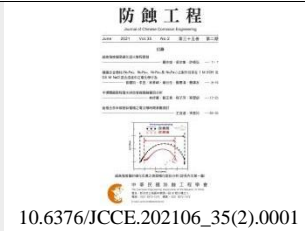




防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



超高強度鋼易磷化退火製程開發 Optimization of Phosphating Reaction by Annealing Process of Ultra-High-Strength Steels

羅亦旋^{*1}、吳宗峯¹、許曉弘¹
I-Hsuang Lo^{*1}, Tsung-Feng Wu¹, Hsiao-Hung Hsu¹

中文摘要

因強度要求，超高強度鋼較軟鋼添加相對較高含量之合金元素，然常於汽車白車身進行磷化反應後，發現超高強度鋼磷化有底材裸露之不良現象，顯見合金元素組成差異對磷化具影響性。因冷軋鋼片需經退火熱處理以進行機性調整，超高強度鋼所含之鉻元素親氧性較鐵元素高，易於退火時發生氧化反應，故抑制氧化鉻為提升超高強度鋼磷化反應之主要目標。本研究於退火爐區提升氫氫混合還原保護性氣氛，並鑑別鉻元素對冷軋超高強度鋼磷化反應影響，利用極表面分析氧化層與元素分佈，並於磷化反應時進行電化學檢測後，發現超高強度鋼磷化不良之原因，主要為氧化鉻阻礙底材鐵元素與化成液進行磷化反應。經提升退火區還原保護性氣氛後，明顯抑制超高強度鋼之鉻氧化反應，且磷化反應之表面電化學阻抗亦明顯下降，觀察製程改善後磷化反應結果，具良好連續鍍覆性、結晶性且無底材裸露現象。

關鍵詞：超高強度鋼、磷化、退火、鉻。

Abstract

To enhance steels strength, ultra-high-strength steels possess higher alloying-elements content than mild steels. After vehicle assembling, phosphating process was conducted but phosphating reaction was hard to occur on ultra-high-strength steels. It is obvious that additional alloying-elements act as an obstacle issue to restrain phosphating reaction of ultra-high-strength steels. Moreover, annealing heat treatment was used to adjust steels mechanical property, chromium element of ultra-high-strength steels was easily oxidized during annealing. To minimize the occurrence of chromium oxidation and enhance the phosphating reaction of ultra-high-strength steels would be the main target in this investigation. Increasing mixed nitrogen-hydrogen atmosphere content

收到日期：110年02月01日 修訂日期：110年04月03日 接受日期：110年05月15日

¹ 中鋼公司 綠能與系統整合研究發展處

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

*聯絡作者：172858@mail.csc.com.tw

during annealing, act as process modified factor to restrain the chromium oxidation reaction of ultra-high-strength steels. After annealing process modification, the harmful effects of chromium oxidation on ultra-high-strength steels phosphating was eliminated. By observation on phosphating ultra-high-strength steels, continuous coated and uniform phosphating crystalline without substrate exposure could be detected.

Keywords: Ultra-High-Strength Steels; Phosphating; Annealing; Chromium.

1. 前言

為達節能減排，汽車工業朝車體輕量化之目標邁進，然於保有安全性之前題下，藉由超高強度鋼之使用以兼顧安全與減重之要求。由於不同強度品級之鋼材有合金組成差異，因此，其磷化反應行為須加以解析。

車體組裝後須藉由磷化處理在金屬表面形成緻密的磷酸鹽化成皮膜以利後續塗裝工序進行。然而，磷化反應因合金成分之不同而有差異，文獻指出^[1-6]，鐵基合金之磷化反應傾向於肥粒鐵相優先發生，此乃由於波來鐵相中的雪明碳體無金屬溶出，造成反應僅侷限於肥粒鐵相。鋼鐵煉製過程中所添加的合金元素亦對化成反應有所影響，添加高含量鉻、鎳、鉬及釩等元素，易於金屬表面生成緻密之氧化層，進而隔絕金屬基材與磷化液之接觸，阻礙磷化反應，此現象尤以鉻元素影響最大^[7]。

本研究主要探討，合金元素添加量較高之車用超高強度鋼表面狀態對磷化反應影響分析。影響鋼板表面狀態之因素主要針對煉鋼製程中，合金元素差異對磷化反應影響，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間的相

關性。

2. 實驗方法

2.1 材料

本研究所使用材料為具相對高含量鉻元素之冷軋超高強度鋼，對照組則為一般軟鋼，合金成分如表 1 所示。

2.2 退火參數

為確認退火製程對磷化反應之影響，進行退火參數調整：

- (1) 調升氫氫(NH)混合還原保護氣流量 1.6 倍。
- (2) 維持原 NH 混合還原保護氣設定流量，但提升膛壓 1.17 倍。

2.3 氧化物厚度分析

冷軋鋼板於生產製程中難避免極薄氧化物生成，並且氧化物厚度更直接影響磷化反應的難易。藉由 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，則有助於瞭解超高強度鋼不易發生磷化之直接證據。

表 1 合金成分。

Table1 Major chemical compositions (in wt%).

