

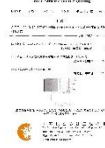


防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.202103_35(1).0003

不同抗氧化塗層之高強度熱衝壓鋼材延遲破裂敏感性評估研究 Hydrogen-induced Delayed Fracture Susceptibility of Hot-stamping High Strength Steels with Different Anti-Oxidation Coatings

吳宗峯*¹、謝曉華¹

Tsung-Feng Wu*¹, and Sheau-Hwa Hsieh¹

中文摘要

為了減少車輛燃料消耗，降低溫室氣體排放量，車體輕量化近幾年來逐漸成為車廠發展之主流趨勢，部分車廠於車體上使用高強度熱衝壓鋼材取代部分傳統鋼材來降低車重。高強度熱衝壓鋼材乃是將 Mn-B 鋼加熱至沃斯田鐵化溫度之上，再以模具快速衝壓成形並急速冷卻，在完成部件所需形狀的同時，使鋼材變態至麻田散鐵相而獲得極高之強度。然鋼材於加熱時會發生高溫氧化導致大量銹皮脫落，而導致於後續衝壓成形及塗裝上的問題，故鋼材表面多使用抗氧化塗層以提供高溫氧化保護。由於鋼材經衝壓成形後之強度可達 1300 MPa 以上，若鋼材製程、後續加工組裝，或產品使用中存在氫滲入的環境時，可能導致氫誘發延遲破裂而造成材料無預警的破裂失效問題，進而影響車輛使用安全。故本研究主要針對新開發之 AO 抗氧化塗層材與目前廣泛使用之 Al-Si 鍍層材，探討於熱衝壓製程後、於不同殘留應力下之氫誘發延遲破裂敏感性差異，並建立有效且快速的評估技術。試驗結果顯示：當外加應力 $\leq 0.5YS$ 時，兩種塗層材及不塗裝之裸材均不會發生延遲破裂。而當外加應力 $\geq 0.75YS$ 時，部分鋼材發生延遲破裂現象，其中，不塗裝裸材即使於外加應力為 0.9YS 時，亦無延遲破裂現象發生；而 Al-Si 鍍層材之延遲破裂敏感度高於 AO 塗層材，其原因可能於酸性腐蝕性環境中，含 Al 量較高之 Al-Si 材與酸反應生成較大量之氫氣，導致較多氫原子滲入鋼材內部所致。

關鍵詞：抗氧化塗層、高強度熱衝壓鋼材、延遲破裂。

收到日期：108 年 06 月 21 日

修訂日期：109 年 04 月 10 日

接受日期：109 年 03 月 03 日

¹ 中鋼公司綠能與系統整合研發處

¹ Green Energy & System Integration R&D Dept., China Steel Corporation, Taiwan

*聯絡作者：152140@mail.csc.com.tw

Abstract

High strength hot-stamping steel is used as the candidate of traditional steel substitute for lowering the auto weight in order to reduce fuel for vehicle use and greenhouse gas effect. Hot-stamping steels own the extremely high stress and get the specific form by employing heating the Mn-B steel plate to the temperature above austenitizing temperature and then stamped and cooled down with rapid speed by the mold with coolant flowing inside to make the phase transformation from the martensite to austenite. A mount of scales, formed and separated from the surface during the high temperature oxidation for the bare steels, which cause some damages to the mould in the stamping and make some disadvantages in the following painting process. Therefore, anti-oxide layer was applied on the plate surface to avoid high temperature oxidation. Due to the hot-stamping steel owning the extremely high stress (over 1300 MPa), there might result in the hydrogen-induced delayed fracture in the hydrogen-containing environment. It might cause the unexpected failure of materials or components during their operation. In this study, the susceptibility of the hydrogen-induced delayed fracture of different residual stress for the developed AO steel and traditional Al-Si coated steels were evaluated. Besides, the efficient and rapid evaluation technique was also then established. Experimental results showed that AO, Al-Si coated and bare 15B22 steels will not induce the delayed fracture while the applied stress less than 0.5 yield stress. The different results were revealed while increasing the applying stress. Some kinds of steels induce the delayed fracture while applied 0.75 yield stress. For bared steels, they are immunized from delayed fracture, even applying 0.9 yield stress. However, Al-Si coated steels owned the higher delayed fracture sensitivity than the AO and bared steels, which is resulted from that more content of hydrogen is generated in acid test solution and own higher possibility to permeate into the substrate in the former due to its higher aluminum content.

Keywords: Anti-corroded coating; Hot-stamping high strength steels; Hydrogen-induced delayed fracture.

1. 前言

為降低溫室氣體的排放量，車廠多採用車體減重以降低汽油之消耗，因此，具輕量化優勢之高強度鋼材逐漸使用於新一代之汽車車體上。其中，將錳硼鋼加熱至沃斯田鐵化溫度以上，並以熱衝壓(hot stamping)方式壓製出所需之汽車部件，並由模具內之水路進行快速冷卻後，使其完成麻田散鐵化、獲得所需高強度之熱衝壓鋼材，近年來逐漸被使用於輕量化車體之製作，相較於傳統冷軋高強度鋼材而言，具有低回彈性、精密度高、不易發生衝壓破裂之優點。然此一製程因加熱會導致鋼材發生高溫氧化，而影響塗漆、銲接等後續製程，安賽樂米塔爾(ArcelorMittal)鋼廠開發之 Al-Si 鍍層專利鋼材，可避免鋼材經熱衝壓後發生氧化^[1]。

國內車廠計畫於新車款之 B 柱(B pillar)上導入熱衝壓鋼材，達成車體輕量化之目的，使用中

鋼自行開發、於 15B22 Mn-B 高強度錳硼鋼材上塗覆耐熱塗層之 AO(Anti oxidation)塗層材、並製作成熱衝壓部件。相較於無塗層之裸材而言，表面之隔熱塗層可減少於熱衝壓製程中之表面氧化現象，且其成本亦較目前廣泛使用之 Al-Si 鍍層材為低。此鋼材於經熱衝壓壓成部件所需之形狀後，再予以急速冷卻，其抗拉強度可達 1300 MPa 以上。然而，鋼材於熱衝壓程序後，於變形處可能會導致殘留應力生成，或於車體組裝過程中，部件之公差導致需額外之變形量方能順利組裝，亦會造成殘留應力存在。對此超高強度之鋼材而言，後續之 ED(Electro-deposited)塗裝、酸洗等製程，或暴露於嚴苛腐蝕環境中等氫可能侵入鋼材之環境中，若同時滿足高強度鋼材、有殘留應力^[2]，又有可擴散氫存在^[3]的三項條件同時存在的情況下，即有導致氫誘發延遲破裂發生之疑慮。

