



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201812_32(4).0003

熱衝壓用抗高溫氧化塗層鋼板應用特性研究 The Characteristics of High Temperature Oxidation Resistance Coated Steel

謝曉華*¹、江銘峰¹、羅亦旋¹、黃財賞¹

Sheau-Hwa Hsieh*¹, Ming-Feng Chiang¹, I-Hsuang Lo¹, Tsai-Shang Huang¹

中文摘要

汽車工業為了能同時滿足輕量化及安全性之要求，在高強度鋼用量方面持續的提升。而熱沖壓技術亦可以減少車體的重量及燃料的消耗量，同時間減少溫室氣體的排放，且不若一般傳統冷沖壓具有回彈的特性。在熱沖壓使用的材料方面，錳硼鋼裸材熱衝壓時會生成高溫氧化銹皮以及表面脫碳的現象，會影響工件的機械性質，且必須以噴砂去除，因此容易造成工件的尺寸精度下降。為了有更好的熱衝壓件尺寸精度，開發了塗裝於錳硼鋼表面以溶膠凝膠法製造的抗高溫氧化塗層，並進行熱衝壓後的點銲性與電著塗裝性的評估與測試，結果顯示其銲接性良好且電著塗裝層具有良好之附著性與耐蝕性。

關鍵詞：熱衝壓、抗高溫氧化塗層、錳硼鋼。

Abstract

In order to make the car body lighter and more secure, the car industry is using more and more high and ultra high strength steel. The use of hot stamped parts also reduces vehicle weight, fuel consumption, and greenhouse gases emission. In addition, hot stamped parts do not have the excessive springback which is the characteristic of the conventional high and ultra high strength steel press formed at room temperature. At present, the manganese-boron steel is used in hot stamping. When the bare manganese-boron steel is hot stamped, the steel surface is oxidized and decarburized. These two phenomena have a negative influence on both the surface appearance and mechanical properties. The scale on the hot stamped manganese-boron steel has to be removed by sand blasting, and the dimension of the stamped part may changed. In this study, a high temperature oxidation resistance coating, made by sol-gel method, was coated on manganese-boron steel and hot stamped. The hot

收到日期：107 年 04 月 20 日

修訂日期：108 年 12 月 22 日

接受日期：109 年 03 月 17 日

¹ 中國鋼鐵股份有限公司綠能與系統整合研究發展處

¹ Product Application Technology Section, Green Energy & System Integration Research & Development Dept. China Steel Corporation, Taiwan, ROC.

*聯絡作者：138529@mail.csc.com.tw

stamped samples were spot welded and showed good weldability. The electric-deposited hot stamped samples were tested and demonstrated good adhesion and corrosion resistance properties.

Keywords: hot stamping, high temperature oxidation resistance coating, manganese-boron steel.

1. 前言

熱沖壓技術具有成形性優、尺寸穩定性佳(不易回彈)及成形道次較少等優勢,因此可製造出強度超過 1470MPa 之汽車結構件,為目前汽車鉸件製造之發展方向。在熱沖壓使用的材料方面,一般可使用具有高硬化能的錳硼鋼,但其在熱衝壓時會產生高溫氧化銹皮,必須在熱衝壓後進行噴砂去除,除增加作業成本外,噴砂在薄鋼板($\leq 1.2\text{mm}$)容易造成熱衝壓件的變形。為避免高溫氧化銹皮產生,廠商目前普遍採用鋁-矽鍍層的錳硼鋼^[1,2],專利為阿塞洛米塔爾所掌握。鋁-矽鍍層材的缺點為熱衝壓前於爐內加熱時會有鍍層污染爐輓,造成爐輓壽命下降的缺點,且鍍層在雷射拼焊前需以雷射燒除鍍層避免鍍層中的鋁混入焊道影響焊道機性,如此增加了作業的成本。本研究採用一種新型溶膠凝膠法製造的抗高溫氧化塗料塗裝在錳硼鋼表面^[3],成為熱衝壓塗層鋼板(簡稱 AO 塗層材)並進行相關的微觀觀察與分析及應用特性評估。另外,為探索抗高溫氧化塗料塗裝在不同鍍層上的抗高溫氧化效果,分別將含鋁片的抗高溫氧化塗層或不含鋁片的黏結劑(binder)塗裝於鋅鎳合金(12wt.%Ni)鍍層及熱浸鋅鐵鍍層(Galvannealed Steel, GA)之上,進行熱處理與銲接性測試,以探討抗高溫氧化塗層與鍍層複合之抗高溫氧化效果。