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
軟鋼	< 0.01	0.01	0.10	0.01	< 0.01	0.02	N/A	< 0.04
超高強度鋼	0.10	0.09	1.94	0.01	< 0.01	0.50	0.28	< 0.04

2.4 表面元素縱深分析

由於磷化反應發生於基材表面，表面元素的種類與是否發生富集現象，將對磷化反應產生影響。利用輝光分析儀 (Glow Discharge Spectrometer, GDS) 進行基材表面元素之縱深分析，藉以瞭解元素之分佈狀況。

2.5 表面活性對磷化反應影響分析

利用電化學交流阻抗頻譜 (Electrochemical AC Impedance Spectroscopy, EIS) 分析法，將材料浸置於磷化液中，並以開路電位 $\pm 5 \text{ mV} \sim 10 \text{ mV}$ 之交流電訊號，掃瞄頻率範圍為 $10^{-3} \sim 10^6 \text{ Hz}$ ；以受測材為工作電極，白金網為輔助電極。藉由量測 Nyquist 數據，判讀材料於磷化環境中之表面電阻值。

以電化學開位電路法 (Open Circuit Potential, OCP)，於磷化反應其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，解析其表面反應程度。其中，材料為工作電極 (Working Electrode, WE)，飽和甘汞電極為參考電極 (Saturated Calomel Electrode, SCE)，白金網為輔助電極 (Counter)。

2.6 磷化反應微觀形貌觀察

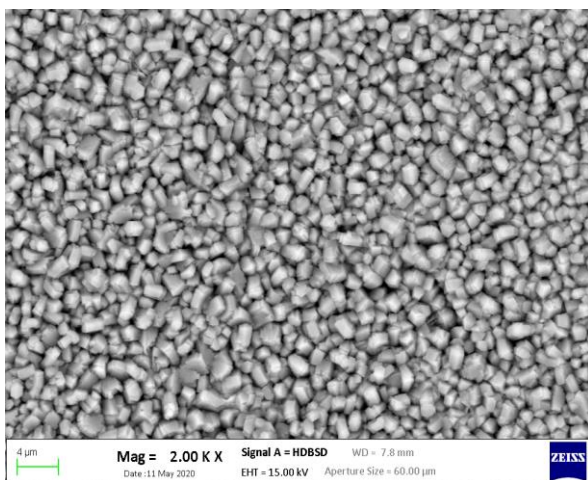
為確認磷酸鹽結晶形貌與均勻性，利用掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 進行觀察磷化結晶形貌。

3. 結果與討論

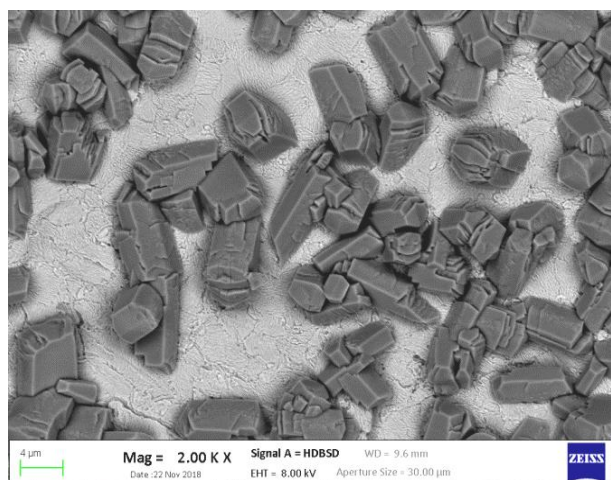
3.1 退火參數調整

圖 1(a) 為退火參數調整前，軟鋼經磷化處理後之微觀形貌，其磷化結晶具良好連續鍍覆性及均勻性且無底材裸露現象。圖 1(b) 為超高強度鋼之磷化反應結果，磷化結晶未具良好之連續鍍覆性，約有 50% 底材裸露。以 XPS 進行兩者之極表面狀態發現，軟鋼之氧化層厚度約為 $7.5 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ ；超高強度鋼之氧化層厚度約為 15 nm ，且其氧化層組成主要為 Cr_2O_3 ，如圖 2 所示。

