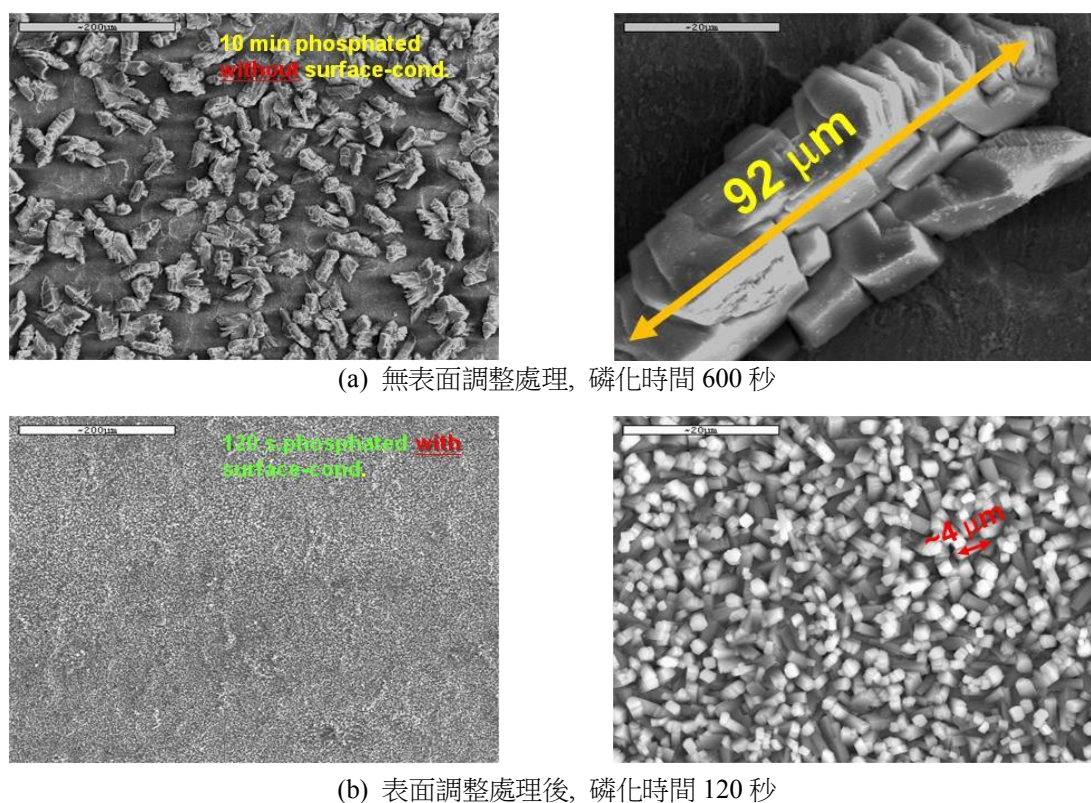


圖 1 冷軋鋼板磷化結晶形貌觀察。

Figure 1 SEM observation on phosphating cold-rolled steels.

圖 2 為量測 270MPa 冷軋鋼板於磷化反應之 OCP 電位結果。圖 2 紅線為直接磷化反應鋼板之 OCP 電位量測，結果顯示反應初期 OCP 電位明顯下降，表示鋼板表面發生活化之現象，亦即反應開始進行；隨磷化反應時間增加，電位有平緩上昇之趨勢，顯示鋼板表面有磷化結晶生成。圖 2 藍線表示經表面調整處理後進行磷化反應之樣品，OCP 電位變化初期與直接磷化反應(紅線)有相同之趨勢，即初期下降並隨反應時間增加而有上昇之趨勢；然而，於整體反應期間，電位之震盪現象相對較直接磷化處理之反應明顯且劇烈。上述結果顯示，表面調整處理能促進磷化反應進行，其原因為表面調整液中的鈦晶種附著於鋼板表面，與底材鐵元素間發生伽凡尼效應(電位降)，此效應能加速底材表面發生磷化反應並縮短成核時間。

