

國立台灣大學工學院材料科學與工程研究所



碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

電磁鋼片表面分析與塗膜特性研究

Surface Morphology and Coating Property  
of Electrical Steel

陳逸

Yi Chen

指導教授：林招松 博士

Advisor: Chao-Sung Lin, Ph.D

中華民國 106 年 8 月

Aug, 2017

# 國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

論文中文題目： 電磁鋼片表面分析與塗膜特性研究

論文英文題目： Surface Morphology and Coating Property  
of Electrical Steel

本論文係陳逸(R04527012)在國立臺灣大學材料科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 106 年 7 月 10 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 林招松 林招松  
(指導教授)

莊東漢 莊東漢

王朝正 王朝正

李岳聯 李岳聯

張恒壽 張恒壽

系主任、所長 林新智 林新智 (簽名)

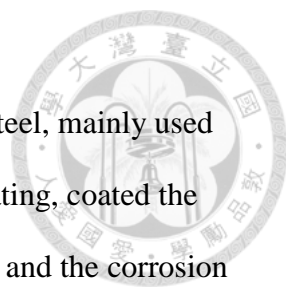
## 摘要

電磁鋼片主要應用於提供發電機、馬達或變壓器等產品的磁迴路，進而進行能量轉換，鋼片上的絕緣塗膜則具有提供堆疊時的絕緣特性與抗蝕能力的功能，故塗膜的特性亦是左右鋼片特性的一大重點。本研究主要目的在於研究鋼片及塗膜的表面特性與塗膜附著性間的關聯，找出影響附著性的原因並加以解決，使目前使用的絕緣塗膜在性質上有更全面的表現。

本研究首先針對電磁鋼片表面反應性做分析，透過微結構觀察及電化學檢測發現，各型號鋼片表面的氧化層結構有所差異，此差異推測來自合金元素中銻元素的添加，未添加銻元素的鋼片表面為氧化鋁及氧化鐵混合層，平均厚度約為 25nm，結構較為疏鬆；而添加銻元素的鋼片表面則只有氧化鋁層，平均厚度約為 10nm，結構較為緻密。氧化層結構差異會影響底材與塗料的反應性，進而改變界面鍵結強度，影響後續塗膜的附著性。除了鋼片表面結構外，也針對塗膜在應力消除退火(SRA)前後的特性做分析，不同附著性的塗膜有退火前表面高低起伏及退火後裂紋大小的差異。表面高低起伏為塗膜厚度不均所造成；而裂紋的產生，主要是因為退火時樹脂裂解，塗膜體積收縮量所造成。實驗結果顯示，塗膜退火後的裂紋大小與塗膜厚度及樹脂含量有關，降低塗膜厚度及樹脂含量，可以有效抑制退火後裂紋產生。而塗膜的附著性與退火後裂紋大小有關；實驗發現，當塗膜平均裂紋寬度為 350nm，在退火後有較佳的附著性；而平均裂紋寬度為 450nm，塗膜退火後附著性較差。

關鍵字：電磁鋼片、絕緣塗膜、銻元素、氧化層、附著性

## Abstract



Electrical steel is a functional material, also known as silicon steel, mainly used in the core of generators, motors or transformers. The insulating coating, coated the electrical steel, has the function of providing the insulating property and the corrosion resistance. In addition to the insulating property and corrosion resistance, the adhesion property of the coating is also the element that determining the quality of the coating. China Steel Corporation is currently developing a trivalent chromium coating (C628). This coating has a good adhesion property on some specific grades of electrical steels, but some are not. According to experimental observation, different alloying elements or annealing temperature will seriously affect the adhesion property of the coating. Therefore, the main purpose of this study is to understand the relationship between the surface properties of the electrical steel and the adhesion property of the coating. Hoping to make the current use of the insulating coating more comprehensive by solving the problem that affect the adhesion property.

In this study, the surface reactivity of the electrical steels with different alloying elements is analyzed. The microstructural observation showed that the structure and the composition of the oxidation layer on the surface of each type of steels are different. For example, the surface of the 35CS250 electrical steel was a mixed layer with alumina and iron oxide, the average thickness of the layer is about 25nm; the surface of the 35CS250H electrical steel is only an alumina layer, the average thickness of the layer is about 10nm. The difference of the structure affects the reactivity of the coating process, resulting in the difference in the bonding strength of the coating-substrate interface, which affects the adhesion property of the insulating coating.



In addition to the surface structure, the property of the coating, with or without passing the stress relief annealing (SRA) process, were also studied. By microstructure observation, found that there were several major differences on the different adhesion property of coating. That is the thickness of the insulating coating and the size of the crack after annealing. The phenomenon of crack formation is mainly due to the crack of resin, resulting in the volume shrinkage of the coating during annealing. It is found that the adhesion property of the coating is related to the size of the crack after annealing. The average crack size of the coating on the 35CS250 electrical steel is about 350nm, having better adhesion property after annealing. The average crack size of the coating on the 35CS250H electrical steel is about 450nm, having poor adhesion property after annealing.

Keywords: Electrical steel, insulating coating, antimony, oxidation layer, adhesion property

## 總目錄



摘要 .....	i
Abstract .....	ii
總目錄 .....	iv
圖目錄 .....	vii
表目錄 .....	xii
第一章 緒論 .....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 電磁鋼片特性 .....	3
2.1.1 鐵損值 .....	3
2.1.2 合金元素比例與晶粒大小 .....	5
2.2 鎂的效益 .....	9
2.2.1 提升電磁特性 .....	9
2.2.2 表面氧化層改變 .....	12
2.3 電磁鋼片絕緣塗膜 .....	14
2.3.1 塗膜目的 .....	14
2.3.2 塗膜組成 .....	16
2.3.3 塗膜特性 .....	20
第三章 實驗方法與步驟 .....	23
3.1 實驗方法與流程 .....	23
3.1.1 實驗方法 .....	23
3.1.2 實驗流程 .....	24

## 總目錄



3.2 塗膜製程 .....	25
3.3 塗膜高溫退火 .....	25
3.4 塗膜結構分析 .....	26
3.4.1 表面形貌觀察.....	26
3.4.2 橫截面結構觀察.....	26
3.4.3 聚焦離子束顯微系統試片製備 .....	27
3.5 塗膜特性檢測 .....	27
3.5.1 附著性檢測.....	27
3.5.2 鹽霧試驗.....	27
3.5.3 動電位極化曲線分析 .....	28
3.5.4 交流阻抗法 .....	28
第四章 結果與討論 .....	29
4.1 底材反應性分析 .....	29
4.1.1 表面色澤分析 .....	29
4.1.2 氧化層結構分析 .....	31
4.1.3 氧化層緻密性分析 .....	36
4.1.4 氧化層緻密性與塗料反應性 .....	43
4.2 添加銻元素的影響 .....	47
4.2.1 銻元素的添加 .....	47
4.2.2 銻元素對氧化層結構影響 .....	50
4.3 塗膜附著性比較 .....	52

## 總目錄



4.4 塗膜的結構分析 .....	53
4.4.1 塗膜橫結構觀察 .....	54
4.4.2 退火後裂紋的成因 .....	60
4.4.3 表面形貌差異分析 .....	63
4.4.4 實驗室塗膜觀察分析 .....	74
4.5 抗蝕能力分析 .....	77
4.5.1 鹽霧試驗 .....	77
4.5.2 極化曲線分析 .....	79
第五章 結論 .....	80
第六章 未來展望 .....	82
第七章 參考文獻 .....	83

## 圖目錄



圖 2.1 磁滯曲線示意圖[6] .....	4
圖 2.2 單晶矽鋼片各方向的磁性[13] .....	7
圖 2.3 晶粒大小與鐵損關係圖[8] .....	8
圖 2.4 銻元素含量縱深分析結果(AES)[19] .....	10
圖 2.5 銻的添加對滲氮的影響[20] .....	10
圖 2.6 滲氮量對鐵損關係圖[20] .....	10
圖 2.7 銻含量對晶粒大小關係圖[24] .....	11
圖 2.8 銻含量對電磁特性關係圖[24] .....	11
圖 2.9 不含銻鋼片氧化層觀察[19] .....	12
圖 2.10 含銻鋼片氧化層觀察[19] .....	12
圖 2.11 銻含量對氧化層厚度關係圖[19] .....	13
圖 2.12 絕緣塗膜對鐵損關係圖[29] .....	15
圖 2.13 塗膜極化曲線檢測結果[33] .....	17
圖 2.14 不含樹脂塗膜退火後形貌[33] .....	18
圖 2.15 含樹脂塗膜退火後形貌[33] .....	18
圖 2.16 TEOS 分子結構 .....	19
圖 2.17 三價鉻塗膜橫截面觀察[33] .....	20
圖 2.18 磷酸鹽塗膜橫截面觀察[33] .....	20
圖 2.19 塗膜極化曲線比較[34] .....	21
圖 2.20 塗膜彎曲試驗結果[34] .....	22
圖 2.21 塗膜衝擊試驗結果[34] .....	22
圖 3.1 實驗流程圖 .....	24

## 圖目錄



圖 4.1 各型號鋼片表面色澤 .....	29
圖 4.2 鋼片表面 AES 縱深分析結果- (a)型號 35CS250, (b)型號 35CS250H .....	30
圖 4.3 型號 35CS250 鋼片表面 XPS 分析結果-元素分析(Fe) .....	33
圖 4.4 型號 35CS250H 鋼片表面 XPS 分析結果-元素分析(Fe) .....	33
圖 4.5 型號 35CS250 鋼片表面橫截面分析結果 .....	34
圖 4.6 型號 35CS250 鋼片表面 EDS 分析結果 .....	34
圖 4.7 型號 35CS250H 鋼片表面橫截面分析結果 .....	35
圖 4.8 型號 35CS250 鋼片表面 EDS 分析結果 .....	35
圖 4.9 型號 50CS470 鋼片縱深分析結果 .....	37
圖 4.10 型號 50CS470H 鋼片縱深分析結果 .....	37
圖 4.11 型號 50CS470H 鋼片浸泡於測試溶液中兩小時後縱深分析結果 .....	37
圖 4.12 型號 50CS470H 鋼片完成 EIS 檢測後縱深分析結果 .....	38
圖 4.13 型號 50CS470 鋼片 EIS 分析結果-Nyquist 圖 .....	39
圖 4.14 型號 50CS470H 鋼片 EIS 分析結果-Nyquist 圖 .....	39
圖 4.15 EIS 電路元件模擬示意圖 .....	40
圖 4.16 型號 50CS470 鋼片 EIS 分析結果-Phase 圖 .....	41
圖 4.17 型號 50CS470H 鋼片 EIS 分析結果-Phase 圖 .....	41
圖 4.18 兩鋼片氧化層電容值統計圖 .....	42
圖 4.19 界面平整時塗膜滑移示意圖 .....	44
圖 4.20 塗膜機械鎖和示意圖 .....	44
圖 4.21 鐵元素 Pourbaix 圖[36] .....	45
圖 4.22 鋁元素 Pourbaix 圖[36] .....	46
圖 4.23 含銻元素鋼片縱深分析結果- (a)35CS250H, (b)50CS470H .....	47

## 圖目錄



圖 4.24	晶粒蝕刻觀察-(a) 35CS250, (b)35CS250H .....	48
圖 4.25	晶粒蝕刻觀察-(a)50CS470, (b)50CS470H .....	48
圖 4.26	型號 50CS470 鋼片 EBSD 分析結果 .....	49
圖 4.27	型號 50CS470H 鋼片 EBSD 分析結果 .....	49
圖 4.28	離子透過晶界擴散示意圖(不含銻) .....	51
圖 4.29	離子擴散示意圖(含銻) .....	51
圖 4.30	型號 MS08 鋼片塗膜退火前後表面形貌觀察- (a)退火後, (b)退火前 ..	53
圖 4.31	塗膜退火後表面形貌觀察- (a)型號 35CS250, (b)型號 35CS250H .....	53
圖 4.32	塗膜退火前橫截面觀察- (a)35CS250, (b)35CS250H .....	54
圖 4.33	型號 35CS250 鋼片塗膜退火前橫截面分析結果 .....	55
圖 4.34	型號 35CS250 鋼片塗膜退火前 EDS 分析結果 .....	55
圖 4.35	型號 35CS250H 鋼片塗膜退火前橫截面分析結果 .....	56
圖 4.36	型號 35CS250H 鋼片塗膜退火前 EDS 分析結果 .....	56
圖 4.37	塗膜退火後橫截面觀察- (a)35CS250, (b)35CS250H .....	57
圖 4.38	型號 35CS250 鋼片塗膜退火後橫截面分析結果 .....	58
圖 4.39	型號 35CS250 鋼片塗膜退火前 EDS 分析結果 .....	58
圖 4.40	型號 35CS250H 鋼片塗膜退火後橫截面分析結果 .....	59
圖 4.41	型號 35CS250 鋼片塗膜退火後 EDS 分析結果 .....	59
圖 4.42	型號 35CS250 塗膜退火後形貌 .....	60
圖 4.43	型號 35CS250H 塗膜退火後形貌 .....	60
圖 4.44	型號 35CS250H 鋼片塗膜退火後 EDS 分析結果 .....	60
圖 4.45	型號 35CS250 鋼片塗膜 XPS 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後 .....	62
圖 4.46	型號 35CS250H 鋼片塗膜 XPS 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後 ..	62

## 圖目錄



圖 4.47 型號 MS08 鋼片塗膜 XPS 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後 .....	62
圖 4.48 型號 35CS250 鋼片塗膜橫截面觀察結果- (a)退火前, (b)退火後 .....	63
圖 4.49 型號 35CS250H 鋼片塗膜橫截面觀察結果- (a)退火前, (b)退火後 .....	63
圖 4.50 型號 35CS250H 鋼片塗膜表面元素分析(Cr)- (a)退火前, (b)退火後 ....	65
圖 4.51 型號 35CS250 鋼片塗膜退火後表面元素分析(Fe)- (a)全圖, (b)局部放大圖 .....	65
圖 4.52 鋼片塗膜退火後表面元素分析(Fe)- (a)型號 35CS250H, (b)型號 MS08 .....	65
圖 4.53 塗膜退火前表面形貌觀察- (a)型號 35CS250, (b)型號 MS08 .....	66
圖 4.54 各型號鋼片塗膜退火前表面粗糙度(AFM)分析結果 .....	67
圖 4.55 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前後表面粗糙度(AFM)分析結果 .....	67
圖 4.56 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前後 AES 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後 .....	69
圖 4.57 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前 AES 縱深分析結果 .....	69
圖 4.58 型號 35CS250 鋼片塗膜退火後 AES 縱深分析結果 .....	69
圖 4.59 型號 MS08 鋼片塗膜退火前後 AES 縱深分析結果- (a)&(b)退火前, (c)退火後 .....	70
圖 4.60 型號 MS08 鋼片塗膜退火前 AES 縱深分析結果 .....	70
圖 4.61 型號 MS08 鋼片塗膜退火後 AES 縱深分析結果 .....	70
圖 4.62 退火後塗膜裂紋大小比較- (a)型號 35CS250, (b)型號 35CS250H .....	71
圖 4.63 型號 35CS250 鋼片塗膜橫截面觀察- (a)退火前, (b)退火後 .....	72
圖 4.64 型號 35CS250H 片塗膜橫截面觀察- (a)退火前, (b)退火後 .....	72
圖 4.65 型號 MS08 橫截面觀察- (a)退火前, (b)退火後 .....	72



## 圖目錄



圖 4.66 各型號鋼片退火後大裂紋的統計結果 .....	73
圖 4.67 各型號鋼片退火後小裂紋的統計結果 .....	73
圖 4.68 各實驗室塗膜試片退火後塗膜表面形貌觀察 .....	76
圖 4.69 各試片退火前 SST 測試結果 .....	78
圖 4.70 各型號鋼片塗膜極化曲線分析結果 .....	79

## 表目錄



表 2.1 不同矽含量鋼片的電磁特性[6] .....	5
表 2.2 鋼片中不同鋁與氮含量所生成析出物差異[12] .....	6
表 2.3 試片代號與銻元素添加量[18] .....	9
表 2.4 銻含量對電磁特性的影響[18] .....	9
表 2.5 塗膜抗蝕能力與附著性[33] .....	17
表 2.6 塗膜極化曲線檢測結果計算[33] .....	17
表 2.7 Acrylate resin 加入比重對塗膜的影響[2] .....	19
表 2.8 TEOS 加入比重對塗膜的影響[2] .....	19
表 2.9 塗膜抗蝕能力分析結果[34] .....	21
表 3.1 鋼片與塗膜特性比較 .....	25
表 4.1 鋼片底材 ICP 檢測結果 .....	30
表 4.2 中鋼商用電磁鋼片合金元素比例 .....	30
表 4.3 型號 50CS470 鋼片 EIS 模擬結果 .....	42
表 4.4 型號 50CS470H 鋼片 EIS 模擬結果 .....	42
表 4.5 不同型號電磁鋼片退火後附著性測試(彎曲試驗)結果- ◎: 5.0~4.5   ○: 4.4~3.5   △: 3.4~2.5   X: 2.5~ .....	52
表 4.6 實驗室塗膜的編號及其對應的塗膜樹脂含量及厚度- ◎: 5.0~4.5   ○: 4.4~3.5   △: 3.4~2.5   X: 2.5~ .....	74
表 4.7 中鋼商用電磁鋼片鹽霧試驗腐蝕面積 .....	77
表 4.8 各型號鋼片塗膜退火前鹽霧試驗腐蝕面積 .....	77
表 4.9 腐蝕電位及腐蝕電流計算結果 .....	79

## 第一章 緒論

電磁鋼片是一種功能性材料，其中含矽量約 0.5~3wt% 左右，又名為矽鋼片，主要應用於發電機、馬達或變壓器的鐵芯，是屬於鋼鐵工業之高端產品。鐵芯的主要功能為提供磁迴路，進而進行能量轉換，電磁鋼片所製成的馬達及變壓器等產品，頻繁出現於我們生活周遭，如產線、汽車或空調設備等處。由於世界各國皆在宣導節能與減碳的重要性，依據統計，美國高達 55% 的電能用在馬達的運轉上，而台灣也有高達 50% 的電能為馬達所使用，若能提升馬達效率約 1%，台灣一年用電量即可節省約十億度，並且減少二氧化碳排放量約六十三萬噸[1]。因此，該如何提高馬達效率來減少馬達對能源的消耗，應從提升電磁鋼片材料本身特性著手，故電磁鋼片的演進可說是各國共同追求的目標。

提升電磁鋼片的特性，主要可以透過調整鋼片合金元素比例、控制軋延及退火製程得到更優良的晶粒方位及晶粒大小等方式，而除了鋼片本身特性外，鋼片上的絕緣塗膜亦扮演著重要的角色，絕緣塗膜具有提供電磁鋼片堆疊時的絕緣特性與鋼片本身抗蝕能力的功能，以往的塗膜主要由六價鉻的無機鹽類與樹脂所構成，但隨著環保意識抬頭，各國也致力開發三價鉻及不添加鉻元素的無機鹽塗膜系統，一般常見的是以磷酸鹽為主的塗膜[2]。

本研究討論的塗膜為中鋼公司所開發之型號 C628 塗膜。中鋼開發之塗膜，不論是三價鉻塗膜 C628 或是磷酸鹽塗膜 C6N8，兩者在發展上，都已經有顯著的突破，附著性、抗蝕性等性質皆較以往的塗膜大幅提升。然而在實際應用上，在不同型號的電磁鋼片上以相同塗膜條件塗覆，絕緣塗膜的附著性及抗蝕性有不同的表現。經過比較後發現，電磁鋼片中合金元素不同可能對後續塗膜附著性產生很大的影響，尤其是銻元素的添加，附著性測試結果明顯劣於未添加之型號鋼片塗膜。特別是在已塗膜鋼片經過應

力消除退火後(SRA)塗膜的附著性，不同型號電磁鋼片間的表現便有極大的差異。

本研究主要針對不同合金元素組成的電磁鋼片(主要針對型號 35CS250 與型號 35CS250H)鋼材表面與後續塗膜做微結構觀察及分析，由過去文獻成果可歸納出，銻元素的添加主要目的是提升電磁鋼片本身的電磁特性，此外，銻元素則會在退火過程中，析出於晶界處，影響鋼片表面氧化層的結構及厚度[3]，而鋼材表面氧化層的改變，可能影響塗膜時塗料與底材反應性，改變最終塗膜性質。本研究希望透過掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)及歐傑電子能譜儀(AES)等精密儀器，了解塗膜製程中，鋼材本身與塗料的反應及後續塗膜微結構的差異，藉此研究並比較造成塗膜附著性及抗蝕性差異的主要原因。

## 第二章 文獻回顧



### 2.1 電磁鋼片特性

電磁鋼片主要應用於發電機、馬達或變壓器的鐵芯，是屬於鋼鐵工業之高端產品。而鐵芯的主要功能是提供磁迴路，進行能量轉換，所以電磁鋼片的電磁特性優劣，會影響馬達等設備使用時的效率。一般電磁鋼片的電磁特性會分為磁導率及鐵損值兩部分探討[4]，而鋼片中的合金元素比例、析出物大小、晶粒大小及晶粒方位等皆會影響最終的電磁特性，故如何從這些參數中調整並獲得最佳特性之鋼片已成為重要課題。

#### 2.1.1 鐵損值(Iron loss)

磁性材料的能量耗損是重要的特性，而鐵損值則可以代表磁性材料的能量耗損多寡，鐵損值的大小是由多種不同能量損失方式所構成，其中最重要的便是磁滯損失及渦流損失兩種[5]，而兩種損失方式的詳細介紹如下：

磁滯損失與磁滯現象有關，如圖 2.1 所示，當外加一交流電壓至鐵磁性材料時，會產生如圖 2.1 的磁滯曲線，圖中橫軸為外加磁場強度(H)，縱軸為磁感應強度(B)。當外加磁場增加時，磁感應強度亦會跟著增加，然而當外加磁場超過一定值後，鐵磁性材料中的磁感應強度達到飽和便不會繼續上升；若此時降低外加磁場直至沒有磁化能力時，可以發現鐵磁性材料仍保有部分的磁力，此現象稱為殘留磁力。欲使殘留磁力完全消失則必須再對材料施予反方向的外加磁場，此反向磁場強度稱為保磁力(coercivity)[6]。重覆上述循環可得鐵磁性材料的磁滯曲線，而曲線所圍成的面積則代表單位面積的材料經過每周循環需消耗掉的能量多寡，即鐵損值中的磁滯損失[4]。

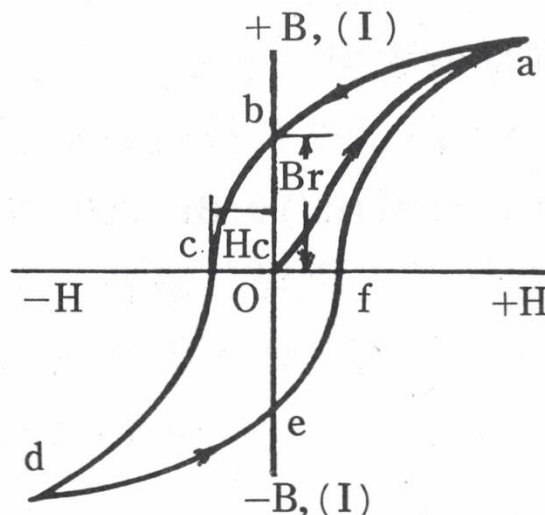


圖 2.1 磁滯曲線示意圖[6]

渦電流(Eddy current)的產生與鋼片的電磁感應現象有關，在機械運作過程中，因為磁能的變化而在導體中產生垂直於磁場的漩渦狀電流，產生的電流會因為材料的電阻而發熱，進而造成能量的損失，文獻中提出，渦電流的大小與下列公式有關[7]:

$$P_C = \frac{k B_{max}^2 f^2 t^2}{p} \quad (2.1)$$

$P_C$ : 渦電流損(eddy current loss)

$k$ : 渦流常數(constant)

$B_{max}$ : 磁通量密度(peak flux density)

$f$ : 磁場改變頻率(frequency)

$t$ : 導體層間厚度(lamination thickness)

$p$ : 導體電阻率(resistivity)

故渦電流的大小與磁通量、鋼片本身的層間厚度及電阻值皆有關。

除了磁滯損失及渦流損失，電磁鋼片在應用上必然還有其餘可能造成能量消耗的原因，但透過文獻統計，兩者所帶來的能量損失大約佔據總損失的 80%~90%，因此，如何有效的降低兩種損失便是提升鋼片電磁特性的主要方法。

### 2.1.2 合金元素比例與晶粒大小

電磁鋼片的電磁特性與鋼片的磁導率及鐵損值有關，欲得到良好特性的鋼片，可以透過特定合金元素的添加及控制鋼片晶粒大小及方位來達成，在合金元素的添加中，最主要的添加物即為矽元素，故電磁鋼片又稱為矽鋼片。根據文獻的研究結果，矽元素的添加可以同時針對鋼片的磁滯損失及渦電流損失帶來改善；首先，矽元素的添加可以提升鋼片的晶粒大小，而尺寸較大的晶粒會降低材料的保磁力，使磁滯損失降低。此外，添加矽元素也被認為可以降低晶體各相的異相能，使磁化更為容易，並有效降低磁滯損失。加入矽元素也同時提高材料的電阻值，透過渦電流損失公式(2.1)可以發現，增加鋼片電阻值能降低渦電流損失[8]。表 2.1 為在鋼片中添加不同含量的矽元素，對於磁滯損失及電阻等影響。

儘管矽元素的添加能夠對鋼片的電磁特性帶來大幅度的提升，但大量添加則會增加鋼片的硬度，而硬度的增加不利於後續加工[9]。綜合上述所有影響，為了得到相對最優異的特性，需在電磁鋼片中的矽含量與其加工難易度取得平衡，Haiji 等人也曾提出對於 6.5% 矽鋼片的製程研究[10, 11]，來得到含矽量高並有較佳電磁特性的電磁鋼片。

表 2.1 不同矽含量鋼片的電磁特性[6]

