

塗膜電磁鋼片退火附著性之研究：氣密爐退火的爐氛與底材效應 Investigations on the Post-Annealing Adhesion Capability of Coated Electrical Steels Annealed in the Air-tight Furnace: Effects of Furnace Atmosphere and Substrate

彭剛勇*¹
Kang-Yung Peng*¹

中文摘要

電磁鋼片(Electrical steels, ES)是具有特殊電磁特性的鐵矽合金，可作為能量轉換的媒介，是馬達、發電機、壓縮機、變壓器…等的核心材料。為消除衝製成形後的應力殘留，ES 鐵芯必須進行退火以回復其電磁特性。但不適當的退火易使 ES 塗膜剝離、劣化鐵芯的層間絕緣，進而降低機電設備之效能。本文針對 ES 在「氣密爐」中的退火附著性進行研究，發現迥異於非氣密爐的結果：「絕對無水(僅有少量 O₂)」或「絕對無氧(僅有少量 H₂O)」之氮氣爐氛均不會劣化退火附著性。但當水氧並存於氮氣爐氛時，O₂ 僅 0.025 v/v% 就有明顯劣化之效果。由微結構分析，各退火片的截面元素分布與變化受退火爐氛與底材合金組成之影響，進而決定了退火附著性。本研究顯示爐氛的效應複雜，其調控是決定退火結果之關鍵。

關鍵詞：電磁鋼、退火、塗膜、附著、爐氛。

Abstract

Electrical steels (ES) are the core for electrical motors, power generators...etc. To restore the electromagnetic property of ES after stamping, stress-relieving annealing is often adopted. However, annealing can be very destructive to the insulation coating on ES. Inappropriate annealing usually results in coating adhesion failure, which severely affects the performance of ES facilities. In the study, effects of furnace atmosphere and substrate (alloying composition) on the post-annealing adhesion capability of ES coating were investigated for ES annealed in the "air-tight" furnace. Neither "O₂-containing and absolutely dry" nor

收到日期：110 年 01 月 19 日

修訂日期：110 年 04 月 12 日

接受日期：110 年 05 月 10 日

¹ 中鋼公司新材料研究發展處

¹ New Materials Research & Development Department, China Steel Corporation

*聯絡作者：160200@mail.csc.com.tw

"humidity-containing and absolutely oxygen-free" nitrogen atmosphere was revealed deteriorative to the adhesion, which opposes to the previous results obtained from the "non-air-tight" furnace. However, when humidity and oxygen coexist, 0.025 v/v% O₂ could lead to an obviously negative effect. Micro-structural analysis (FIB/SEM/EDS/GDS) showed that the cross-sectional distribution of elements is affected by the furnace atmosphere and the alloy composition of ES substrate, which dominates the post-annealing adhesion capability. The furnace atmosphere was revealed to have complex effects on the substrate of annealed ES, and the control of atmosphere is very critical to the annealing result.

Keywords: Electrical steel; Annealing; Coating; Adhesion; Atmosphere.

1. 前言

電磁鋼(Electrical steels, 簡稱 ES)是具有特殊電磁特性之 Fe-Si 合金, 為馬達、發電機、壓縮機和變壓器的核心。電磁鋼的性能對於上述機電設備的能量轉換效率至關重要。對電磁鋼而言, 其能量轉換過程的損耗(泛稱「鐵損」)係由「磁滯損耗」和「渦流損耗」組成^[1]。前者主要由 ES 的合金成分決定, 後者則與 ES 鋼片厚度平方成正比、與鋼片的電阻率成反比^[2,3]。

ES 鋼片必須以衝壓製程裁切成所設計之形狀後, 才能組裝為鐵心作為機電設備的核心。但衝壓會在 ES 鋼片邊緣留下殘餘應力, 使得其電磁性能(例如: 鐵損)劣化。為消除殘餘應力並恢復 ES 鋼片的電磁性能, 在衝壓後常會進行熱處理(溫度通常為 700 ~ 850 °C), 特稱之為「應力消除退火(Stress-relieving annealing, SRA)」^[4,5]。

在實務上, ES 衝壓時必須使用潤滑油, 故衝壓後的 ES 都會有油膜殘留。因此, 在 SRA 之前, ES 衝壓件會在空氣中加熱, 以將鐵芯上殘留的潤滑油清除。此製程特稱之為「燒除(Burn-off)」, 但燒除所需的溫度較 SRA 低得多, 通常為 250 ~ 500 °C。

上述的熱處理製程雖然可以恢復甚至改善 ES 衝壓件的電磁性能, 但可能也會對 ES 的絕緣塗膜造成很大的破壞。不適當的熱處理通常會導致塗膜附著性的劣化、以及層間阻抗(電磁鋼片之間的電絕緣性)的喪失, 最終造成機電設備效率降低、運作時出現異常溫升。因熱處理的硬體

設備與其操作參數(如: 爐氣, 加熱曲線...等)的不同, 往往使得退火結果(如: 塗膜的附著性、退火件的外觀)產生很大的差異。因此, SRA 無疑是 ES 的眾多加工製程中最難控制的一項。實務上, 退火不良常是肇因於上述熱處理參數的變化或偏差^[6,7]。先前針對非氣密爐的定性研究^[8]已顯示: 無鉻塗膜電磁鋼片在退火後的塗膜-底材介面微結構與內氧化狀況會受爐氣與底材之影響。為進一步探討「爐內氣氛(O₂, H₂O 和 H₂)以及底材(ES 合金組成)」對退火後 ES 塗膜附著性之影響, 本文則針對沒有大氣干擾(氣密爐)的退火狀況, 進行更深入的定量化研究。

2. 實驗方法

2.1 材料

本文使用三種電磁鋼片作為底材, 其主要合金元素(Si、Al)列於表 1。這三種底材的塗膜試片均是於底材上塗覆水性無鉻塗料後再烘烤固化而得, 樣本代號分別為「S1」、「S2」和「S3」。

表 1 本研究三種樣本之底材合金主要組成。
Table 1 Composition of the major alloying elements in the ES substrates of the three samples.