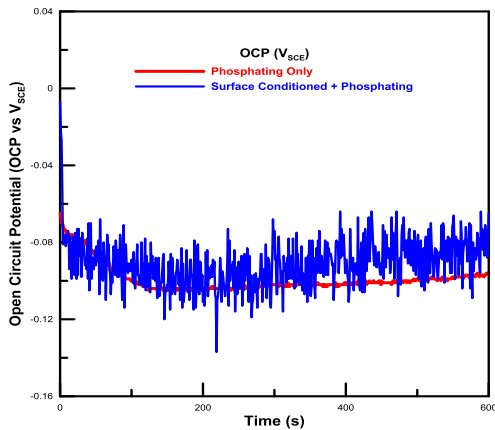


圖 2 270Mpa 冷軋材於磷化反應之 OCP 量測。
Figure 2 OCP measurement while phosphating on cold-rolled steel.

3.2 冷軋鋼板表面狀態對磷化反應影響

圖 3 為製程改善前 980MPa 冷軋材磷化結晶形貌。由磷化反應時間 10 秒發現，結晶成核少；於反應時間 30 秒時，成核量有提升之現象，但成長反應較不明顯；此反應初期之結果顯示，磷化初期反應不明顯；於 60 秒反應時間觀察發現，磷化結晶有明顯增加，但所生成之結晶以板狀之磷

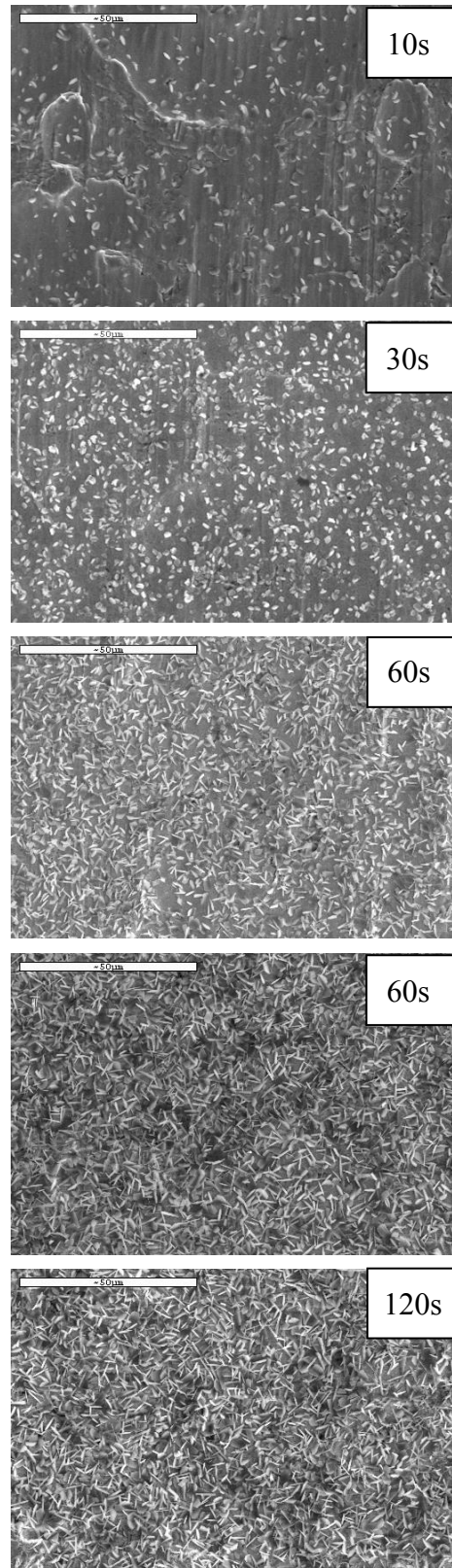


圖 3 980MPa 冷軋鋼製程改善前磷化結晶形貌。
Figure 3 SEM observation on phosphated 980MPa cold-rolled steel before annealing process modification.