種類	熱處理	初導磁率 $\mu_0$	最大導磁率 $\mu_{max}$	飽和磁通 $B_s$ gauss	磁滯損失 erg/cm <sup>3</sup>	比電阻 $\mu\Omega\text{cm}$	用途例
純鐵 (Armco 鐵)	—	250	7,000	21,600	5,000	11	電磁石，鐵心
矽鋼板 (1 % Si)	—	500	6,000	—	2,200	30	小型交流電機
同上 (2.5 % Si)	—	900	6,000	—	1,900	40	感應電動機
同上 (4.25 % Si)	800 °C 退火	1,500	9,000	19,700	700	60	動力用變壓器
同上 (3 % Si) (方向性)	800 °C 退火	7,500	30,000	20,000	300	47	同上

除了矽元素之外，電磁鋼片中也會添加少量的鋁元素，鋁元素的功能亦與矽元素有相似之處，添加鋁元素可以有效提高鋼片電阻值，降低鋼片的渦電流損失。而有文獻提出鋁元素的添加亦可能帶來缺點，鋁元素會與鋼片或退火氣氛中的氮元素結合形成 AlN，不同顆粒大小的 AlN 會對晶界的移動造成不同程度的影響，進而改變鋼片的電磁特性[8]。表 2.2 為文獻中針對添加不同的鋁及氮，在電磁鋼片中產生的化合物對鋼片特性造成的影響[12]。

首先，在任何含量的鋁及氮元素中，都可以發現 MnS 的生成，而透過檢測發現，MnS 的生成並不會對於電磁鋼片的特性造成嚴重的負面影響；當鋁元素含量達到 0.07 wt.% 時，會在鋼片中形成小於 0.5 $\mu$ m 的 AlN 顆粒，而文獻中認為此大小的 AlN 顆粒會嚴重影響晶粒成長時晶界的移動能力，使鋼片的晶粒無法快速成長，降低平均晶粒大小，影響後續電磁鋼片的特性；當鋁含量超過 0.3 wt.% 時，其會形成大於 1 $\mu$ m 的 AlN 顆粒，而此顆粒雖然也會對晶界的移動能力造成影響，卻沒有小顆粒來的顯著，故其對鋼片的晶粒大小及後續電磁特性帶來的影像，並沒有 0.5 $\mu$ m 的 AlN 顆粒來的明顯。除了鋁含量會對鋼片特性造成影響之外，當鋼片中有過多的氮元素時，也觀察到 MnSiN<sub>2</sub> 的形成，透過後續檢測發現，此化合物的生成也不利於鋼片的電磁特性[12]，故如何調控鋼片中各個元素組成的比例，使最終的電磁鋼片有最佳的磁導率、鐵損值便為眾多文獻研究的課題。

表 2.2 鋼片中不同鋁與氮含量所生成析出物差異[12]

Steels	0.001 wt% Al	0.07 wt% Al	0.30 wt% Al
A1 (Ultra low nitrogen)	MnS	MnS	MnS
A2&A3 (Low & medium nitrogen)	MnS	Harmful AlN	Harmless AlN
	MnSiN <sub>2</sub>	MnS	MnS
		Harmful AlN	Harmless AlN



除了合金元素的添加會影響電磁鋼片特性，鋼片的晶粒大小及晶粒方向也是影響鋼片的磁導率及鐵損值的重要變因。晶粒方向的優劣取決於材料中不同方向的晶粒本身被磁化的能力，圖 2.2 為電磁鋼片單晶的磁性測量結果，由圖中可以發現，鋼片在施加外加磁場的情況，晶粒方向為 100 是最容易被磁化的方向，其次為晶粒方向為 110，而三者之中最難被磁化的是晶粒方向為 111[13]。若電磁鋼片的所有晶粒方向都排列整齊於易磁化方向，也同時於此方向施加磁場，則鋼片會有最佳的電磁特性。而調控所有晶粒方向的排列，使電磁鋼片在特定方向有最佳的特性，即為方向性電磁鋼片[14]。

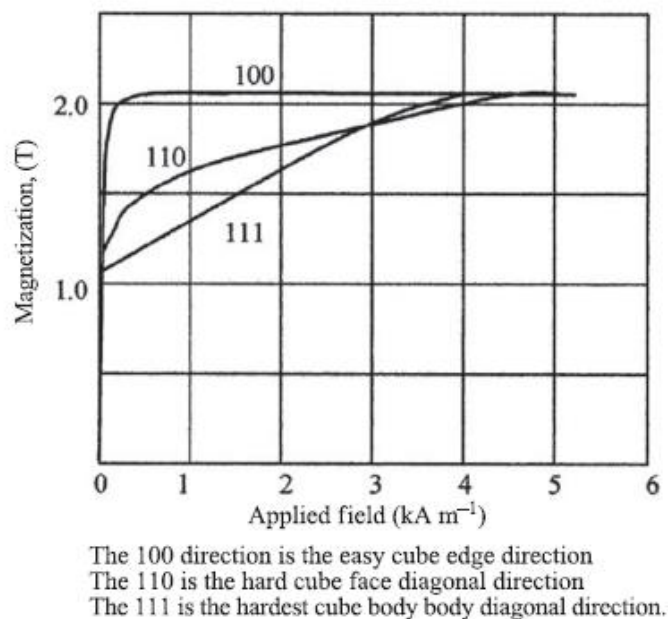


圖 2.2 單晶矽鋼片各方向的磁性[13]

晶粒的大小也會影響後續鋼片的電磁特性，圖2.3為針對不同晶粒大小與磁滯損失及渦流損失的關係，由於晶粒大小增加會降低材料的矯頑力，使磁滯曲線的面積降低，即代表可以減少材料的磁滯損失，故磁滯損失的大小與單位面積內的晶粒數成正相關[8]。此外，材料晶粒大小也與磁壁(magnetic domain)寬度有關，其關係式如(2.2)[15]:

$$d^{\frac{3}{4}} = \lg\left(\frac{\gamma}{K_1}\right)^{\delta/1.32} \quad (2.2)$$

$d$ : 晶粒大小(grain size)

$\gamma$ : 磁壁能量(domain wall energy)

$K_1$ : 常數(magneto crystalline anisotropy constant)

$\delta$ : 磁壁寬度(domain width)

渦損失則與磁壁(magnetic domain)寬度呈正相關[9, 15]，即當材料的晶粒越大時，其磁壁越寬，渦流損失也越大。由圖中發現，當電磁鋼片的晶粒增大時，會使材料的渦流損失快速上升，故電磁鋼片的晶粒大小並非越大越好，在材料晶粒成長時做出適當的調控，在磁滯損失及渦流損失間取得平衡點，才能得到有最佳特性的電磁鋼片。

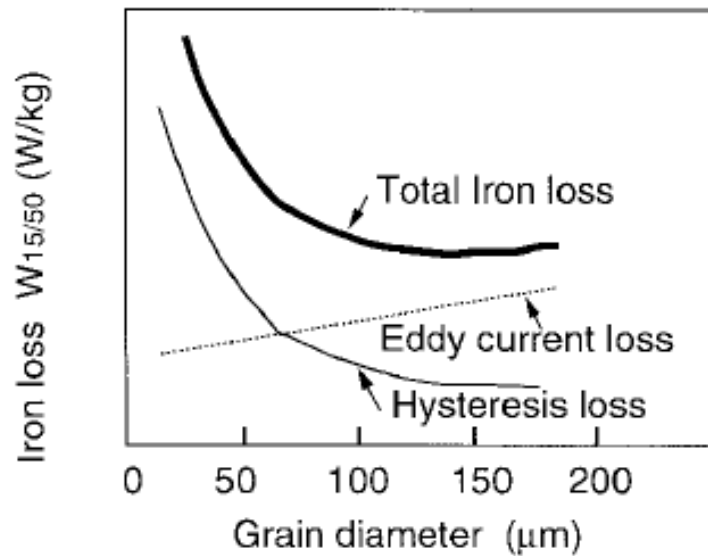


圖 2.3 晶粒大小與鐵損關係圖[8]



## 2.2 銻(antimony)的效益

### 2.2.1 提升電磁特性

電磁特性的好壞與其晶粒方位與大小有關，而除了調整鋼片的合金元素比例外，一些特殊元素的添加亦可提升鋼片的電磁特性，如銻元素。在電磁鋼片中加入銻元素已在 U.S. Pat. No. 4,421,574[16]及 U.S. Pat. No. 4,483,783[17]等專利及論文中被提出，提升效益如表 2.4 所示，透過兩鋼片比較，含銻鋼片不僅在相對磁導率上有較佳的表現，其在通入相同的磁通量下，產生的能量損失(total core loss)也較小，故銻元素的添加確實能夠使鋼片的性能得到提升[18]。

文獻中也認為添加銻元素帶來的效益，主要源於改變鋼片退火後的晶粒大小，其中主要理論有二：

當銻元素加入電磁鋼片中，經過後續的 800°C、90 分鐘的退火處理，會有表面偏析的現象，如圖 2.4 的 AES 分析結果，透過縱深分析發現，儘管在鋼片中含量只有 0.08 wt.%，但在退火後表面含量卻高達 50 at.%，即銻元素於表面偏析的現象相當明顯[3, 18, 19]。

表 2.3 試片代號與銻元素添加量[18]

Code	C	Mn	Si	S	Al	Sb	N
A	0.04	0.35	1.08	0.005	0.26	<0.008	0.008
B	0.04	0.37	1.09	0.004	0.26	0.09	0.007

表 2.4 銻含量對電磁特性的影響[18]

Code	(μm)	Relative Permeability		Loss at 1.5 T W/kg				(η)
		1.5 T	1.7 T	$P_T$	$P_H$	$P_E$	$P_A$	
A	72.0	1950	380	5.14	2.38	1.32	1.44	2.1
B	87.0	4000	490	4.57	2.14	1.32	1.11	1.8

\*Measured at 60 HZ  
 $P_T$ —total core loss  
 $P_H$ —hysteresis loss  
 $P_E$ —eddy current loss  
 $P_A$ —anomalous loss  
T—Tesla  
η—anomaly factor

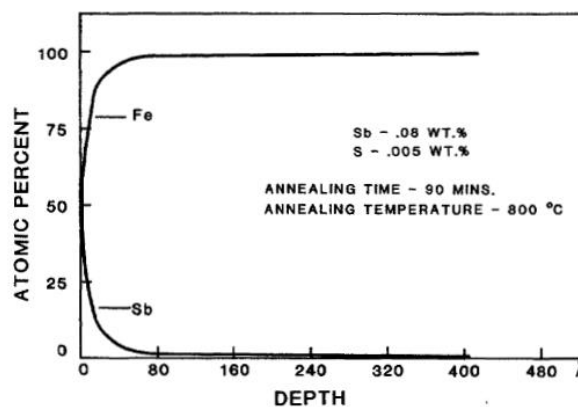


圖 2.4 銻元素含量縱深分析結果(AES)[19]

有文獻提出，這層退火過程中所偏析的含銻層，雖然厚度不厚，卻阻擋退火氣氛中的氮元素滲入鋼材中，與底材中的鋁元素結合形成 AlN，圖 2.5 為銻元素的加入對於退火時滲氮量的影響，可以發現當退火溫度高於 1000K 時，銻元素的添加對於滲氮現象的抑制相當明顯。而後續形成的 AlN 化合物則被認為是抑制鋼片再結晶時晶界移動的析出物之一[18]，過多的 AlN 析出會嚴重影響晶粒的成長，降低鋼片的晶粒大小[12, 20]。圖 2.6 為文獻中透過退火滲氮量與後續鋼片鐵損值的比較，當滲氮量提高時，可以發現後續鋼片的鐵損值較高，鋼片的電磁特性有較差的表現[20]。因此，銻元素的加入可以透過退火時偏析於鋼片表面，抑制滲氮作用並減少 AlN 的生成，進而提升再結晶時晶界的移動能力，使鋼片的晶粒大小得以提升，達到提升鋼片電磁特性的效果。

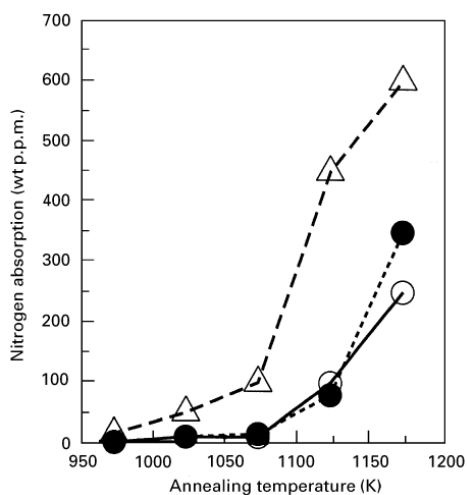


圖 2.5 銻的添加對滲氮的影響

△: 未添加 ●: SbO  
○: Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[20]

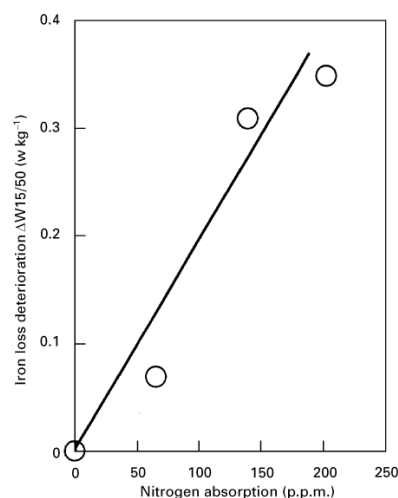


圖 2.6 滲氮量對鐵損關係圖[20]

除了影響鋼片退火時的滲氮量，也有文獻認為銻會偏析於鋼片的晶界處，而此偏析現象則會抑制退火過程中（111）晶面的成核，提高（100）及（110）晶面的成長，使得鋼片中的平均晶粒大小提升[21-23]，圖 2.7 為針對不同添加量的銻元素對後續鋼片平均晶粒大小的影響，由圖中可知，在鋼片中加入適量的銻元素，確實可以使平均晶粒大小變大，藉此提升鋼片的電磁特性。也因為銻的偏析會影響晶粒成核與晶界的移動，其添加量亦有所限制，圖 2.8 為針對不同添加量的銻元素對後續鋼片特性的影響，當銻的添加量為 0.045 wt.% 時，確實可以有效的提升鋼片的特性，然而當銻含量高達 0.098 wt.% 時，過多的偏析現象反而會影響再結晶時晶界的移動，反而降低鋼片的電磁特性[24]。

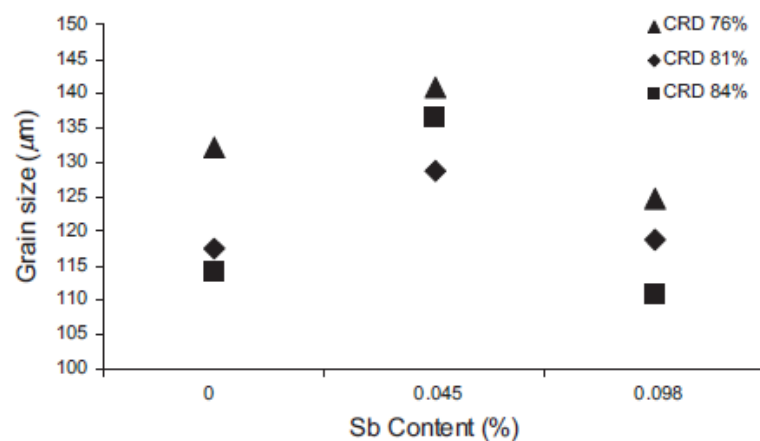


圖 2.7 銻含量對晶粒大小關係圖  
(CRD:冷軋形變)[24]

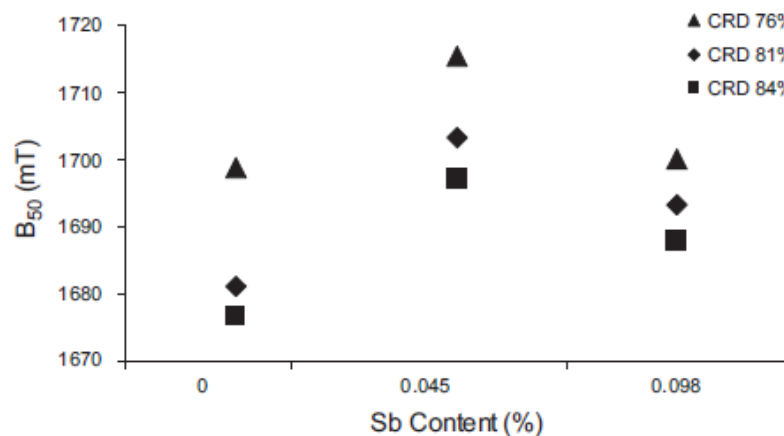


圖 2.8 銻含量對電磁特性關係圖[24]

### 2.2.2 表面氧化層改變

銻元素的加入除了提升鋼片的電磁特性外，亦會對退火後鋼片表面的氧化層造成影響。鋼片在退火過程中，鋁元素會傾向至鋼材表面與氣氛中少量的氧結合，形成一層氧化鋁層披覆於鋼材表面，而 Lyudkovsky 提出，鋼材中添加銻元素，會影響退火後表面氧化層的厚度[19, 25]。

Lyudkovsky 於文獻中嘗試在鋼片中加入不同含量的銻元素，透過退火時間的調整，觀察各個參數間氧化層厚度的差別，圖 2.9 為不添加銻元素鋼片退火後的橫截面觀察結果，而圖 2.10 則為添加 0.05 wt.% 銻元素的觀察結果，由 SEM 影像中可以發現兩者氧化層厚度的差異，不含有銻元素的鋼片，在經過退火後，表面氧化層厚度約為 30~40 $\mu\text{m}$ ；而添加銻元素後，表面氧化層厚度減薄至 5~10 $\mu\text{m}$ 。

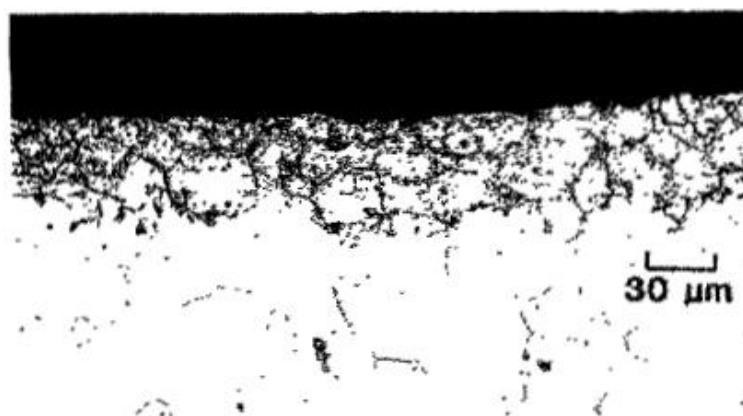


圖 2.9 不含銻鋼片氧化層觀察[19]

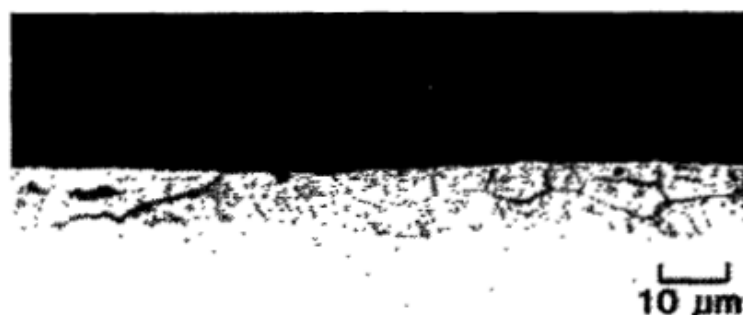


圖 2.10 含銻鋼片氧化層觀察[19]

文獻中提出，銻元素會在退火過程中偏析於表面晶界處，其 AES 縱深分析如圖 2.4 所示，而氧化層生成的方式主要是透過底材中的鋁擴散至表面與氣氛中的氧接觸反應而產生氧化物，而晶界處則為擴散發生最快的位置。鋼片中不含銻元素時，氧與鋁原子會同時在晶界及晶粒中擴散，兩者反應後於鋼片表面形成氧化層；當銻元素偏析於晶界時，晶界擴散的速度會遭到抑制，使得鋁原子不易擴散至表面，氧原子亦不易透過晶界滲入底材與鋁原子接觸，導致氧化的速度及程度受到限制，進而影響退火後氧化層的厚度。圖 2.11 為鋼片添加不同含量的銻元素，經過退火處理後，其對應產生氧化層的厚度，由圖中得知，隨著銻含量增加至 0.08 wt.%，退火過程中偏析現象也隨之明顯，導致其阻擋擴散的能力增加，使氧化速率受到控制，表面氧化層的厚度也降低至 3 $\mu\text{m}$ 。[19]

文獻中針對銻元素的影響提出的理論，都是建立於銻元素會偏析於鋼片表面晶界處，然而在本研究中，透過相同的儀器及手法，皆無法於元素成分分析中找到銻元素的蹤跡，推測造成此差異的主要原因為鋼片退火製成參數上的差異及銻元素的添加量，文獻中退火參數為在 8% $\text{H}_2$ -92% $\text{N}_2$  氣氛下以 800 $^{\circ}\text{C}$ 、90 分鐘退火，露點溫度為 +22 $^{\circ}\text{C}$ ，露點溫度及退火時間皆會嚴重影響氧化層的生成及銻元素偏析的程度；而銻元素的添加量為 800~900ppm，而本文中所研究之含銻電磁鋼片，銻含量約只有 400ppm，兩者差異亦可能會影響後續銻元素的觀察結果。

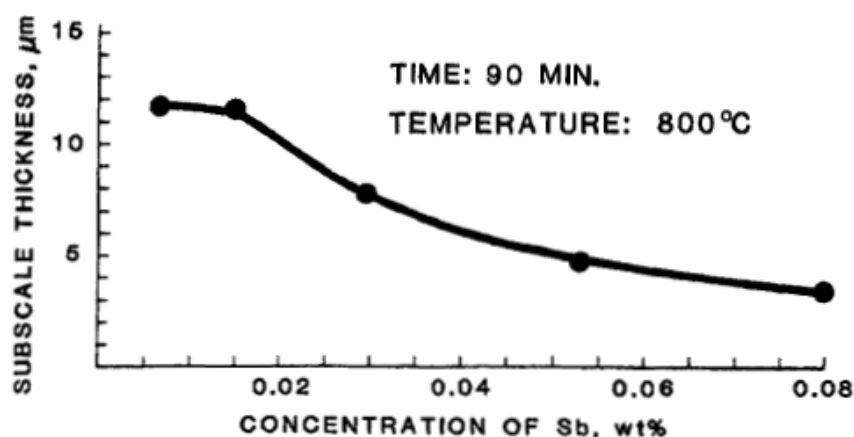


圖 2.11 銻含量對氧化層厚度關係圖[19]

## 2.3 電磁鋼片絕緣塗膜

### 2.3.1 塗膜目的

電磁鋼片做為馬達或變壓器的鐵芯材料，其本身性質會影響整部機器  
的效能，而欲改變鋼片性質主要方法為增加鋼片的磁導率，或是降低磁能  
通過材料時的損失。而能量轉換過程中的鐵損[26]主要可以分為磁滯損失  
(hysteresis loss)及渦流損失(Eddy current loss)兩種[27]，兩種損失的介紹詳見  
章節 2.1.1。

絕緣塗膜的需求主要來自抑制渦電流損失，渦電流(Eddy current)的產生  
與鋼片內電磁感應現象有關，而文獻中提出，渦電流的大小與公式(2.3)有關  
[7]:

$$P_C = \frac{kB_{max}^2 f^2 t^2}{p} \quad (2.3)$$

由公式可以發現，渦電流造成的能量損失，除了與磁通量有關外，也與鋼  
片本身的層間厚度及電阻值有關，因此，若能再鐵芯的設計上，有效降低  
其層間厚度，便可以減少渦電流的產生，使鐵損值降低，進而提升鋼片的  
電磁特性。

為了改變層間厚度，鐵芯的設計便轉變為以厚度較薄的電磁鋼片堆疊  
而成，透過厚度約為 0.3mm~0.5mm 的電磁鋼片堆疊，並再其中以絕緣層彼  
此間隔，進而使渦電流造成的損失降到最低[28]。但也因為鋼片的堆疊使鋼  
片間需要絕緣層來將其間隔，電磁鋼片表面需要有絕緣塗膜的製程及發  
展。

塗膜的效果也在文獻中被提出，透過文獻的檢測可以發現絕緣塗膜抑  
制能量損失的效果，圖 2.12 為電磁鋼片在沒有塗膜、絕緣薄膜(0.5μm)及絕  
緣厚膜(3.0μm)三種情況下的鐵損值[29]。以絕緣厚膜(3.0μm)為基準，將其  
餘參數所增加的鐵損值以百分比來呈現，可以發現隨著磁通量的改變，有  
絕緣塗膜的鋼片皆有較低的損失產生，也驗證了絕緣塗膜對於改善鋼片電



磁特性的重要性。而絕緣塗膜的厚度也影響後續的性質，其中又以絕緣能力最為重要，故在圖 2.12 檢測結果中，絕緣厚膜在抑制能量損失上也有較佳的表現。

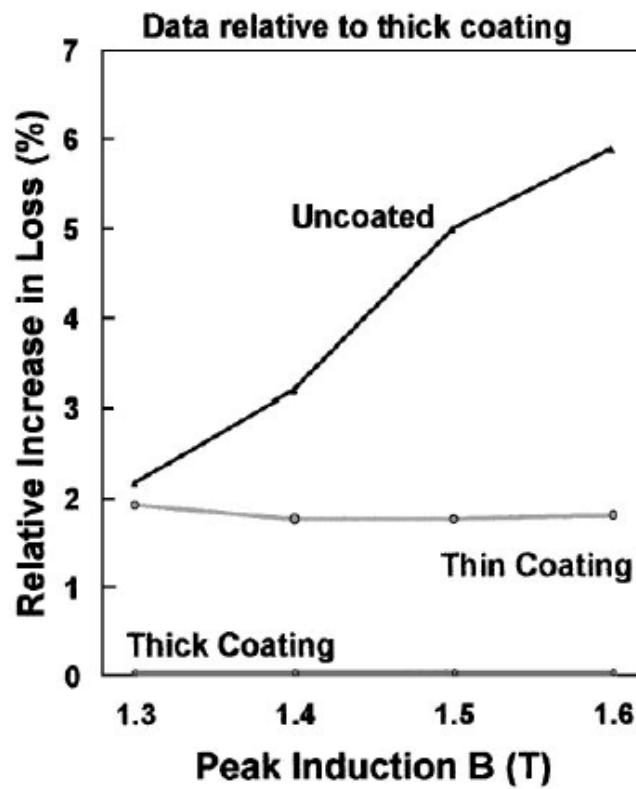


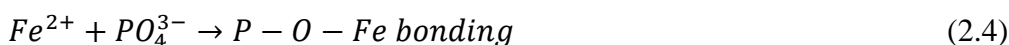
圖 2.12 絕緣塗膜對鐵損關係圖[29]