		Samples		
		S-1	S-2	S-3
Substrate	Si	ca 3.1%	ca 3.0%	ca 1.9%
	Al	ca 1.1%	ca 0.6%	ca 0.3%

2.2 熱處理(Burn-off & SRA)實驗

本研究係使用一套具有「氣密內膽」的 Nabertherm 單腔高溫爐進行熱處理(可模擬實務上的鐘罩式批次熱處理爐)，通入 2 L/min 流量的氬氣即可將空氣從爐腔中充分趕出。

熱處理則採用了如圖 1 所示的簡單升溫曲線。自室溫歷時 3 小時緩慢加熱至 750 °C，在於此溫度保持恆溫 2 小時後，再停止加熱並自然降溫。熱處理的爐氣組成則列如表 2，由其爐氣的初始露點可分為兩大類：乾燥爐氣 D 類(#D1、#D4、#D8，初始露點 < -30 °C)、含水氣爐氣 W 類(#W1 ~ #W9，初始露點~ 0 °C)。

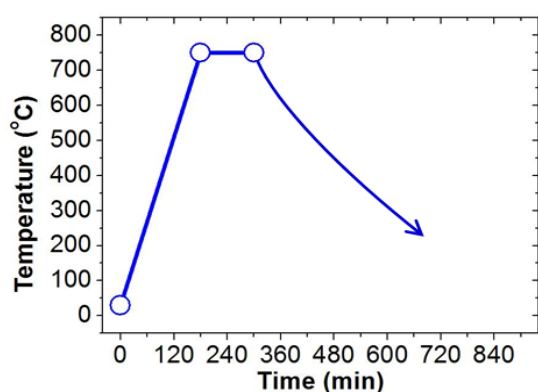


圖 1 本研究各退火實驗之升溫曲線。
Figure 1 The heating profile for the investigated thermal treatments.

爐氣中的氧氣含率與露點均由能精確控制流量之氣體加濕混合器提供各爐氣實驗條件所需之入爐氣。例如：0.025 v/v% 含氧率、初始露點~ 0 °C 的爐氣，可由 0.01 L/min O₂/N₂ (5%/95%) 混合氣通入 1.99 L/min 加濕至露點~ 0 °C 的廠氣中獲得之。各熱處理實驗全程並均以 Rapidox 7100 氣體分析儀(可同時分析露點、以及 O₂ 與 H₂ 之含率，其 O₂ 偵測下限為 0.1 v/v%) 當線監測退火爐內之爐氣組成。

為使塗膜試片表面能與退火爐氣充分接觸以釐清退火爐氣之效應，各試片在高溫爐中放置方式均採取「單獨各別平放」之型式。對每個爐氣

條件的熱處理實驗，各試片均於同一批次進行退火。

表 2 本研究中各組退火實驗初始爐氣(v/v%)。
Table 2 The initial atmosphere composition for annealing experiments.

#	v/v%		(D) 乾燥 初始露點<-30 °C	(W) 含水氣 初始露點~0 °C
	[O ₂]	[H ₂]		
1	0	0	V	V
2	0.025	0	未測試	V
3	0.025	0.5	未測試	V
4	0.2	0	V	V
5	0.2	0.5	未測試	V
6	0.5	1	未測試	V
7	0.5	1.5	未測試	V
8	1.0	0	V	未測試
9	1.0	3.0	未測試	V

2.3 退火片塗膜附著性之測試

退火片之塗膜附著性係以 3M Scotch 600 膠帶做為測試工具。將膠帶手壓黏貼至退火片上，然後再快速撕下。若膠帶清潔無污漬、試片表面完整且無底材暴露，則代表了塗膜對底材附著良好。反之，熱處理後塗膜附著性若顯著下降，則膠帶測試後則會出現塗膜被膠帶剝離使底材裸露的狀況。因此，通過底材暴露和膠帶污漬之程度，可評估 ES 鋼片退火後的塗膜附著性。

2.4 退火片塗膜截面微結構之分析

試片經適當裁切後，先蒸鍍一白金(Pt)保護層，再以雙光束聚焦鎵離子束(Dual Beam - Focused Ga Ion Beam, DB-FIB)在表面切出一個長方形的孔洞，以掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)觀察該孔洞即可得知試片的截面狀況。試片截面的元素分佈則以能量色散光譜(Energy Dispersion Spectroscopy, EDS)來分析：Fe (來自於底材)、P (來自於塗膜)和 O (來自於塗膜、亦來自於底材的氧化)。

3. 結果與討論

3.1 爐氣與底材對退火附着性的影響

三種無鉻塗膜電磁鋼片(S1、S2、S3)經各爐氣條件退火(表 2)後，以膠帶測試其塗膜附着性之結果，整理於表 3~表 7。

3.1.1 「氧氣」的個別效應(#D1、#D4、#D8)

在電磁鋼片熱處理的實務經驗上，大氣滲入退火爐內常會對退火製程造成不良影響。我們在先前針對非氣密性退火爐的研究^[8]也有出現類似、且與底材相關之效應。但由於大氣滲入退火爐中會同時引起 O₂ 與 H₂O 含量之變化，嚴謹而言，上述結果並無法確認個別氣體對退火附着性的單獨效應。

為進一步釐清「氧氣」單獨存在時之影響(排除水氣的干擾)，本研究不採用大氣而以 O₂/N₂ 混合氣(5%/95%)氣瓶作為氣密退火爐爐氣中氧氣組份之來源。例如，藉由通入上述 O₂/N₂ 混合氣 0.08、0.40 L/min 至乾燥廠氮(露點 < -30 °C，視為絕對無水)中，並保持總流量在 2.00 L/min，即可獲得 0.2、1.0 v/v% 氧含量的乾燥爐

氣(#D4、#D8)。

由表 3 與表 4，S1、S2、S3 於 0.2、1.0 v/v% 含氧乾燥爐氣中退火的各退火片，膠帶黏貼撕下後均無物質從試片表面拔離。

由表 3 中各退火片的外觀來看，在上述單純含氧(絕對無水)的氮氣爐氣中退火，S2、S3 的退火片呈現明顯的紅棕色(S1 的退火片則僅稍有紅色感)、並無退火片典型的黑/灰外觀。這代表了試片表面在上述條件退火後表面應有氧化之狀況，且其塗膜中的有機成分(含碳，一般退火片會呈黑/灰色之原因)應已大部分燒除，退火後殘存之塗膜應以無機成分為主。

因此，針對於含氧乾燥爐氣中退火的試片，膠帶測試所評估的特性實際上應是「塗膜殘留之無機組份對底材之附着性」、與「退火片底材表面氧化物對下方未氧化底材之附着性」的綜合結果。表 3 與表 4 顯示在上述單純含少量氧(絕對無水)氮氣爐氣中退火後 S1、S2、S3 三種退火片的表面氧化物應均具有良好的附着性。

表 3 乾燥爐氣(初始露點 < -30 °C)退火片的膠帶測試結果：膠帶撕下後之試片外觀(掃描圖)。

Table 3 Tape test results of the samples annealed in the dry atmospheres (initial dew point < -30 °C): appearance of the annealed sample with tape torn off (scanned images).














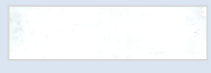




初始露點	#	初始爐氣 (v/v%)		「試片」外觀		
		[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
< -30 °C	D1	0	0			
	D4	0.2	0			
	D8	1.0	0			

表 4 乾燥爐氣(初始露點< -30 °C)退火片的膠帶測試結果：膠帶黏貼後撕下之外觀(掃瞄圖)。
Table 4 Tape test results of the samples annealed in the dry atmospheres (initial dew point <-30 °C): appearance of the tape torn from the annealed sample (scanned images).