酸鋅為主；磷化結晶於 90 至 120 秒反應時間有粗化之現象且底材明顯裸露。圖 4 為 FIB/EMPA 分析結果，製程改善前之磷酸鹽結晶主要以 Zn、P 及 O 元素為主；磷酸鋅為主要組成相，僅部分鐵元素發生磷化反應生成磷酸鋅鐵。

980MPa 冷軋鋼製程改善後磷化反應形貌觀察如圖 5。由反應時間 10 秒鐘之觀察發現，磷化成核點相較於製程調整前，其成核量有明顯提升之現象；反應時間 30 秒之成核區域面積比有明顯

增加；觀察 60 秒反應時間之結晶形貌，雖仍有少部分底材裸露，但已成核之晶粒主要以柱狀晶方式呈現，顯示磷化液能與底材之鐵元素進行反應；反應時間 90 秒之磷化結晶已完成均勻鍍覆之現象且無底材裸露；120 秒反應後期呈現柱狀晶均勻鍍覆於底材表面。圖 6 為 FIB/EPMA 元素分佈分析結果，結晶以柱狀為主且結晶中鐵元素含量較製程改善前為高，顯示底材能與磷化液發生反應生成磷酸鋅鐵。

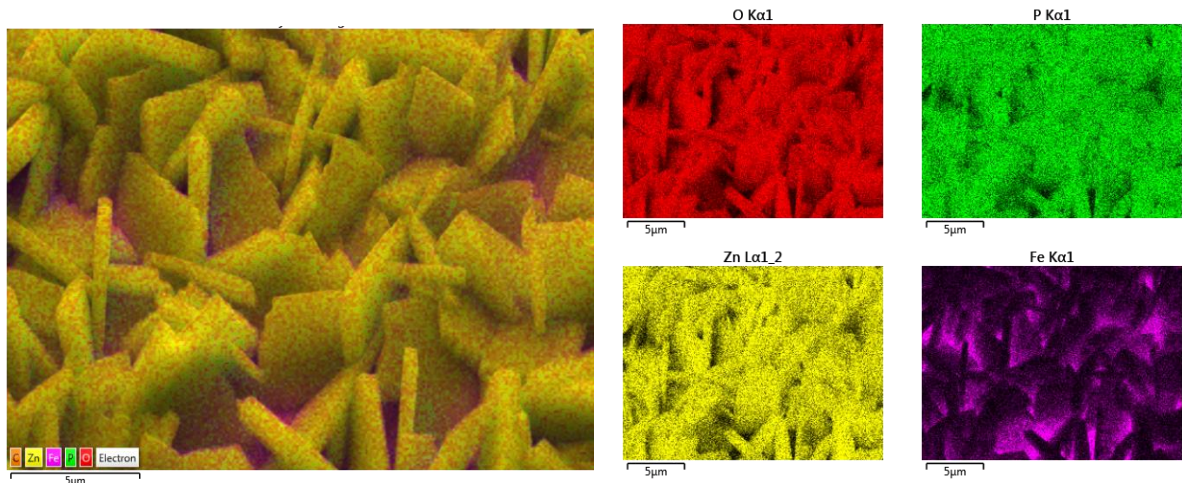


圖 4 製程改善前 980MPa 磷化結晶元素分佈分析。
Figure 4 Element-analysis on phosphating crystalline of original 980Mpa.