對於 Al-Si 鍍層材而言，文獻指出於高露點之加熱氣氛下，若同時伴隨高殘留應力及不當之試片裁切方式，會導致此鋼材發生氫誘發延遲破裂^[4]。而 AO 塗層材為中鋼新開發之熱衝壓鋼材，與 Al-Si 鍍層標竿材相比較，其延遲破裂之敏感性為何，尚無完整之數據結果。為此，本研究將利用 U-bend(U 形彎曲)模擬試驗，針對中鋼 AO 塗層材、裸材，以及市售 Al-Si 鍍層標竿材，進行延遲破裂敏感性之評估，同時，利用昇溫脫離法(Thermal desorption spectroscopy, TDS)進行不同鋼材之可擴散氫含量之量測^[5]，以做為評估其延遲破裂敏感性之參考指標，藉以探討上述不同抗氧化塗層之高強度熱衝壓鋼材延遲破裂敏感性差異，並界定安全的使用條件範圍，以供車廠於製程及後續組裝條件的設定，避免無預期之延遲破裂現象發生，而造成車輛使用上之危險。由於此 U-bend 試驗法試驗時間短，可做為能有效地鑑別鋼材氫誘發延遲破裂敏感性差異之快速評估技術。

2. 實驗方法

2.1 露儲試驗

為模擬經熱衝壓製程之中鋼 AO 塗層材於長時間露儲後之表面狀態，並做為加速試驗結果之對照組，將欲導入新車款 B 柱相同熱衝壓製程條件之 AO 材熱衝壓件，放置於中鋼廠區內進行露儲試驗，並於不同露儲時間下記錄其外觀。

2.2 可擴散氫含量之量測

溫度對於氫在金屬中之擴散扮演重要角色，氫在 100~300°C 及 600°C 時的揮發速度最快。其中，在 100~300°C 範圍之氫為材料內部弱鍵結能之氫陷阱捕捉之氫原子釋放所致，如差排、晶界處等。此處之氫原子與氫陷阱間之鍵結力較弱，故於室溫下可進行擴散，故稱之為可擴散氫，由於此部分之氫原子可擴散至應力集中區而使鋼材

發生氫誘發延遲破裂，故可擴散氫之含量及外加應力之大小為影響材料發生延遲破裂與否之重要關鍵。而在 600°C 範圍之氫則為高鍵結能氫陷阱捕捉之氫原子釋放所致，如析出物等，此部分之氫原子不易於常溫下擴散，故稱為不可擴散氫，對鋼材氫脆現象並無影響^[6]。本研究將針對經熱衝壓製程後之不同鋼材，利用 TDS 進行其可擴散氫含量之量測，以做為評估其延遲破裂敏感性之參考指標。

2.3 延遲破裂加速試驗

2.3.1 試驗方法

延遲破裂加速試驗方式乃依據神戶製鋼所提出之方式^[7]進行，本研究中另取中鋼 15B22 裸材，以及市售 Al-Si 鍍層標竿材，作為對照組，並與中鋼 AO 塗層材進行比對。先將板材裁切分條、鑽孔(圖 1(a))，再將已裁切之板狀試片預彎成角度較大之 U-bend 試片，其彎曲之半徑為 16 mm，之後依不同鋼材施加不同熱處理氣氛、並施以 920°C/4 min + 水淬之模擬熱衝壓熱處理，使其抗拉強度達到熱衝壓製程後所需之 1500 MPa。接著於已彎曲之 U-bend 試片外表面黏貼應變計(圖 1(b))，以螺桿穿過並固定 U-bend 試片，藉由旋緊螺帽以縮短螺桿距離之方式(圖 1(c))，對照事先已取得該材料之應力-應變曲線圖，調整 U-bend 試片彎曲角度，配合應變計之讀值，得到所需要之殘留應力值，之後再將表面黏貼之應變計移除。將製備完成之試片置於 5 wt% HCl 溶液中，於不同間隔時間觀察試片表面是否發生斷裂，記錄其斷裂時間，並觀察破斷面之破裂形貌，藉以確認是否發生延遲破裂，並評估其延遲破裂之敏感性。

2.3.2 試片製備

本研究所採用之試驗材料均為厚度 1.4 mm、

含碳量為 0.22 wt% 之 15B22 Mn-B 鋼材。其中，AO 塗層材為中鋼線上生產之產品，而裸材則為將線上生產之 AO 塗層材，利用鹼洗方式去除表面之塗層所得。另取國外之 Al-Si 鍍層材做為對照材，上述材料之成分分析結果如表 1 所示，均為滿足 15B22 Mn-B 鋼規格。上述材料所施加之熱處理氣氛不同，15B22 裸材為 $N_2 + 10\% H_2$ 之氮氫混合氣氛、AO 材為純氮氣、Al-Si 鍍層材為一般大氣環境。加熱前先預升溫至所需之溫度、並至少通入所需之氣氛 20 分鐘以上，熱處理乃利用開放式之輸送帶式加熱爐，熱處理後立即將試片投入水槽內進行水淬

2.3.3 金相觀察及機械性質量測

為了確認上述試片經熱處理製程後已達熱衝壓鋼材所需之金相組織及機械強度值，以光學顯微鏡觀察其金相組織，另取拉伸試片經相同之熱處理程序後進行拉伸試驗，以獲得常溫下之應力-應變曲線圖，做為後續 U-bend 試片製作時對照欲達所需外加應力時必須施加之變形量參考依據。

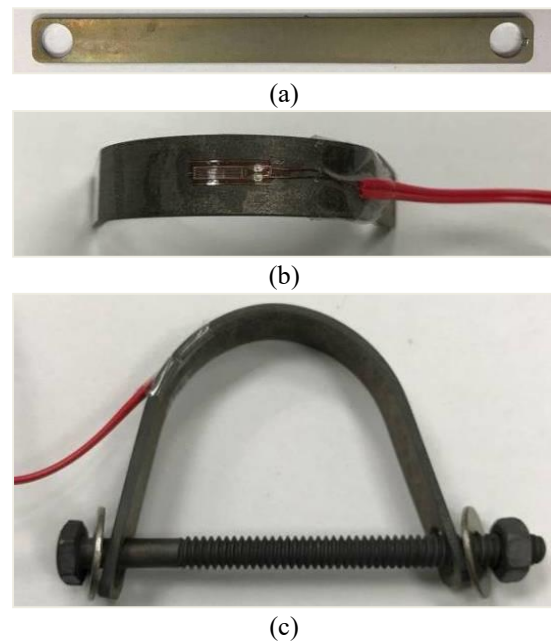


圖 1 U-bend 試片製備流程 (a)試片分條、鑽孔 (b) U-bend 試片外表面黏貼應變計 (c) 藉由旋緊螺帽以縮短螺桿距離之方式獲得所需之殘留應力值。
Figure 1 U-bend specimens preparation (a)Slitting and drilling, (b)Strain gage stuck on the U-bend outer surface, (c)Specific residual stress obtained from shortening the edge distance by screwing the nut.