初始露點	#	初始爐氣 (v/v%)		「膠帶」外觀		
		[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
< -30 °C	D1	0	0			
	D4	0.2	0			
	D8	1.0	0			

3.1.2 「氧氣+水氣」的協同效應(#W1、#W2、#W4)

前一節的結果顯示：在絕對無水的爐氣中退火，少量(≤ 1.0 v/v%)的氧氣並不會劣化退火附著性。此結論顯然與先前針對非氣密性退火爐的研究結果^[8]不同(大氣洩漏所引入的氧會對無銻塗膜電磁鋼片退火附著性產生不良且與底材相關之效應)。

為進一步釐清「氧氣+水氣」並存時所造成之影響，故亦於初始露點 0 °C (#W1、#W2、#W4)進行含氧含水爐氣的退火實驗，其退火片以膠帶測試其塗膜附著性之結果，整理於表 5 ~ 表 6。

由表 5 與表 6，當爐氣中僅含有露點 0 °C 的水氣但絕對無氧(#W1)時，S1、S2、S3 三試片的退火附著性均良好無差異。很顯然，在絕對無氧時，爐氣中若含少量水氣並不會劣化退火附著性。但此等露點的爐氣若亦有氧氣存在時(#W2、#W4)，會明顯劣化 S2、S3 試片的退火附著性。需特別指出的是，在露點 0 °C 時，即使是 0.025 v/v% 的極低含氧率(#W2，係由 0.01 L/min O₂/N₂ 混合氣(5%/95%)通入 1.99 L/min 露點 0 °C 的加濕廠氣中獲得，已低於 Rapidox 7100 氣體分析儀對氧含率的偵測臨界濃度)，就足以明顯劣化 S2、S3 試片的退火附著性。

由以上的實驗結果，氬氣爐氣中僅單獨含有少量氧氣(但絕對無水)、或僅單獨含有少量水氣(但絕對無氧)時，均不足以劣化無銻塗膜電磁鋼片退火附著性。但當水氧並存於爐氣中時，即便是 0.025 v/v% 此等極低含率的氧氣，也有可能使爐氣中水氣對退火附著性的效應由無顯著影響轉變為大幅劣化，亦即爐氣中並存的「氧氣+水氣」會引發「強烈的負面協同效應」。

3.1.3 抑制「協同效應」之對策(#W3、#W5、#W6、#W7、#W9)

實務上，對連續式的熱處理爐而言，其爐氣要達到「絕對無氧氣」、或「絕對無水氣」任一條件幾乎均不可能。因此，退火常是電磁鋼片產品各項性能中客戶用況差異最大之製程項目。如何避免大氣滲入所引發「氧氣+水氣」負面協同效應，是實務上退火製程在所必需考量的議題。

先前針對非氣密性退火爐的研究結果^[8]已指出電磁鋼片的退火附著性係與退火後試片底材表面的氧化狀態有關，也確認氬氣可增進退火附著性。因此，對於實際的退火製程而言，既然無法獲得「絕對無氧氣」、或「絕對無水氣」理想爐氣條件，就必須引入氬氣以抑制試片退火時的表面氧化。

表5 含水爐氣退火片的膠帶測試結果：膠帶撕下後之試片外觀(掃瞄圖)。

Table 5 Tape test results of the samples annealed in the humidity-containing atmospheres: appearance of the annealed sample with tape torn off (scanned images).






















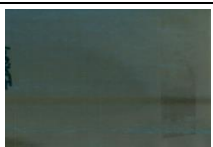


初始 露點	#	初始爐氣(v/v%)		「試片」外觀		
		[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
0 °C	W1	0	0			
	W2	0.025	0			
	W3	0.025	0.5			
	W4	0.2	0			
	W5	0.2	0.5			
	W6	0.5	1.0			
	W7	0.5	1.5			
	W9	1.0	3.0			

表 6 含水爐氣退火片的膠帶測試結果：膠帶黏貼後撕下之外觀(掃瞄圖)。

Table 6 Tape test results of the samples annealed in the humidity-containing atmospheres: appearance of the tape torn from the annealed sample (scanned images).

初始露點	#	初始爐氣 (v/v%)		「膠帶」外觀		
		[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
0 °C	W1	0	0			
	W2	0.025	0			
	W3	0.025	0.5			
	W4	0.2	0			
	W5	0.2	0.5			
	W6	0.5	1.0			
	W7	0.5	1.5			
	W9	1.0	3.0			

如表 2 所示，實驗#W3、#W5、#W6、#W7、#W9 是爐氣同時含有「氧氣+水氣+氫氣」所進行之退火條件。由表 5 與表 6 之結果，爐氣中引入氫氣確實是大幅改善各塗膜試片在水氧並存爐氣下退火附著性之有效方法，但其前提是爐氣中的氫氣含率必須足夠(以消耗氧化性組份：氧 O₂)才能避免或抵銷「氧氣+水氣」的負面協同效應。例如：#W6 與#W9 的實驗，即使通入了氫氣，但因氫氣相對於氧氣的含率還不夠

高，故其塗膜附著性仍不良。

上述各含水爐氣退火片的膠帶測試結果判定比較於表 7。比較表中各爐氣中「氫/氧的相對比率」，要完全抑制「氧氣+水氣」對無銻塗膜電磁鋼片退火附著性的負面協同效應，爐氣中的氫氣含率估計至少需為氧氣含率的 3 倍以上。此外，爐氣的氧氣含率越高，所需氫/氧的相對比率可能也會越高。

表 7 含水爐氣退火片的膠帶測試結果判定比較表。

Table 7 Comparison of tape test results for samples annealed in the humidity-containing atmospheres.

初始露點	#	初始爐氣 (v/v%)			「試片」外觀*			「膠帶」外觀**		
		[O ₂]	[H ₂]	氫/氧	S1	S2	S3	S1	S2	S3
0 °C	W1	0	0	-	◎	◎	◎	◎	○	○
	W2	0.025	0	-	◎	XX	XX	◎	XX	XX
	W3	0.025	0.5	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	W4	0.2	0	-	◎	X	X	◎	X	X
	W5	0.2	0.5	2.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	W6	0.5	1.0	2	◎	XX	XX	◎	XX	XX
	W7	0.5	1.5	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	W9	1.0	3.0	3	◎	◎	X	◎	X	XX

* 試片外觀判定：◎完好，○底材極少露出，△局部露出，X 大部露出，XX 全面露出
(由底材露出判定之，即使膠帶髒污，若試片仍顏色均勻仍以無露出記之)

** 膠帶外觀判定：◎完全無污，○輕微髒污，△局部髒污，X 大部髒污，XX 全面髒污

3.2 退火片之微結構與元素分佈

由前述不同爐氣退火片之測試結果，顯示爐氣的組成是影響無鉻塗膜電磁鋼片退火附着性的關鍵，並且爐氣中的「水氣」、「氧氣」更為決定性之因子：「水氣」、「氧氣」任一者絕對單獨少量存在於氬氣爐氣中，並不足以劣化退火附着性。但兩者只要共存於氬氣爐氣中(如大氣滲漏)，即便爐內僅有 0.025 v/v% 等級的微量 O₂，也有可能引發強烈的負面協同效應。