2. 實驗方法

2.1 試片熱沖壓模擬

在熱沖壓模擬方面,利用自行組裝小型熱沖壓平鈹試驗設備如圖 1 所示,實驗過程模擬熱沖壓製程如圖 2 所示,首先將試片鑽孔,以便試片於加熱爐與模具間傳遞,將試片推入高溫加熱爐

中,經適當時間加熱使試片溫度達沃斯田鐵化溫度後,利用人工勾取試片,將試片輸送至平鈹模具內淬火,同時模具加壓至適當的壓力(20 噸),經適當時間完成模內淬火後開模取出試片。模內淬火後的試片,評估其點銲特性及電著塗裝(ED)特性。

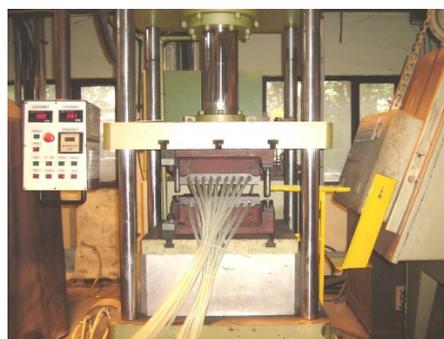


圖 1 熱沖壓模擬實驗設備
Figure 1 Hot stamping simulation instrument.



圖 2 熱沖壓模擬製程
Figure 2 Hot stamping simulation process.

2.2 點銲性評估

針對測試試片進行點銲性評估,觀察點銲過程是否產生不正常之毛刺及鋼片與電極沾黏的現象,以評估點銲試片表面在熱衝壓後是否產生過厚之高溫氧化層。

2.3 電著塗裝性評估

電著塗層性能評估:用以評電著塗層附著性及耐蝕性為主,藉由以下方式進行評估:

(1) 附著性測試:藉由百格試驗,檢視 ED 塗層經

試驗後是否發生剝落之現象。依 JIS K5400 8.5.1 規範；車廠要求，ED 塗層須達 100% 附著不脫漆。

- (2) 初始附著性測試：ED 塗層烘烤後，直接進行附著性測試。
- (3) 耐濕附著性與外觀觀察：ED 塗層烘烤後經耐濕試驗(50°C, 95%RH, 120hrs)進行附著性測試與外觀觀察，外觀不可有繃折、膨脹、剝離、破裂、軟化。
- (4) 耐溫水附著性與外觀觀察：ED 塗層烘烤後經浸置 40°C 溫水 500 小時後進行附著性測試與外觀觀察，外觀不可有繃折、膨脹、剝離、破裂、軟化。
- (5) 循環腐蝕測試(CCT)：為 35°C 中性鹽水噴霧 (SST)4 小時+60°C 乾燥 2 小時+50°C/95%RH 潤濕 2 循環腐蝕試驗。50 次循環測試，試片表面割劃，試驗後，單邊銹蝕須小於 2.0mm。100 次循環後試片進行附著性測試。

3. 結果與討論

3.1 抗高溫氧化塗層鋼板點銲性測試與氧化層分析

抗高溫氧化塗料的主成份為黏結劑(Binder)與鋁漿(Aluminum Flakes)，其中黏結劑主要的功能為成膜，鋁漿主要功能則為提供抗高溫氧化特性。圖 3(a)為塗膜橫截面微觀觀察相片，圖中塗層中層疊之鋁片與其間的 binder 可阻擋氧氣進入，加熱時鋁片表面高溫產生的氧化層具有保護性，提供塗膜抗高溫氧化的特性。圖 3(b)為鋁漿之 SEM 觀察照片，可看到片狀的鋁片。圖 4(a)顯示此種塗層塗裝於鋼片在 530°C、3.5min 條件下熱處理後橫截面觀察相片，橫截面完整並未被破壞；圖 4(b)顯示即便將塗層進行 530°C 長時間(120min)熱處理，表面依然無任何改變，維持原有的光澤，顯示在此溫度下此種塗料對於鋼鐵底材具有長時