經提升退火熱處理爐之氮氫 (NH) 混合還原保護氣流量 1.6 倍後，分別以 XPS 及 GDS 分析超高強度鋼極表面氧化層變化及元素縱深分佈發現，表面之 Cr_2O_3 氧化層厚度下降 50%，且 Fe 元素富集層厚度提升約 200%，如圖 3 所示。



(a)



(b)

圖 1 原製程參數磷化微觀形貌 (a) 軟鋼 (b) 超高強度鋼。

Figure 1 Phosphating Morphologies under original manufacturing process (a) mild steel and (b) ultra-high-strength steel.

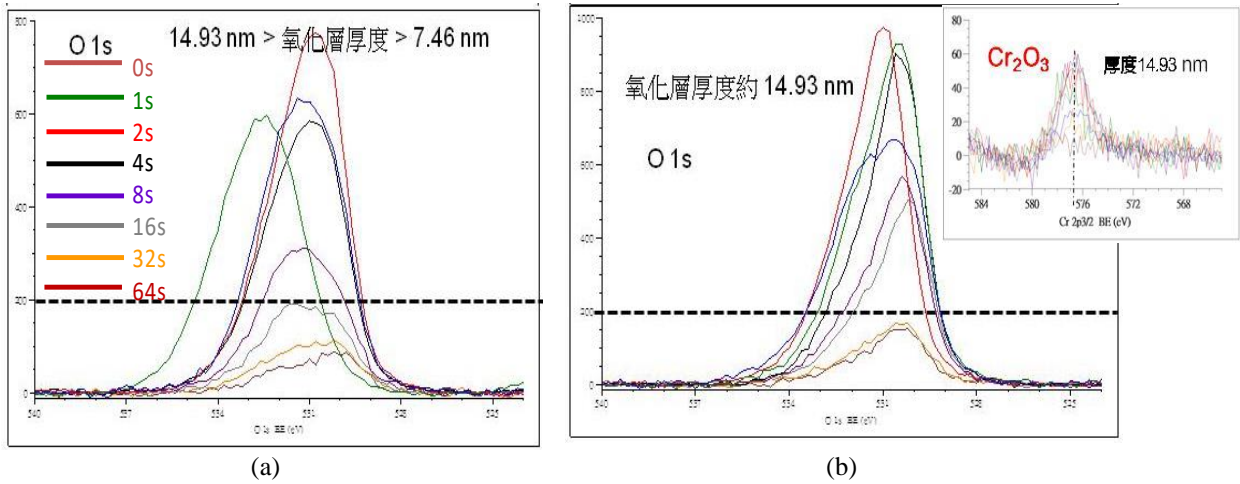
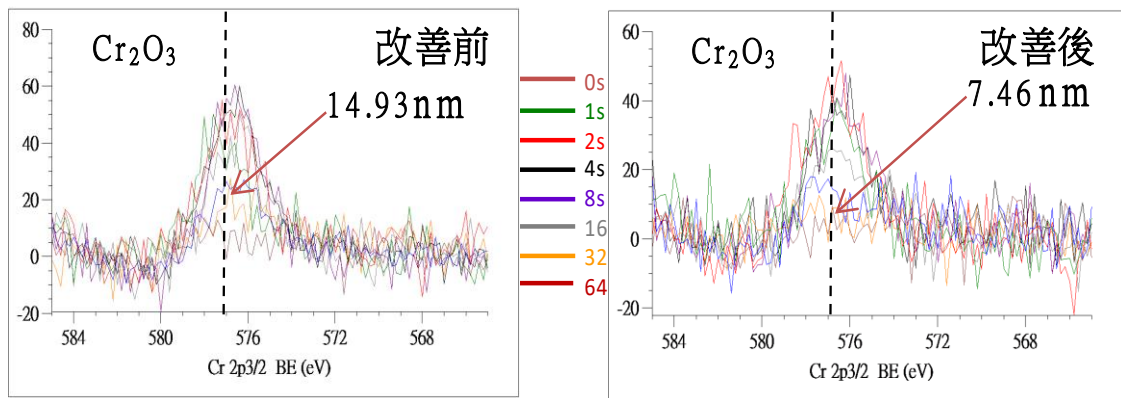
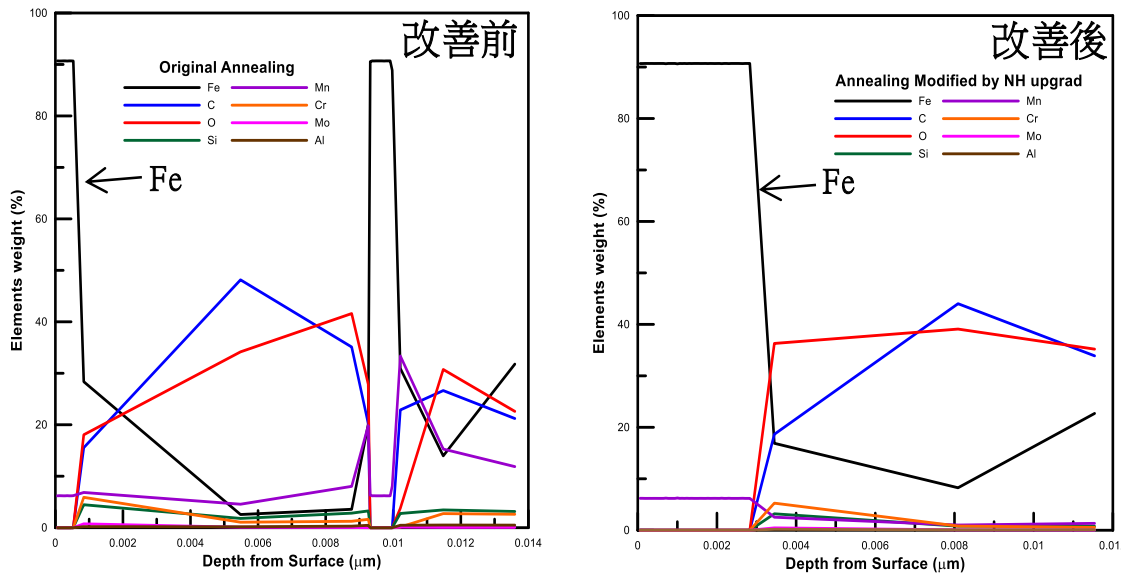