表 1 不同來源 15B22 Mn-B 鋼之成分分析結果。
Table1 Chemical compositions of Mn-B steels used.

	C	Si	Mn	P	S	B
AO材、裸材	0.226	0.226	1.258	0.011	0.0010	0.0015
Al-Si材	0.226	0.254	1.245	0.015	0.0022	0.0029
15B22 Mn-B steel規範	0.19~0.25	0.15~0.25	1.05~1.35	<0.02	<0.01	<0.003

單位(unit)：wt%

3. 結果與討論

3.1 露儲試驗結果

圖 2 為 AO 材經熱衝壓製程製程後，於中鋼廠區內經不同露儲時間後之外觀。由圖中照片得知，經長達 230 天、亦即近 8 個月之露儲試驗後，即使於熱衝壓部件變形量最大之處，亦無觀察到破裂之情況發生。此試驗主要為模擬當

AO 鋼材經熱衝壓製程後、尚未進行成車組裝前，擺置於廠房露儲時是否會因外界環境之水氣或腐蝕因子滲入鋼材內，而導致氫原子進入熱衝壓件中而發生氫延遲破裂之情況發生。一般而言，車廠組裝前之部件露儲應置在室內環境，且時間不可能達到上述模擬之長時間，故若以本實驗之嚴苛環境及長時間之暴露情況下，均無部件發生破

裂之情況發生，由此可推測經熱衝壓之部件於組裝前之室內露儲環境下，亦不會發生延遲破裂之現象。

文獻中^[4]指出，經熱衝壓後之部件幾乎無殘留應力存在，成車後部件之殘留應力主要來自各部件間之公差，而導致組裝時必須對各部件施以額外之變形量方能順利完成。以下遂利用 U-bend

試片、搭配應變計之方式，模擬熱衝壓件施加不同外加應力之情況，並將上述試片浸置於 5% HCl 溶液中，強制將氫原子導入至受應力之鋼材中，藉以評估不同種類熱衝壓件於受不同程度應力狀態下之延遲破裂敏感性差異，並以目前使用最廣之 Al-Si 塗層標竿材做為對照組，用以確認中鋼 AO 材之抗延遲破裂優劣性。

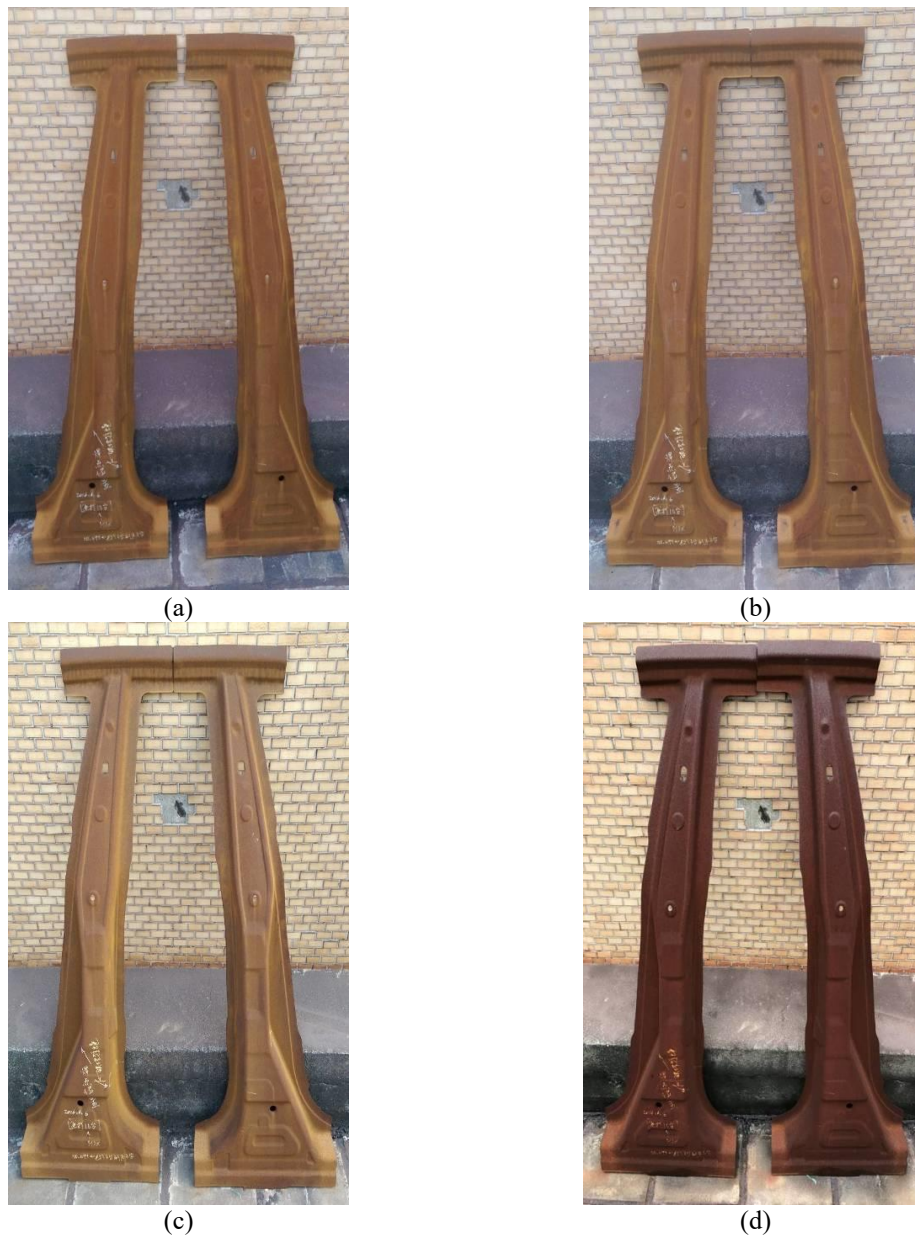


圖 2 中鋼 AO 材經熱衝壓成汽車部件後，於不同露儲時間下之外觀 (a)30 天 (b)60 天 (c)100 天 (d)230 天。

Figure 2 The appearances of the vehicle parts, produced by hot-stamping process with CSC AO steel, with different exposure time, (a)30 days, (b) 60 days, (c)100 days, and (d)230 days.