間的保護作用。

圖 5 為塗層試片經 930°C 熱衝壓模擬後進行點銲試驗的結果，圖中分數是由人眼觀察銲點產生飛爆與毛刺的狀況加以主觀評分的，分數由 1 到 6 分，分數愈高代表飛爆與毛刺愈輕微，6 分代表完全無飛爆與毛刺的現象。圖 5 顯示當熱處理時間愈長其飛爆與毛刺的現象愈嚴重，而熱處理通氮氣相較於不通氮氣試片，有明顯改善飛爆與毛刺現象的效果。推測由於熱處理爐中的含氧量會影響試片表面氧化層的生成厚度，通氮氣時試片表面氧化層較薄，而熱處理時間較短其氧化層亦較薄，因此飛爆與毛刺的現象較為輕微。

為了解塗層之抗高溫氧化機構，以抽屜式爐進行通氮氣熱處理(930°C、4min)後塗層之橫截面 EPMA 分析及縱深 GDS 分析。圖 6(a)為 EPMA 分析的結果，顯示鋁含量較高的部分似乎在氧化鐵層之下，由圖 6(b)的 GDS 分析結果則能清楚顯示熱處理後塗層表面存在氧化層，以氧化鐵為主及較少量的氧化鋁所構成，深入塗層約 2 μ m，鋁含量逐漸增加，至 3.5 μ m 後鋁含量逐漸減少。合理可將此鋁含量較高的區域視為原始塗層的位置，原始塗層中的鋁會向鐵基材擴散；其上以氧化鐵為主要的部分可能為熱處理時鐵原子以擴散的方式至塗層表面與氧反應所生成，或為加熱過程中鋁部分熔融後與底材反應將鐵熔出所致，其中以後者鐵進入塗層的速度較前者為快，但以塗層僅 2 μ m 來說底材鐵元素應該很快就會進入塗層後並與空氣中氧反應生成電阻高的氧化鐵層，因此不利於點銲性。此分析結果與圖 5 的數據相合，亦即熱處理爐通氮氣可以大幅減少氧化鐵層的產生，而降低熱處理時間也會降低氧化層厚度，因此得到更佳之點銲測試結果。

圖 7(a)為塗層於連續式熱處理爐中以 930°C、2.5min 熱處理後的縱深 GDS 分析結果，連續式熱處理爐以三個爐子串連(圖 7(b))，本次試驗僅以中

間的爐子進行熱處理，由於中間爐子前後與大氣隔離，其殘氧量最低；相較於圖 6 試驗採用的抽屜式爐(圖 1)，每次置入試片皆必須將爐門打開，造成氧氣大量進入，圖 7(b)之連續式爐較能穩定控制氧含量於較低的濃度。圖 7(a)的 GDS 分析結果顯示熱處理後塗層表面僅存在極薄氧化層，以

氧化鋁為主及極少的氧化鐵所構成，點銲測試的結果顯示完全不產生飛爆及毛刺，顯示爐內殘氧控制對於氧化層抑制及熱處理後點銲性極為重要。有關爐內殘氧量控制在生產線的作法除通氮氣外還通甲烷與氧反應後確保爐內幾乎沒有殘氧的狀態且維持爐內還原性氣氛。

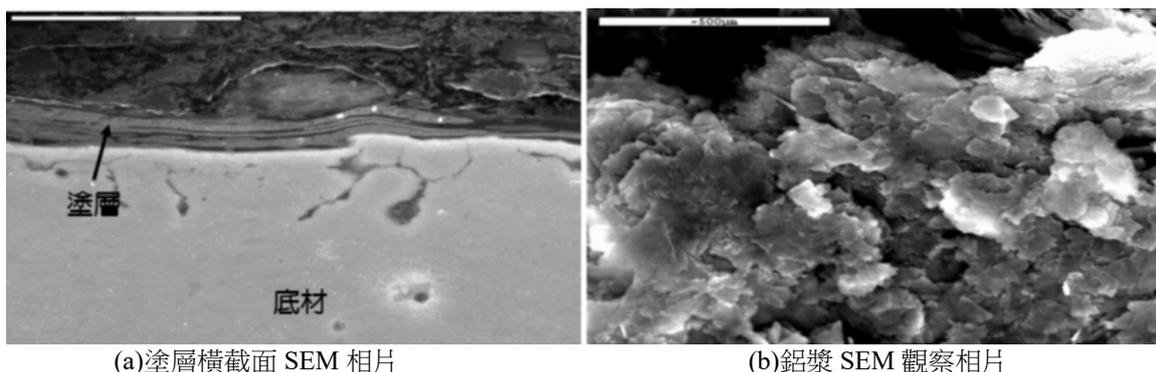


圖 3 塗層橫截面金相觀察照片。

Figure 3 SEM observation of high temperature oxidation resistance coated steel:(a) cross section of the coated steel, (b) aluminum flakes.