為進一步了解爐氣影響退火附着性之機制，本研究特別針對三種含水氣的爐氣(初始露點~ 0 °C)：#W1 (含水)、#W2 (含水、微量氧)、#W3 (含水、微量氧、足量氫)，進行其退火片 FIB / SEM / EDS 以及 GDS 之分析，並由其「截面微結構」與「元素組成分佈」的角度切入，以探討退火附着性良莠之關鍵差異。

3.2.1 退火片之「FIB / SEM / EDS」截面形貌與元素分佈

於含水爐氣(初始露點~ 0 °C)退火的#W1、#W2、#W3 三組試片，其 FIB 截面之 SEM 分析結果，彙整於表 8 (在進行 FIB 切截面前，各樣本表面均預鍍 Pt 保護層)。表 9、表 10、表 11 分別為各試片 FIB 截面的 O、Fe、P 元素分佈圖。

如表 8 所示，於#W1、#W2、#W3 爐氣中退火後，S1 試片的塗膜與底材間的介面仍保有簡單乾淨之結構。反觀於相同爐氣條件下退火的 S2 與 S3 試片，塗膜下方的底材表層則出現了與底材深部的不同形貌(表 8 中各箭頭所指示之區域)。顯然，S2 與 S3 試片以上述爐氣退火時，塗膜下方的底材表層均有歷經了某種或某些反應，因此才在退火片的塗膜/底材介面處，在底材表層留下結構特徵不同的「內反應層」連續相。這些試片的內反應層連續相多為形貌複雜、具有相當厚度的結構。但於 #W3 爐氣(含水、微量氧、足量氫)中退火後的 S3 試片，其底材的內反應層則相對較薄、結構也較不繁複。

表 8 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點~ 0 °C)各退火片之 FIB / SEM 截面分析結果。
Table 8 FIB / SEM cross-section images of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0 °C).


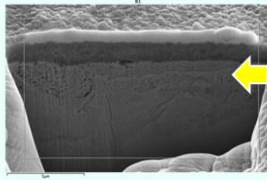
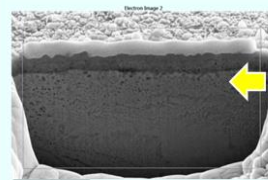
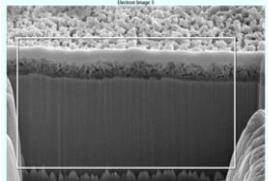
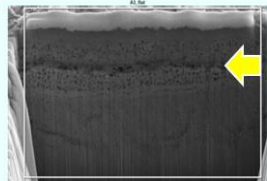
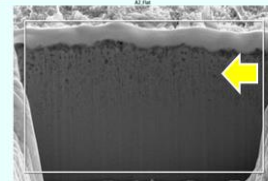
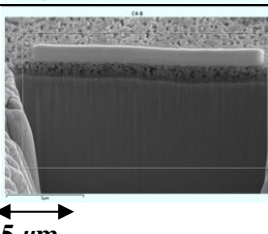
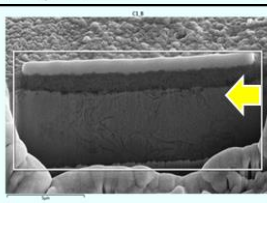
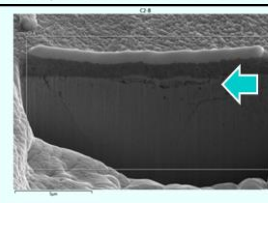
	[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
#W1	0%	0%			
#W2	0.025%	0%			
#W3	0.025%	0.5%			

表 9 是各退火片 FIB 截面之 O 元素分佈圖。仔細與表 8 比較，可發現各退火片 O 分佈區域之厚度多數都大於塗膜厚度(塗膜本身亦含有 O 元素)。顯然，試片經 #W1 (僅含水)、#W2 (含水、微量氧)、#W3 (含水、微量氧、足量氫) 爐氛退火後，塗膜下方的底材表層出現程度不一的氧化現象，特稱之為「內氧化」。平均而言，此內氧化現象以 S1 的退火片的程度最輕微、或幾乎沒有。而 S2 與 S3 之退火片則較為明顯。

值得注意的是，S2 與 S3 兩試片經#W2 爐氛(含水、微量氧)退火後，S2 退火片的內氧化層則明顯很厚(表 9，淺藍色箭頭所指示之區域)，而 S3 退火片的內氧化層非常薄(表 9，白色箭頭所

指示之區域)。比較表 8 與表 9 中於#W2 爐氛(含水、微量氧)退火的 S2 與 S3 試片分析結果，「內部反應層連續相厚度(表 8)」與「內氧化厚度(表 9)」並無必然的對應關係。例如，在#W2 爐氛(含水、微量氧)中退火的 S3 試片，其底材淺部可看到厚而顯著的內部反應層結構，但其氧化厚度卻又極低。顯然，這些試片在經#W2 爐氛(含水、微量氧)退火後，塗膜下方的底材表層除歷經「氧化」(形成氧化物、氫氧化物...等)反應以外，也極可能同時伴隨著不同程度的其他反應(例如：「還原」)。爐氛中的水所扮演角色(對底材引發的反應)很可能是多樣且複雜、且會因微量氧氣(0.025 v/v% 即可)的存在而被明顯改變。

表 9 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點~ 0 °C)各退火片之 FIB 截面之「O」元素分佈圖。
Table 9 The oxygen mapping on FIB cross sections of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0 °C).

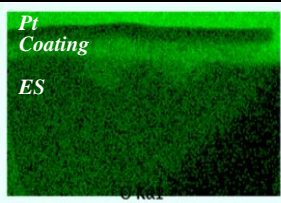
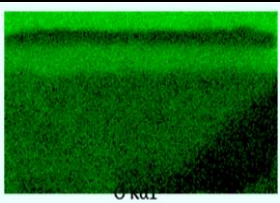
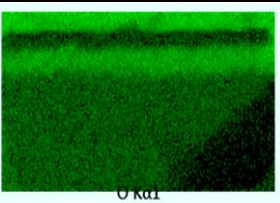
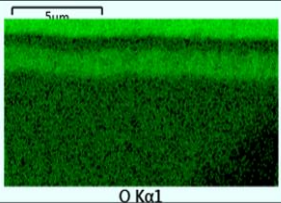
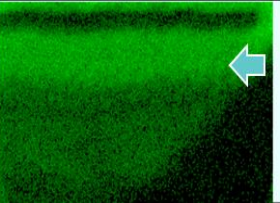
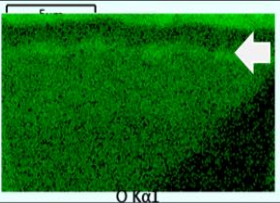
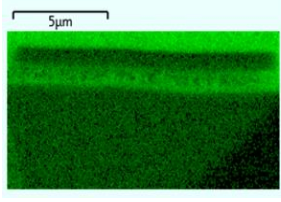
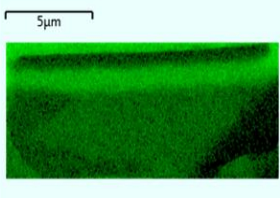
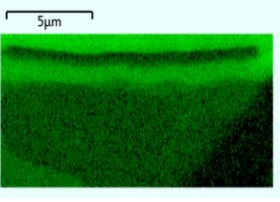
	[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
#W1	0%	0%			
#W2	0.025%	0%			
#W3	0.025%	0.5%			