3.2 可擴散氫含量之量測結果

圖 3 為經模擬熱衝壓熱處理後、不同熱衝壓材利用 TDS 量測所得之氫釋放速率隨溫度之關係圖。由圖中可得知出現氫揮發之峰值主要均出現在 300°C 之後，說明上述三種熱衝壓材所得之氫大部分均為不可擴散氫，而低於上述溫度之可擴散氫速率極低。若自室溫至 300°C 之溫度區間，針對不同鋼材進行溫度軸積分，即可獲得其個別條件下之可擴散氫含量。圖 4 為不同溫度所得之氫含量再經累加後，所得累積氫含量值與溫度間之關係圖。由圖中可清楚顯示氫總量自 300°C 以上方呈現快速增加的現象。由小圖中得知，三種熱衝壓材之可擴散氫量均在同一個數量級範圍內，其中，Al-Si 鍍層材最高 5.42×10^{-3} wppm)、15B22 裸材次之 (2.51×10^{-3} wppm)、AO 塗層材最低 (1.62×10^{-3} wppm)。對照文獻中^[4]高強度 MnB 鋼發生延遲破裂之最低可擴散氫含量均在 10^{-1} wppm 等級以上而言，本研究中之三種熱衝壓鋼材之可擴散氫含量遠低於此數值，由此初步推論其發生延遲破裂之敏感性極低。

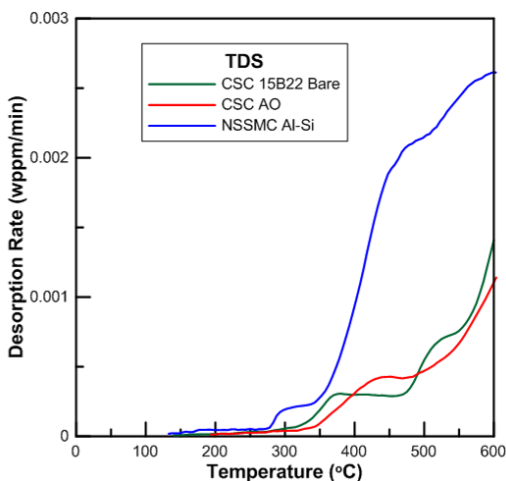


圖 3 模擬熱衝壓熱處理後、不同熱衝壓材之氫揮發速度與溫度之關係圖。

Figure 3 Relationship of hydrogen desorption rate and temperature for different hot-stamping steels after thermal treatment.

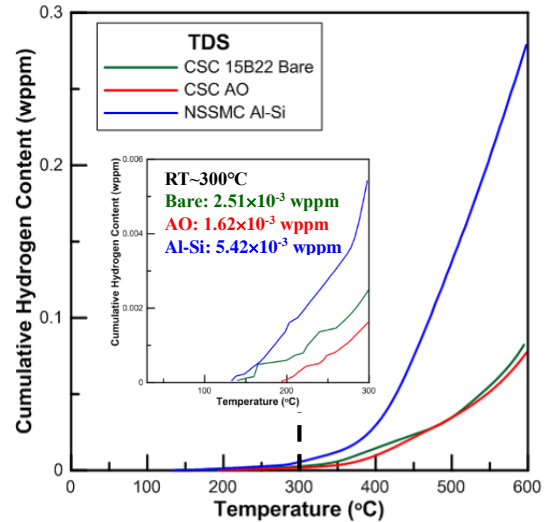


圖 4 模擬熱衝壓熱處理後、不同熱衝壓材之氫釋放累積量隨溫度變化關係圖。

Figure 4 Relationship of cumulative hydrogen content and temperature for different hot-stamping steels after thermal treatment.

文獻^[8]中針對 Al-Si 鍍層鋼材以及電鍍鋅鋼材(Electro galvanization, EG)，利用熱處理及電化學模擬充氫之方式，發現上述鋼材可擴散氫之滲入，主要因熱處理氣氛中之濕度(humidity)，其高低主要由該氣氛之露點(dew point)高低所控制。本研究中鋼材熱處理所使用之 N_2 及 H_2 均為去除水氣後之氣體，雖 Al-Si 鍍層所使用之大氣未控制露點，但結果均顯示並無明顯可擴散氫滲入鋼材中。

3.3 金相組織觀察與機械性質量測結果

圖 5 為 15B22 裸材、AO 塗層材及 Al-Si 鍍層材於各自對應之熱處理氣氛中、經 920°C/4 min + 水淬之模擬熱衝壓熱處理後所得之 OM 金相觀察結果，三者均呈現針狀(lath)之麻田散鐵組織，且先前沃斯田鐵晶粒(prior austenite grain size)大小並無明顯差異，顯示經此熱處理程序後，三者均可完成所需之相變態，並符合其金相組織要求。

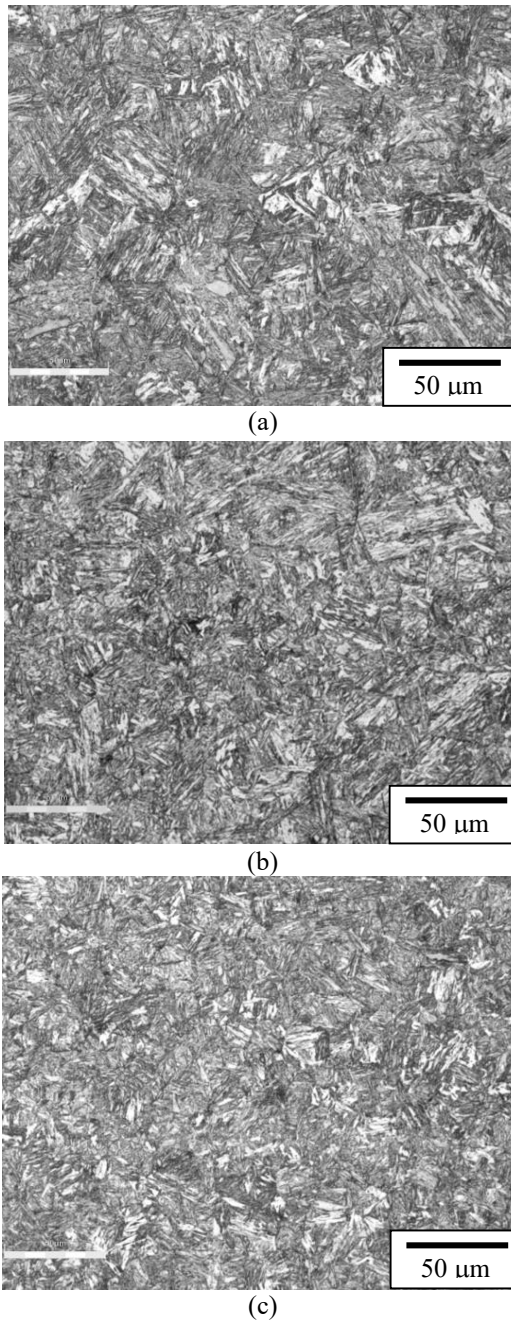


圖 5 三種高強度鋼材經模擬熱衝壓製程熱處理後之 OM 金相組織觀察。
Figure 5 OM micrographs of three hot-stamping steels after process.