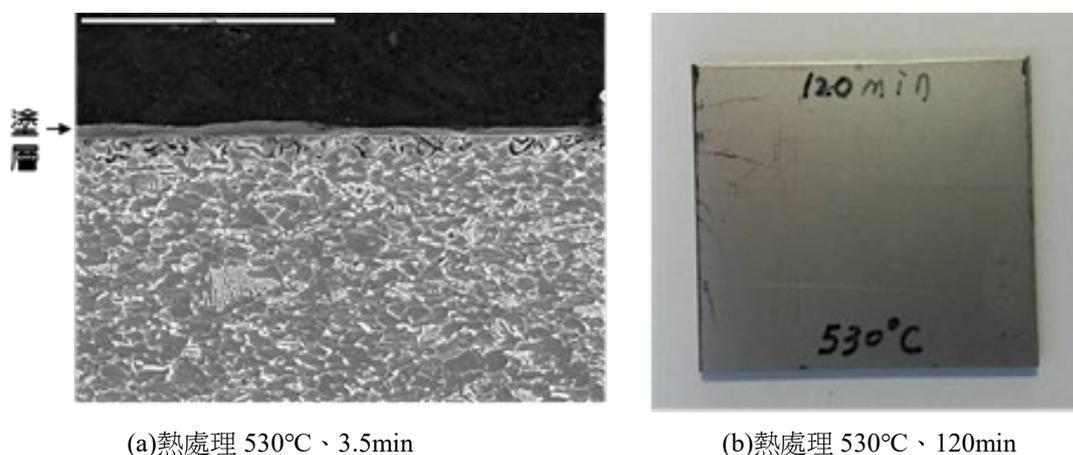


圖 4 塗層經 530°C 熱處理(a)截面及(b)上視觀察相片。

Figure 4 High temperature oxidation resistance coated steel after 530°C heat treatment : (a) SEM micrograph of the cross section (3.5min) 、(b) top view of the coating surface (120min).

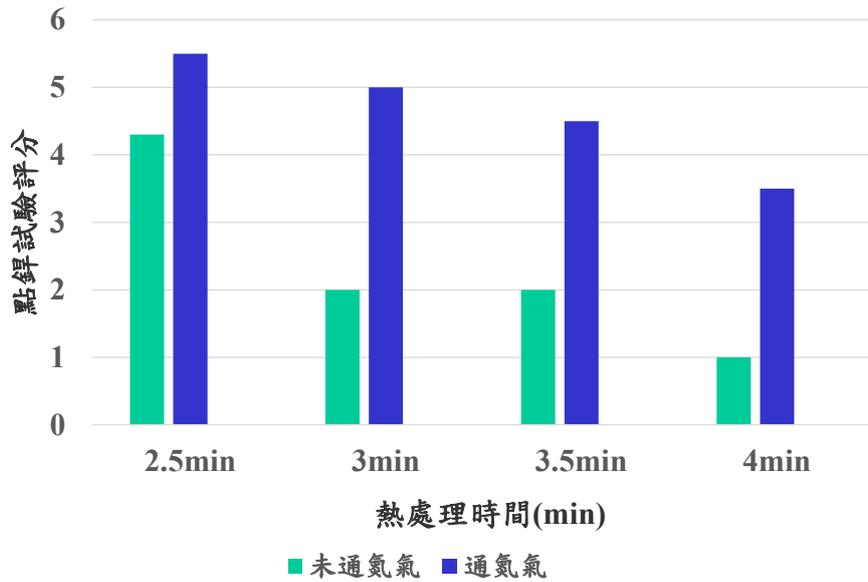


圖 5 熱處理試片點銲試驗結果。
Figure 5 Spot welding results of high temperature oxidation resistance coated steel.