圖2 XPS 氧化層厚度分析 (a) 軟鋼 (b) 超高強度鋼。
 Figure 2 Analysis of oxidation thickness by XPS (a) mild steel and (b) ultra-high-strength steel.



(a) XPS



(b) GDS

圖3 超高強度鋼經製程改善之表面狀態分析(a) XPS (b) GDS。
 Figure 3 Analyses of ultra-high-strength steel after manufacturing process modified by (a) XPS and (b) GDS.

3.2 退火參數調整對磷化反應影響

為確認退火還原性氣氛提升對磷化之影響，分別將軟鋼與超高強度鋼進行磷化反應，並藉由 EIS 及 OCP 量測其反應時之阻抗及電位變化。

圖 4 為 EIS 分析結果，軟鋼之表面阻抗值差異小，其原因為軟鋼主要組成相為 Fe 元素，於退火參數調整前後，還原性氣氛對 Fe 氧化抑制能力良好，故其於磷化溶液中之表面阻抗差異較不明顯。然就超高強度鋼而言，鉻元素之親氧性能力較鐵元素強，發生氧化反應後造成底材表面阻抗值增加；經調升退火爐 NH 還原保護氣氛後，明顯抑制 Cr_2O_3 之反應(如圖 3 所示)，量測其表面阻抗值降幅達 42%。

圖 5 為退火參數調整對材料於磷化反應期間之開路電位量測結果。反應初期開路電位下降，表示材料表面發生活化即磷化反應開始進行；隨反應時間增加，電位有平緩上昇之趨勢，顯示鋼板表面發生磷化反應，致使因底材表面鈍化而使開路電位上升。然而，於製程調整前之超高強度鋼電位震盪現象，不如軟鋼與製程調整後之超高強度鋼明顯。由於開路電位變化可表示材料發生