### 2.3.2 塗膜組成

電磁鋼片絕緣塗膜主要功能為提供鋼片間的絕緣層，而塗膜的主要組成可以分為無機鹽類及樹脂兩種，根據 ASTM 的分類，絕緣塗膜可以分為 C0、C1、C2~C6 等共 9 種，其中主要差別為塗膜中無機鹽類與樹脂的比例及其他添加物的加入，詳細分類參閱 ASTM A976。

塗膜中添加的無機鹽類，主要功能為提供塗膜的絕緣能力，亦可同時提供抗蝕能力保護鋼材受到環境因子的攻擊，此外，無機鹽類的添加可以提升塗膜本身的附著性及耐高溫能力[26]。以往在絕緣塗膜中，無機鹽類主要以六價鉻為主，六價鉻塗膜能夠提供好的絕緣性及抗蝕性，其自我癒合的能力亦是塗膜的一大優勢[30]。然而由於環保意識抬頭，六價鉻本身具有相當的毒性，因而遭到國際間禁止使用[26]，故近期電磁鋼片的塗膜也積極發展非六價鉻的系統，取而代之的是三價鉻及不含鉻系統。

在眾多非六價鉻的塗膜系統中，目前仍以三價格為主要無機鹽類所構成，三價鉻塗膜有著近似於六價鉻的性質，但由於塗料的準備仍含有六價鉻的成分，故近期有眾多文獻及專利皆朝著非鉻系統的方向發展[31, 32]。其中有部分文獻提及磷酸鹽類系統，透過磷酸鹽類與鋼片底材反應，於界面處形成  $P-O-Fe$  的化學鍵結[33]，其塗膜製程反應式如下：



由於塗膜與鋼片界面間有此鍵結連結，故此磷酸鹽系統塗膜不但保有原本的絕緣性，其部分性質甚至優於以往之三價鉻及六價鉻塗膜，如表 2.5 與表 2.6 所示，Sample A 為文獻中使用的三價鉻系統；而 Sample B 則為磷酸鹽類系統，透過分析結果可以發現，於界面處產生  $P-O-Fe$  的化學鍵結確實有助於提升塗膜的附著性[33]，而抗蝕性的部分則還不及以往的含鉻系統，仍有發展的空間。

表 2.5 塗膜抗蝕能力與附著性[33]

	Specimen A	Specimen B
Corrosion resistance	◎	○
Adhesion	○~△	◎

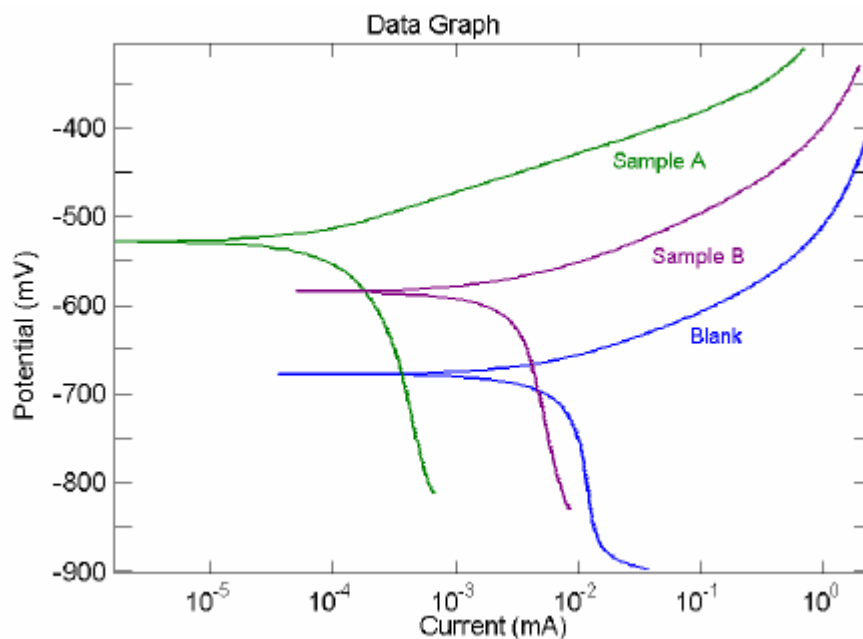


圖 2.13 塗膜極化曲線檢測結果[33]

表 2.6 塗膜極化曲線檢測結果計算[33]

	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)
Blank	-677.49	0.2783	164.48	372.57
Sample A	-528.07	0.0126	49.95	513.36
Sample B	-583.87	0.1345	103.79	553.45

除了無機鹽類外，絕緣塗膜中也同時添加了有機樹脂，添加樹脂主要功能為，在後續的製程中避免模具的損耗，此外，亦可同時提升塗膜的絕緣能力及耐衝擊性[32]，使鋼片有更好的特性。然而樹脂的添加對塗膜的性質也造成缺點，一般鋼片在完成塗膜後，會經過應力消除退火(SRA)製程[34]，而在有加入樹脂的塗膜中，退火後表面形貌被觀察出有明顯的裂紋產生，如圖 2.15 所示，而裂紋的出現在後續檢測中也發現不利於塗膜的抗蝕性及附著性。

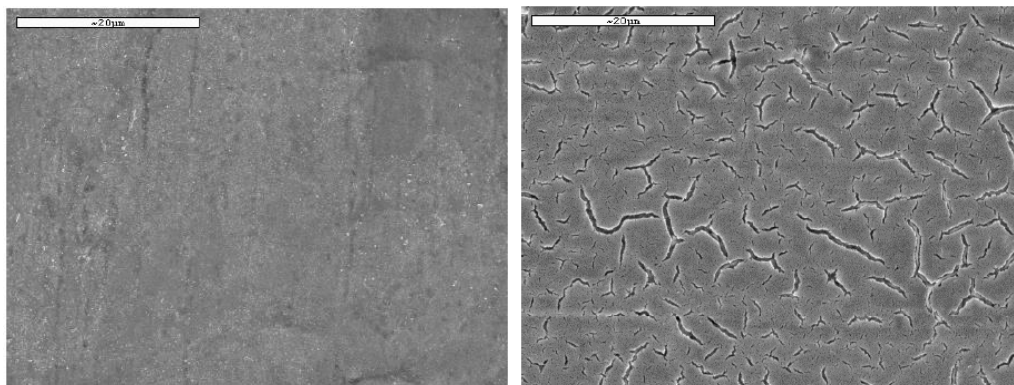
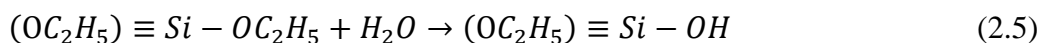


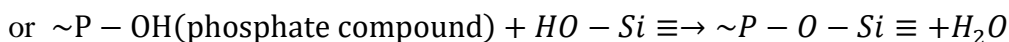
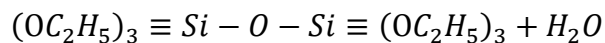
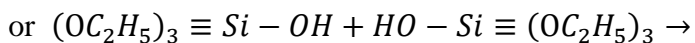
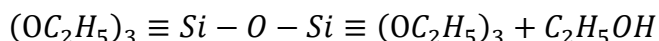
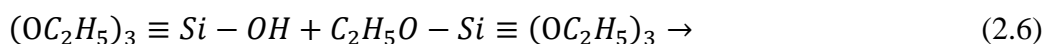
圖 2.14 不含樹脂塗膜退火後形貌 圖 2.15 含樹脂塗膜退火後形貌[33]

除了常見的鉻酸鹽及磷酸鹽系統外，也有文獻於塗料中再添加一些額外的添加物來提升塗膜的性質[2]，如 TEOS 及 Acrylate resin，文獻中提出，Acrylate resin 的加入有助於提升塗膜在退火(SRA)前的附著性，其結果如表 2.7 所示，但由於為有機樹脂，其耐熱性仍為根本問題，與其他加入的樹脂相同，在高溫退火後亦會裂解使提升的效果大大降低。而 TEOS 亦能提升塗膜的附著性，其分子結構如圖 2.16 所示，文獻中提出，TEOS 在塗料中會經過一系列的水解及縮和反應，如下列反應式：

水解反應：



縮和反應：



在磷酸鹽塗膜中產生  $P - O - Si$  鍵結，透過鍵結來提升塗膜的附著性，與其他樹脂不同在於，TEOS 的加入帶來的附著性提升，在後續退火(SRA)製程後，依然能夠對附著性帶來效益，如表 2.8 的檢測結果，其在經過高溫後對塗膜附著性的提升有更大的幫助[2]。

表 2.7 Acrylate resin 加入比重對塗膜的影響[2]

Acrylate latex resin added to phosphate solution			
Resin/Sol. (by Weight)	Interlaminar resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{sheet}$ )	Adhesion before annealing	Adhesion after annealing
5/100	15.0	1	0~1
10/100	12.5	2	2~3
20/100	12.5	3~4	2~3
50/100	15.0	3~4	2~3

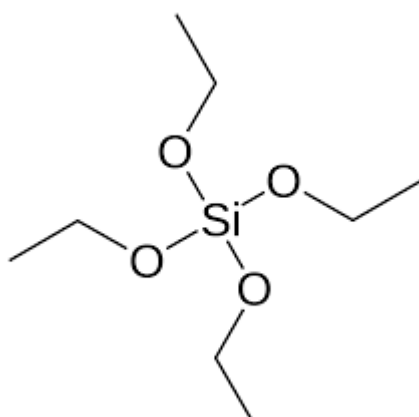


圖 2.16 TEOS 分子結構

表 2.8 TEOS 加入比重對塗膜的影響[2]

TEOS added to phosphate solution			
TEOS/Sol. (by Weight)	Interlaminar resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{sheet}$ )	Adhesion before annealing	Adhesion after annealing
5/100	15.0	0~1	3~4
10/100	12.5	1~2	4
20/100	12.5	2	4
50/100	15.0	2	4

### 2.3.3 塗膜特性

絕緣塗膜除了提供絕緣能力及抗蝕能力之外，其本身對於鋼片的耐衝擊性及焊接性亦相當重要，透過文獻的閱讀，可以初步了解到絕緣塗膜的一些微結構、抗蝕能力及附著性檢測結果，文獻中分析的是中鋼公司的商用電磁鋼片，而分析方法及結果如下。

首先針對塗膜的橫截面分析，圖 2.17 與圖 2.18 為中鋼公司開發的三價鉻塗膜與磷酸鹽類塗膜的橫截面觀察結果，圖 2.17 中可以明顯發現塗膜內部有孔洞的產生，而文獻中提出這些孔洞的成因來自於塗膜製程時所產生的微小氣泡，這些氣泡因不及離開塗膜，便殘留於塗膜內部產生孔洞。圖 2.18 的觀察結果與含鉻塗膜有明顯差異，塗膜中出現區塊性的白色區域，透過 EDS 分析推測為聚集的樹脂，此樹脂聚集的現象是含鉻塗膜沒有觀察到的 [33]。而文獻中提及的橫截面觀察結果，皆可與本研究的實驗結果相互比較。

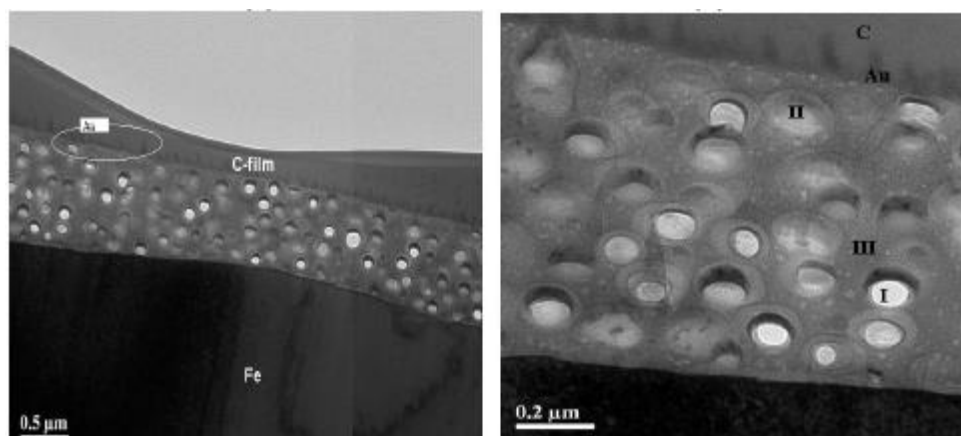


圖 2.17 三價鉻塗膜橫截面觀察[33]

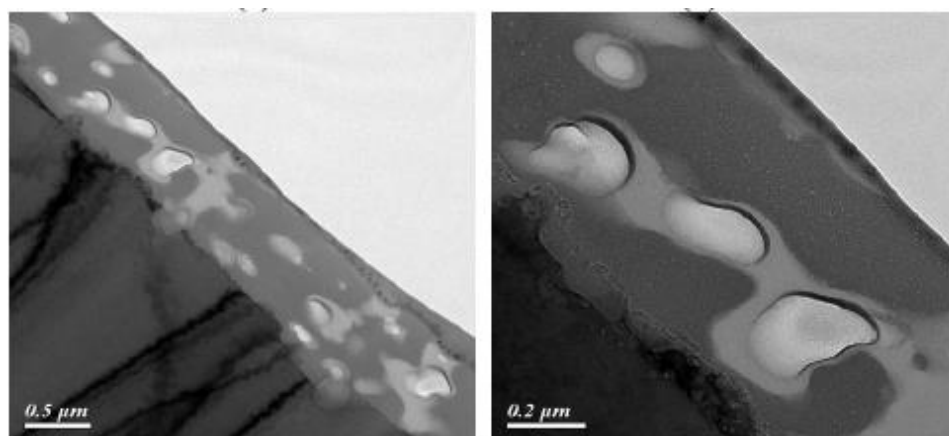


圖 2.18 磷酸鹽塗膜橫截面觀察[33]

接著針對塗膜的抗蝕能力分析，表 2.9 為腐蝕速率的分析結果，其中型號 C628 為三價格塗膜，而 C6N8、C6NM 及 C6N8-G 為三種不同的非鉻塗膜，由表 2.9 中可以發現，這些不含鉻塗膜除了原有的絕緣特性外，提供的抗蝕能力亦與含鉻的塗膜像當接近，甚至有些優於含鉻的 C628 塗膜。除了腐蝕速度分析外，文獻中也同時運用電化學的方式分析塗膜的抗蝕能力，上述四種塗膜的極化曲線如圖 2.19 所示，透過與鋼片底材的分析結果相互比較，發現每種塗膜皆能夠提供一定的保護能力來保護鋼材受到環境腐蝕[34]。而此文獻中提及的電化學檢測參數，亦是本研究針對絕緣塗膜抗蝕能力的主要分析方法。

表 2.9 塗膜抗蝕能力分析結果[34]

	Coated ES				Bare ES
	C628	C6N8	C6N8-G	C6NM	50CS1300
Corrosion current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	1.10	2.70	1.40	0.70	17.50
Corrosion rate(mils/year)*	0.53	1.29	0.67	0.33	8.37
Anti-corrosion efficiency (%)**	93.7	84.6	92.0	96.1	defined as 0

\* For iron, corrosion rate (mils/year) =  $0.4782 \times \text{corrosion current density } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$

\*\* Anti-corrosion efficiency =  $[1 - \text{Corrosion rate}_{\text{Coating}} / \text{Corrosion rate}_{\text{Bare}}] \times 100\%$

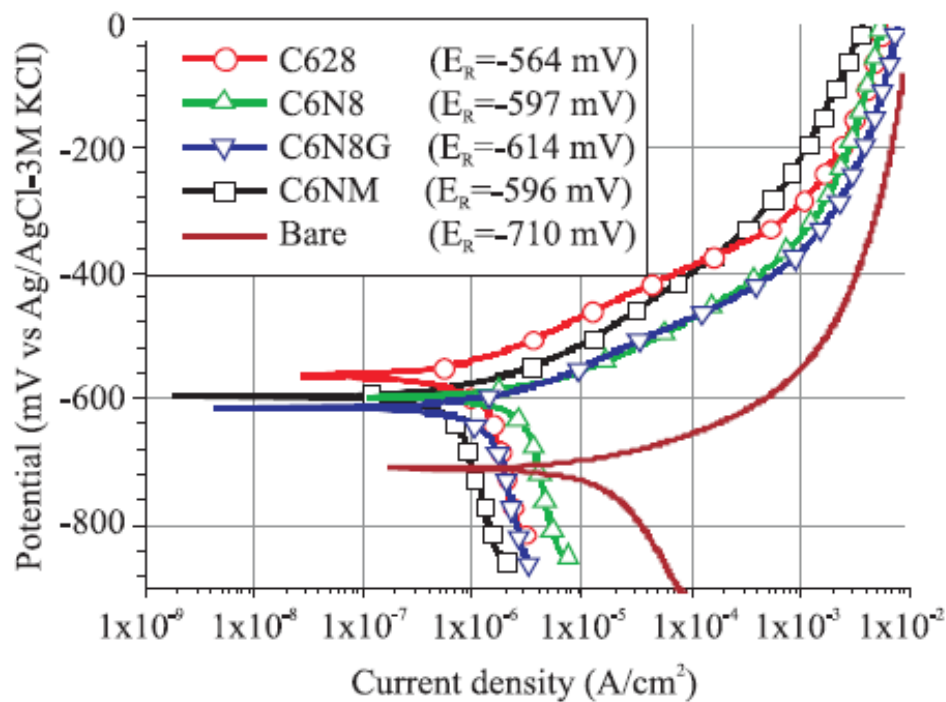


圖 2.19 塗膜極化曲線比較[34]



除了抗蝕能力外，塗膜的附著性亦是相當重要的研究課題，圖 2.20 為文獻提及的彎曲試驗檢測結果，圖 2.21 則為衝擊性試驗結果。彎曲試驗為將塗膜鋼片以 10(或 8、6) mm 內徑彎曲後，以空氣噴槍吹乾淨後，直接浸硫酸銅溶液。五秒後取出檢視表面的紅斑狀況。而衝擊試驗則將塗膜鋼片置於衝擊試驗機中，試片上各打一凹、凸衝擊，以空氣噴槍吹乾淨後，直接浸硫酸銅溶液。五秒後取出檢視表面的紅斑狀況。由兩圖可以發現，非鉻系統中型號 C6NM 及 C6N8-G 兩種塗膜，在附著性的表現上，甚至已經超越原有的含鉻皮膜，能夠更完好的披覆於電磁鋼片上[34]。而文獻中使用的彎曲試驗，亦是本研究針對絕緣塗膜附著性的主要分析方法。




		Bending test		
		(a) $\phi = 6\text{mm}$	(b) $\phi = 4\text{mm}$	(c) $\phi = 2\text{mm}$
Photo	C628			
	C6N8			
	C6N8-G			
	C6NM			
Ranking	C628	1.5	1.0	1.0
	C6N8	2.0	1.5	1.0
	C6N8-G	2.5	2.0	1.0
	C6NM	4.0	3.0	2.5

圖 2.20 塗膜彎曲試驗結果[34]





		Impact test			
		C628	C6N8	C6N8-G	C6NM
Photo	Concave				
	Convex				
Ranking	Concave	2.0	2.0	3.0	3.5
	Convex	2.0	2.0	2.5	3.5

圖 2.21 塗膜衝擊試驗結果[34]



### 第三章 實驗方法與步驟



#### 3.1 實驗方法與流程

##### 3.1.1 實驗方法

本實驗首先將針對電磁鋼片表面進行分析，透過微結構的觀察及成分分析，了解鋼片表面氧化層的成分及分布差異，並交由中鋼進行電磁鋼片塗膜的動作。透過後續塗膜特性的分析，並與表面分析結果比較，了解鋼片表面特性對後續塗膜性質的影響。電磁鋼片的表面分析則利用穿透式電子顯微鏡(TEM)、X 射線光電子能譜儀(XPS)及歐傑電子能譜儀(AES)進行。

接著針對鋼片絕緣塗膜的生成機制與界面反應行為進行分析，藉由了解塗膜的生成過程及塗膜與鋼片之界面的微結構，幫助研究塗膜生成過程及可能影響其後續附著性之因素。塗膜生成機制的研究，則是藉由相關文獻的閱讀，搭配穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察塗膜橫截面的成份分析與結構，而界面反應行為的分析，除了微結構的分析外，並搭配電化學的方式量測塗膜、鋼材與界面的特性。利用上述之研究的結果，推論此絕緣塗膜是如何生成於電磁鋼片上。

最終則為塗膜的結構及特性分析，結構分析主要為表面形貌、橫截面的觀察，並搭配 AES 與 XPS 等儀器進行縱深分析，而特性分析則分為附著性及抗蝕性分析觀察。此外，也同時針對塗膜鋼片經過高溫退火後塗膜的性能，比較退火前後的性能改變，了解退火對塗膜產生的改變。塗膜的顯微組織將使用 SEM 及 TEM 進行觀測；附著性將利用肉眼進行剝落處的觀測，分別使用彎曲試驗及衝擊試驗檢測；而抗蝕性質方面將使用極化曲線及鹽霧試驗進行測試分析。

### 3.1.2 實驗流程

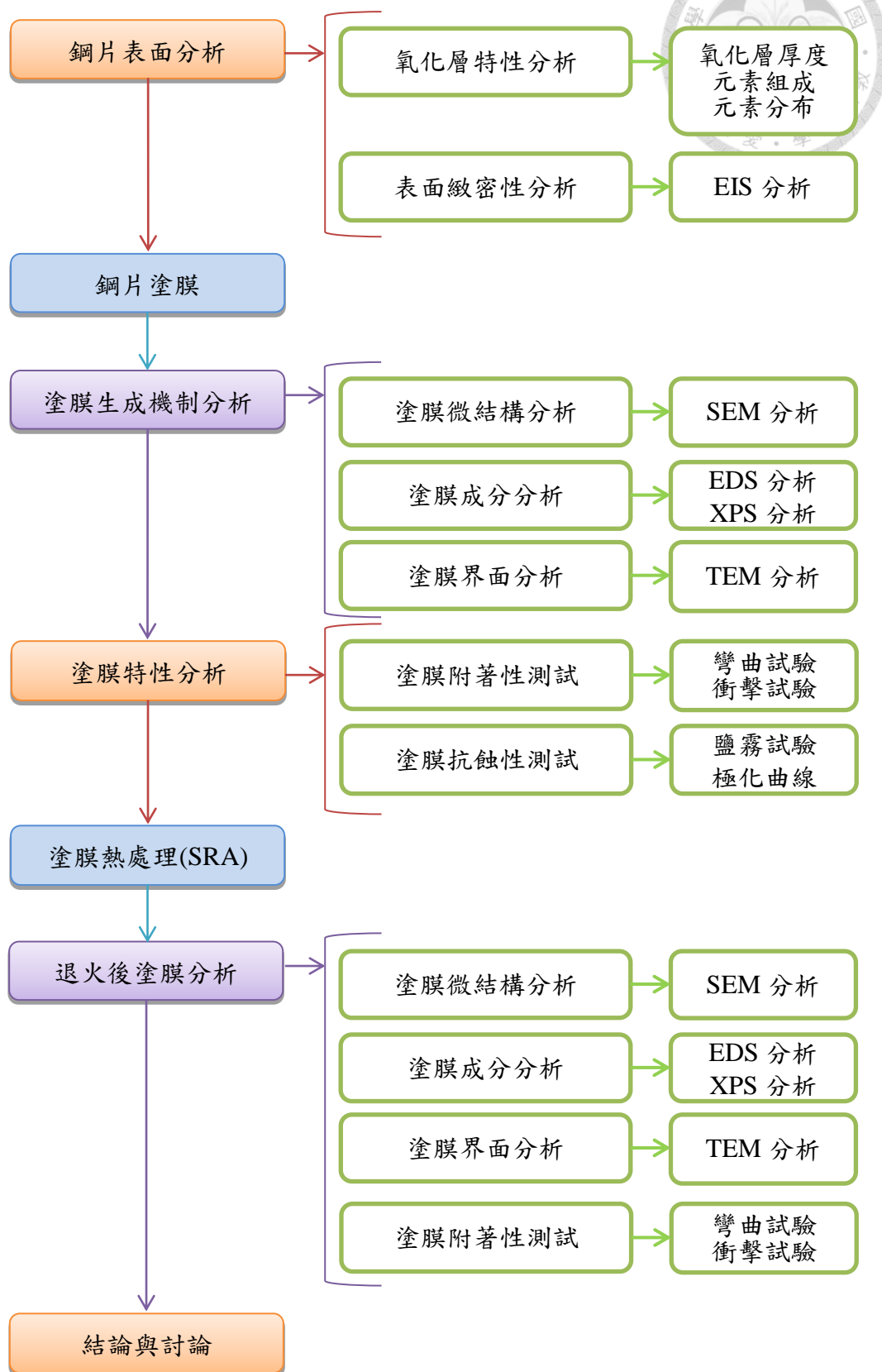


圖 3.1 實驗流程圖

### 3.2 塗膜製程

電磁鋼片上的絕緣塗膜主要包含無機鹽及樹脂兩部分，無機鹽組要以鉻酸鹽類為主，而樹脂則由 Styrene、MMA(methyl methacrylate)、BA(benzyl acrylate)、及 MBA(methyl benzyl acrylate)的共聚合物組成，樹脂乳液顆粒的平均粒徑約為 200nm。實驗室中的塗膜製程如下，塗膜前首先將塗料的無機液和有機液以特定比例混合並攪拌，將塗料滴於底材試片上緣，以塗覆棒壓於試片後往下拉，完成後將試片放入自動烘箱中，烘箱內已達設定溫度，設定時間到，塗覆完試片便會自動掉出。