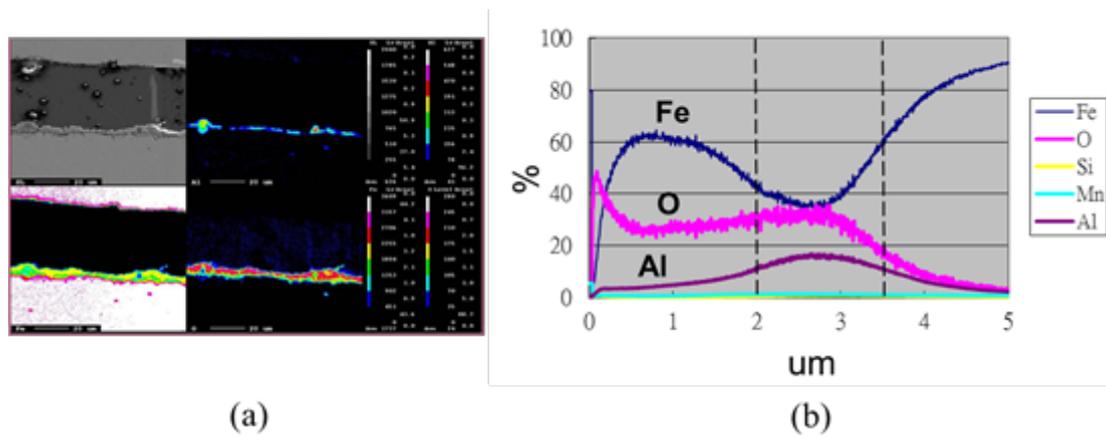


圖 6 以抽屜式爐熱處理後塗層(a)橫截面 EPMA 分析及(b)縱深 GDS 元素分析。
Figure 6 AO coated steel after batch heat treatment(N₂, 930°C, 4min) : (a) cross sectional EPMA analysis result, (b) longitudinal GDS analysis result.

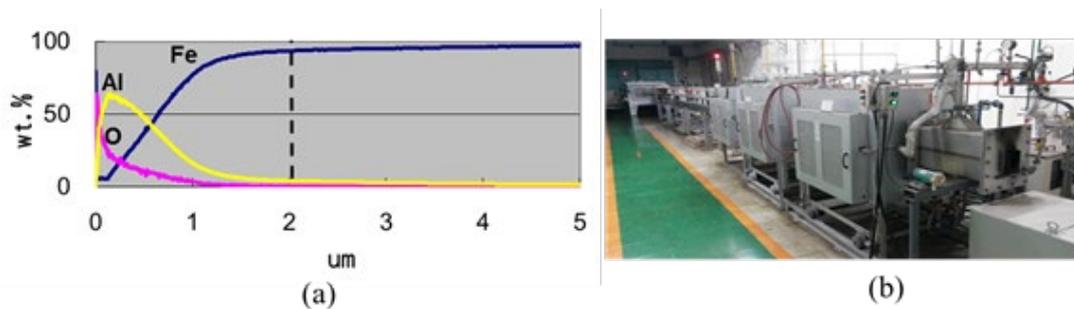


圖 7 以連續式爐熱處理後(a)縱深 GDS 元素分析，(b)連續式爐。
Figure 7 AO coated steel after heat treatment(N₂, 930°C, 4min) : (a) longitudinal GDS analysis result, (b) continuous heat treatment furnaces.

3.2 抗高溫氧化塗層鋼板點銲性測試與氧化層分析

3.2.1 抗高溫氧化鋅鐵合金複合塗鍍層鋼試驗結果

首先以 JAC440W 為底材之熱浸鍍鋅鐵合金鋼片(Galvannealed Steel, 簡稱 GA 鋼材)進行通氮氣 880°C、爐溫 900°C 及加熱時間 3min、5min 熱沖壓模擬, 結果鍍層發生嚴重氧化, 目視於試片表面生成白色之氧化皮膜, 其點銲性差發生嚴重之飛爆及毛刺現象, 此乃氧化層電阻過大所致。為抑制高溫氧化皮膜之成長, 將含鋁的抗高溫氧化塗層或不含鋁漿的黏結劑(binder)塗裝於 GA 鋼材鍍層表面, 在不同熱處理溫度下(860°C、880°C、920°C)進行 3min 不通氮氣熱處理, 其點銲性結果如表 1 所示, 塗裝含鋁漿塗層試片於 860°C 及 880°C 進行熱處理, 點銲後不產生毛刺及鋼片沾黏電極的現象, 但於較高溫度 920°C 進行熱處理則點銲產生毛刺與鋼片沾黏電極現象; 而塗裝黏結劑試片在不同溫度下皆無法得到良好之點銲性。