電化學反應之動能；因此，由開路電位量測結果可見，經製程調整後之超高強度鋼，於磷化反應期間之電化學反應較製程調整前明顯，且其反應趨勢與軟鋼一致。

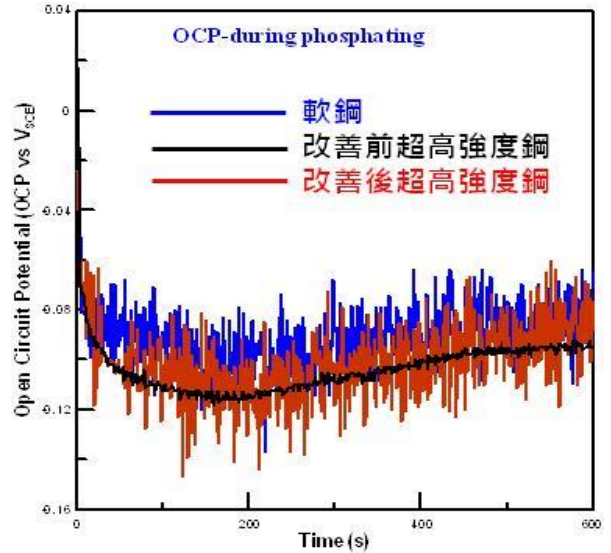


圖 5 製程改善對鋼材於磷化反應之開路電位影響。
Figure 5 OCP measurements during phosphating of steels after manufacturing process modified.

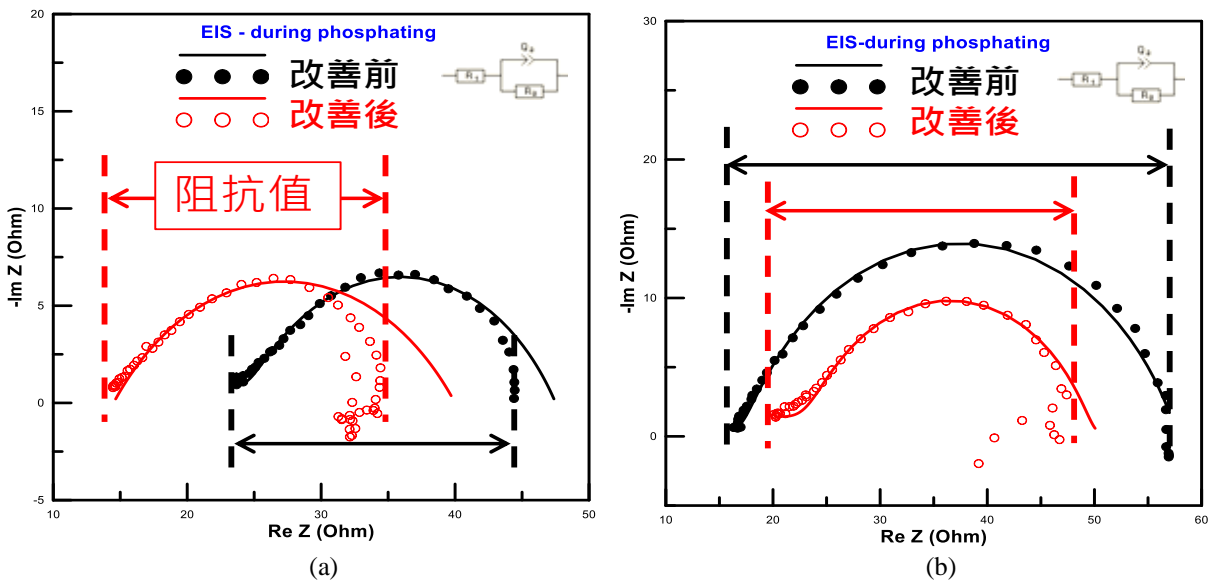


圖 4 於磷化反應之表面極化阻抗分析 (a) 軟鋼 (b) 超高強度鋼。
Figure 4 AC impedance analyses during phosphating of (a) mild steel and (b) ultra-high-strength steel.

3.3 微觀形貌觀察

綜合表面狀態與電化學行為分析結果發現，調升退火 NH 還原保護性氣氛對超高強度鋼表面狀態確有改善。為確認此製程改善對磷化反應之影響，以 SEM 觀察材料經磷化反應之表面微觀形貌結果如圖 6(a)。經製程改善後，磷化結晶連續鍍覆性佳、結晶尺寸均勻且無底材裸露現象，顯示調升退火 NH 還原保護性可成功改善超高強度鋼磷化不良現象。

3.4 優化退火 NH 參數

由於調升 NH 流量易使氫氣用量增加，為降低工安風險，將 NH 流量降為原參數(即將 1.6 倍流量降為 1)，並調升退火爐 NH 爐壓至 1.17 倍，藉以增加 NH 氣氛密度作為退火 NH 參數優化。圖 6(b)為製程優化後之超高強度鋼磷化微觀形貌觀察，結果顯示其磷化結晶仍具連續鍍覆性佳與無底材裸露形貌，顯示 NH 製程優化仍可維持製程改善後之磷化品質，並達成降低工安疑慮目標。