表 3.1 為完成塗膜後之電磁鋼片簡易的特性檢測結果，而底材的差異為本次研究主要的參數。

表 3.1 鋼片與塗膜特性比較

底材品級	35CS250		35CS250H		MS08
塗料	C628 /Lab.	3ACL /C628	C628 /Lab.	3ACL /C628	X
層間阻抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{sheet}$ )	13.8	12.2	80.9	8.3	7.4
附著性彎曲試驗	2	2	2	2	2.5
附著性衝擊試驗	2/2	2/2	2/2	1.5/1.5	3/3
鹽霧試驗 (7 hr)	<1%	<1%	<1%	<1%	50%

### 3.3 塗膜高溫熱處理

將經過塗膜處理後之電磁鋼片裁成 100 mm x 80 mm 大小，送入高溫爐中進行的退火處理，在 750°C、2 小時的設定中做應力消除退火處理(SRA)。觀察完成退火後的電磁鋼片表面情形，並藉由後續的特性分析研究高溫熱處理對塗膜造成的改變及影響。



### 3.4 塗膜結構分析

#### 3.4.1 表面形貌觀察

本研究使用台大材料所 JEOL JSM6510 掃描式電子顯微鏡、NOVA NANO SEM 450 場發射槍掃描式電子顯微鏡及 JEOL JAMP 9510F 歐傑電子能譜儀，觀察塗膜與底材表面形貌及微結構。試片準備與觀察重點如下；

將退火前後的電磁鋼片裁成 7 mm x 7 mm 大小，在酒精及丙酮中以超音波震盪機洗淨，並以氣槍吹乾。將準備完成的試片利用銅膠黏至載台，藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)進行表面形貌的觀測。由此方法觀察各種表面形貌的特徵及分布，藉此了解退火前後電磁鋼片表面的狀況。

同時準備另一電磁鋼片裁成 7 mm x 7 mm 大小，經過清洗的處理後，進行歐傑電子能譜儀(AES)分析，了解退火前後電磁鋼片極表面處的合金元素分布情形，並同時透過縱深分析，分析不同深度的絕緣塗膜及鋼片元素分布及塗膜的厚度。

#### 3.4.2 橫截面結構觀察

橫截面結構觀察使用儀器為 NOVA NANO SEM 450 場發射槍掃描式電子顯微鏡及離子減薄機。試片準備流程如下；

將試片以砂輪切割機及慢速切割機切至 3mm x 3mm 大小，並用美工刀去除毛邊，使用 G1 膠將試片對黏成立方體大小，並用晶體膠將其固定至載台上。以號數#400、#800、#1200、#2500、#4000 號的砂紙研磨平整，再以 1  $\mu$ m 的鑽石膏拋光去除表面刮痕，並洗淨及利用空壓機吹乾。完成拋光後，黏上銅環並翻面，再次用晶體膠固定至載台，重複研磨動作至試片縮進銅環後，以 1  $\mu$ m 的鑽石膏拋光去除表面刮痕，再洗淨吹乾。

在拍攝 SEM 前，利用離子減薄機(PIPS II)去除試片表面污染物及細小刮痕，使 SEM 影像有更佳的對比，離子減薄機的設定為 5keV、角度為 6°、時間設定為 8 分鐘，完成後將試片黏至 SEM 載台並送入觀察分析。

### 3.4.3 聚焦離子束顯微系統(FIB)試片製備

本研究使用台大材料所的 FEI Helios 600i 聚焦離子束顯微系統(FIB)來製備 TEM 試片。試片製作流程如下:

在表面鍍上白金保護試片，避免試片直接受到離子束轟擊而損傷，接著運用聚焦離子束進行切削，切出適當大小後，運用 omni probe 以白金將 probe 與試片連接，再將試片與底材連接處切削後取出試片；用白金將試片黏至銅環上，以離子束切割使其與 probe 分離。最終以小電壓之離子束細修試片至薄區出現。

## 3.5 塗膜特性檢測

### 3.5.1 附著性檢測

將經過塗膜處理後之電磁鋼片裁成 100 mm x 80 mm 大小，先利用肉眼觀察塗膜表面的完整性及是否有剝落處。隨後將鋼片進行彎曲試驗、衝擊試驗。

彎曲試驗為將塗膜鋼片以 10(或 8、6) mm 內徑彎曲後，以空氣噴槍吹乾淨後，直接浸硫酸銅溶液。五秒後取出檢視表面的紅斑狀況。而衝擊試驗則將塗膜鋼片置於衝擊試驗機中，試片上各打一凹、凸衝擊，以空氣噴槍吹乾淨後，直接浸硫酸銅溶液。五秒後取出檢視表面的紅斑狀況<sup>[7]</sup>，藉此了解塗膜的附著性。

### 3.5.2 鹽霧試驗

試樣將裁切成 50 mm x 30 mm，並在酒精及丙酮以超音波洗淨，以氣槍吹乾。接著將試樣置入含 5 wt% 鹽水之鹽霧機中，進行鹽霧試驗。計算其在鹽霧試驗下 3、6、12 小時的腐蝕面積，並相互比較。

### 3.5.3 動電位極化曲線分析

將經過塗膜處理後之電磁鋼片裁成 30 mm x 30 mm 大小，並在酒精及丙酮以超音波洗淨，以氣槍吹乾。接著將試片浸入適當濃度的鹽水中如 0.1M，以恆電位儀(263A)量測試片，以 Power Suite 軟體控制實驗參數並計算塔佛(Tafel)切線；以飽和甘汞電極(SCE)為參考電極；以白金片為輔助電極，而欲檢測之試片為工作電極。掃描速率為 0.3mV/s。試片浸至於腐蝕溶液中達到電位平衡，再加電壓由陰極掃描至陽極，測量極化曲線。

在極化曲線中，腐蝕的電位大小，代表熱力學上金屬離子化的反應能力，電位越高代表金屬受到腐蝕的傾向越低；而腐蝕電流則代表動力學上的腐蝕速度，電流越大代表受到腐蝕的速率快，故可藉由極化曲線評估金屬的抗蝕能力。

### 3.5.4 交流阻抗法

將經過塗膜處理後之電磁鋼片裁成 30 mm x 30 mm 大小，並在酒精及丙酮以超音波洗淨，以氣槍吹乾。接著將試片浸入適當濃度的溶液中，以恆電位儀(263A)量測試片。交流阻抗法為一非破壞性檢測，輸入 10mV 正弦波的交流訊號於待測系統中。以飽和甘汞電極(SCE)為參考電極；以白金片為輔助電極，而欲檢測之試片為工作電極，試片反應面積為  $1.767\text{cm}^2$ ，頻率掃描範圍為  $10^5 \sim 10^{-2}\text{Hz}$ ，溶液為硼酸與硼酸鹽緩衝溶液，為 0.05M 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  以及 0.075M 的  $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  混合溶液，試片浸至溶液中使其開路電位達到穩定，再開始外加訊號測量。

所測到的電壓與電流變化情形，擷取出振幅及相角的訊號，並以複數平面表示，借助 Nyquist 圖以及 Bode 圖顯示阻抗與頻率的關係。Nyquist 圖上的橫坐標表示阻抗值的實數部分，縱座標為阻抗值的虛數部分。Bode 圖表示阻抗值與相角對應交流訊號頻率的關係。

## 第四章 結果與討論



### 4.1 底材反應性分析

在了解塗膜的生成及微結構之前，首先針對鋼片本身的差異做初步分析，其中以鋼片的反應性最為重要。在塗膜過程中，塗料的 pH 值約為 4 的弱酸性，反應性與一般常見化成反應相比稍低，故鋼片表面反應性會嚴重影響後續塗膜的特性。在電磁鋼片上，以表面的氧化層為首要因素，氧化層的組成及厚度，影響塗料與鋼材的接觸，並造成反應性的差異。透過實際的觀察發現，不同型號鋼片的表面色澤有所差異，型號 35CS250 的鋼片表面呈黃褐色；而 35CS250H 的鋼片則是金屬色澤，如此差異表示兩者氧化層的組成及結構有所不同，故此部分將針對表面色澤及表面氧化層做更深入的分析，並透過電化學的交流阻抗法，量化兩參數的差異。

#### 4.1.1 表面色澤分析

圖 4.1 為鋼片底材的表面色澤照片，除了上述的型號 35CS250 與 35CS250H 外，型號 50CS470 與 50CS470H 也一同加入比較，表 4.1 與表 4.2 為各型號鋼片的合金元素組成。圖中可以發現，型號 35CS250 與 50CS470 的鋼片表面色澤呈黃褐色；而型號 35CS250H 與 50CS470H 的鋼片表面色澤則呈金屬色澤，兩組鋼片色澤上的差異，推測為表面氧化層組成及結構的不同，而在比較鋼片的合金元素比例中，推測差異來源可能為銻元素的添加，然而其中的關聯性，則需透過後續更深入的分析來了解。



圖 4.1 各型號鋼片表面色澤

表 4.1 鋼片底材 ICP 檢測結果

ICP	Al (wt.%)	Si (wt.%)	Mn (wt.%)	Sb (ppm)
<b>MS08</b>	0.515	2.874	0.247	2.078
<b>35CS250</b>	0.606	2.431	0.203	132.3

表 4.2 中鋼商用電磁鋼片合金元素比例

	Al	Si	Mn	Sb
<b>35CS250</b>	0.700	3.10	0.30	-
<b>35CS250H</b>	0.600	2.70	0.30	V
<b>50CS470</b>	0.350	2.20	0.30	-
<b>50CS470H</b>	0.350	2.00	0.30	V

未添加銻元素之鋼片銻含量約為 100p.p.m；添加後含量約為 400p.p.m

透過 AES 針對鋼片表面進行元素分析及縱深分析，了解造成鋼片表面色澤差異的主要原因，圖 4.2、圖 4.9 及圖 4.10 為各型號鋼片縱深分析結果，透過型號 35CS250 與 35CS250H 底材的比較，發現鋼片表面的氧化層組成有明顯的差異，型號 35CS250 的鋼片表面是由一層不到 10nm 的氧化鐵及 20~30nm 的氧化鋁所組成；型號 35CS250H 的表面則是由單一層約 15nm 的氧化鋁組成。而型號 50CS470 及 50CS470H 的分析結果也有相似的表面元素分佈，故透過分析結果推論，鋼片表面氧化鐵的生成與否，便是決定底材表面色澤的重要因素，若底材表面有鐵的氧化物生成，則鋼片表面會呈現淡淡的黃褐色，為氧化鐵的色澤；若鋼片表面只有單一層的氧化鋁，則會顯現出底材的金屬色澤。

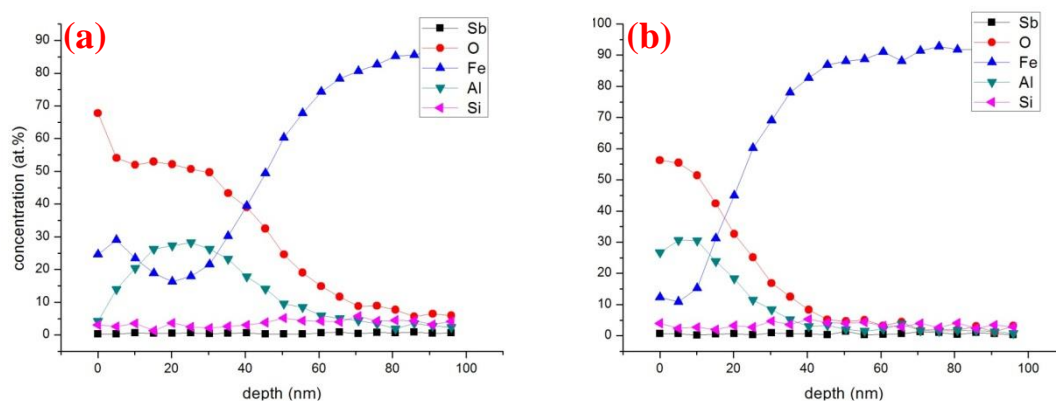


圖 4.2 鋼片表面 AES 縱深分析結果- (a)型號 35CS250, (b)型號 35CS250H



#### 4.1.2 氧化層結構分析

在表面色澤分析中，推論造成色澤差異的主因為極表面氧化鐵的生成，故此部分希望透過 X 射線光電子能譜儀(XPS)及穿透式電子顯微鏡(TEM)更深入了解這層氧化層的微結構及差異。希望透過儀器分析，找出影響型號 35CS250 與 35CS250H 兩鋼片表面氧化層的差異，並研究表面氧化層與鋼片反應性的關聯。

圖 4.33 及圖 4.35 為已塗膜鋼片的 TEM 橫截面分析結果，透過塗膜與底材間界面的分析，初步了解底材的氧化層對後續塗膜的影響。搭配 EDS 分析，在界面處可以發現鋁元素的訊號出現，而在底材表面的鋁含量較高，接著又隨著分析位置接近底材使鋁含量明顯降低。透過此分析推測，即便在完成塗膜後，底材表面亦有一層與塗膜前相似的氧化鋁層出現，塗膜前鋼片表面氧化層組成，勢必會影響塗膜過程中的塗膜生成；鋼片底材表面的反應性，足以影響整個塗膜的結果，及後續塗膜的性質。

透過 XPS 的元素分析，深入研究鋼片表面氧化層的元素組成，圖 4.3 及圖 4.4 為分析結果。型號 35CS250 的鋼片，表面縱深分析結果與 AES 縱深分析相似，鋼片的極表面有氧化鐵的訊號，下方是一層厚度較厚的氧化鋁層。透過元素定性分析，在鋼片的極表面處有明顯的  $\text{Fe}^{3+}$  訊號產生，而此  $\text{Fe}^{3+}$  訊號一直到表面下約 20nm 才漸漸轉變為 Fe 的元素態；而型號 35CS250H 的鋼片，表面縱深分析結果亦與 AES 的縱深分析相似，鋼片的極表面處並沒有明顯的氧化鐵訊號，取而代之的是一層氧化鋁層，透過元素定性分析，發現鋼片的極表面處也幾乎沒有  $\text{Fe}^{3+}$  的訊號，故此部分也再次驗證表面色澤差異主要來自型號 35CS250 的鋼片極表面處有氧化鐵的生成所致。

最後是透過 TEM 分析表面氧化層的微結構，圖 4.5 及圖 4.7 為 TEM 分析結果，型號 35CS250 的鋼片表面確實發現如 AES 縱深分析中所呈現的氧化鋁層，其厚度大約為 25nm，而極表面的氧化鐵則較不明顯，推測是試片製作時，白金濺鍍進入鬆散的氧化層，然而在 EDS 的分析中，發現在 TEM 照片上的氧化鋁層外側仍有少許的 Fe 及 Al 含量出現，推測亦為白金濺鍍進入氧化層所致，此層的厚度約為 5nm。而型號 35CS250H 的鋼片表面亦如縱深分析中所呈現，表面有厚度約 15nm 的氧化鋁層，但表面處仍有白金與氧化鋁層的出現，搭配 EDS 完整分析，其厚度約為 5nm。

除了氧化層的厚度外，鋼片極表面處的元素分佈則與 AES 檢測結果有所差異，以型號 35CS250 鋼片為例，極表面的鋁元素訊號明顯高於鐵元素，與前段縱深分析結果相異。然而在數據分析中，橫截面的 EDS 分析受限於試片製作及電子束光斑大小帶來的誤差，故極表面的元素分佈狀況，仍以 AES 的分析結果作為主要判斷依據。

總結上述的觀察結果，型號 35CS250 與 35CS250H 的鋼片主要差異有二，首先是型號 35CS250 的鋼片表面為氧化鐵及氧化鋁混合層；而型號 35CS250H 的鋼片表面則主要為氧化鋁層。其次為兩者表面的氧化層厚度有所不同，型號 35CS250 的鋼片表面氧化層厚度大約為 25nm，而 35CS250H 則只有 15nm。表面氧化層的差異，推測來自於銻元素的添加，而如此差異是否影響到其本身的結構及緻密性，則可以藉由電化學的交流阻抗法來驗證。

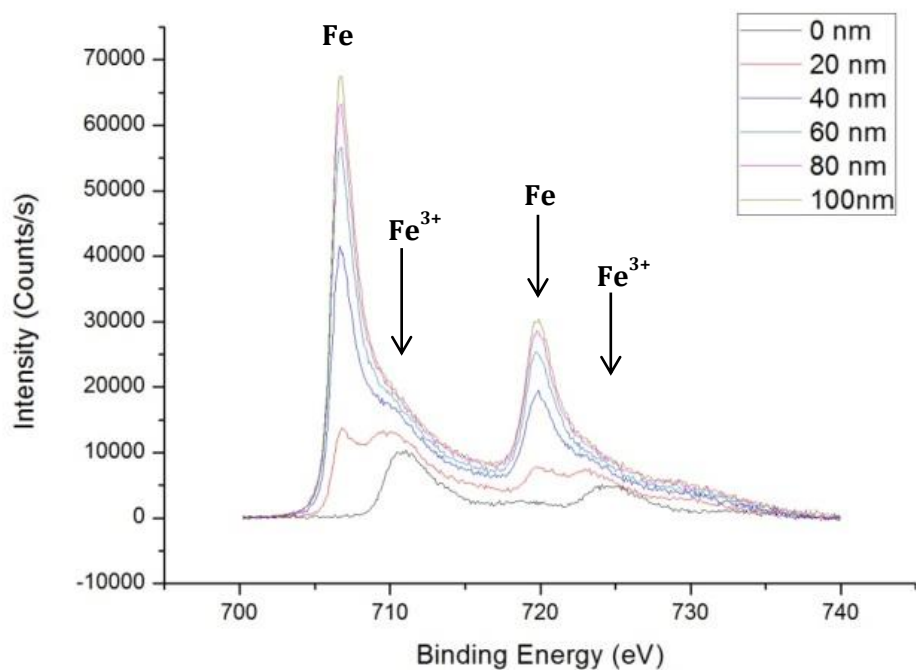


圖 4.3 型號 35CS250 鋼片表面 XPS 分析結果-元素分析(Fe)

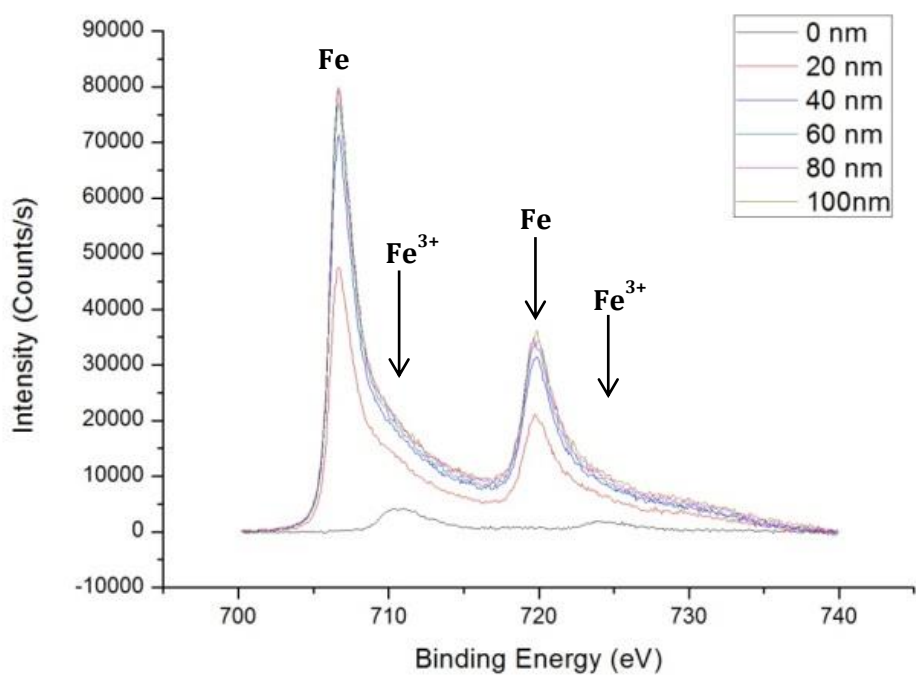


圖 4.4 型號 35CS250H 鋼片表面 XPS 分析結果-元素分析(Fe)

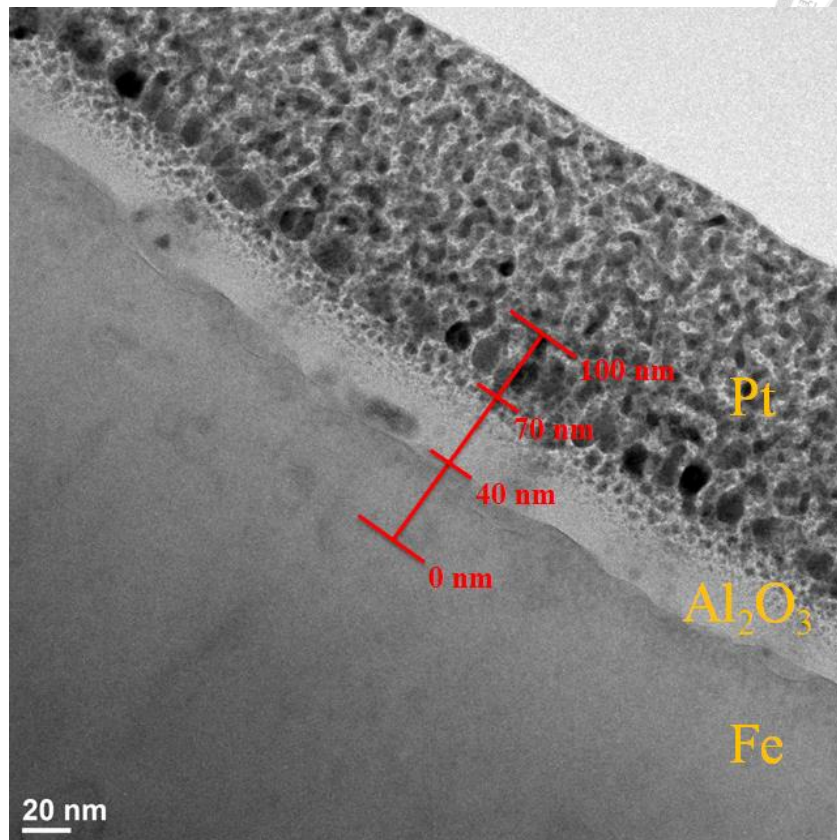


圖 4.5 型號 35CS250 鋼片表面橫截面分析結果

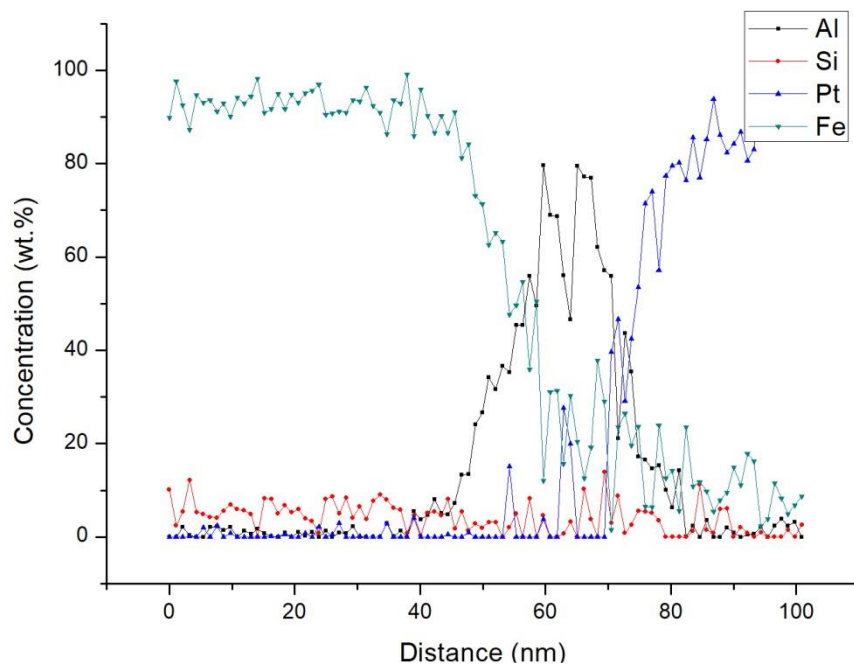


圖 4.6 型號 35CS250 鋼片表面 EDS 分析結果

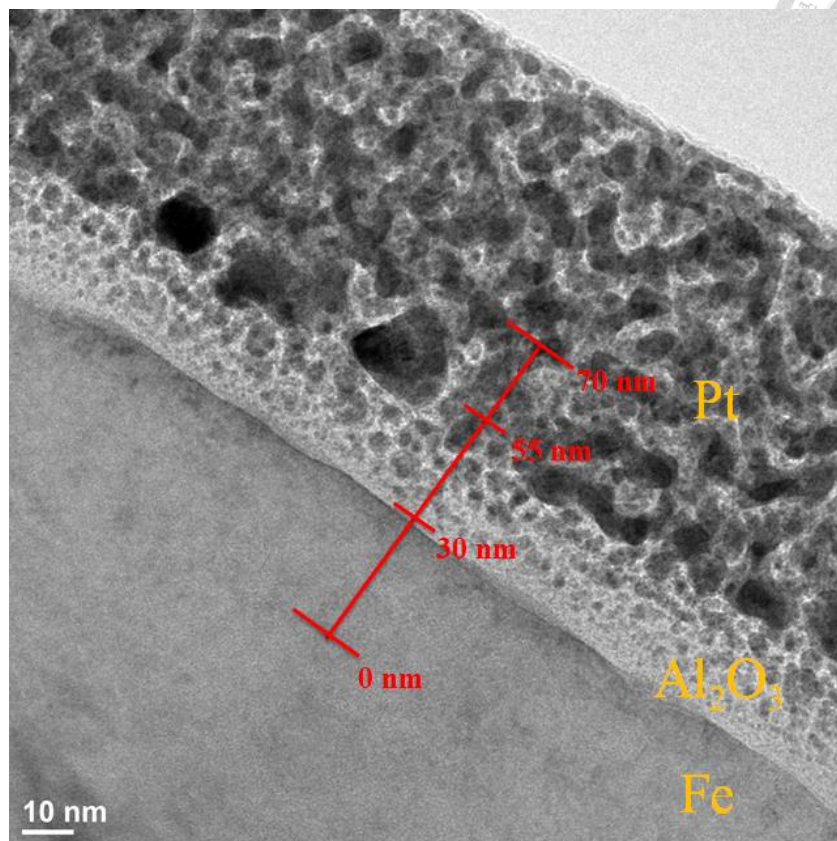


圖 4.7 型號 35CS250H 鋼片表面橫截面分析結果

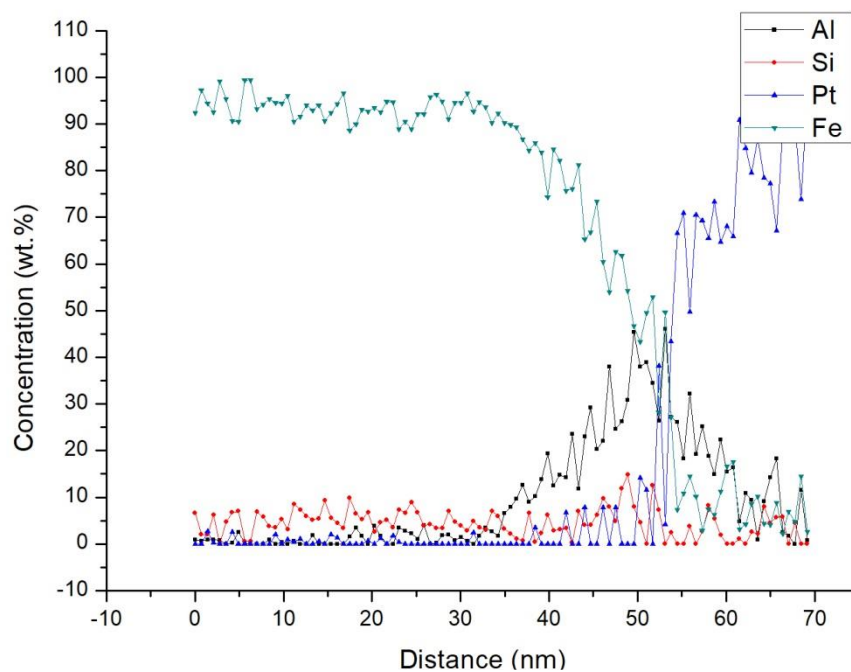


圖 4.8 型號 35CS250 鋼片表面 EDS 分析結果

#### 4.1.3 氧化層緻密性分析

透過 XPS 與 AES 分析，各個型號鋼片表面氧化層有厚度及緻密性的不同，這些差異推測為退火時表面鋁富集現象所造成，而表面氧化鋁層的緻密性，將會影響塗膜過程中的鋼片反應性。因此，本實驗希望透過電化學的交流阻抗法，量測鋼片表面的電壓與電流變化情形，並以電路元件模擬，量化鋼片表面氧化層的緻密性。