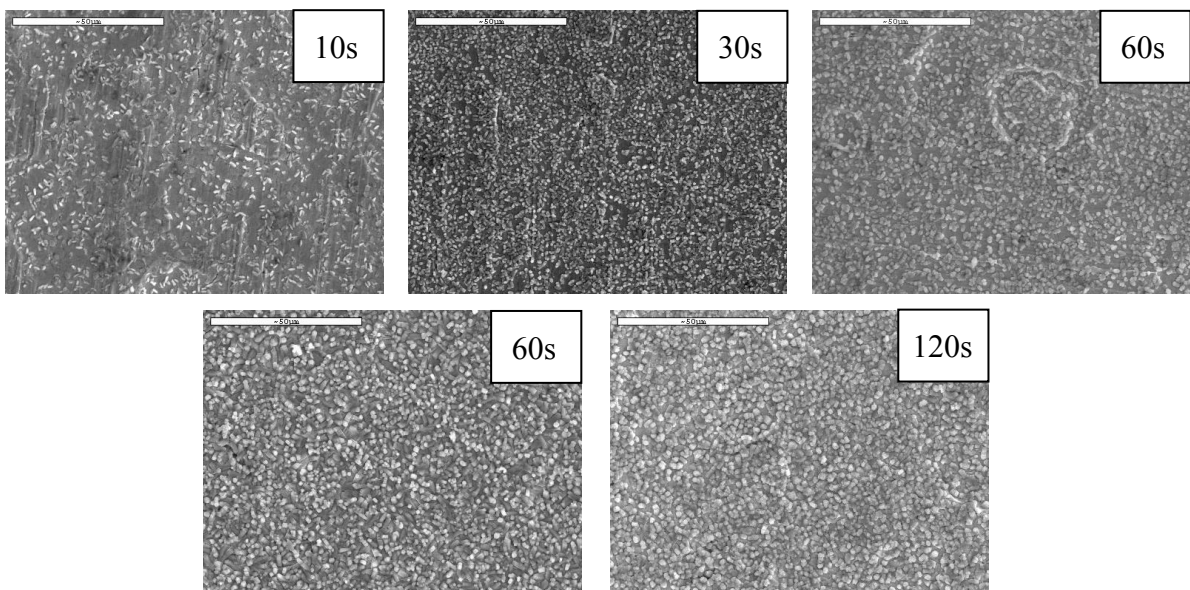


圖 5 980MPa 冷軋鋼製程改善後磷化結晶形貌。
Figure 5 SEM observation on phosphated 980Mpa cold-rolled steel after annealing process modification.

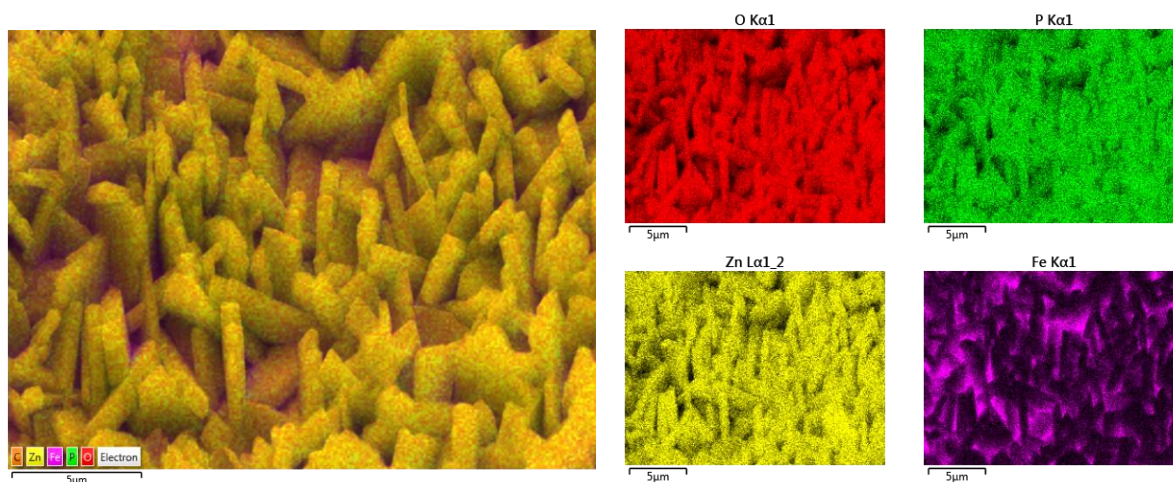


圖 6 製程改善後 980MPa 磷化結晶元素分佈分析。
Figure 6 Element-analysis on phosphating crystalline of modified 980Mpa.