圖 8 為表 1 中 GA 料塗裝含鋁漿塗料試片於 880°C 熱處理 3min 後進行平板熱衝壓模擬的表面觀察與分析的結果, 圖 8 中試片表面蟲狀的物體由元素分析的結果得知為氧化鋅, 推測為表面鋅揮發由塗層表面裂縫滲出並且氧化後於表面沈積而成。由圖 9(a)中標示的線掃描位置及圖 9(b)塗層橫截面元素分析的結果, 顯示由試片表面依序為鋅鋁氧化層、鋅鐵擴散層以及鋅鐵合金鍍層, 其中鋅鋁氧化層厚度約 0.7-0.8 μm , 為塗層中的鋁及鋅鐵合金鍍層中的鋅元素向外擴散與氧反應形成; 而鋅鐵擴散層(0.3-0.4 μm)則是由鋅鐵合金鍍層中的鋅、鐵原子向塗層擴散與鋁產生合金化反應而生成。

以上數據顯示 GA 鋼材鍍層表面塗裝添加鋁漿塗料具有較佳之抗高溫氧化能力, 而熱處理溫度仍應低於 920°C 以得到較佳之銲接性, 由於一

般熱衝壓作業溫度皆達 920°C, 因此該複合塗鍍層材料應用於汽車熱衝壓鋼片仍有待技術方面之突破。

3.2.2 抗高溫氧化鋅鎳合金複合塗鍍層鋼試驗結果

鋅鎳合金(12-15wt.%Ni)鍍層具有較高的熔點(881°C), 是使用於熱衝壓鋼板鍍層的可能選項之一。實驗室測試未塗裝抗高溫氧化塗料的鋅鎳合金鍍層(5 μm)試片, 試片於 880°C 爐溫, 不通氮氣進行 4min 熱處理與熱衝壓模擬; 點銲性試驗結果佳, 不產生毛刺與鋼片沾黏電極現象, 但會產生輕微飛爆現象, 但將不含鋁漿抗高溫氧化塗料塗裝於鋅鎳合金鍍層(3 及 5 μm)之上, 於相同之條件進行熱衝壓模擬, 表面雖產生密實之土黃色氧化層, 但完全不產生飛爆, 顯示其具有更佳之抗高溫氧化特性。唯若將含鋁漿塗料塗裝於鋅鎳合金鍍層則熱處理引發塗層剝離, 不利於材料抗高溫氧化特性。

將上述塗裝不含鋁漿抗氧化塗層的鋅鎳合金鋼片熱處理後經 ED 塗裝, 可通過通用汽車 3 項的電著塗裝附著性測試, 但無法通過汽車的 240 小時耐溫鹽水試驗及 480 小時耐鹽霧試驗的 2 項電著塗裝耐蝕試驗, 顯示該複合塗鍍層材料應用於汽車熱衝壓鋼片仍有待技術方面之突破。

3.3 ED 電著塗裝特性測試結果

針對 15B22 裸材塗裝抗高溫氧化塗層進行了完整之 ED 電著塗裝特性測試, 包括: (1) 初始附著性測試、(2) 120hrs 耐溼試驗(50°C、95%RH)後附著性測試與外觀觀察、(3) 耐溫水(40°C)500hrs 後附著性測試與外觀觀察、(4) 50 循環次 CCT(Cyclic Corrosion Test) X-cut 測試、(5) 100 循環次 CCT(Cyclic Corrosion Test) 後外觀觀察。上述 CCT 為 35°C 中性鹽水噴霧(SST)4 小時+60°C 乾燥

2小時+50°C/95%RH 潤濕 2 小時循環。試驗結果(表 2)顯示抗高溫氧化塗層鋼料在附著性及耐溼性方面通過所有測試；此外在 50 次循環腐蝕試驗(CCT)後表面無異狀且通過嚴苛之 X-CUT 測試；而 100 次循環腐蝕試驗(CCT)後表面無異狀且通過 100%附著性測試。