為了完整呈現出表面氧化層的特性，在腐蝕溶液的選擇上，盡量使用不破壞表面形貌的緩衝溶液，而透過文獻的查詢及閱讀，硼酸與硼酸鹽的緩衝溶液並不會傷害氧化鋁及底材的鋼片，以 0.05M 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  以及 0.075M 的  $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  混合溶液，混合後為 pH 值 9.05 的緩衝溶液，並不會因為長時間的浸泡而改變溶液的酸鹼度。故推測此溶液適合在不破壞表面極薄氧化層的情況下，檢測並模擬鋼片氧化層的緻密性。

為了確保此緩衝溶液能如預期不攻擊鋼片、改變鋼片表面的性質，特別運用 AES 的縱深分析來檢測鋼片浸泡於溶液前後的差異。圖 4.10、圖 4.11 與圖 4.12 為型號 50CS470H 鋼片浸泡於腐蝕溶液前後的表面形貌與 AES 縱深分析結果比較，圖 4.10 為浸泡前的形貌與縱深分析結果，圖 4.11 為浸泡 2 小時後的形貌與縱深分析結果，與浸泡前相互比較，發現不論是表面形貌或是縱深分析，其觀察結果都幾乎沒有差異，由此部分結果可以驗證浸泡於硼酸與硼酸鹽的緩衝溶液中兩小時，確實不會傷害電磁鋼片的表面氧化層。而圖 4.12 為完成 EIS 檢測後的鋼片表面形貌與縱深分析結果，在表面形貌中，可以發現鋼片表面出現少許孔洞，這些孔洞在 AES 分析中，已無鋁元素的訊號，故推測為檢測過程中，氧化層仍會受到少許攻擊，表面的氧化鋁受到腐蝕而產生孔洞；而在縱深分析中，鋼片表面的氧化鋁層依然存在，但表面的鐵元素訊號明顯上升，亦代表著在完成 EIS 檢測後，鋼片表面有受到腐蝕因子攻擊，並產生鐵的氧化物於表面及氧化層中。



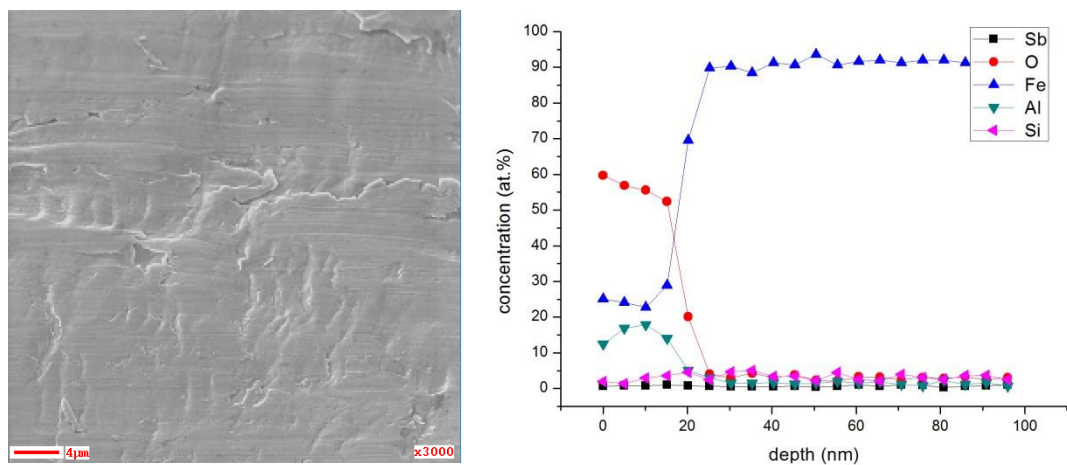


圖 4.9 型號 50CS470 鋼片縱深分析結果

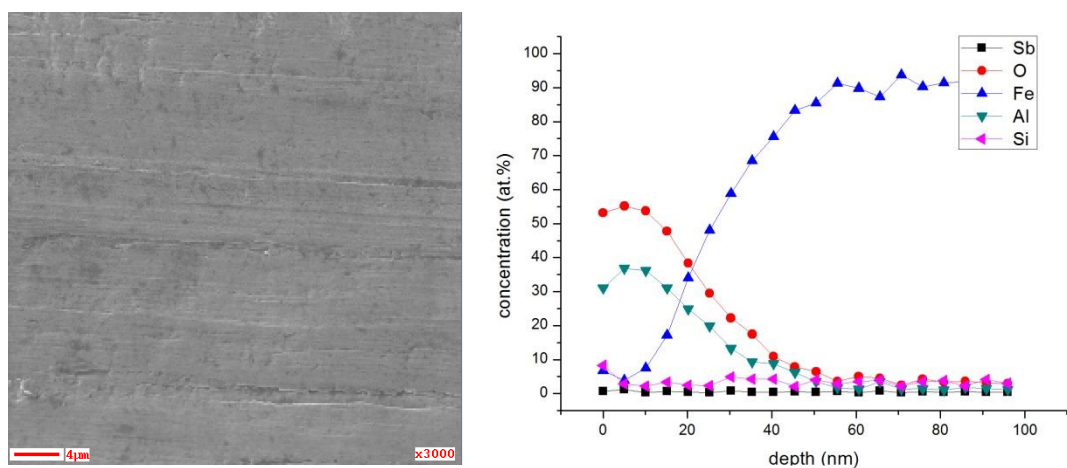


圖 4.10 型號 50CS470H 鋼片縱深分析結果

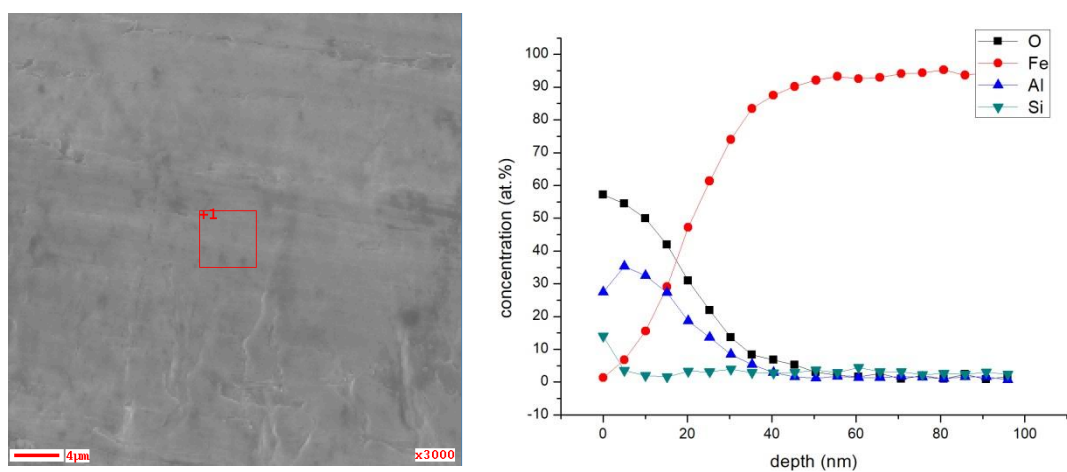


圖 4.11 型號 50CS470H 鋼片浸泡於測試溶液中兩小時後縱深分析結果

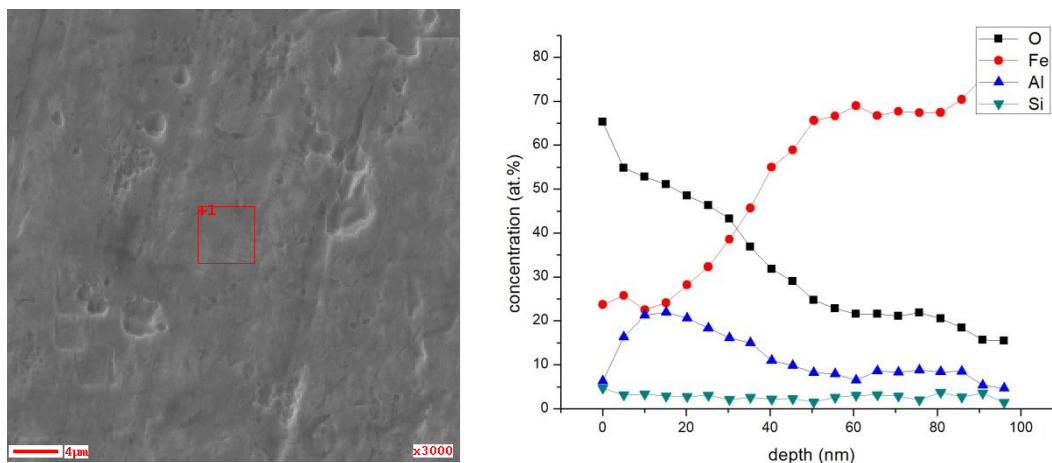


圖 4.12 型號 50CS470H 鋼片完成 EIS 檢測後縱深分析結果

綜合上述分析結果，鋼片浸泡於硼酸鹽緩衝溶液中，確實不易受到腐蝕因子的攻擊，表面的氧化層保持與浸泡前相似；然而在經過交流阻抗的檢測後，雖為非破壞性的檢測方式，但鋼片在 10mV 的振幅中亦有些許受到攻擊的跡象，然而在表面形貌的觀察中，這些孔洞出現的數量並不多，且產生的腐蝕產物亦不多，故選擇忽略對於檢測結果造成的誤差。

圖 4.13 與圖 4.14 為 EIS 分析結果，由 Nyquist 圖中可以發現，不論是型號 50CS470 與 50CS470H 的鋼片，實部及虛部的阻抗值都相當大，且並沒有一個完整的阻抗圈出現；然而藉由阻抗值的比較可以大致推論，型號 50CS470H 的鋼片在虛部的阻抗值比 50CS470 大，故其表面氧化層的電容值可能有較小的趨勢，而電容值的大小則可以推算出氧化層介電系數的大小差異，其公式如(4.1):

$$C = \frac{A}{d} \epsilon \epsilon_0 \quad (4.1)$$

若氧化層厚度與測試面積兩參數差異不大，電容值較高則代表介電系數較高。而氧化層的緻密性影響其介電系數的大小，若氧化層較疏鬆、孔洞較多，腐蝕溶液容易浸入孔洞中，使氧化層的介電系數提高；若氧化層較緻密孔洞較少，則氧化層大多為氧化鋁及少許空氣組成，溶液不易滲入則介電系數會較低。而實際電容值的計算，需要透過模擬的計算來量化。



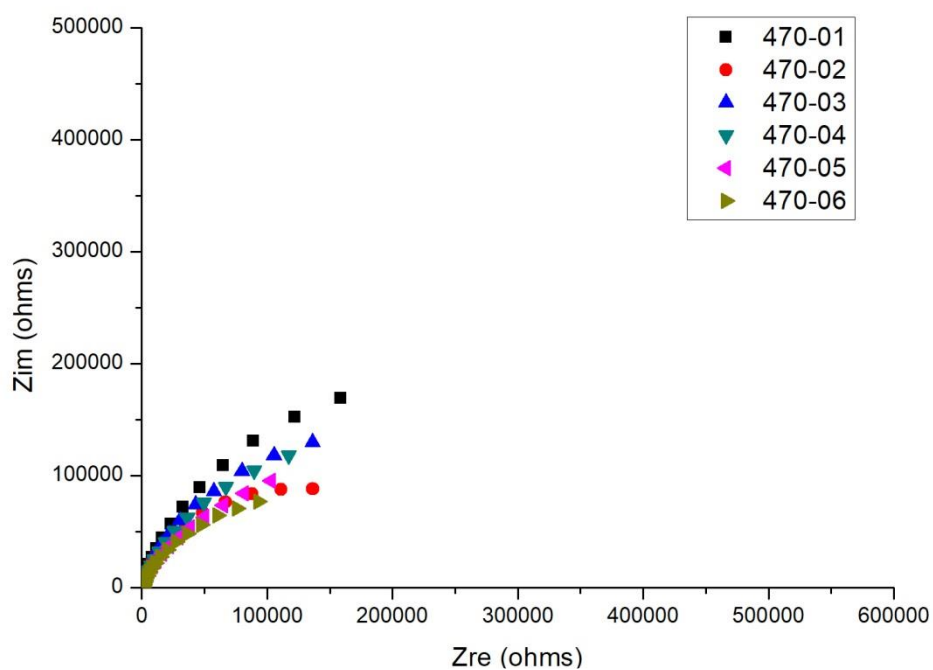


圖 4.13 型號 50CS470 鋼片 EIS 分析結果-Nyquist 圖

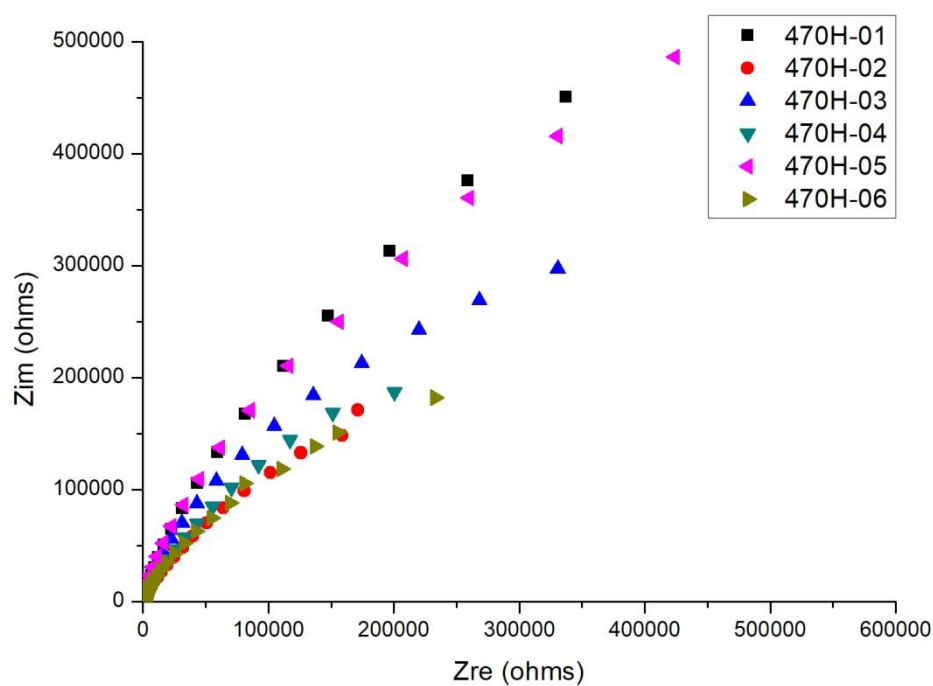


圖 4.14 型號 50CS470H 鋼片 EIS 分析結果-Nyquist 圖

為了量化氧化層的電容值，需要以電路元件模擬 EIS 量測的結果，而電路元件的選擇，除了考量 Nyquist 圖外，同時也搭配 Bode 圖一同分析，在圖 4.16 與圖 4.17 的 phase angle 中可以發現兩參數的曲線都只有一個明顯較寬的峰值，然而一個較寬的峰值可能為多個峰值相疊而成。在搭配文獻的閱讀後，推測此 EIS 結果適合運用圖 4.15 的電路元件來模擬。圖中主要分成兩個時間常數來模擬，首先是表面氧化層的時間常數，分別有表面氧化層在腐蝕溶液中所提供的電容及溶液穿過孔洞需克服的電阻，而當溶液穿過氧化層與底材接觸時，則會有另一組電雙層提供的時間常數。透過實際模擬計算後，兩參數的模擬結果如表 4.3 及表 4.4 所示。

將 CPE 參數與電阻值換算可得到氧化層的電容值，換算公式如(4.2):

$$C = (Y \times R^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (4.2)$$

圖 4.18 為兩參數電容值的統計圖，由圖中可以發現，型號 50CS470 鋼片表面氧化層電容值確實有較高的趨勢，即可推算出有較高的介電係數，代表有較疏鬆的氧化層在鋼片的表面。將此統計結果搭配前段的實驗則可推斷，當鋼片表面色澤偏黃褐色且表面有氧化鐵及氧化鋁混合層時，其氧化層介電係數較高，結構較為疏鬆；而鋼片表面色澤呈金屬色澤且無氧化鐵生成，氧化層介電係數低，結構較為緻密。

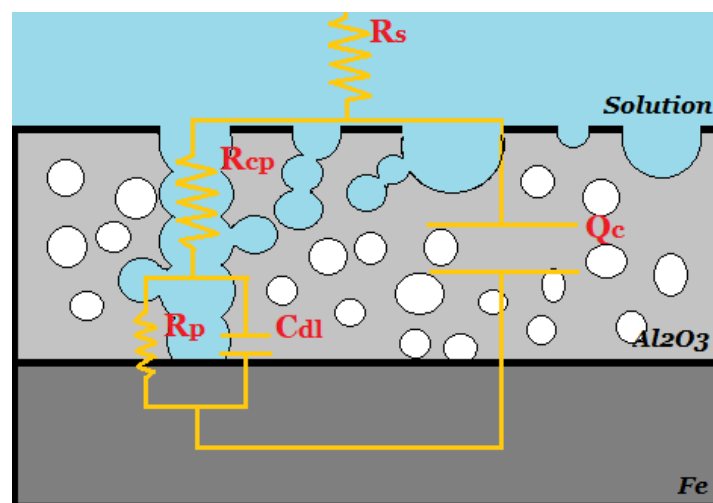


圖 4.15 EIS 電路元件模擬示意圖

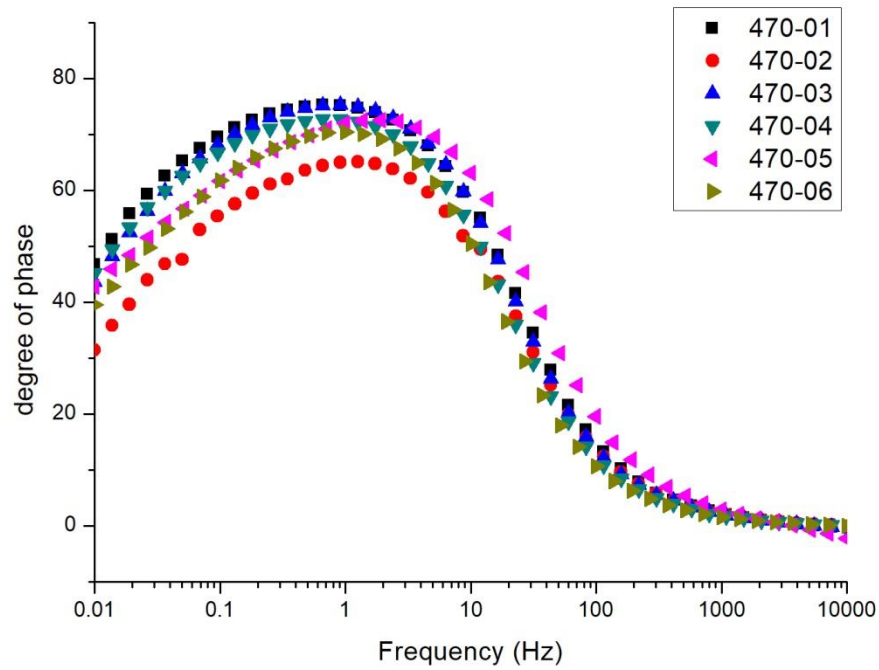


圖 4.16 型號 50CS470 鋼片 EIS 分析結果-Phase 圖

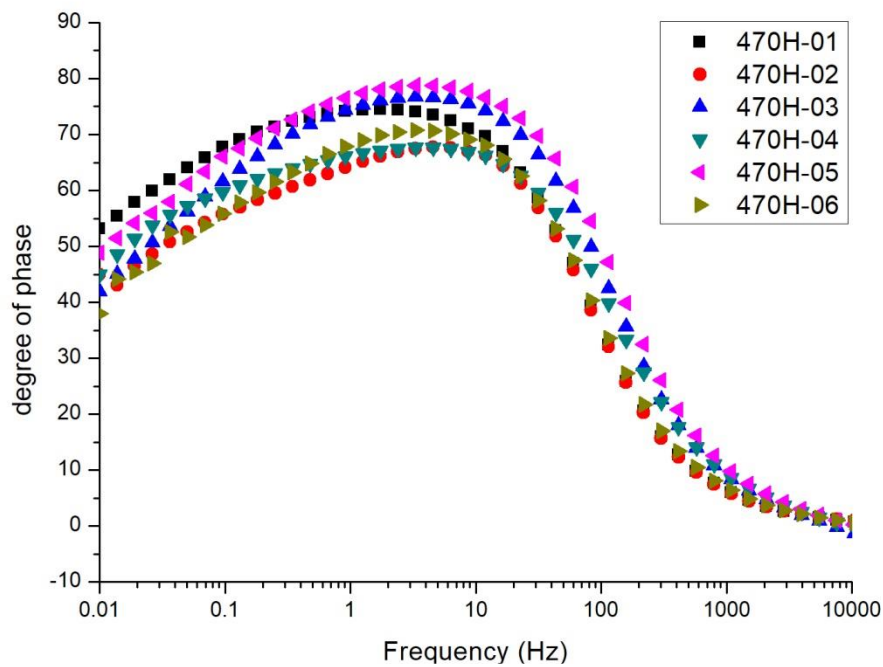


圖 4.17 型號 50CS470H 鋼片 EIS 分析結果-Phase 圖

表 4.3 型號 50CS470 鋼片 EIS 模擬結果

470	Qc(Yc)	Qc(nc)	Rcp	Cc
1	$2.97 \times 10^{-5}$	0.8965	$1.47 \times 10^5$	$3.52 \times 10^{-5}$
2	$5.37 \times 10^{-5}$	0.8488	$2.06 \times 10^4$	$5.47 \times 10^{-5}$
3	$3.31 \times 10^{-5}$	0.9046	$1.03 \times 10^5$	$3.77 \times 10^{-5}$
4	$3.81 \times 10^{-5}$	0.8899	$8.17 \times 10^4$	$4.39 \times 10^{-5}$
5	$2.97 \times 10^{-5}$	0.9114	$2.28 \times 10^4$	$2.85 \times 10^{-5}$
6	$3.38 \times 10^{-5}$	0.9109	$1.55 \times 10^4$	$3.17 \times 10^{-5}$

表 4.4 型號 50CS470H 鋼片 EIS 模擬結果

470H	Qc(Yc)	Qc(nc)	Rcp	Cc
1	$1.11 \times 10^{-5}$	0.8851	$1.20 \times 10^5$	$1.15 \times 10^{-5}$
2	$1.89 \times 10^{-5}$	0.8857	$1.19 \times 10^4$	$1.56 \times 10^{-5}$
3	$9.21 \times 10^{-6}$	0.9059	$9.66 \times 10^4$	$9.10 \times 10^{-6}$
4	$1.51 \times 10^{-5}$	0.856	$3.74 \times 10^4$	$1.37 \times 10^{-5}$
5	$8.12 \times 10^{-6}$	0.914	$1.93 \times 10^5$	$8.47 \times 10^{-6}$
6	$1.30 \times 10^{-5}$	0.8707	$7.27 \times 10^4$	$1.29 \times 10^{-5}$