圖 7 為製程改善前後之磷化反應趨勢重量分析。製程改善前(藍線所示)之磷化反應趨勢呈現結晶重量隨反應時間增加明顯增重現象，磷化增重雖於反應後期有趨緩之現象，但仍無反應終止之趨勢；配合圖 3 磷化形貌觀察發現，反應後期仍有局部區域發生底材裸露，故於整體反應時間內，磷化反應進行及結晶粗化皆為造成磷化持續增重之因素之可能。製程改善後磷化反應趨勢如紅線所示，磷化反應初期結晶重量相較於製程改善前明顯提升，乃因其成核量相對較多且成長明顯；由於反應中期已能生成鍍覆均勻性相對較佳之結晶；且於反應後期磷化結晶均勻性佳，阻絕酸性磷化液進一步侵蝕底材發生鐵之氧化反應，故磷化增重有趨緩之現象，如圖 5 所示。

圖 8 為製程改善前後之底材表面氧化物 XPS 分析結果，其中 SiO_2 之鍵結能為 103 eV， Cr_2O_3 約為 576.6 eV。由圖發現製程改善前後之 SiO_2 及 Cr_2O_3 各蝕刻時段之特性峰值較不易分辨，故以相同特性峰強度所耗費之蝕刻時間，作為氧化層厚度定之性評判；設定以當強度趨近於 0 時，作為氧化層厚度評判標準。 SiO_2 於製程改善前約需經 32 至 64 秒蝕刻時間，方能達到特性峰強度為 0；

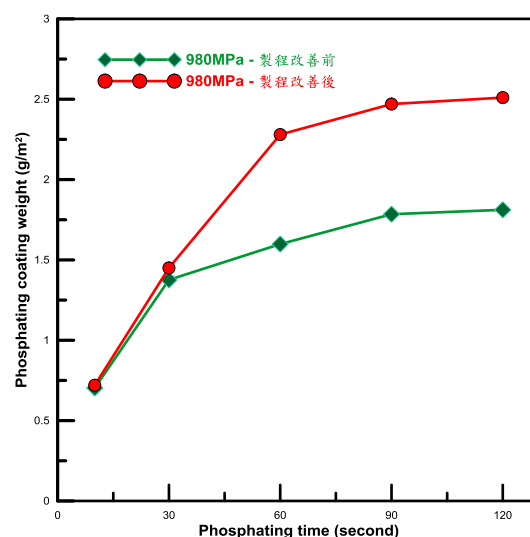
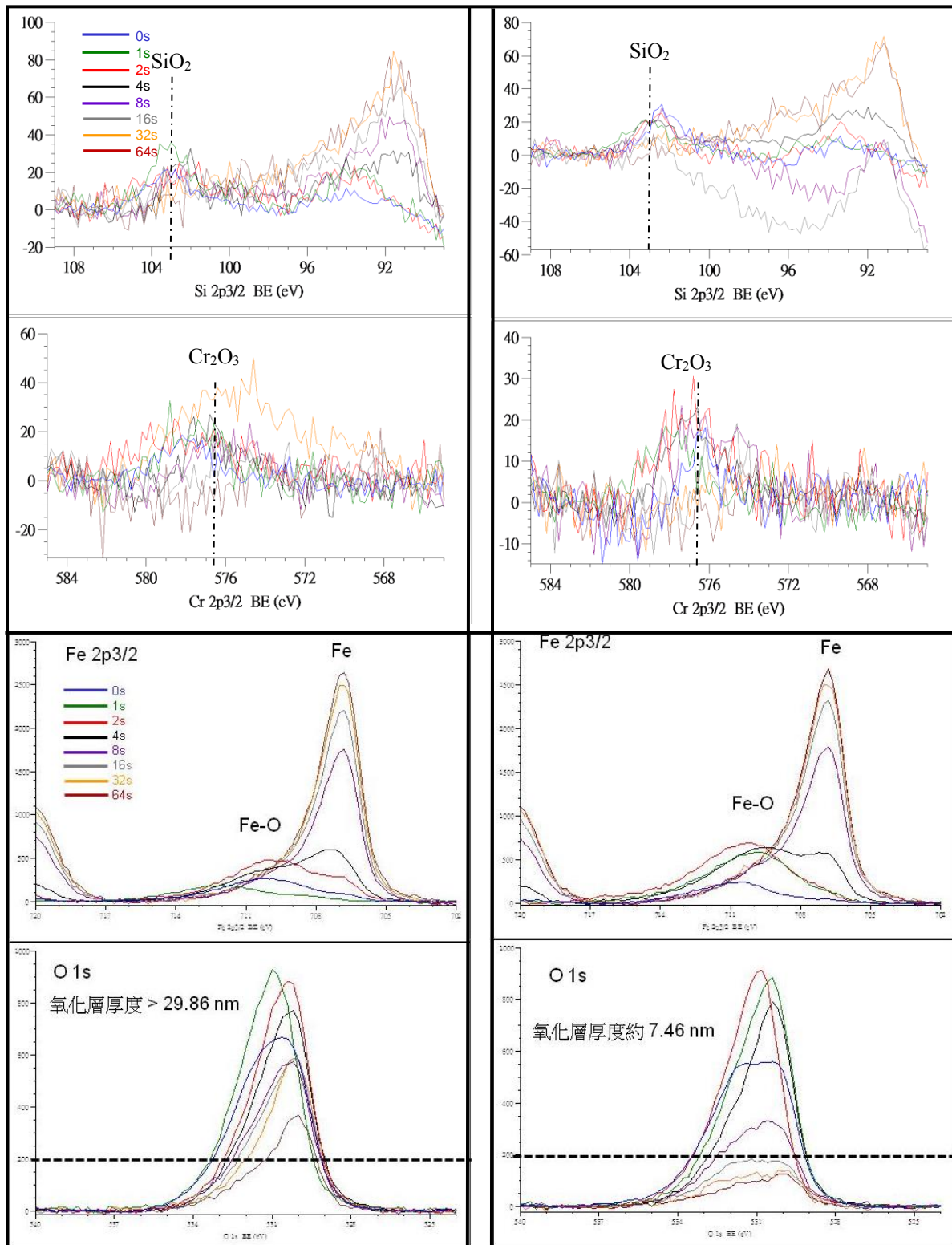