3.4 抗高溫氧化塗層熱衝壓鋼板熱沖壓測試

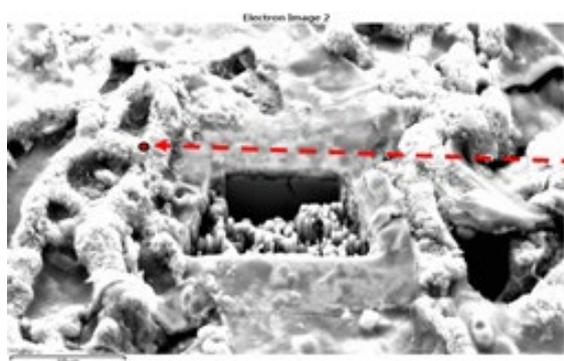
抗高溫氧化塗層熱衝壓鋼板先進行前後門防撞樑

試作，試驗鋼料分別為 1.4mm 厚 15B22 裸鋼片及 AO 塗層鋼料。其中兩種鋼料均可進行後門 M 形防撞樑成形，但前門 M 防撞樑均有破裂，判斷為模具設計不佳所致，經模具修改，於再度進行試模，經模具修改後成形性及成形穩定性皆通過測試(圖 10)。105 年於連續塗裝線產出之抗高溫氧化塗層鋼板於在熱衝壓生產線完成第一次華創 B 柱熱衝壓，熱衝壓件無塗層脫落現象，表面氧化輕微具光澤(圖 11)。

表 1 GA 料(鍍層厚度 6.5 μ m)塗裝抗高溫氧化塗層之點銲性。

Table1 Spot welding test result of GA steel(coating thickness 6.5 μ m) coated with high temperature resistance coating.

編號	熱處理溫度 (°C)	毛刺	鋼片沾黏電極
GA+含鋁漿	860	合格	合格
GA+含鋁漿	880	合格	合格
GA+含鋁漿	920	不合格	不合格
GA+AIP 黏結劑(不含鋁漿)	860	不合格	不合格
GA+ AIP 黏結劑(不含鋁漿)	880	不合格	不合格
GA+ AIP 黏結劑(不含鋁漿)	920	不合格	不合格



Element	Wt%	Atomic %
O	13.94	39.28
Al	0.47	0.79
Mn	2.49	2.04
Fe	4.95	4.00
Zn	78.15	53.89
Total:	100.00	100.00

圖 8 GA 料塗裝抗高溫氧化塗層試片於 880°C熱處理 3min 後進行熱衝壓模擬的表面觀察照片與 EDS 元素分析結果。

Figure 8 FIB micrograph of coated Galvannealed steel after heat treatment (N2 , 880°C, 3min) and EDS analysis result.