圖 6 為三種高強度鋼材經拉伸試驗後所得之應力-應變曲線圖，圖中得知三者之應力-應變曲線幾乎一致。進一步擷取圖中之最大抗拉強度 (Tensile stress, TS)、降伏強度 (Yield stress, YS) 以及伸長率 (Elongation, EL) 之數據，列於表 2 結果

中。其中，三者之 TS 介於 1646~1688 MPa、YS 介於 1189~1252 MPa、伸長率為 6.64~7.52%。雖 Al-Si 鍍層材於 TS 及 YS 之值均略低於裸材及 AO 材，然其最大值與最小值之差值僅約 2%。上述三者高強度鋼材經熱衝壓製程後之抗拉強度值均高於 1500 MPa，符合熱衝壓鋼材應有之機性要求。

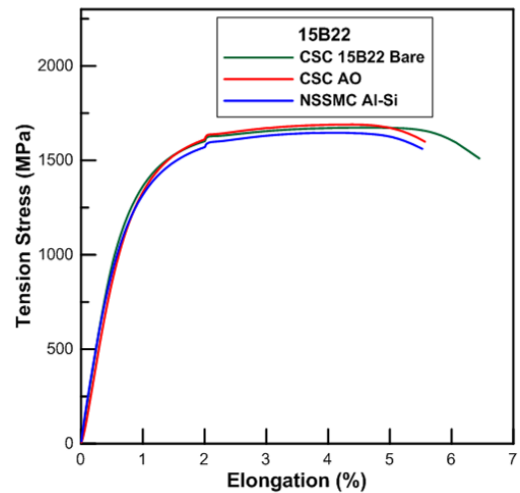


圖 6 三種高強度鋼材經拉伸試驗後所得之應力-應變曲線圖。
Figure 6 Stress-stain curves of three hot-stamping steels.

表 2 三種高強度鋼材經拉伸試驗後所得之結果。
Table 2 Mechanical properties of three hot-stamping steels.

材料	TS(MPa)	YS(MPa)	EL(%)
裸材	1674	1252	7.52
AO材	1688	1252	6.74
Al-Si材	1646	1189	6.64

3.4 延遲破裂加速試驗

3.4.1 不同外加應力之 U-bend 試片製備

為進一步模擬車廠於車體組裝過程中，部件之公差導致需額外之變形量方能順利組裝，造成必須以外加應力方式鎖固熱衝壓件之狀況，將探

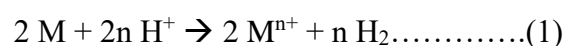
討不同殘留應力對上述高強度熱衝壓鋼材於氫滲入環境下之氫誘發延遲破裂敏感性程度差異。因無法確實得知最大可能之施力範圍，以下將選用包含 25% YS(300 MPa)、50%YS(600 MPa)、75%YS(840 MPa)，以及 90%YS(1080 MPa)之大範圍施力參數進行上述鋼材之延遲破裂敏感性評估。將上述施力條件標示於應力-應變圖(圖 6)中，即可得出所對應之應變量，藉由旋緊 U-bend 試片螺帽以縮短螺桿距離之方式，對照事先貼附於各試片外表面之應變計讀值，即可獲得所需要之殘留應力值，之後再將表面黏貼之應變計移除。

3.4.2 延遲破裂加速試驗結果

將製備完成之 U-bend 試片置於 5 wt% HCl 溶液中，於不同間隔時間觀察試片表面是否發生斷裂，並記錄其斷裂時間，觀察其破斷面之破裂形貌，藉以確認是否發生延遲破裂，並評估其延遲破裂之敏感性。圖 7 為施加不同應力之 U-bend 試驗浸置於 5% HCl 溶液中，發生斷裂後之外觀及其斷裂時間。由圖中得知當外加應力小於 600 MPa(300、600 MPa)時，不論裸材、AO 材及 Al-Si 鍍層材，其斷裂時間均大於 7 天。仔細觀察上述試片，其斷裂之位置均出現於試片本體與止洩帶纏繞螺柱之交界處，而非出現於受應力最大之 U-bend 頂端外表面處，較大倍率觀察圖如圖 8(a) 所示，破斷邊緣呈現不規則之缺口，且呈現疑似被溶解之外觀。進一步以 SEM 觀察上述試片之破斷面，如圖 8(b)，發現其破斷型態均為準劈裂面(Quasi-cleavage)伴隨腐蝕孔洞生成，僅在外加應力為 600 MPa 之 Al-Si 材中，可觀察到伴隨疑似沿晶破裂(Intergranular cracking, IGC)的形貌。

一般而言，氫誘發延遲破裂發生之機理，乃導因來自外界氫原子自表面擴散至鋼材內部，後續因材料內部應力場之作用，導致可擴散氫往內

部應力集中處、如裂縫尖端、差排、析出物等氫陷阱處聚集，當濃度超過臨界時，氫原子再度結合成氫分子而導致此處材料強度之降低，然因晶界為高強度鋼材差排之主要阻礙、聚集之處，故常見氫誘發延遲破裂現象之典型破壞形貌為沿晶破裂型態。於上述外加應力較小(≤ 600 MPa)的條件下，所施加之應力或殘留應力尚不足以驅動夠多來自酸性溶液中的氫原子進入材料內部差排聚集之晶界處。而在酸性溶液中浸泡時，鋼材亦同時發生金屬溶解成金屬離子之陽極溶解反應(式 (1))，特別是在金屬與止洩帶交界處，由於此處有微小間隙存在，導致間隙內之缺氧區與金屬區之富氧區形成氧濃差電池而加速腐蝕之發生，當後者之陽極溶解速率大於氫誘發延遲破裂之發生時，即會造成金屬優先於此介面處發生溶斷現象，此時之斷裂現象並非由氫誘發延遲破裂所致。而在外加 600 MPa 應力之 Al-Si 鍍層材中所觀察到不明顯之沿晶破裂形貌，研判此材料已有部分延遲破裂之現象發生，亦即此材料於此低應力情況下之延遲破裂敏感性較 15B22 裸材及 AO 塗層材略高。