圖 7 磷化反應趨勢重量分析。
Figure 7 Phosphating weight measurement of 980Mpa.

製程改善後則需 8 秒之蝕刻時間 Cr_2O_3 於製程改善前，需以 16 秒之蝕刻時間，而製程改善後則需約 8 秒之離子蝕刻時間。由於蝕刻時間與氧化層厚度成正相關，此結果發現，上述兩種之氧化層厚度於定性之比較條件下，皆以製程改善後較改善前有明顯減薄之現象。然而，觀察鐵氧化物之氧化層厚度仍遠較上述為高，磷化反應因和底材表面整體氧化層厚度直接相關，故仍須進行整體厚度之判定，進行製程改善前後之氧化層厚度分



(a) 製程改善前

(b) 製程改善後

圖 8. 製程改善前後之 980MPa 鋼板表面氧化層厚度量測。

Figure 8. Oxidation film measurement of 980MPa.

析，作為最終判定標準。製程改善前，比對鐵元素出現單一特徵峰及 O1s 軌域強度明顯降低之時間，依分析結果仍須大於 64 秒之離子蝕刻時間，故換算整體氧化層厚度大於 29.86 nm；製程改善後則於 16 秒蝕刻時間即可觀察鐵元素單一峰值及 O1s 強度下降之結果，推測其氧化層厚度約為 7.46 nm。依此分析結果與結晶形貌觀察發現，製程改善前磷化反應不易發生之現象，確實與氧化層厚度較高，故使磷化液直接對底材表面進行酸蝕難度提高，故基材鐵元素無法大量與磷化液發生反應產生柱狀磷酸鋅鐵，而以磷化液自發反應之板狀磷酸鋅為主。

3.3 鋼片表面活性對磷化反應影響

圖 9 為製程改善前後冷軋 980MPa 之 EIS-Bode 圖，由圖之相位角 θ 曲線發現，底材表面與磷化僅為單層界面，與 XPS 分析結果進行比對，此氧化層應以鐵氧化層為主。其阻抗 Z 曲線之高頻段為溶液阻抗，低頻段則為氧化層界面阻抗與磷化液阻抗之和；分析製程改善後鋼片表面阻抗值較製程改善前降低 41%。