表 10 是各退火片 FIB 截面之 Fe 元素分佈圖。表 10 最特別之處，是 S2 與 S3 退火片的表面(塗膜區的位置)均有相當含量的 Fe，但 S1 退火片則無此現象。這顯示了 S2 與 S3 兩試片於退

火後都有「底材的 Fe 元素往塗膜區移動」的狀況。此現象在#W2 爐氛(含水、微氧)退火的 S3 試片尤其明顯(紅色虛線區，有很強的 Fe 訊號)。此外，也可發現#W2 爐氛(含水、微氧)退

火的 S2 試片應有很厚的內氧化層(白色箭頭指示處)。此外，比較表 8 與表 10，表 8 中 FIB/SEM

截面所顯示的「內部反應層連續相」也並不一定能對應表 10 的「內氧化層」。

表 10 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點~ 0 °C)各退火片之 FIB 截面之「Fe」元素分佈圖。

Table 10 The iron mapping on FIB cross sections of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0 °C)

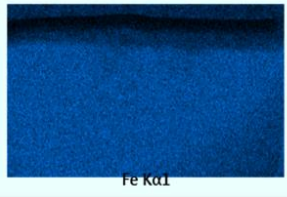
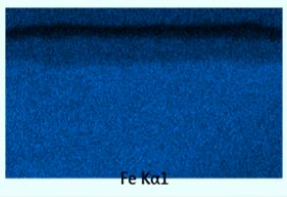
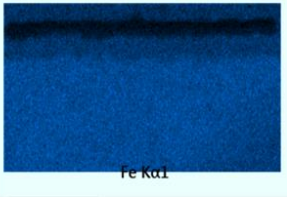
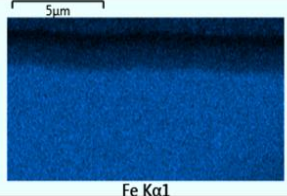

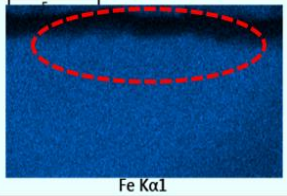
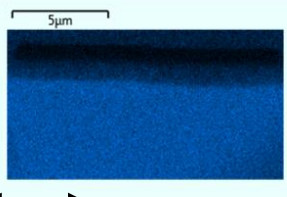
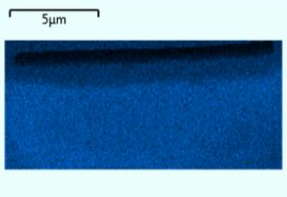
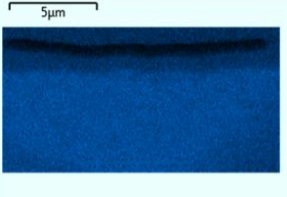
	[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
#W1	0%	0%			
#W2	0.025%	0%			
#W3	0.025%	0.5%			

表 11 則是各退火片 FIB 截面之 P 元素分佈圖。因為無鉻塗膜的主體是含磷材料，所以 P 的分佈位置可視為塗膜成分所能佔據之區域。表 11 中，大部分退火片的 P 元素分佈區域，均保持在原本塗膜區的位置，這代表退火後 P 元素並未發生明顯的移動。

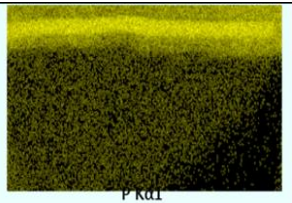
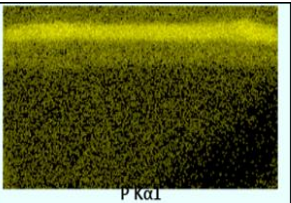
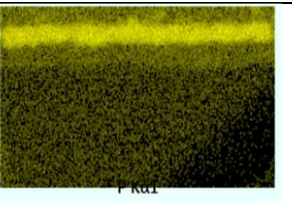
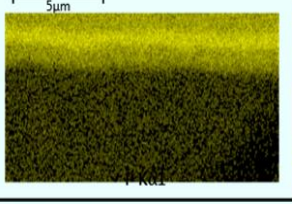


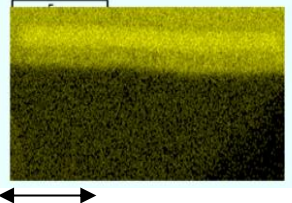
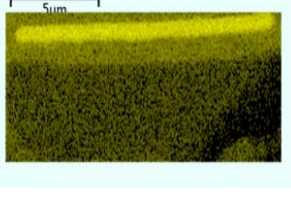
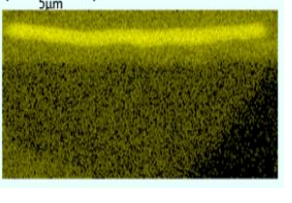
但是在#W2 爐氣(含水、微氧)中退火的 S2 試片，則出現了明顯的 P 元素下沉的狀況(淺藍色箭頭所指示之區域)，使得退火片表面出現了一層連續的「乏磷帶」(淺藍色箭頭所指區域上方所出現的黑帶)。更甚者，在#W2 爐氣(含水、微氧)中退火的 S3 試片，其元素分佈圖中已經沒有 P 元素富集帶(原本應存在於白色問號所指示之區域)，顯然不僅是試片表面、連同整個截面均為乏磷區，退火後的試片原本來自於塗膜的 P 元素已經因某些原因而消失。

對照表 7 中#W1 ~ #W3 爐氣各退火片之膠帶測試結果，退火附着性不良的退火片(#W2 爐氣退火的 S2 與 S3 試片)，即是表 11 中退火片表面出現乏磷帶者。顯然，試片退火後的 P 元素分佈，是決定退火附着性優劣的關鍵因子：退火片最表面(即原本的塗層位置)的 P 元素富集帶，應是確保試片退火後在膠帶附着性測試中不被剝離的必要條件。

由表 8 ~表 11 的結果，爐氣中水、氧對底材所引發的反應不但複雜而且多樣。僅僅是 0.025 v/v% 如此微量的氧氣，即可劇烈改變退火時底材表面與爐氣水氣間反應，進而使「塗膜/底材」間的介面出現不一樣之形貌、結構、以及元素分佈，最終決定了無鉻塗膜 ES 試片的退火附着性。