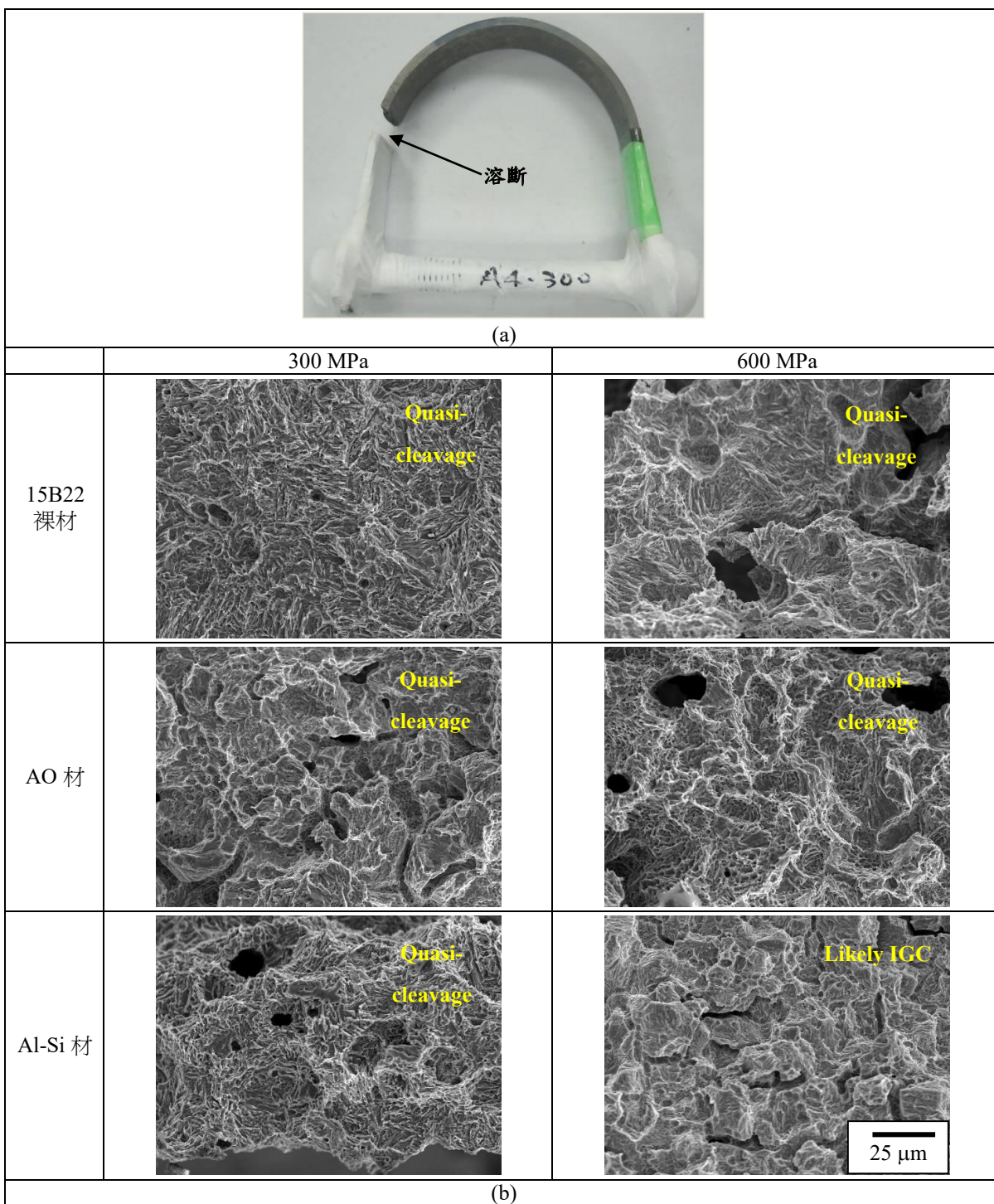
當外加應力提高至 840 MPa 以上(840、1080 MPa)時，亦即達到約 75%~90%之降伏強度時，不同塗層種類之高強度鋼之試驗結果則出現明顯之差異(圖 7)：15B22 裸材於上述兩應力條件下之斷裂時間均超過 21 天。AO 塗層材於 840 MPa 下，一試片 40 分鐘即發生斷裂、另一試片則可達 14 天；而在 1080 MPa 條件下，兩試片分別在 130 分鐘及 18 小時後發生斷裂。而 Al-Si 鍍層材於上述兩應力條件下，均於浸置 40 分鐘後試片即發生斷裂現象(圖 8(c))。

不同抗氧化塗層之高強度熱衝壓鋼材延遲破裂敏感性評估研究

材料	外加應力	試驗前外觀		發生斷裂之外觀及所需之時間	
裸材	300 MPa			11 天	
	600 MPa			7 天	
	840 MPa			27 天	24 天
	1080 MPa			21 天	21 天
AO 材	300 MPa			8 天	
	600 MPa			8 天	
	840 MPa			40 分	14 天
	1080 MPa			130 分	18 小時
Al-Si 材	300 MPa			11 天	
	600 MPa			8 天	
	840 MPa			40 分	40 分
	1080 MPa			40 分	40 分

圖 7 施加不同應力之 U-bend 試驗於 5% HCl 溶液中浸置不同時間後之斷裂外觀。

Figure 7 Fractural appearances of U-bend specimens with various applying stress after immersion in 5% HCl solution.