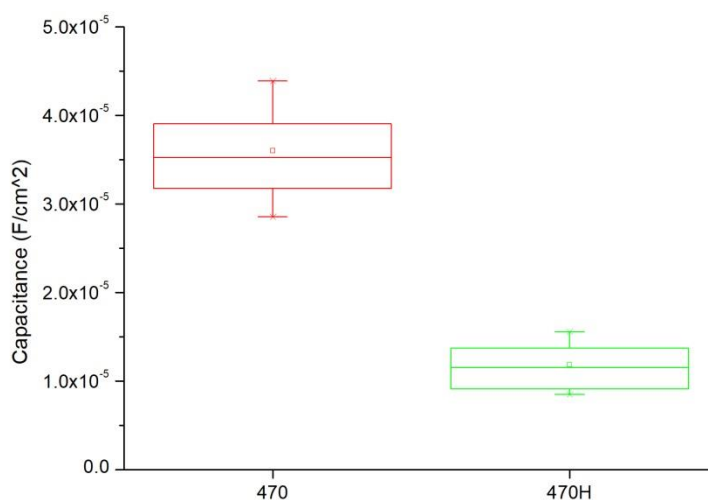
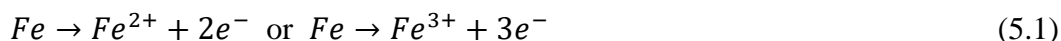


圖 4.18 兩鋼片氧化層電容值統計圖

#### 4.1.4 氧化層緻密性與塗料反應性

電磁鋼片的絕緣塗膜主要是由無機鹽類及有機樹脂所組成，塗膜主要是以滾塗的方式塗佈於鋼片上，而塗膜的生成過程，主要透過金屬元素溶出產生離子及電子做為成膜驅動力，如下列兩個反應式。



藉由底材中的鐵及鋁元素溶出，進而生成化成塗膜於鋼片表面。透過圖 4.21 及圖 4.22 中的鋁元素及鐵元素的 Pourbaix 圖可以發現[36]，當塗料的 pH 值為 4 時，鋁元素較為鈍態，不易與塗料發生反應；而鐵元素則有傾向反應形成鐵離子溶出的現象。因此，化成時的反應性取決於過程中塗料與底材中的鐵元素接觸，而透過前段的為微結構觀察發現，兩者間存在一層氧化層將其間隔，故在此化成系統中，塗料穿過氧化層並與鐵元素接觸的速率，將會是影響其反應性好壞的一大關鍵，而反應性的好壞必定會影響後續塗膜的性質。

透過電化學的方式量測氧化層的電容值，發現鋼片表面氧化層的緻密性有所差異，型號 50CS470 的鋼片電容值較大，即鋼片表面氧化層結構較為疏鬆；型號 50CS470H 的鋼片電容值較小，即鋼片表面氧化層結構較為緻密。將此測量結果與微結構觀察互相搭配，推測氧化層的緻密性及組成皆會影響後續塗膜的附著性。而造成影響的原因可以分為反應性及物理加強兩種。

首先針對塗膜的反應性，當鋼片表面氧化層為氧化鋁及氧化鐵的混和層，其結構較為疏鬆；塗料容易與氧化層中溶出的鐵離子反應，亦容易穿過疏鬆氧化層與底材反應，兩者皆有利於塗膜生成，提升塗膜的特性；反之，若表面的氧化層較緻密、有較佳的保護能力且沒有氧化鐵的蹤跡，則塗料不易與底材接觸而發生反應，降低底材中的鐵原子溶出，即不利於塗

膜生成，後續塗膜的性質會較不理想。此外，鬆散的氧化層也提供塗膜機械鎖和(Mechanical lock)的效應，以利於塗膜的附著。如圖 4.19 所示，若電磁鋼片的氧化層較為緻密，則鋼片表面較為平整，只有塗膜與鋼片間的鍵結強度可以有效提供塗膜的附著；反之，當氧化層結構較為鬆散時，如圖 4.20 所示，鋼片表面粗糙度較大，則更有利塗膜機械鎖和於鋼片上，使塗膜與底材間的界面不易因為承受應力而有相對位移，藉此提升塗膜的附著性。

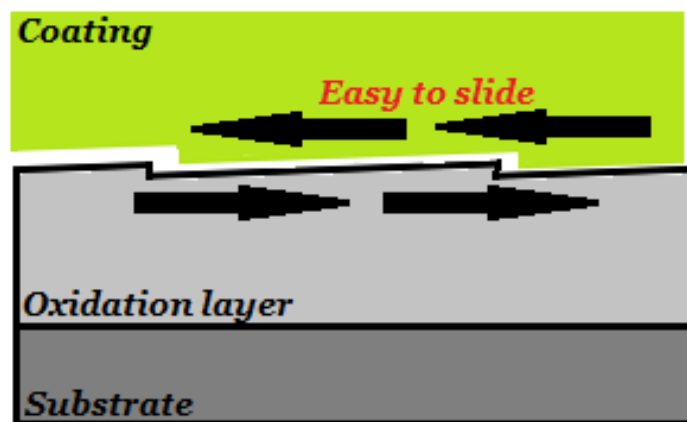


圖 4.19 界面平整時塗膜滑移示意圖

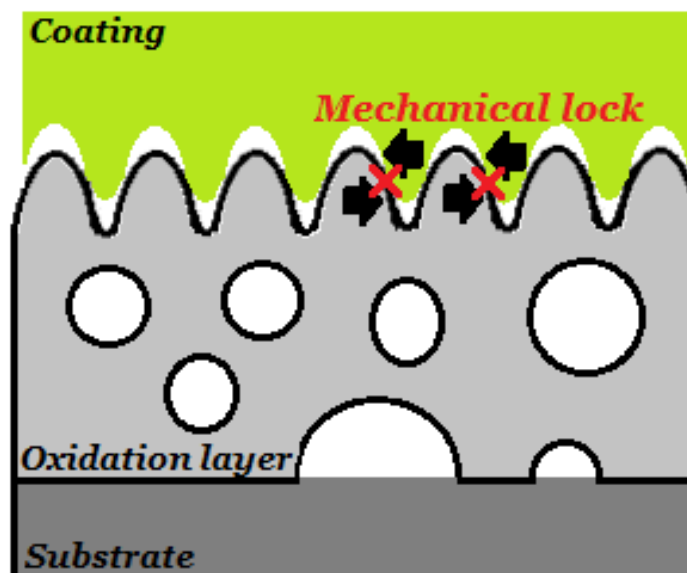


圖 4.20 塗膜機械鎖和示意圖

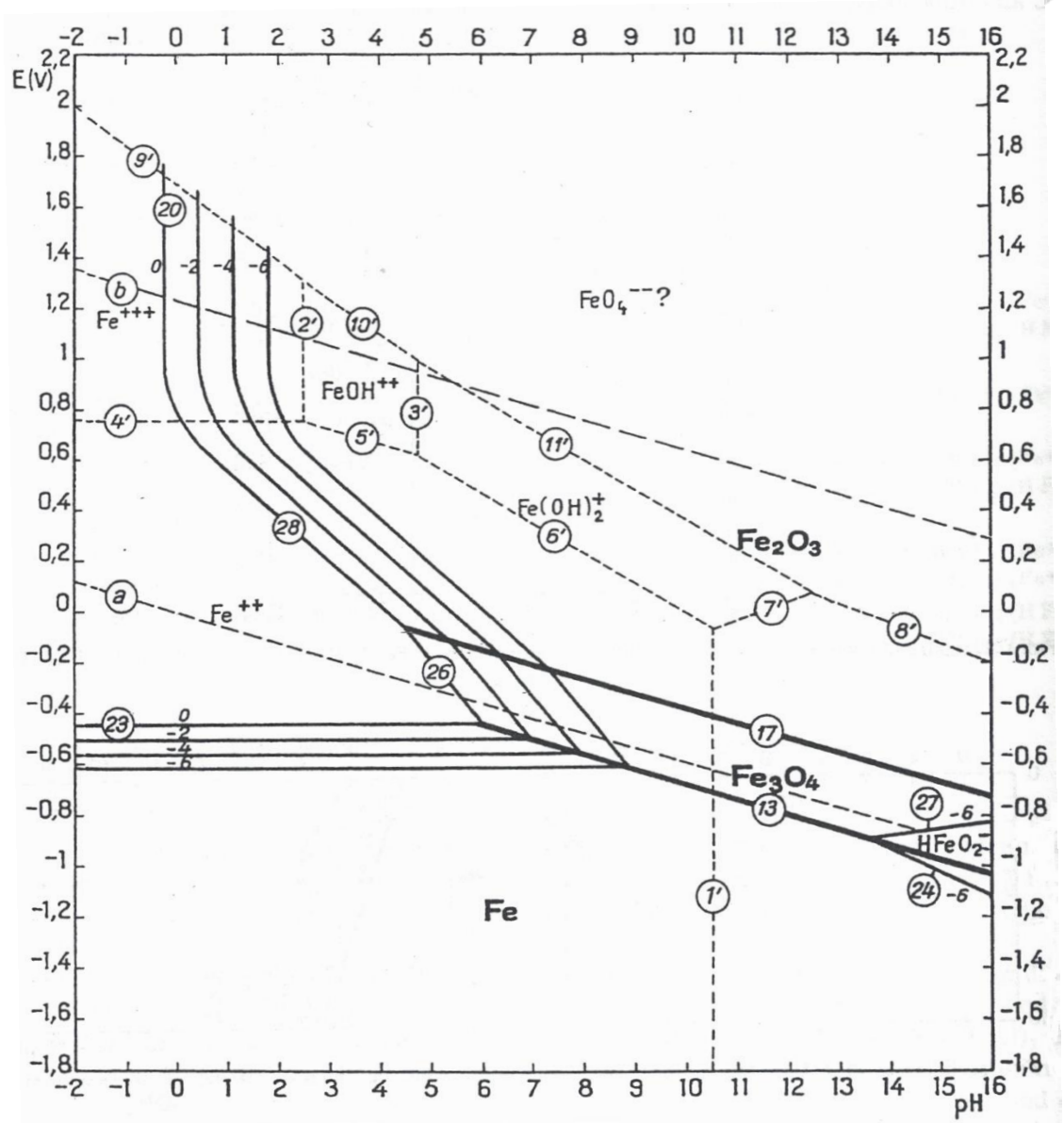


圖 4.21 鐵元素 Pourbaix 圖[36]

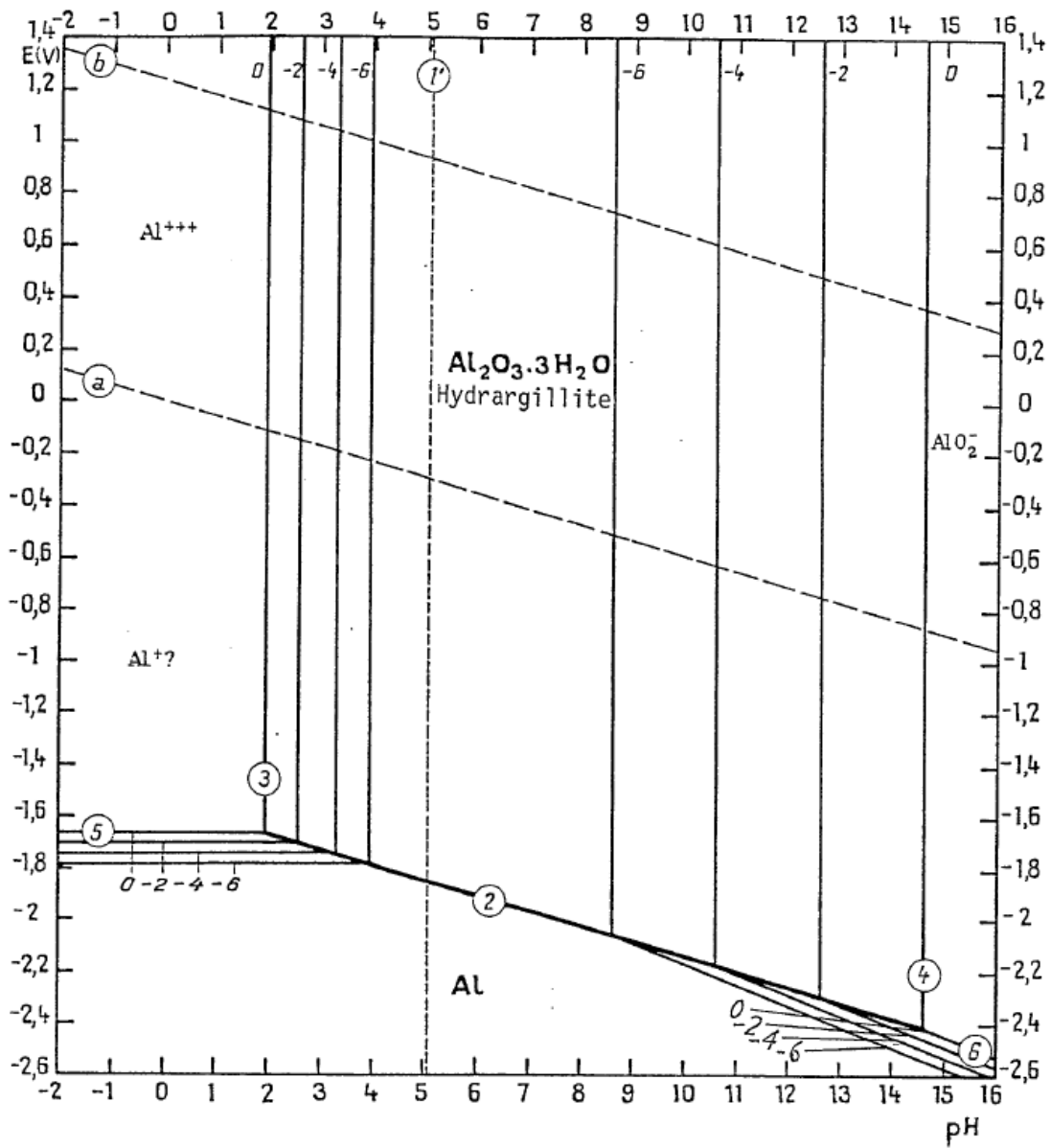


圖 4.22 鋁元素 Pourbaix 圖[36]



## 4.2 添加銻元素的影響

### 4.2.1 銻元素的添加

電磁鋼片表面氧化層的差異，透過與表 4.1 的比較，推測與鋼片中的銻元素含量有關，在章節 2.2 的文獻回顧中，許多文獻都有觀察到銻元素的偏析現象[19]，然而在實際利用 AES 針對 35CS250H 及 50CS470H 兩鋼片的表面做縱深分析，如圖 4.23 所示，並未發現任何銻元素的訊號，此部分與文獻中的差異，推測為鋼片氧化層在生成過程中，其他合金元素的氧化物於表面生成，及環境中汙染物皆會影響 AES 偵測時銻元素的訊號強度，使實驗結果無法與文獻有所呼應。

除了利用 AES 直接證明銻元素的偏析現象之外，本研究亦針對銻元素的添加對電磁鋼片造成的影響進行研究，並與前段的文獻中相互比較。首先是晶粒大小的部分，圖 4.24 及圖 4.25 四種型號鋼片的晶粒蝕刻觀察，在型號 35CS250 與 35CS250H 的比較中，發現銻元素的添加並沒有明顯使晶粒變大，此部分結果推測與其他合金元素含量有關，兩鋼片除了銻元素的添加量有所差異外，矽元素及鋁元素皆有所不同，兩者差異亦會影響鋼片晶粒大小，故這組比較中並未明顯顯示出銻元素添加所造成的影響。

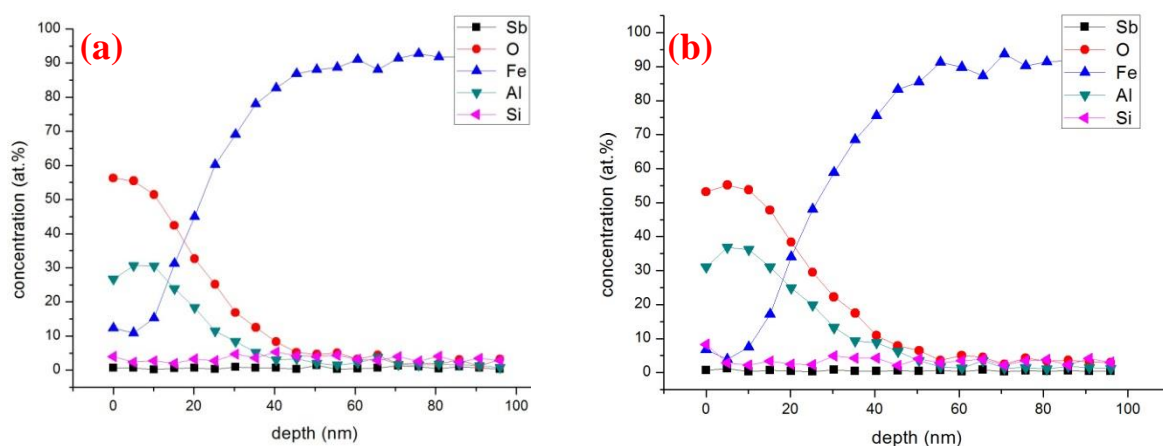


圖 4.23 含銻元素鋼片縱深分析結果- (a)35CS250H, (b)50CS470H

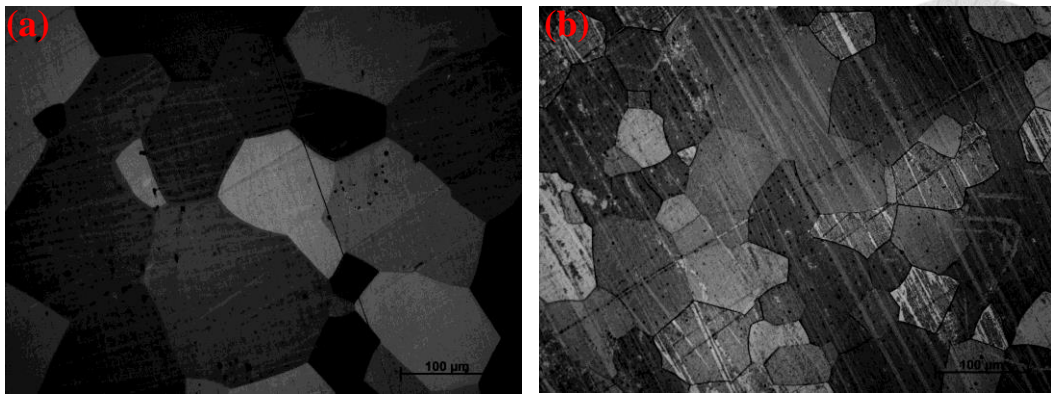


圖 4.24 晶粒蝕刻觀察-(a) 35CS250, (b)35CS250H

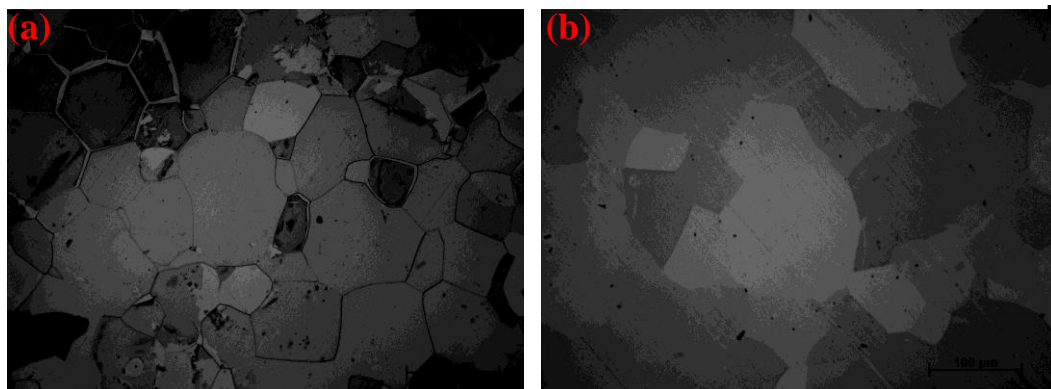


圖 4.25 晶粒蝕刻觀察-(a)50CS470, (b)50CS470H

然而在型號 50CS470 與 50CS470H 兩鋼片的比較中發現，加入銻元素的鋼片晶粒大小明顯增加，由於兩組鋼片的其他合金元素含量相近，較能充分顯示出銻元素添加造成的改變。而此部分觀察結果也與文獻中有所呼應，銻元素的添加會助於鋼片的晶粒大小增加[20]。

除了蝕刻晶粒觀察外，本研究也利用電子背向散射繞射儀(EBSD)觀察型號 50CS470 與 50CS470H 兩鋼片的晶粒大小與方向，圖 4.26 及圖 4.27 為兩鋼片的觀察結果，首先針對鋼片的晶粒大小，此處分析結果與前段蝕刻晶粒觀察相當接近，加入銻元素的電磁鋼片晶粒大小明顯增加；接著針對晶粒方向分析，文獻中提出，銻元素的加入會抑制晶粒方向 111 的晶粒成核，使鋼片晶粒方位 111 的晶粒數量減少[21]，在 EBSD 的觀察中也確實發現此趨勢，型號 50CS470H 的鋼片晶粒明顯較大且 111 晶粒方向也確實有大量減少的趨勢，此部分與文獻有所呼應。在這部分的實驗中，雖然無法直接觀

察到銻元素的偏析現象，然而透過與文獻的比較亦可觀察到添加銻元素對鋼片造成的改變，故鋼片表面氧化層的改變，仍可能與銻元素的添加及偏析現象有關，而關於銻元素對於表面氧化層微結構造成的影響，則在下個章節做更深入的討論。

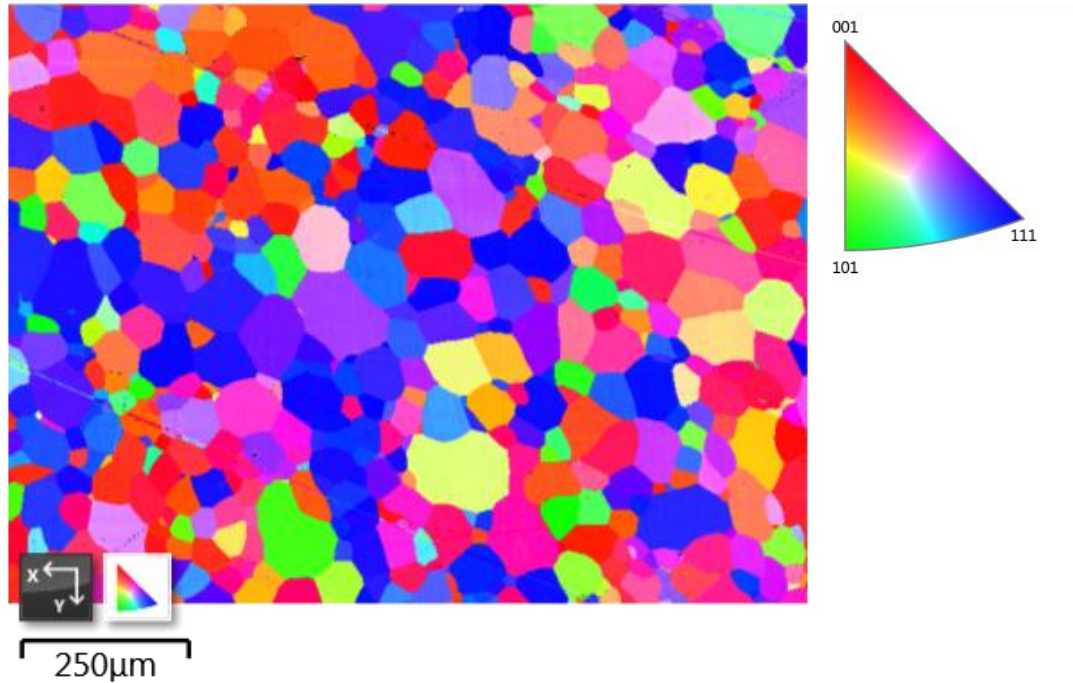
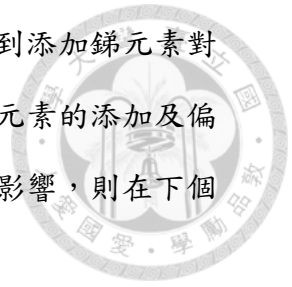


圖 4.26 型號 50CS470 鋼片 EBSD 分析結果

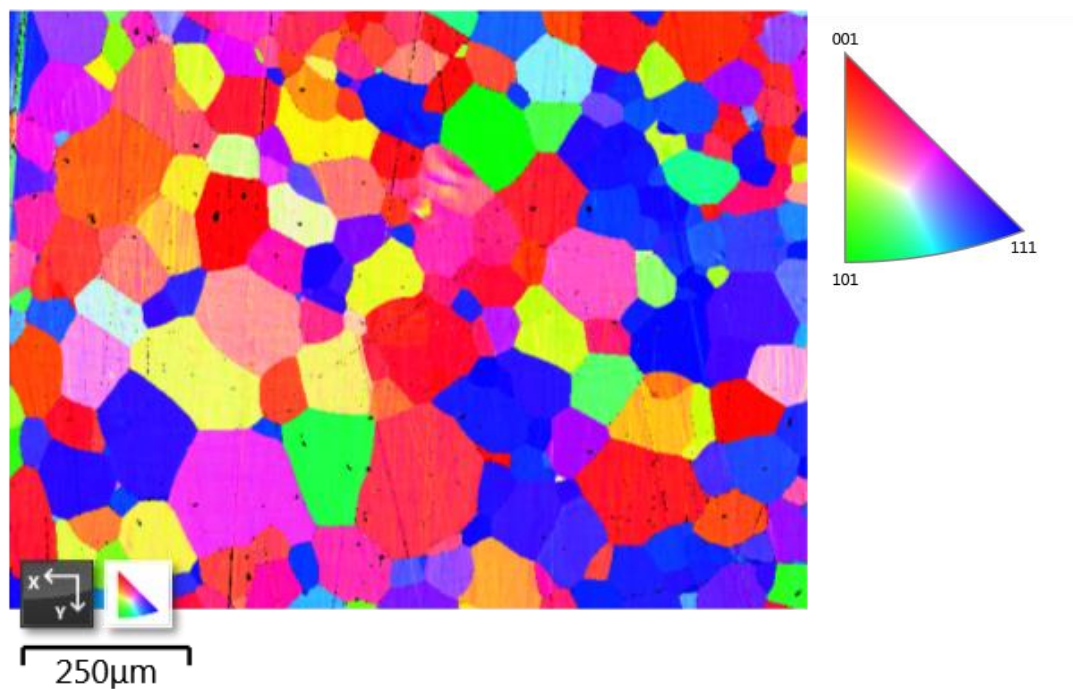


圖 4.27 型號 50CS470H 鋼片 EBSD 分析結果

#### 4.2.2 銻元素對氧化層結構影響

透過對電磁鋼片的分析，發現不同鋼片表面氧化層有所差異，如型號 35CS250 與 50CS470 的鋼片表面氧化層為氧化鐵與氧化鋁所組成，而型號 35CS250H 與 50CS470H 鋼片表面氧化層則主要由氧化鋁組成。造成表面氧化層組成及結構的差異，與退火時鋁富集現象有關；而造成不同型號鋼片有此差異的原因，目前推測與鋼片合金元素組成不同有關，而透過比較鎖定為銻元素(Sb)的效應，但此部分仍須透過更深入的分析才能驗證。