表 11 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點 ~ 0 °C)各退火片之 FIB 截面之「P」元素分佈圖。

Table 11 The phosphorus mapping on FIB cross sections of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0°C)

	[O ₂]	[H ₂]	S1	S2	S3
#W1	0%	0%			
#W2	0.025%	0%			
#W3	0.025%	0.5%			

3.2.2 退火片之「GDS」元素縱深分佈

表 12、表 13、表 14 是各試片經含水氣的爐氛(初始露點 ~ 0 °C, #W1 ~ #W3)退火後, 各退火片的「O」、「Fe」、「P」元素縱深分佈圖(GDS 分析所需的面積較大, #W2 爐氛之 S3 退火片塗膜剝離較為嚴重, 無法進行此項分析)。此外, 為了釐清爐氛效應, #D1 組(絕對無水無氧, 爐氛為初始露點 < -30 °C 之乾燥純氮)的各退火片也一起進行比較, 其對應的元素縱深分佈結果列於圖 2、圖 3、圖 4。

比較表 12 與圖 2, 「#W1、#W2、#W3 含水爐氛各退火片」的 O 元素分佈比「#D1 絕對無水無氧爐氛中退火者」幾乎都更為深入底材內部。此差異顯示: S1、S2、S3 三試片, 於 #W1 爐氛(含水)、#W2 爐氛(含水、微量氧)、#W3 爐氛(含水、微量氧、足量氮)退火後, 其底材表面(塗膜下方)出現了程度不一的「內氧化」現象。各退火片的內氧化程度以底材為 S1 者最為輕

微。S2 試片在 #W2 爐氛(含水、微量氧)中退火, 其 O 元素分佈由底材表面深入底材內部的深度甚至可高達 2.6 µm。

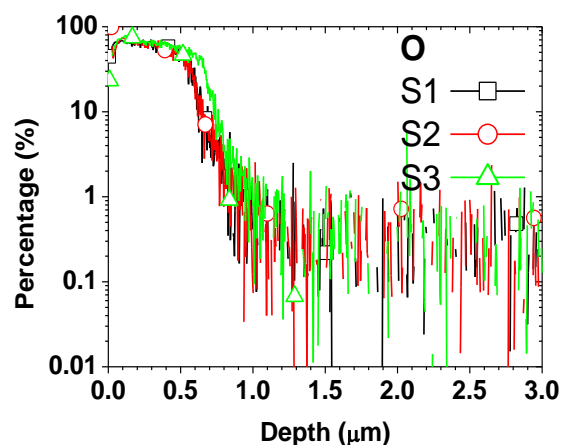
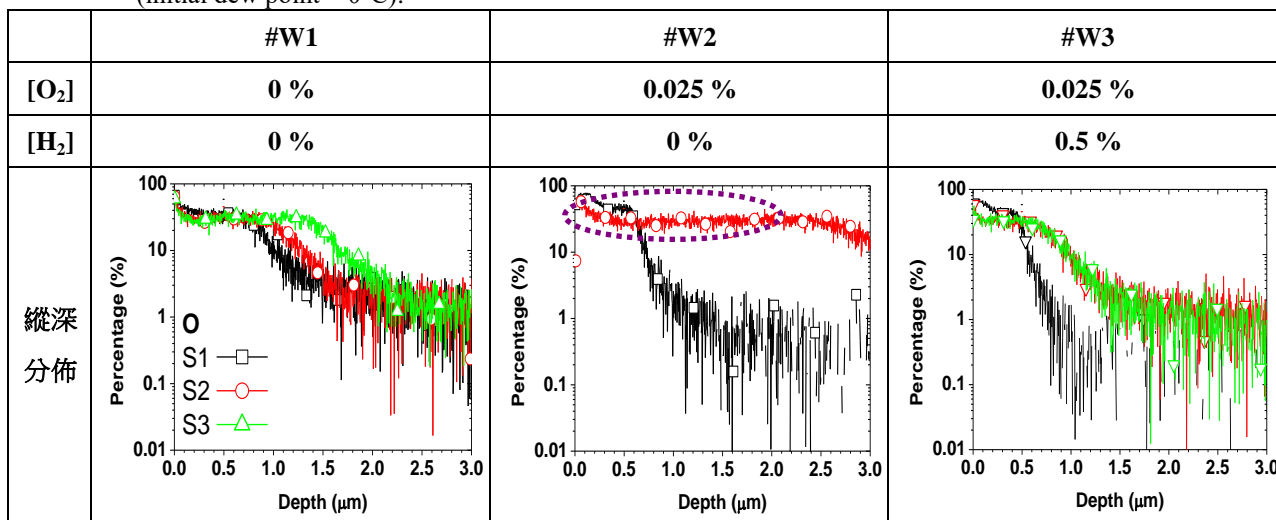


圖 2 實驗 #D1 (爐氛為乾燥純氮)各退火片之「O」元素縱深分佈。

Figure 2 The oxygen elemental GDS depth profile of the annealed samples from experiments #D1 (furnace atmosphere: dry pure nitrogen).

表 12 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點~ 0 °C) 各退火片之 GDS 「O」元素縱深分佈圖。

Table 12 The oxygen elemental GDS depth profile of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0°C).



在#W3 爐氣(含水、微量氧、足量氫)中退火，S1 的退火片其 O 元素分佈曲線與在#D1 爐氣(絕對無水無氧)中退火者相似，這顯示退火爐氣內若有足量的氫氣(可抵銷水、氧的負面協同效應)，可減少甚至抑制 S1 試片的底材內氧化。但對於其他兩種底材之試片 S2 與 S3 而言，雖然在 #W3 (含水、微量氧、足量氫)這種含氫爐氣中退火，其底材的內氧化程度有減少之情形(與無氫爐氣#W2 (含水、微量氧)比較)，但仍無法完全抑制底材的內氧化(與圖 2 「絕對無水無氧」#D1 爐氣之各退火片比較)。S2 與 S3 試片在#W3 爐氣(含水、微量氧、足量氫)中退火後之氧元素分布深度均接近 1.0μm，已明顯超過塗膜厚度。但在#D1 爐氣(絕對無水無氧)中退火後之氧元素分布深度則均與塗膜厚度(~ 0.7 μm)相當。

比較表 13 與圖 3，「#W1、#W2、#W3 含水氣爐氣各退火片」表面的 Fe 元素含率均高於「#D1 絕對無水無氧爐氣中退火者」(淺藍色箭頭所指示之區域)，其差異尤以 S2 與 S3 的退火片最為顯著(S1 退火片則較不明顯、但仍能輕易辨別)。這顯示在#W1 (含水)、#W2 (含水、微量氧)、#W3 (含水、微量氧、足量氫)爐氣中退火