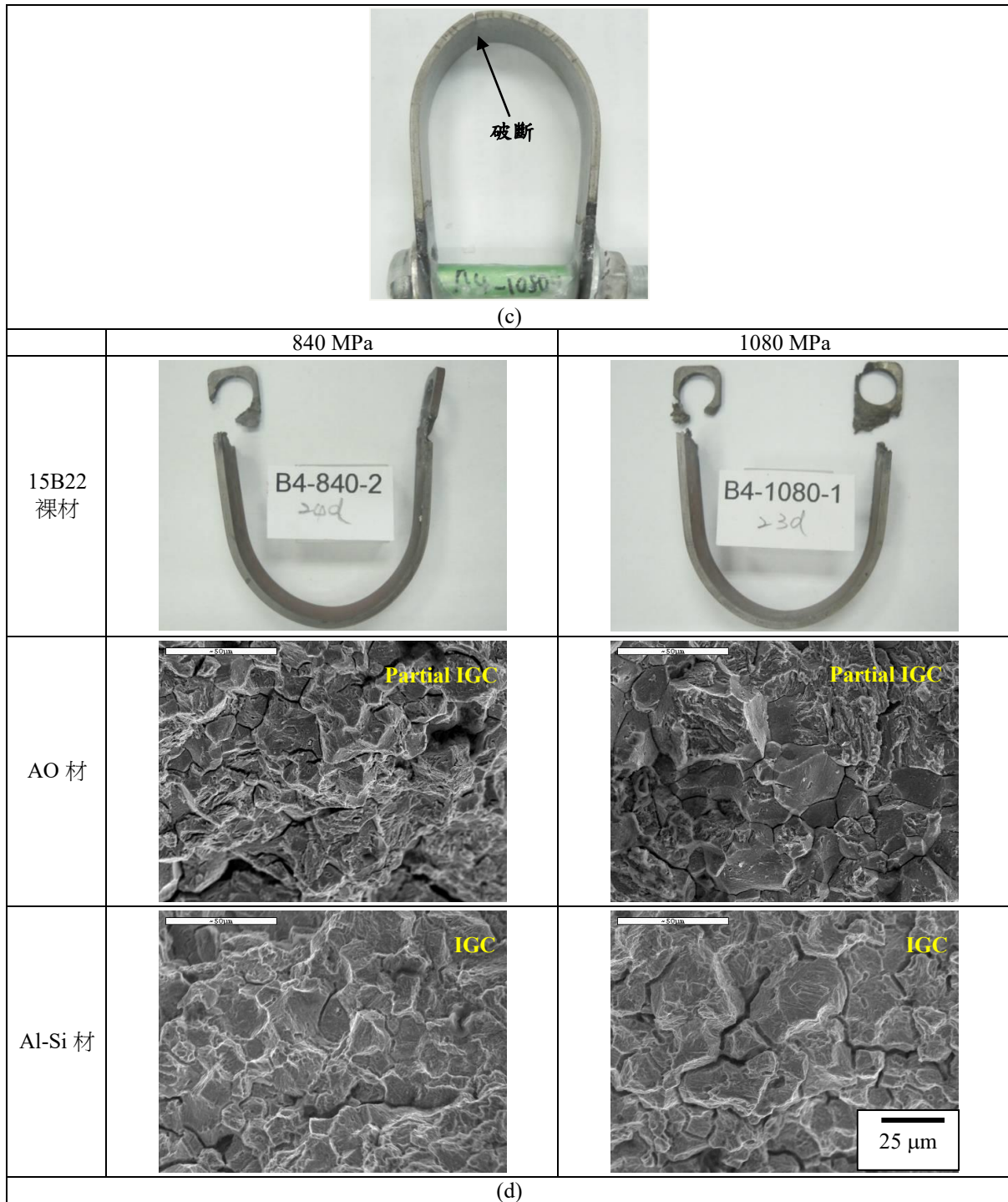


圖 8 施加不同應力之 U-bend 試驗於 5% HCl 溶液中浸置不同時間後之斷裂 SEM 觀察結果 (a)Al-Si 材、外加 300 MPa 後之斷裂外觀 (b)裸材、AO 材及 Al-Si 材分別於外加 300 MPa、600 MPa 斷裂後之破斷面 SEM 觀察結果 (c)Al-Si 材、外加 1080 MPa 後之斷裂外觀 (d)裸材、AO 材及 Al-Si 材分別於外加 840 MPa、1080 MPa 斷裂後之破斷面 SEM 觀察結果。

Figure 8 SEM photographs of U-bend specimens with various applying stress after immersion in 5% HCl solution. (a)Fractural appearances of Al-Si coated specimen with 300 MPa applying stress, (b)SEM photographs of AO and 15B22 bare specimens with 300 and 600 MPa applying stress, respectively, (c). Fractural appearances of Al-Si coated specimen with 1080 MPa applying stress, (d)SEM photographs of AO and 15B22 bare specimens with 840 and 1080 MPa applying stress, respectively.

進一步以較大倍率及 SEM 進行破斷面之觀察，如圖 8(d)所示。其中，裸材之斷裂位置與外加低應力之情況相似，均出現於試片本體與止洩帶之交界處，為金屬溶解後因截面積縮小導致斷裂發生，屬於溶斷所致。對 AO 材而言，於短時間即發生斷裂者(840 MPa-1、1080MPa-1、1080MPa-2)，斷裂位置均出現於 U-bend 之頂端處外表面，其破斷面呈現部分沿晶(partial IGC)+部分劈裂之破裂形貌；而較長時間才發生斷裂者(840 MPa-2)，斷裂出現於本體與止洩帶之交界處，屬於溶斷所致。而對於 Al-Si 鍍層材而言，於此高應力下破斷均出現於 U-bend 之頂端處外表面，其破斷面呈現完全之沿晶破斷(IGC)。

3.4.3 綜合討論

將上述不同塗層熱衝壓鋼材於不同外加應力下之斷裂時間、破裂形貌彙整如表 3，其中“O”表於此時間下無斷裂發生；“X”表發生斷裂、且斷裂面形貌為沿晶破裂；“V”表發生斷裂、但乃因材料溶解所致。

若以外加應力做為區分條件，當應力值 ≤ 600 MPa 時，包含裸材、AO 材及 Al-Si 鍍層材之破裂形貌均為材料溶斷所致，亦即均不會發生氫誘發延遲破裂的現象，換言之，600 MPa 可視為上述三種材料於外加應力值之安全臨界值。

若對個別材料而言：

1. 15B22 裸材：即使外加應力值達 90%YS(1080 MPa)，U-bend 試片之斷裂面仍為準劈裂面+蝕孔之破裂形貌、而非沿晶破裂，其結果顯示即使於極高外加應力條件下、15B22 裸材仍不會發生延遲破裂。
2. AO 材：雖當 840 MPa 外加應力下，其中一組試片之斷裂時間僅為 40 分鐘，屬於部分沿晶破斷、但相同條件下之另一組則可長達 14 天、

且為溶斷所致，前者之斷裂時間尚較更高應力之 1080 MPa 應力條件下之 130 分鐘及 18 小時為短，故可合理推測前者極短之斷裂時間可能為外加應力時之試片製作失誤，或材質之缺陷所致。於此前提下得知 AO 材發生延遲破裂之臨界外加應力為 1080 MPa 或略高於 840 MPa。