當鋼片在退火處理時，表面會有鋁富集的現象而形成氧化鋁層，而文獻中提出，氧化鋁的結構為 HCP，在高溫的情況下，鋁離子可以透過插入型擴散快速地由界面處穿過氧化層至表面與氧結合，而氧原子及鐵離子則因為粒子大小偏大，不易透過插入型擴散穿過氧化鋁層，只能透過擴散速率較慢的置換型擴散或是藉由晶界來移動。故影響氧化鋁層的厚度及結構，主要取決於各離子於氧化鋁層中擴散的速度[35]。

當鋼片中沒有銻元素影響鋁富集現象時，如文獻所提出，表面氧化層的成長主要是透過鋁離子擴散至表面形成新的氧化鋁，但如圖 4.28 所示，鋼片表面除了完整的氧化鋁層外，仍有少部分於晶界上的缺陷，此處的鐵離子利於透過晶界及缺陷擴散至表面，這些鐵離子會循著自由表面在鋼片表面擴散並與退火氣氛中的氧結合，生成結構較為鬆散的氧化鐵；而在氧化鋁層中生成少許的氧化層，會使整個氧化層結構變得疏鬆，更利於鐵離子透過插入型或置換型擴散於表面形成更多的氧化鐵，使最終鋼片表面形成較為疏鬆的氧化鋁及氧化鐵混合層。

而對於銻元素(Sb)造成的影響，文獻中提出銻元素在退火時，會析出於鋼材表面的晶界處，能有效地阻擋離子透過晶界擴散。如圖 4.29 所示，當鋼片中有銻元素加入時，其析出物除了能使晶粒大小提升，降低晶界的數量外，亦會阻擋鐵離子藉由晶界擴散至表面的路徑，使鋼片表面的氧化



鐵含量大幅降低，整個表面氧化層的成長都是透過鋁離子擴散至表面形成新的氧化鋁，使最終鋼片表面形成較為緻密的氧化鋁層。

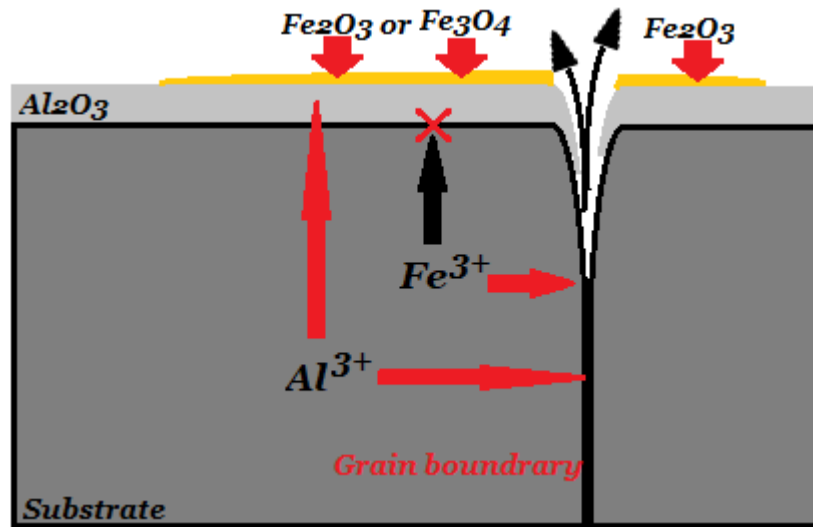


圖 4.28 離子透過晶界擴散示意圖(不含銻)

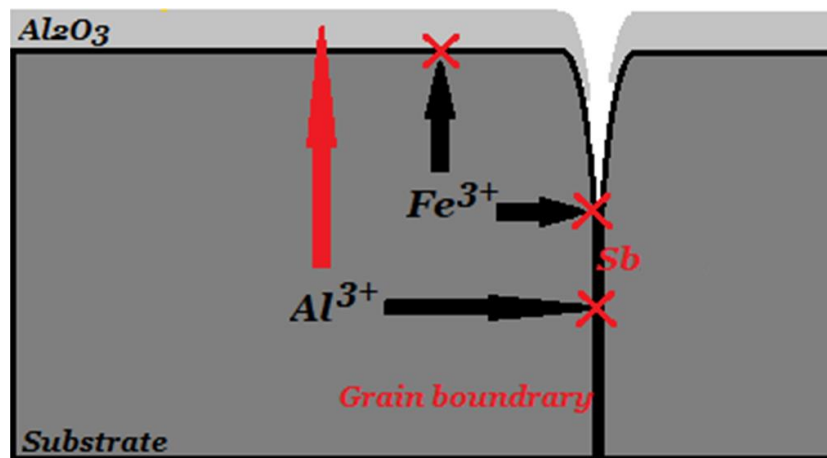


圖 4.29 離子擴散示意圖(含銻)

### 4.3 塗膜附著性比較

表 4.5 為電磁鋼片退火後塗膜的附著性測試結果，附著性檢測結果主要以彎曲試驗來呈現。由於塗膜的附著性為本實驗研究重點，故率先針對塗膜退火前後的附著性做檢測，MS08 為寶鋼的電磁鋼片產品。經過附著性測試比較可發現，型號 MS08 鋼片之塗膜退火後有最佳的附著性，故將此鋼片與其他中鋼型號的鋼片相互比較。

由表 4.5 可了解中鋼各型號鋼片與 MS08 的比較，退火前，所有塗膜的附著性沒有明顯差異；在退火後的塗膜附著性中，所有鋼片之塗膜的平面附著性亦是優異的；然而在經過彎曲試驗後，其附著性以 MS08 為最優，其次為 35CS250，而剩餘的所有塗膜皆無法通過彎曲試驗的測試。

表 4.5 不同型號電磁鋼片退火後附著性測試(彎曲試驗)結果-

◎: 5.0~4.5 (塗膜不脫落)      ○: 4.4~3.5 (塗膜少許脫落)

△: 3.4~2.5 (部分塗膜脫落)      X: 2.5~ (幾乎完全脫落)

試片型號	35CS250	35CS250H	50CS470	50CS470H	MS08
表面色澤	Green	Red	Red	Red	Green
退火後					
附著性(平面)	◎	◎	◎	◎	◎
彎曲試驗(凸面)	○	X	△=	X	◎
彎曲試驗(凹面)	△-	X	△=	X	○+

#### 4.4 塗膜的結構分析

透過肉眼及表面微結構的觀察，發現電磁鋼片上的塗膜有些許差異。在塗膜退火前，電磁鋼片的表面有高低落差的帶狀分佈，如圖 4.30 所示，其中又以型號 MS08 鋼片表面最為明顯；經過退火後，塗膜表面明顯有裂紋產生，而各型號鋼片間的差異主要有三，首先為表面色澤差異，退火後的鋼片色澤有所區別，型號 35CS250 與 MS08 的鋼片呈現墨綠色色澤，而型號 35CS250H 的鋼片則呈暗紅色色澤；接著為同一片鋼片上，發現裂紋大小呈現帶狀分佈的趨勢，如圖 4.30 所示；最後便是不同鋼片退火後，塗膜表面產生的裂紋大小有所區別，如圖 4.31 所示。

這些差異或許是造成塗膜退火後附著性不佳的原因，故藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)、歐傑電子能譜儀(AES)與 X 射線光電子能譜儀(XPS)的分析，深入比較這些差異與塗膜附著性的關聯。

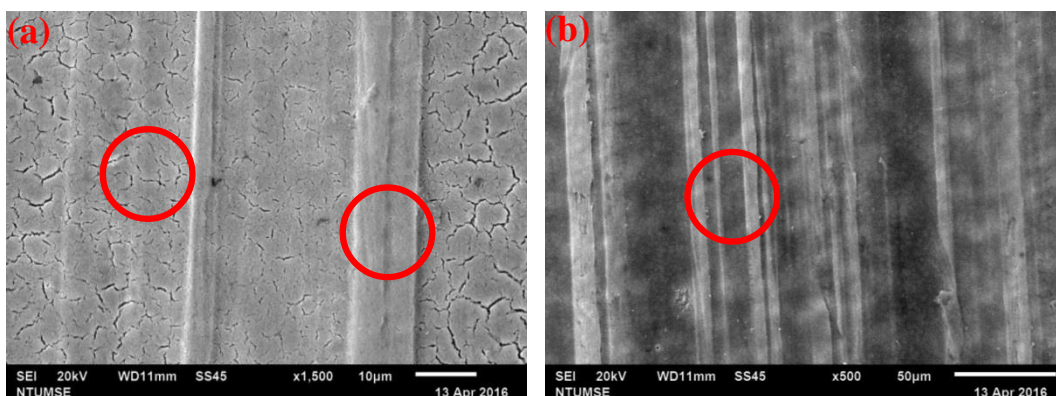


圖 4.30 型號 MS08 鋼片塗膜退火前後表面形貌觀察-(a)退火後, (b)退火前

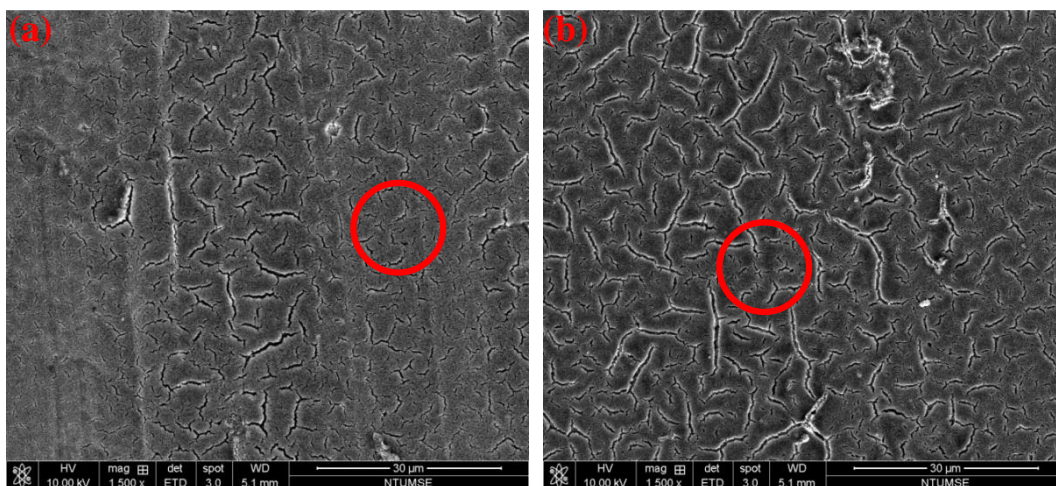


圖 4.31 塗膜退火後表面形貌觀察-(a)型號 35CS250, (b)型號 35CS250H

#### 4.4.1 塗膜橫截面觀察

圖 4.32 為型號 35CS250 與型號 35CS250H 的塗膜橫截面觀察結果，由圖中可發現，不論是何種型號鋼片上的塗膜，其形貌皆相當相似。首先，兩塗膜的厚度皆約為 750nm，此部分較滾塗時預設塗膜厚度厚；此外，兩塗膜中皆有孔洞產生，其直徑約為 100nm，而文獻中指出這些孔洞產生的原因，主要是在塗膜的過程中，反應產生的氣體殘留於塗膜中，隨著塗膜加熱固化後留下孔洞。

除了形貌比較外，圖 4.33 至圖 4.36 為兩塗膜界面處 EDS 分析結果，圖 4.22 為型號 35CS250 鋼片塗膜的 TEM 分析，塗膜的界面處並沒有明顯分層的狀況，然而搭配圖 4.34 的 EDS 分析可以發現，鋼片表面處有明顯鋁元素的訊號，厚度約為 30nm，且有部分參與反應或擴散至塗膜內部的跡象，此部分的結果與塗膜前鋼底材表面分析結果相似，故此層鋁的訊號推測為原鋼片表面氧化層。圖 4.35 與圖 4.36 為型號 35CS250H 鋼片塗膜的分析結果，與 35CS250 相似，塗膜的界面處也沒有分層，而 EDS 分析亦可發現，鋼片表面處有明顯鋁元素的訊號，厚度約為 15nm。而透過界面處的分析，塗膜前後鋼片表面的氧化鋁層並未因塗膜製程而有明顯的改變，故此氧化層的存在如前段所推測，會影響塗料與鋼材間的反應性，影響後續塗膜的特性。

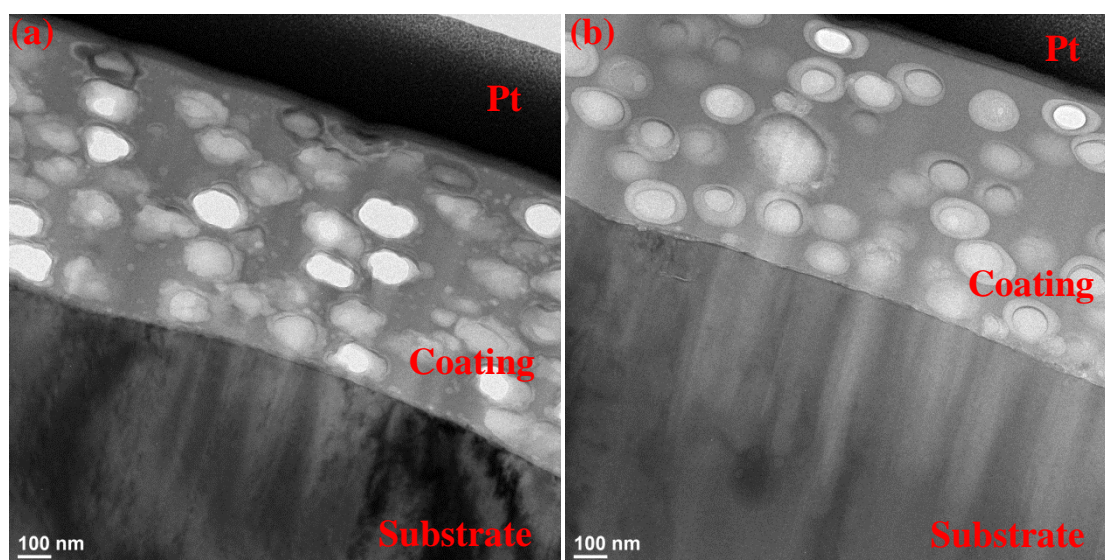


圖 4.32 塗膜退火前橫截面觀察- (a)35CS250, (b)35CS250H



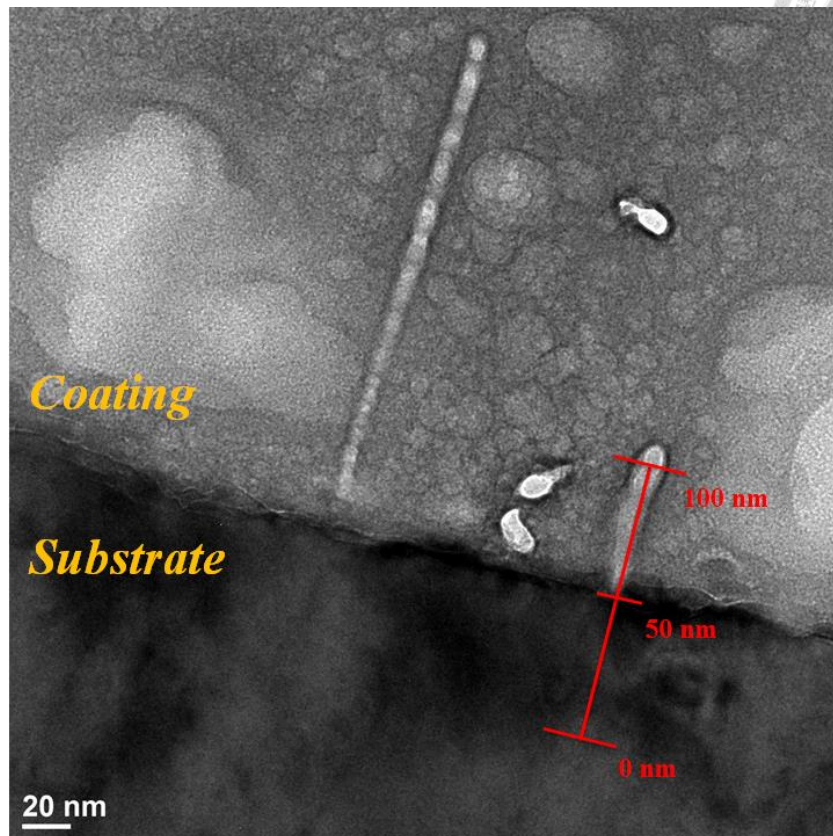
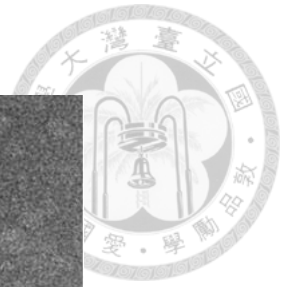


圖 4.33 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前橫截面分析結果

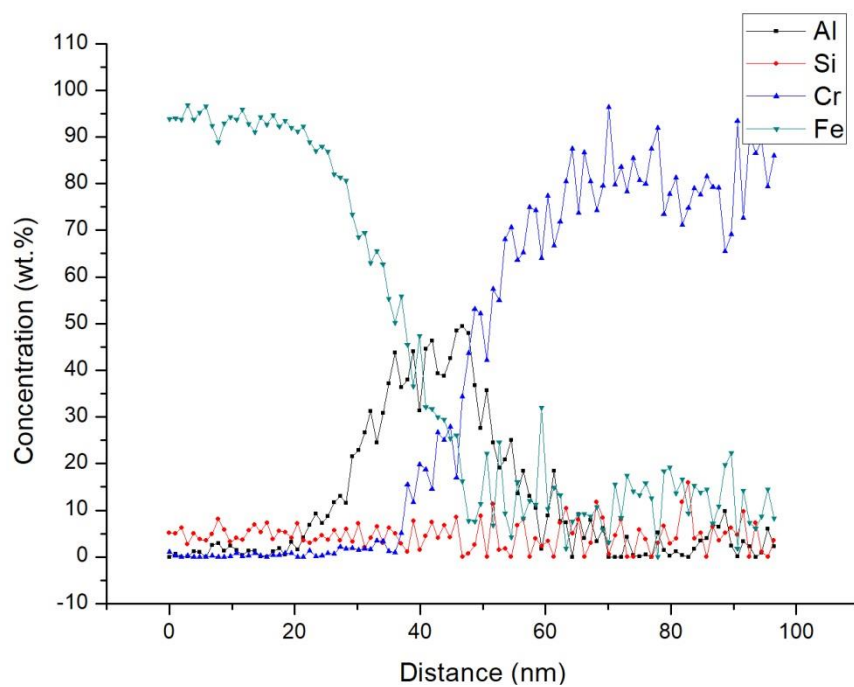


圖 4.34 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前 EDS 分析結果

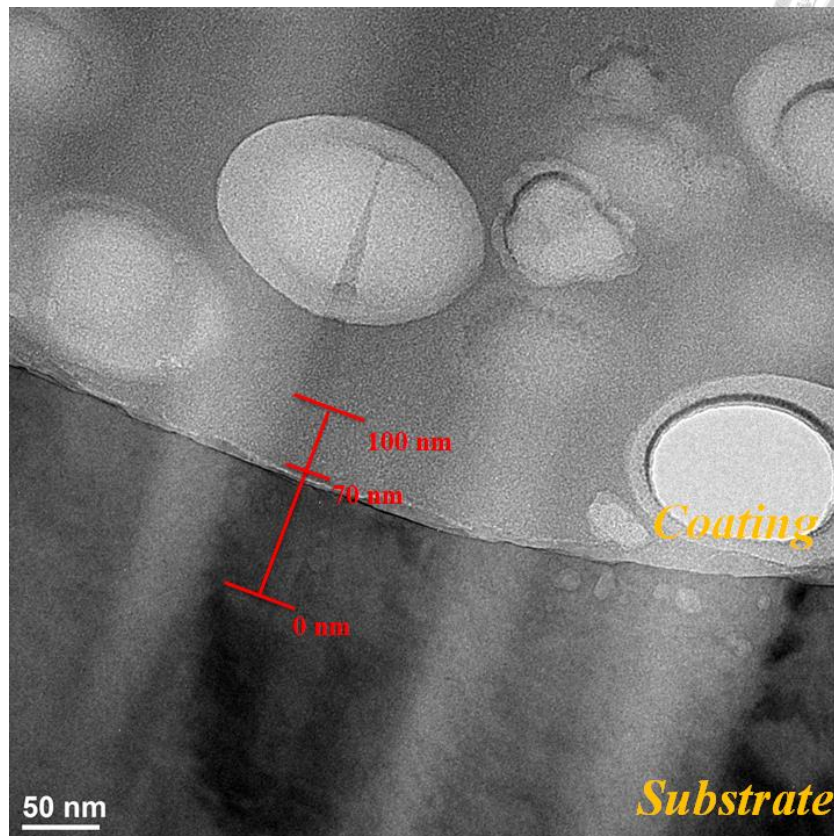
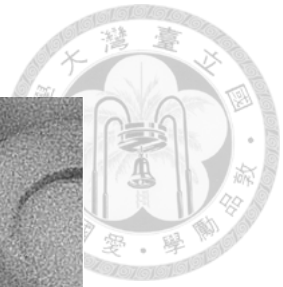


圖 4.35 型號 35CS250H 鋼片塗膜退火前橫截面分析結果

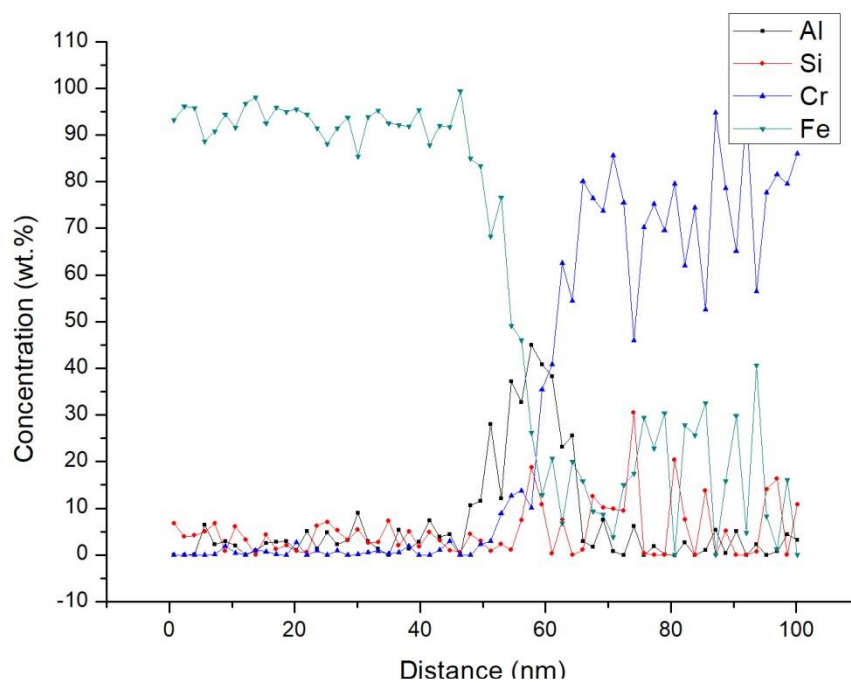


圖 4.36 型號 35CS250H 鋼片塗膜退火前 EDS 分析結果

當塗膜經過 700°C 的退火後，塗膜微結構的改變如圖 4.37 所示，兩圖分別為為型號 35CS250 與型號 35CS250H 的塗膜退火後橫截面觀察結果。兩塗膜再經過退火後形貌依舊相似。首先，兩塗膜在退火後的厚度皆約為 750nm，此部分與退火前的塗膜厚度差異不大；此外，兩塗膜中有的孔洞有明顯被擠壓的現象，其形貌轉變為橢圓孔洞，且在型號 35CS250 的鋼片塗膜中，距離較接近的孔洞還有彼此相連的現象，而推測這些現象與塗膜中的有機樹脂在高溫下裂解有關。

除了形貌比較外，圖 4.38 至圖 4.41 為兩塗膜界面處 EDS 分析結果，圖 4.38 為型號 35CS250 鋼片塗膜退火後的 TEM 分析，塗膜的界面處與退火前相比，有明顯分層的狀況，搭配圖 4.39 的 EDS 分析可以發現，此分層推測為原鋼片塗膜界面的氧化鋁層，厚度仍然約為 30nm。圖 4.40 與圖 4.41 為型號 35CS250H 鋼片塗膜退火後的分析結果，與 35CS250 相似，塗膜的界面處也有分層，而 EDS 分析亦可發現，鋼片與塗膜界面處有明顯鋁元素的訊號，厚度與 35CS250 塗膜相似，約為 35nm。而透過界面處的分析，塗膜前後鋼片表面的氧化鋁層並未因塗膜的製程而有明顯的改變，而在經過退火後，此氧化鋁層亦未消失，在 TEM 及 EDS 的觀察中，反而有更明顯的分層現象及較高的鋁含量。