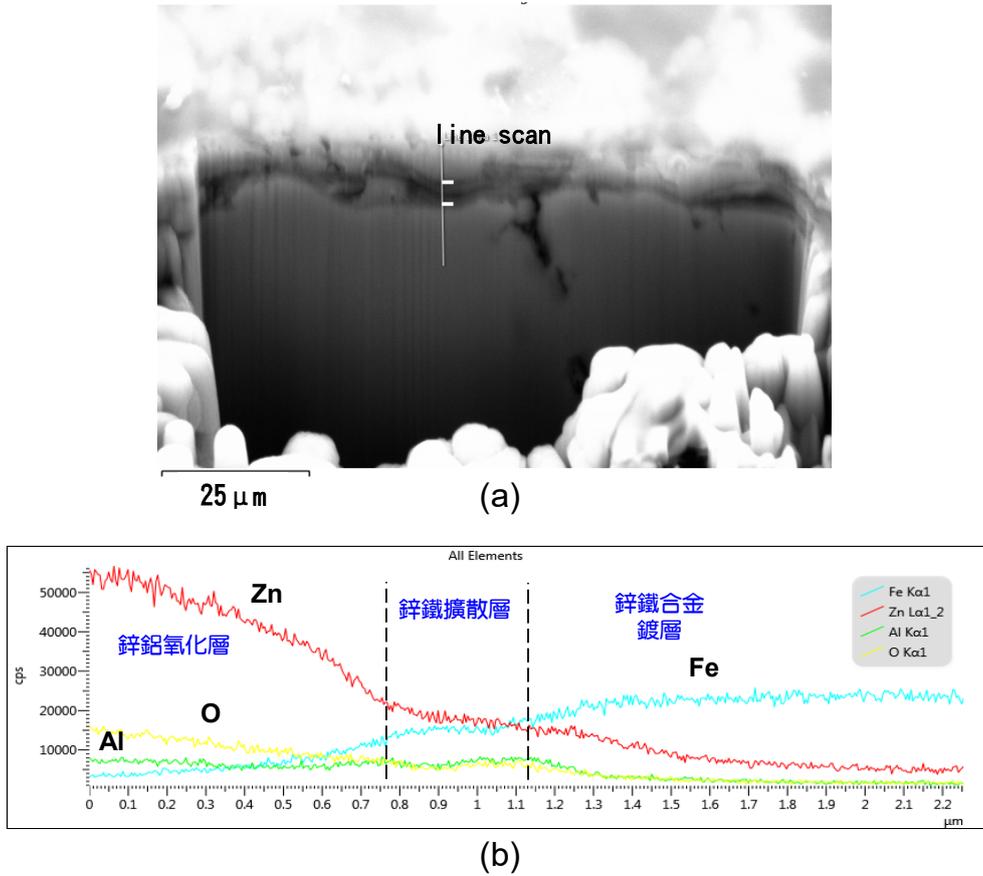


圖 9 GA 塗裝抗高溫氧化試片於 880°C 熱處理 3min 後進行熱衝壓模擬的(a)塗層橫截面 FIB 觀察照片及(b)元素 line scan 分析結果。

Figure 9 Coated galvanized steel after heat treatment (N₂, 880°C, 3min) : (a) coating cross sectional FIB observation picture, (b) elements line scan analysis result.

表 2 ED 電著塗裝特性測試結果。

Table 2 Characteristics of high temperature corrosion resistance coated steel samples with electro-deposition coating (20±5μm).

項目	評估標準	Sample 1	Sample 2	Sample 3
初始 附著性	100%	100%	100%	100%
120h 耐溼 附著性	100%	100%	100%	100%
120h 耐溼 後外觀	無異常 外觀	無異常	無異常	無異常
500h 耐溫 水附著性	100%	100%	100%	100%
	無異常 外觀	無異常	無異常	無異常
50 循環次 CCT-1	單邊銹蝕寬度 <2.0mm	1.6	1.5	1.6
	總邊銹蝕寬度 <4.0mm	3.2	3.0	3.2
100 循環次 CCT-1	100%	無異常	無異常	無異常

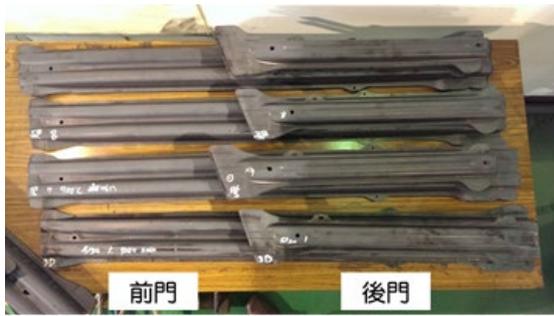


圖 10 抗高溫氧化塗覆材進行前後門防撞樑試作結果。

Figure 10 Hot stamping samples of front and rear door anti-collision beams using high temperature corrosion resistance coated steel.



圖 11 抗高溫氧化塗覆材進行防撞樑 B 柱試作結果。

Figure 11 Hot stamping samples of B pillar using high temperature corrosion resistance coated steel.

4. 結論

(1) 抗高溫氧化塗層鋼板在通氮氣熱處理爐進行熱衝壓模擬後材料具優良之點銲性。熱衝壓後

塗層鋼板具良好之 ED 塗裝特性。

(2) 成形性測試方面，順利完成防撞樑熱衝壓測試及 B 柱熱衝壓測試，顯示此種抗高溫氧化塗層材之成形性合乎實際熱衝壓之需求。

(3) 以熱浸鍍鋅鐵合金、電鍍鋅鎳合金進行「複合式抗高溫氧化塗層產品」之初步研究，部分組合亦已獲得良好之點銲性，但仍待進一步的研究與技術突破才可獲致商品化的效益。

參考文獻

- [1] P. Drillet, D. Spehner, R. Kefferstein, Patent WO08053273, 2008.
- [2] M Suehiro, J. Maki, K. Kusumi, T Miyakoshi, M. Ohgami, Properties of Aluminum-coated Steels for Hot-forming, Nippon Steel Technical Report No.88 July, 2003.
- [3] 謝曉華、王世衛、徐正恩、郭敬國、羅亦旋，”抗高溫氧化塗裝鋼板即其熱衝壓成形方法”，中華民國第I488925號專利，2014。