由 EIS 分析結果發現，提高退火製程之還原保護性氣氛，確實能有效提升鋼板表面於磷化反

應之活性；此分析結果與形貌觀察、氧化層厚度分析及磷化重量量測之結果具有正相關性，980MPa 於製程改善前之氧化層相對較厚 阻礙磷化初期之成核反應，中期則出現磷化液自發反應之板狀結晶，顯示氧化層厚度抑制底材鐵元素溶出參與反應；製程改善後，磷化反應初期之成核量明顯增加，且於反應中後期皆以磷酸鋅鐵之結晶均勻鍍覆於底材，顯示氧化層厚度減薄後，底材表面鐵元素可因酸性磷化液攻擊氧化層，增加底材鐵元素的溶出並使之能參與反應。

4. 結論

表面調整處理有助於磷化反應進行，無表面調整處理之樣品於磷化反應後磷化結晶粗化且有底材裸露。經表面調整處理後之磷化結晶能均勻鍍覆於底材表面，且其晶粒尺寸明顯細化。

利用電化學開路電位(OCP)法，可即時監測磷化反應程度。當電位震盪幅度較大，顯示反應較為明顯，磷化結晶均勻性佳且無底材裸露現象；反之，則有磷化結晶粗化且有底材裸露之均勻性不佳現象。經表面調整處理之磷化反應 OCP 電位較無表面調整之磷化反應震盪現象更為明顯。

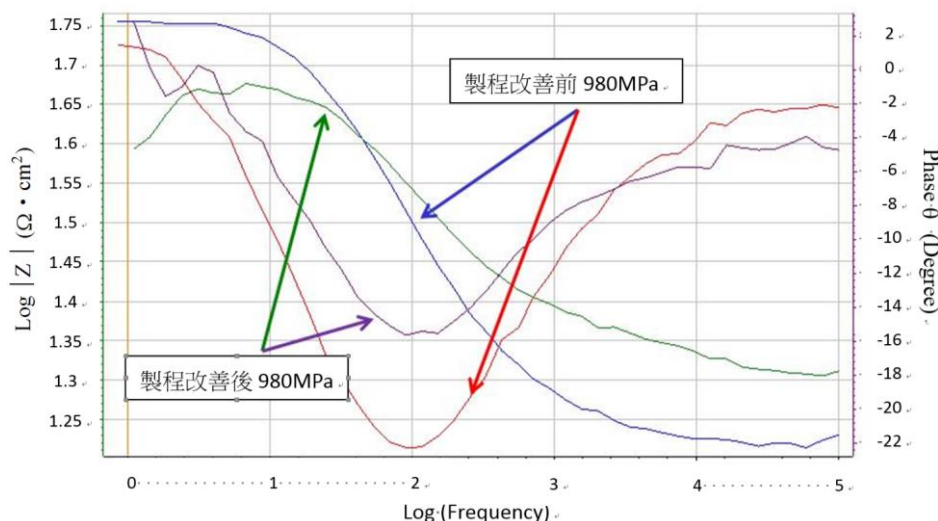


圖 9 製程改善前後之 980MPa EIS-Bode 圖。
Figure 9 EIS-Bode diagram of 980MPa.

電化學交流阻抗(EIS)法可解析冷軋鋼板表面狀態與活性。測試鋼種於製程改善前後之底材與磷化液反應界面層數為單一界面，表示氧化層為主要影響磷化反應程度之界面。量測製程改善前後各鋼種之表面電阻值，因提高製程之還原保護性氣氛，使該氧化層有減薄之現象，致使電阻值有下降之趨勢。製程改善後之 SiO_2 與 Cr_2O_3 厚度差異，前者為改善前之 1/4、後者則為 1/2；整體氧化層厚度亦下降約 75%，由 EIS 分析結果，製程改善後表面阻抗值亦下降 41%。製程善後之磷酸鹽結晶型態，由製程改善前之磷酸鋅轉變為

以磷酸鋅鐵為主，結晶均勻性亦有提升之現象且無底材裸露。

參考文獻

- [1] “Phosphate Coating Techniques for Car Bodies”, Toshio Yoshihara and Hiroshi Okita, Transactions ISIJ, 23 (1983) p.984.
- [2] “Surface Characteristic of Cold-Rolled Steel as They Affect Paint Performance”, Robert A. Iezzi and H. Leidheiser Jr., Corrosion, 37 (1981) p.28.