時，各試片底材中的 Fe 元素均出現了往塗膜位置(縱深~ 0.7 μm 以內)移動之狀況。如表 13 所示，S2 與 S3 的試片經#W1、#W2、#W3 爐氣退火後，其塗膜區的 Fe 含率縱深分佈可高達 40 ~ 70 %，成為退火塗膜區的主要組成元素之一。相對之下，在「#D1 絕對無水無氧」爐氣中退火後的各試片，其 Fe 則仍能保持在底材區。

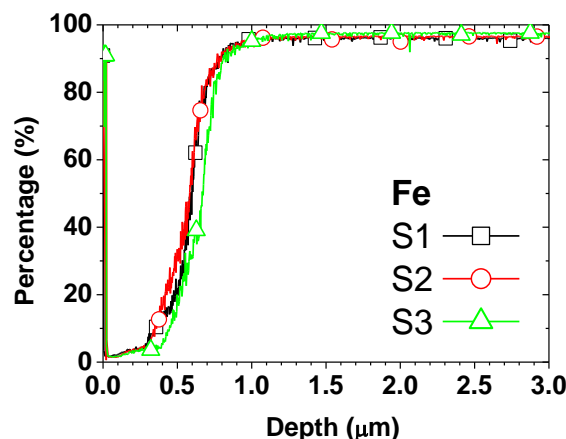
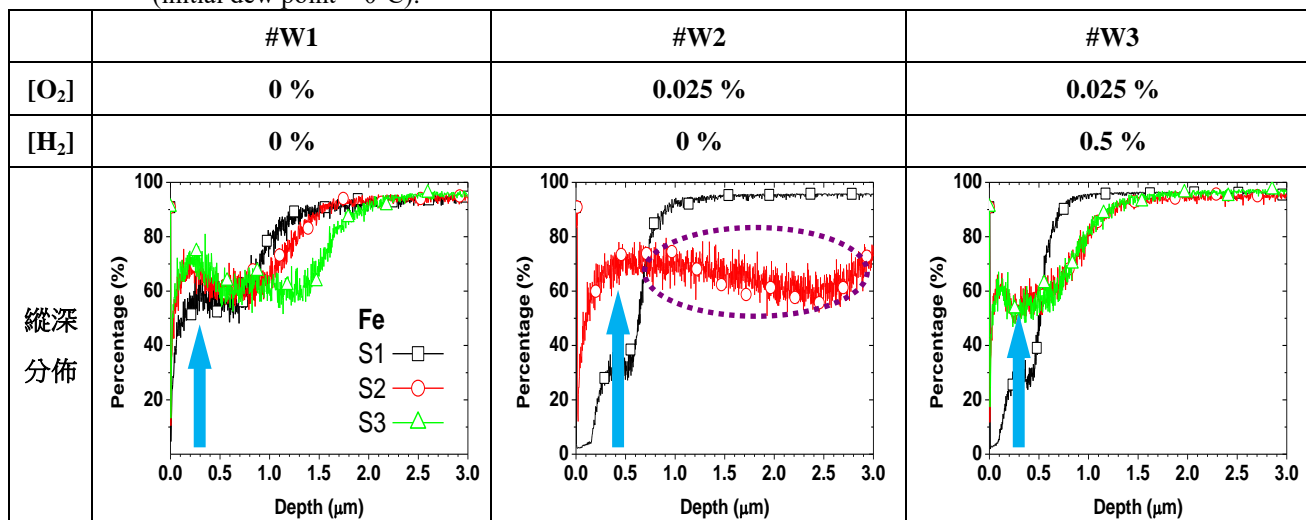


圖 3 實驗 #D1 (爐氣為乾燥純氮)各退火片之「Fe」元素縱深分佈。

Figure 3 The iron elemental GDS depth profile of the annealed samples from experiments #D1 (furnace atmosphere: dry pure nitrogen).

表 13 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點~ 0 °C)各退火片之 GDS 「O」元素縱深分佈圖。

Table 13 The oxygen elemental GDS depth profile of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0°C).



此外，於#W2 爐氛(含水、微量氧)退火之 S2 試片，其 Fe 含率曲線由試片最表層一直延伸至底材深部(~ 2.6 μm，表 13 的紫色虛線框起區)才出現反轉跳高的狀況，此結果再次顯示此退火片出現了相當明顯的底材內氧化情形(可與表 8 ~ 表 10、表 12 對應)。

比較表 14 與圖 4，S2 與 S3 的試片在#W1 (含水)、#W2 (含水、微量氧)、#W3 (含水、微量氧、足量氫)爐氛中退火後，其 P 元素分佈曲線均有由塗膜區往底材區延伸之狀況。這顯示 S2 與 S3 試片在這三種含水氣爐氛退火時，塗膜中的 P 元素出現了下沉(往底材方向移動)之現象。但對 S1 試片而言，僅於 #W1 爐氛(含水)退火者有此狀況，其於#W2 (含水、微量氧)與#W3 (含水、微量氧、足量氫)爐氛中退火者之 P 元素分佈變化並不明顯。

需特別指出的是：#W2 爐氛(含水、微量氧)的 S2 退火片，其 P 含率分佈曲線整個往下沈入至底材區、致使退火片在最表層出現了明顯的「缺磷區」(表 14 的紫色虛線框起區)。這個結果也驗證了表 11 中 FIB 截面之「P」元素分佈圖分析結果(#W2 爐氛之 S3 退火片雖因塗膜剝離

較為嚴重並未進行 GDS 分析，但由表 11 之 FIB/EDS 分析結果可推測其 GDS 元素縱深分佈的缺磷區應較 S2 退火片更為深入底材)。

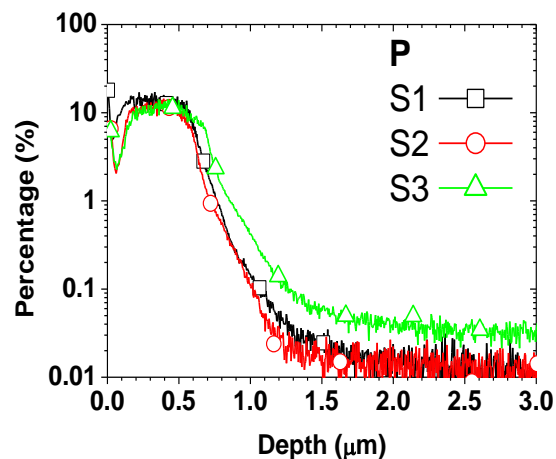


圖 4 實驗 #D1 (爐氛為乾燥純氮)各退火片之「P」元素縱深分佈。

Figure 4 The phosphorus elemental GDS depth profile of the annealed samples from experiments #D1 (furnace atmosphere: dry pure nitrogen).