3. Al-Si 材：當外加應力 ≥ 840 MPa 時，其破裂型態均屬於完全之沿晶破裂，得知此材料發生延遲破裂之臨界外加應力為 840 MPa，明顯較裸材及 AO 材為低。由上述 AO 材於高應力條件下之破斷形貌屬於部分沿晶+部分劈裂，表示其氫滲透之程度仍不若呈現完全沿晶破斷之 Al-Si 材明顯，故由此推論 Al-Si 材之氫誘發延遲破裂敏感性為三者最高。
4. 試驗結果顯示，上述三種高強度熱衝壓汽車鋼材之氫誘發延遲破裂敏感性為：Al-Si 鍍層材>AO 塗層材>15B22 裸材，亦即中鋼 AO 塗層材之耐延遲破裂能力較 Al-Si 標竿材為佳。

此外，由上述試驗結果顯示：斷裂時間 ≤ 18 小時之試片，其破裂面呈現沿晶破裂，乃為氫誘發延遲破裂所致，斷裂時間 > 18 小時者，乃因試片浸置於酸性溶液中溶解導致破裂發生，與延遲破裂無關。故後續若使用此 U-bend 試片浸置於 5% HCl 溶液之測試法做為評估材料發生延遲破裂與否之判斷準則時，可將試驗時間限制於 18 小時，並搭配斷裂後之破裂面觀察，即可做為材料是否發生延遲破裂極其敏感性之評估依據。

由於此 U-bend 試驗法之試片製作簡單，且其試驗時間相較於長時間之露儲試驗而言來得快速，且能有效地鑑別出被覆不同塗/鍍層高強度熱衝壓鋼材之氫誘發延遲破裂敏感性差異，為一有效且快速之評估技術。此測試結果與方法業已獲得車廠認可，已排除中鋼 AO 材可能發生延遲

破裂可能性之疑慮，且其敏感性遠低於 Al-Si 鍍層標竿材。亦因此良好之耐延遲破裂之特性，讓

使用中鋼 AO 塗層材之熱衝壓部件車型得以順利上市，並獲得消費者的肯定。

表 3 施加不同應力之 U-bend 試驗於 5% HCl 溶液中不同時間後之斷裂情況。

Table3 Experimental results of U-bend tests with different applying stress in 5% HCl solution.

材料	外加應力	浸置時間							
		40 min	130 min	18 h	25 h	7 day	8 day	11 day	>11day
裸材	300 MPa	O	O	O	O	O	O	∇	
	600 MPa	O	O	O	O	∇			
	840 MPa	OO	OO	OO	OO	OO	OO	OO	∇(24day)∇(27day)
	1080 MPa	OO	OO	OO	OO	OO	OO	OO	∇(21day)∇(21day)
AO 材	300 MPa	O	O	O	O	O	∇		
	600 MPa	O	O	O	O	O	∇		
	840 MPa	XO	XO	XO	XO	XO	XO	XO	X∇(14day)
	1080 MPa	OO	XO	XX					
Al-Si 材	300 MPa	O	O	O	O	O	O	∇	
	600 MPa	O	O	O	O	O	∇		
	840 MPa	XX							
	1080 MPa	XX							

試片斷裂非氫誘發延遲破裂所致

O：未斷裂

X：斷裂(沿晶破裂)；∇：斷裂(因材料溶解造成斷裂)

4. 結論

1. AO 塗層材經製成熱衝壓部件後，經 230 天長時間露儲試驗後無裂痕發生，意謂經長時間露儲後並不會導致延遲破裂發生。而經水淬熱處理之 15B22 裸材、AO 塗層材及 Al-Si 鍍層材，其可擴散氫含量極低，顯示三種鋼材之氫誘發延遲破裂之敏感性極低。
2. 三種熱衝壓高強度鋼材經施加 300 MPa(約為 0.25YS)、600 MPa(0.5YS)、840 MPa(0.75YS) 及 1080 MPa(0.9YS)外加應力，浸置於 5% HCl

溶液中進行延遲破裂敏感性測試。試驗結果顯示：斷裂時間≤18 小時之試片，其破裂面呈現沿晶破裂，乃為氫誘發延遲破裂所致，斷裂時間>18 小時者，乃因試片浸置於酸性溶液中溶解導致破裂發生，與延遲破裂無關。於 5wt% HCl 浸泡試驗中，≤600 MPa 外加應力均不會導致上述材料延遲破裂發生。≥840 MPa 外加應力時，Al-Si 材之延遲破裂敏感性高於 AO 塗層材。15B22 原材即使於 1080 MPa 外

加應力下，亦不會發生延遲破裂。對有塗層之高強度鋼材而言，中鋼 AO 塗層材較 Al-Si 標竿材具有更佳之抗氫誘發延遲破裂能力。

3. 本研究利用可快速獲得結果之 U-bend 試片浸置於酸性溶液中，可成功鑑別出不同鍍層高強度熱衝壓鋼材之氫誘發延遲破裂敏感性之差異，對車廠後續評估於實際組裝公差所造成之殘留應力對車體安全性之臨界值評估，具有極大之助益。

參考文獻

- [1] "Properties of Aluminum-Coated Steels for Hot-Forming", M. Suehiro, K. Kusumi, T. Miyakoshi, J. Maki, and M. Ohgami, Nippon Steel Technical Report, 88 (2003), pp.16-21.
- [2] "Evaluation of hydrogen embrittlement for high strength steel sheets.", Toji, Y., Takagi, S., Yoshino, M., Hasegawa, K., & Tanaka, Y., Materials Science Forum, Vol. 638 (2010), pp.3537-3542.
- [3] "Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels", Nagumo, M., ISIJ international 41.6 (2001), pp.590-598.
- [4] "Absorption/desorption of diffusible hydrogen in aluminized boron steel", Georges, C., Sturel, T., Drillet, P., & Maitaigne, J. M., ISIJ international, 53(8) (2013), pp.1295-1304.
- [5] "Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels", Nagumo, M., M. Nakamura, and K. Takai., Metallurgical and Materials Transactions A 32.2 (2001), pp.339-347.
- [6] "Evaluation method for delayed fracture susceptibility of steels and development of high tensile strength steels with high delayed fracture resistance", Yamasaki, Shingo, Manabu Kubota, and Toshimi Tarui., Nippon Steel Technical Report(Japan) 80 (1999), pp.50-55.
- [7] "The development of new high-strength steel sheets for automobiles", Mukai, Youichi., Kobelco technology review 26 (2005), pp.26-31.
- [8] C. Georges, X. Vanden Eynde, T. Sturel, "Determination of diffusible hydrogen content in various coated high-strength steels", CETAS 2015 9th International Conference, Düsseldorf, Germany, 2015 19-21 May.