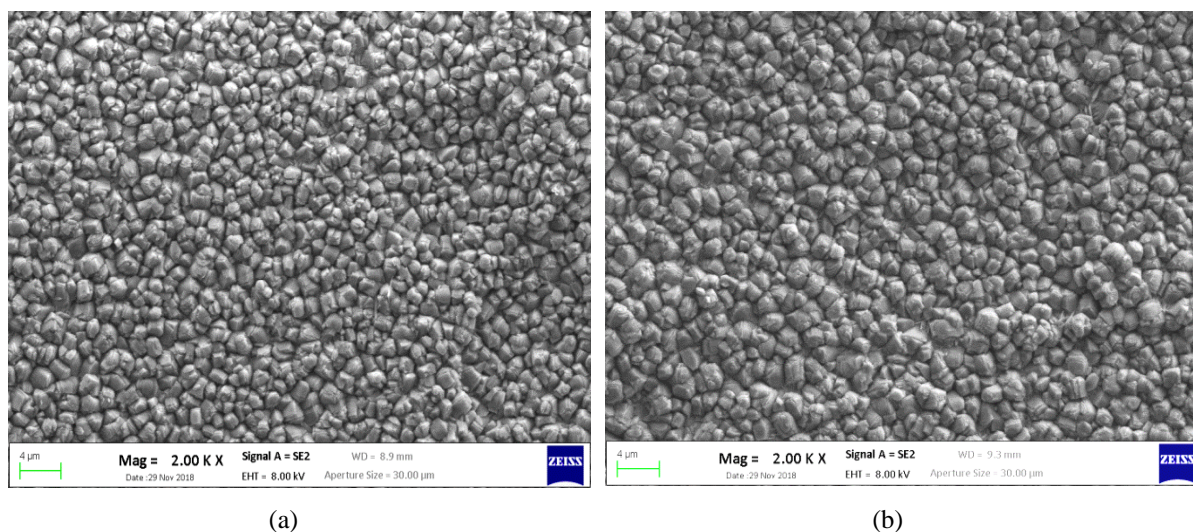


圖 6 超高強度鋼於不同退火 NH 保護還原性氣氛製程改善之磷化反應結晶形貌 (a) 調升退火爐 NH 流量 (b) 調升退火爐 NH 爐壓。

Figure 6 Phosphating morphologies of ultra-high-strength steel with different modifications during annealing treatments by (a) increasing NH flow-rate, and (b) enhancing NH pressure.

4. 結論

1. 調升退火 NH 還原保護混合氣氛，可改善超高強度鋼表面狀態，成功抑制鉻元素之氧化反應，並有效提升底材表面鐵元素富集之現象。
2. 以 EIS 分析製程改善超高強度鋼表面阻抗較製程改善前降低約 42%。同時，量測開路電位結果顯示，製程改善有助超高強度鋼之磷化反應。

3. 觀察製程改善後之磷化結晶形貌發現，其具良好連續鍍覆性、結晶尺寸均勻且無底材裸露現象。顯示調升退火 NH 氣氛，可成功改善超高強度鋼磷化不良現象。
4. 考量工安因素，調降還原保護氣之氫用量，並改以調升退火 NH 氣氛爐壓後，超高強度鋼之磷化反應仍具良好結晶鍍覆性及無底材裸露結果。

參考文獻

- [1] 羅亦旋，「汽車用冷軋鋼板化成處理反應研究」，中鋼公司研發部內部報告 PJ-102040，2015。
- [2] 羅亦旋，「車用熱衝壓鋼板磷化及塗裝性能研究」，中鋼公司研發部內部報告 PJ-104024，2016。
- [3] 「以電化學技術分析冷軋材表面狀態對磷化反應影響」，羅亦旋，防蝕工程，第 31 卷第 3 期，2017，第 11-19 頁。
- [4] 羅亦旋，「生產製程與退火處理對冷軋高強度鋼磷化反應影響研究」，108 年度防蝕工程年會暨論文發表會，台灣·基隆，2019.08.29 ~ 08.30，論文編號 L08。
- [5] “Process and Mechanism of Phosphating for Gray Cast Iron”, Jin-Wei Bu, Gen-Liang Huang, Corrosion Science and Protection Technology, Vol. 18 (2006) p. 345.
- [6] “Surface Characteristic of Cold-Rolled Steel as They Affect Paint Performance”, Robert A. Iezzi and H. Leidheiser Jr., CORROSION, 37 (1981) pp. 28-38.