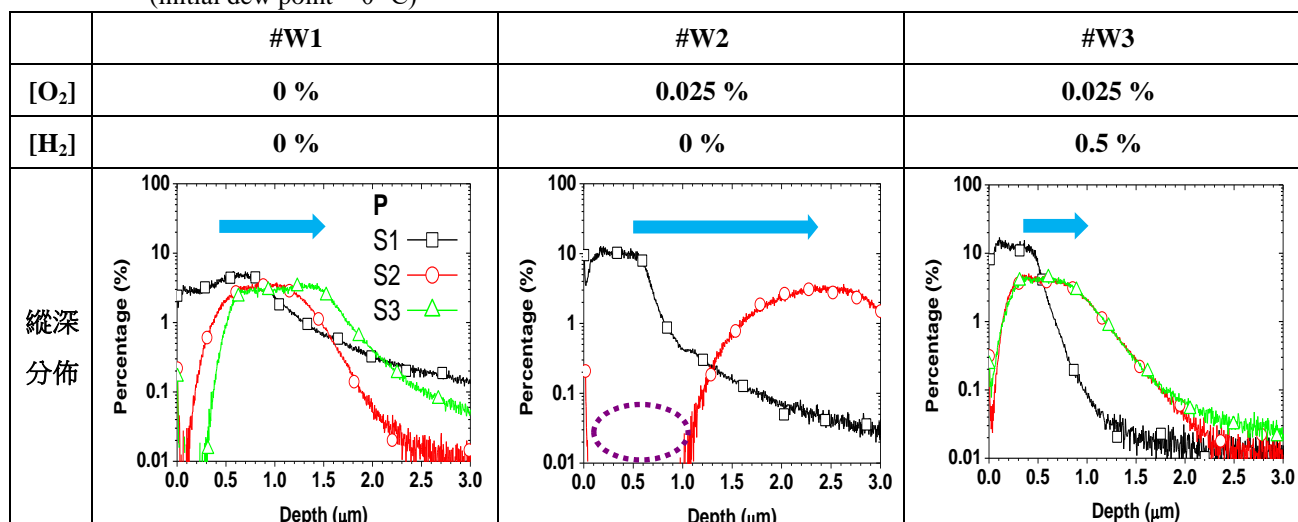
由表 7 所列#W1 (含水)、#W2 (含水、微量氧)、#W3 (含水、微量氧、足量氫)爐氛各退火片之膠帶測試結果，退火附著性不良的退火片(#W2 爐氛中退火的 S2 與 S3 塗膜鋼片)，即是表

11 與表 14 退火片表面出現缺磷區者。因此，試片退火後的 P 元素分佈應與退火附着性有關，退火片最表面(即原本的塗層位置)若出現了缺磷

區，會嚴重劣化其退火塗膜之附着性。

表 14 實驗 #W1 ~ #W3 (初始露點~ 0 °C)各退火片之 GDS 「P」元素縱深分佈圖。

Table 14 The phosphorus elemental GDS depth profile of the annealed samples from experiments #W1 ~ #W3 (initial dew point ~ 0 °C)



由以上 FIB/SEM/EDS 與 GDS 的分析結果，爐氣中水、氧並存時所引發的強烈負面協同效應，係因其退火片的塗膜/底材介面區出現了微結構以及 Fe 與 P 元素分布的明顯變化，並進而嚴重劣化其退火附着性。對於上述水氧並存於爐氣所引起的問題，本研究亦證實通入足量的氫氣至爐氣中可抑制甚至避免退火片出現介面微結構與元素分布的變異，前述的負面協同效應可因此減輕或充分抑制之。

4. 結論

本研究針對無鉻塗膜電磁鋼片在「氣密性」退火爐中的退火附着性進行研究，發現在「絕對無水(僅有少量 O₂)」或「絕對無氧(僅有少量 H₂O)」之氫氣爐氣中退火均不會劣化其退火附着性。此結論迥異於先前以非氣密爐進行退火的實驗結果(大氣洩入的氧會劣化退火附着性)。此差異係因氫氣會大幅改變退火時爐氣中水氣與底材

表面間的反應，使「塗膜/底材」的介面區出現形貌、微結構、以及元素分布的變異，其協同效應之影響程度與底材合金成分有關，最終可能會嚴重劣化無鉻塗膜電磁鋼片的退火附着性。亦即，「氧氣+水氣」並存於氫氣退火爐氣可能會引發「強烈的負面協同效應」，此協同效應甚至在 0.025 v/v% 的極低氧含率下就有可能出現，使爐氣中水氣對退火附着性之影響由無顯著效應轉變為大幅劣化。

由退火片的 FIB/SEM/EDS 與 GDS 分析結果，退火附着性因爐氣水氧並存而大幅劣化的退火片，其截面原本應為塗膜(主成分為含磷材料)之位置均出現了磷元素缺乏之現象。故試片退火後的 P 元素分佈，是決定其退火附着性優劣的關鍵因子：P 元素富集帶維持於退火片最表面(即原本的塗層位置)，是確保試片退火後在膠帶附着性測試中不被剝離的必要條件。

本研究證實引入足量氫氣至水氧並存之爐氣

中，可抑制甚至避免退火片出現介面微結構與元素分布的變異，是解決前述水氧並存爐氛問題的有效方法。要完全抑制「氧氣+水氣」的負面協同效應，爐氛中的氫氣含率推估至少需為氧氣含率的 3 倍以上。爐氛的氧氣含率越高，所需氫/氧的相對比率可能也會越高。

致謝

承蒙林新惟博士、李秋火先生，葉啟聰先生的支援與協助，於此致謝。

參考文獻

- [1] “Application of high performance material processing electromagnetic products”, F. G. Hanejko, G. W. Ellis, and T. J. Hale, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2 (1998) pp.8-13.
- [2] “Advantages, properties and types of coatings on non-oriented electrical steels”, M. Lindenmo, A. Coombs, and D. Snell, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215 (2000) pp. 79-82.
- [3] ASTM A 976:03 Standard Classification of Insulating Coatings by Composition, Relative Insulating Ability and Application, 2003.
- [4] E. J. Hilinski and G. H. Johnston, “Annealing of Electrical Steel”, 4th International Electric Drives Production Conference (EDPC), 2014, pp.1-7.
- [5] J. S. Park and J. T. Park, “Effect of Stress Relief Annealing Temperature and Atmosphere on the Microstructure and Magnetic Properties of Nonoriented Electrical Steels”, 6th International Electric Drives Production Conference (EDPC), 2016, pp.288-292.
- [6] H. W. Lin and K. Y. Peng, “Annealing of Electrical Steel: Analysis of Coating Adhesion Failure”, 2019 South East Asia Iron and Steel Institute Conference, 2019.
- [7] “Failure Analysis of Coating Adhesion: Peeling of Internal Oxidation Layer over Electrical Steel after Stress Relief Annealing”, H. W. Lin, *China Steel Technical Report*, 30 (2017) pp.27-33.
- [8] “塗膜電磁鋼片退火附著性之研究”，彭剛勇，*防蝕工程*，第 34 卷第 4 期，2020，第 33-46 頁。