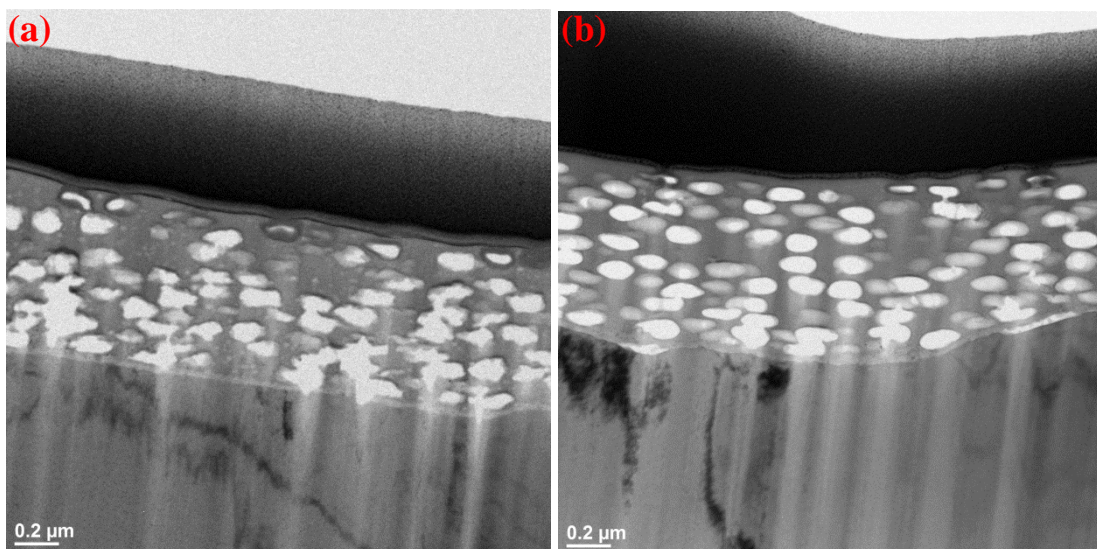


圖 4.37 塗膜退火後橫截面觀察- (a)35CS250, (b)35CS250H



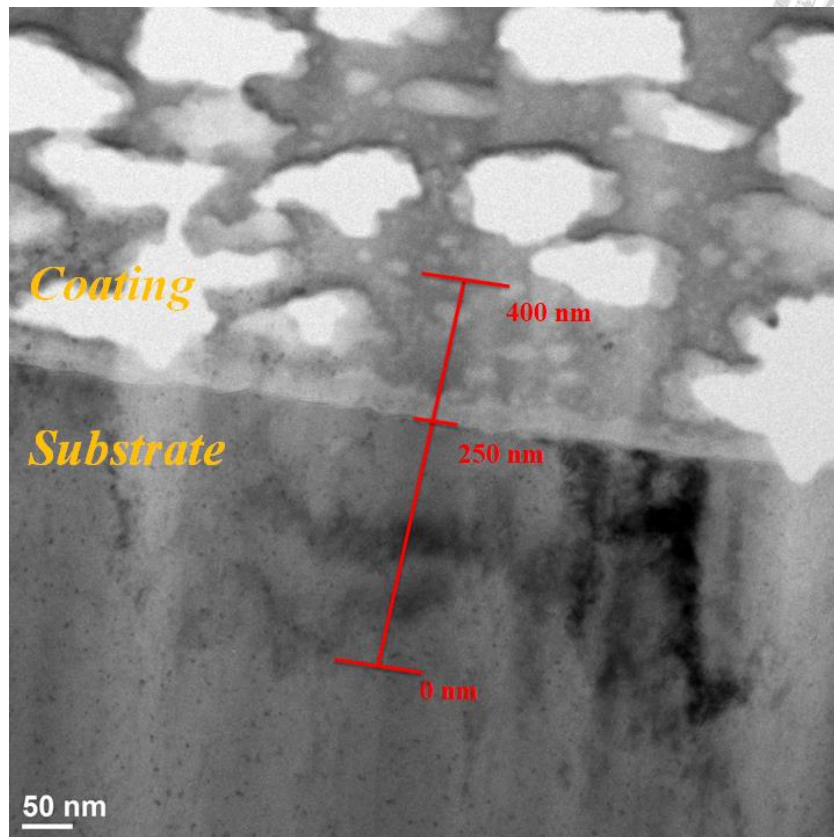


圖 4.38 型號 35CS250 鋼片塗膜退火後橫截面分析結果

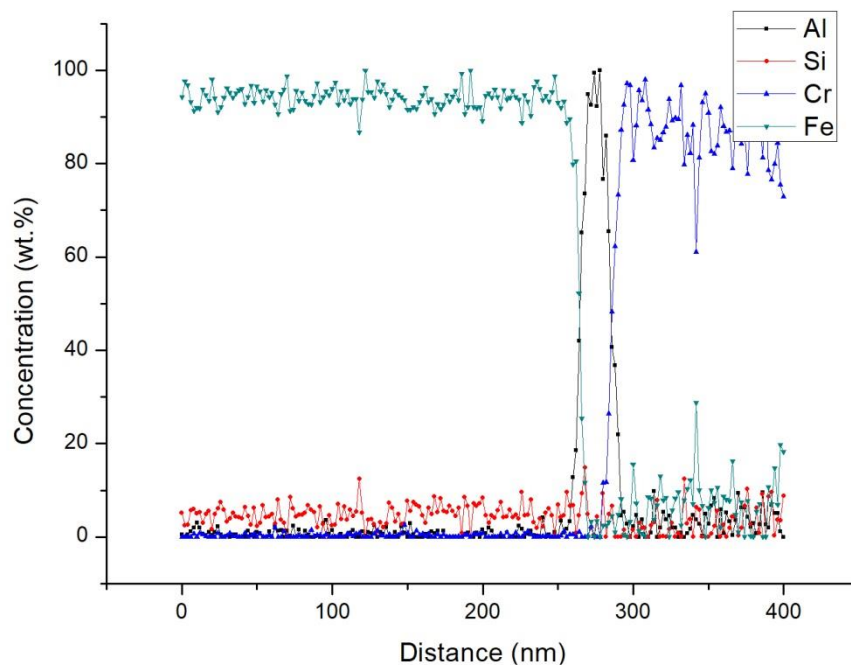


圖 4.39 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前 EDS 分析結果

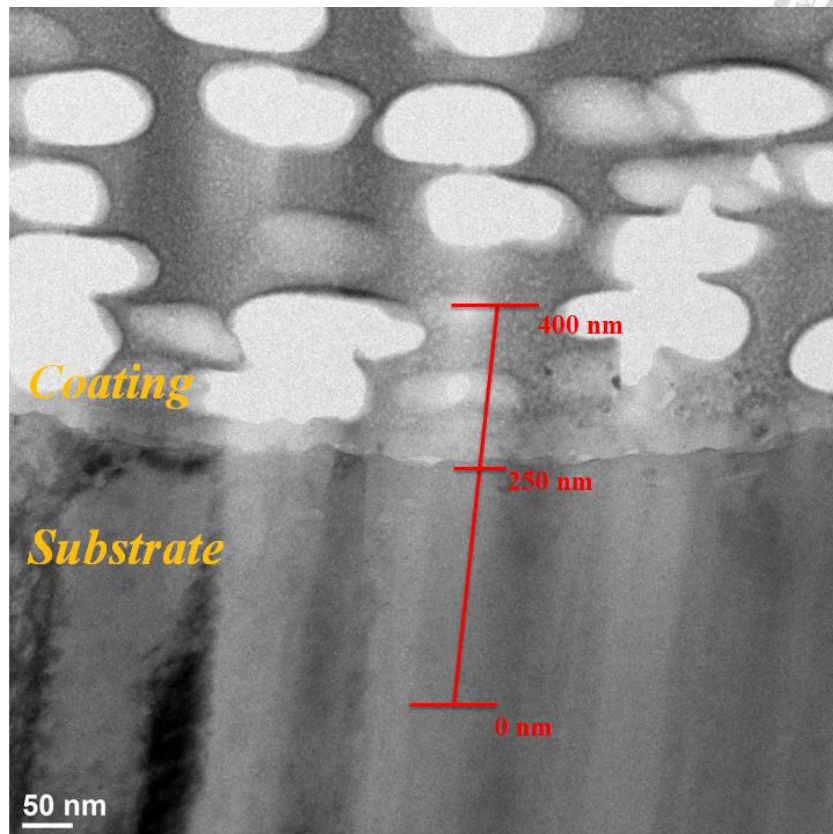
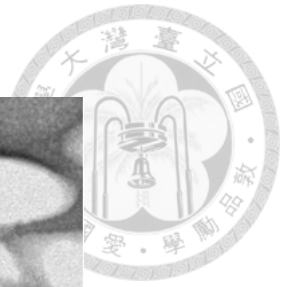


圖 4.40 型號 35CS250H 鋼片塗膜退火後橫截面分析結果

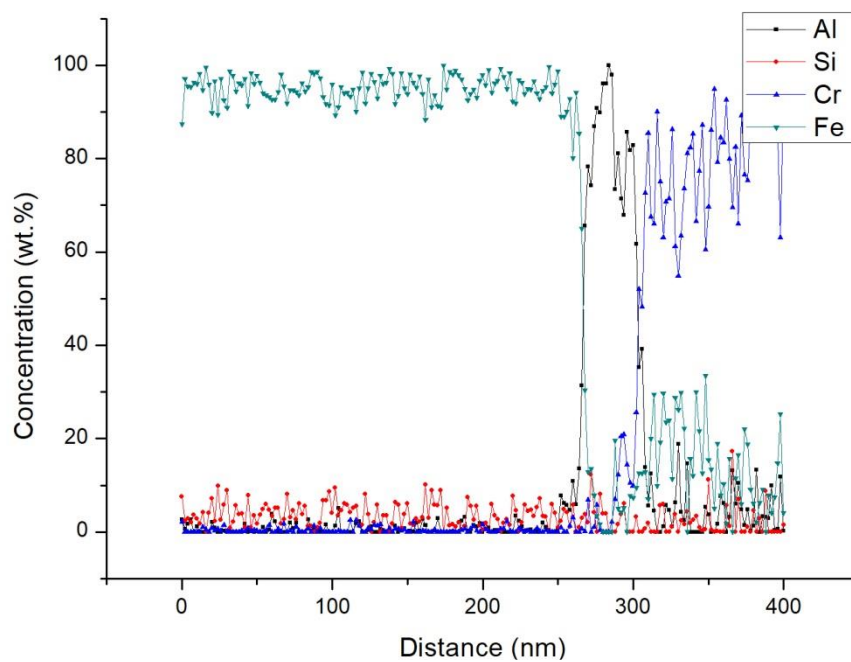


圖 4.41 型號 35CS250 鋼片塗膜退火後 EDS 分析結果

#### 4.4.2 退火後裂紋的成因

在表面形貌的觀察中，退火後的塗膜表面明顯有裂紋產生，圖 4.42 及圖 4.43 為型號 35CS250 與 35CS250H 的表面形貌觀察結果，不論附著性的差異，所有塗膜的表面皆有裂紋產生，而藉由圖 4.44 的 EDS 分析結果，發現退火後的塗膜主要仍是由鉻酸鹽類組成，裂紋處的 Fe 訊號則明顯上升，表示此處的訊號來源相當接近底材或是有鐵的氧化物產生。

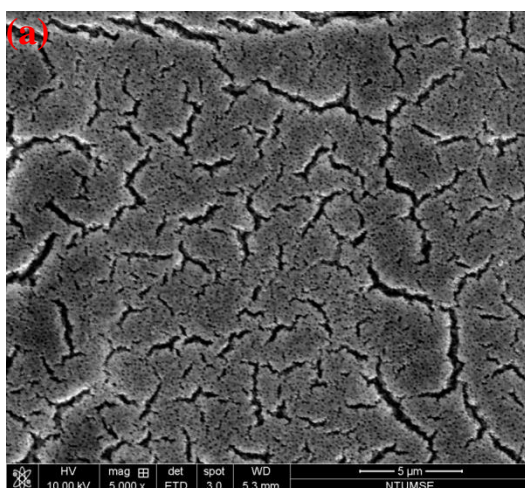


圖 4.42 型號 35CS250 塗膜退火後

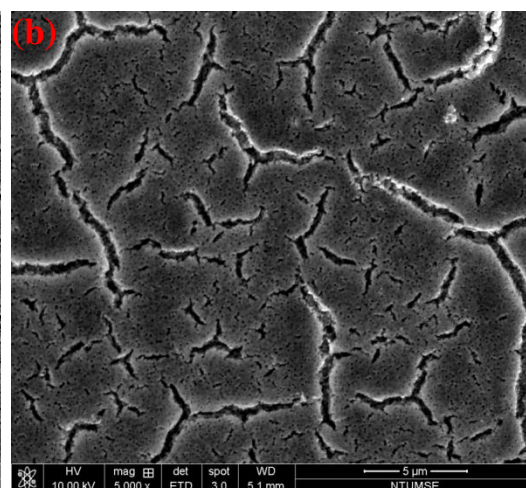
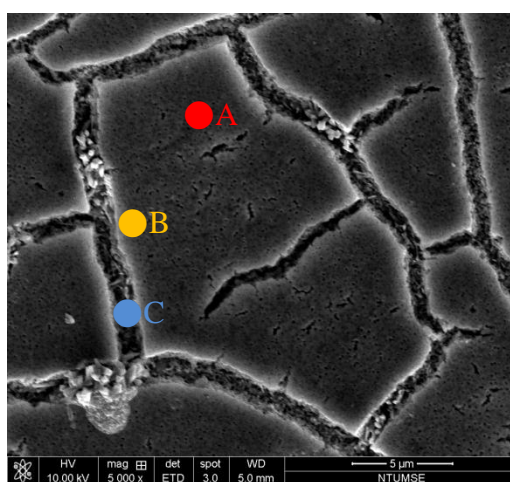


圖 4.43 型號 35CS250H 塗膜退火後



at. %	O	Mg	Cr	Fe	Si
●A	50.36	14.12	16.79	18.73	-
●B	60.08	12.46	14.02	13.45	-
●C	31.43	5.23	4.96	55.18	3.20

圖 4.44 型號 35CS250H 鋼片塗膜退火後 EDS 分析結果

藉由 XPS 縱深分析來了解退火對塗膜組成所造成的影響，在圖 4.45、圖 4.46 及圖 4.47 中相互比較，仔細觀察碳含量分布發現，各型號鋼片退火後碳含量有明顯下降的趨勢，在型號 35CS250 中，碳含量由退火前的 25 at.% 下降至退火後的 5 at.%；而在型號 35CS250H 中，碳含量亦由退火前的 30 at.% 下降至退火後的 5 at.%，造成碳含量下降的原因推測為塗膜組成中的樹脂部分，因為退火時的高溫而裂解離開塗膜，故原塗膜樹脂中的碳元素，在退火後會明顯下降或接近消失。而塗膜內部樹脂的離開，即代表塗膜在退火過程中，整體體積可能有所改變，並可能對後續塗膜的結構造成影響。

在圖 4.48 及圖 4.49 橫截面的觀察中，也可以發現裂紋產生的蛛絲馬跡。透過觀察塗膜中的孔洞可以發現，退火前的塗膜孔洞大小較大且完整，然而在退火後，明顯發現塗膜中的孔洞有被擠壓且彼此相連，且孔洞大小有縮小的現象。搭配上上述樹脂高溫裂解離開塗膜的現象，即可以推論在退火過程中，塗膜確實有體積收縮的現象。

退火後塗膜表面產生裂紋，推論與上述的體積收縮現象有關，在退火過程中，由於塗膜與鋼片的膨脹係數差異及塗膜收縮時的體積變化，使得塗膜內部及界面處有應力的產生，而當塗膜中的張應力超過本身或是界面處所能承受的量，塗膜便會被拉開而產生裂紋。此外，圖 4.47 中也可以發現，在型號 MS08 的鋼片中，塗膜退火前的碳含量約只有 15 at.%，推測此塗膜中的樹脂含量比中鋼的 C628 塗料更低；而也可以推論較低的樹脂含量，退火後體積收縮量較少，對塗膜造成的應力較小，即產生的裂紋大小會有較小的趨勢，此部分結果可以與圖 4.30 的表面形貌分析結果相互驗證。



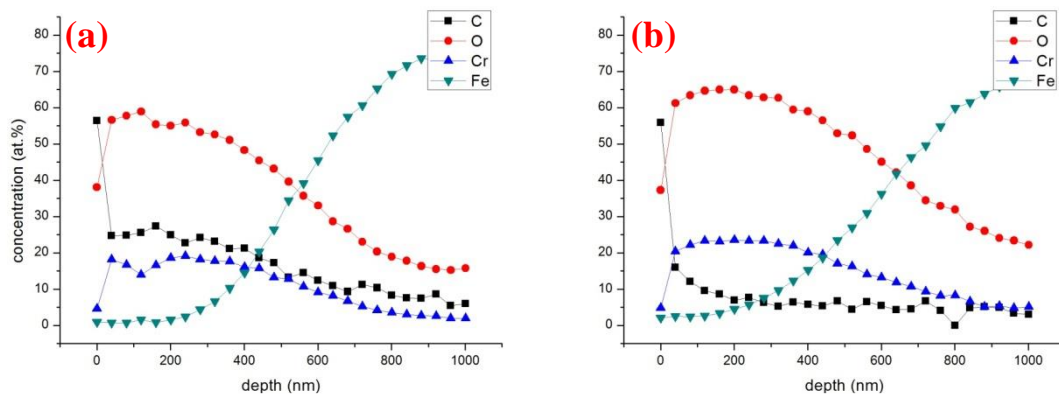


圖 4.45 型號 35CS250 鋼片塗膜 XPS 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後

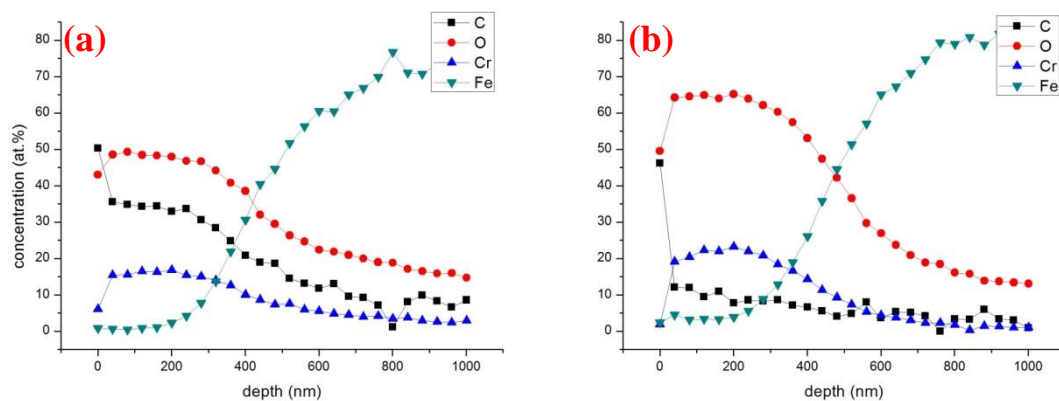


圖 4.46 型號 35CS250H 鋼片塗膜 XPS 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後

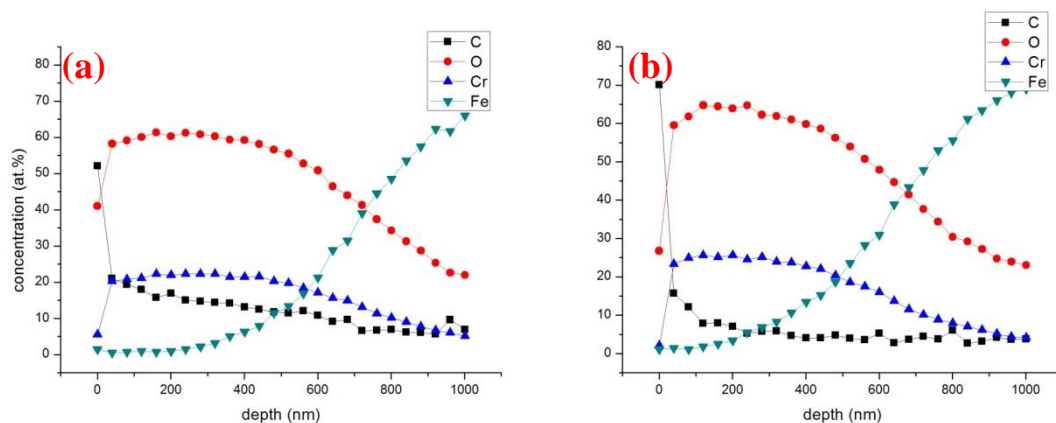


圖 4.47 型號 MS08 鋼片塗膜 XPS 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後



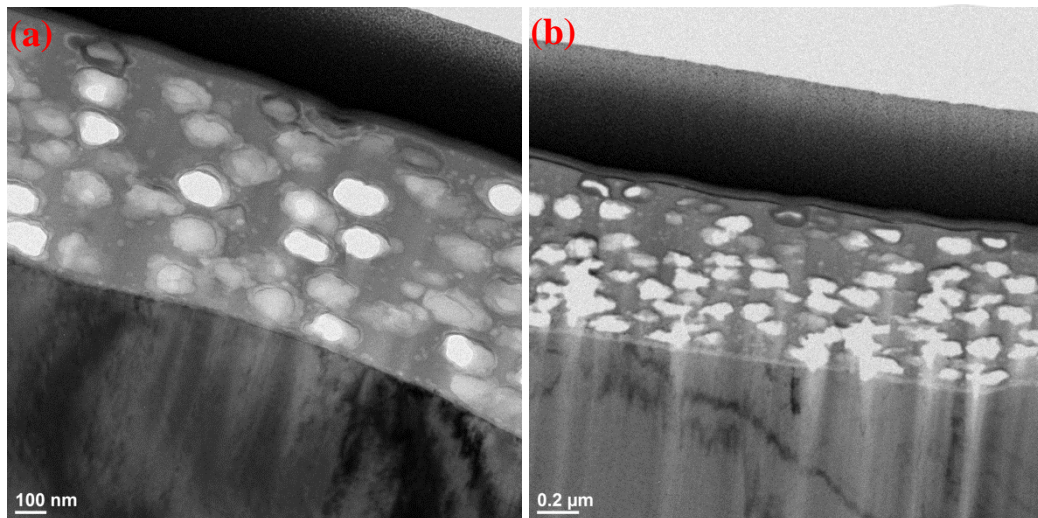


圖 4.48 型號 35CS250 鋼片塗膜橫截面觀察結果- (a)退火前, (b)退火後

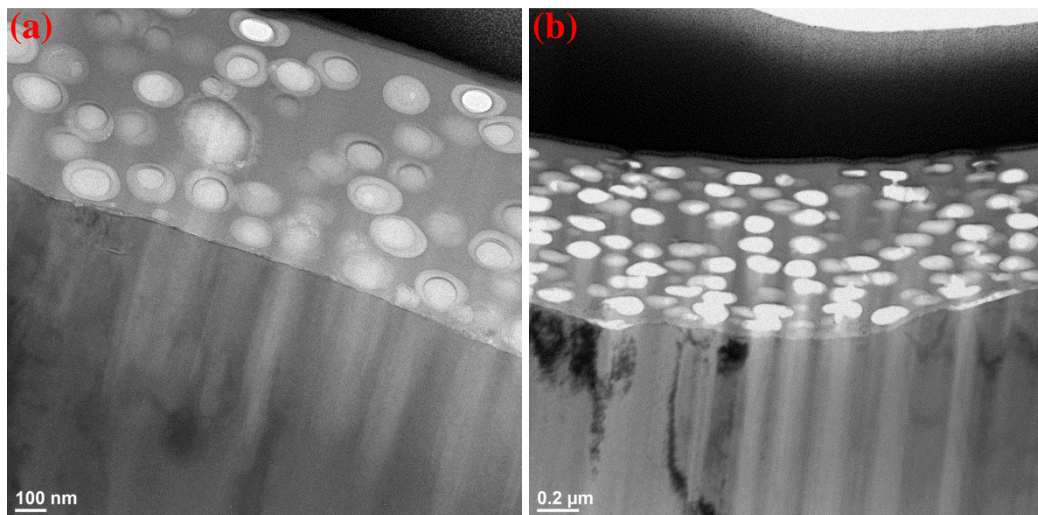


圖 4.49 型號 35CS250H 鋼片塗膜橫截面觀察結果- (a)退火前, (b)退火後

#### 4.4.3 表面形貌差異的深入分析

在了解裂紋的生成原因後，接著藉由儀器的分析，深入了解各型號間塗膜的差異，並以此推敲其與塗膜附著性的關聯，而將這些差異簡單分為表面色澤、表面粗糙度及裂紋大小分析三項。

##### 4.4.3.1 表面色澤分析

此部分透過鋼片表面色澤的觀察，對塗膜的表面做最初步的分析，表 4.5 中亦有紀錄各型號鋼片退火後的色澤。退火前，不論是型號 35CS250 或是 35CS250H 的鋼片，其表面皆呈微綠的色澤，而此色澤來源推測為塗膜

的主要組成  $\text{Cr}^{3+}$  之色澤；退火後的鋼片色澤則有所區別，型號 35CS250 與 MS08 的鋼片呈現墨綠色色澤，而型號 35CS250H 鋼片則呈暗紅色色澤，其他型號之鋼片如 50CS470 與 50CS470H 觀察結果也皆為暗紅色色澤，故推測表面色澤與塗膜的附著性之間有一定的關聯。透過鋼片之塗膜表面色澤的觀察結果，可以發現塗膜附著性較佳的鋼片，其退火後的表面色澤主要以墨綠色為主，相反地，塗膜附著性較差的鋼片表面色澤則以暗紅色為主。

透過 XPS 元素分析發現，如圖 4.50 所示，在型號 35CS250H 的鋼片中，不論退火前後，塗膜主要組成皆為  $\text{Cr}^{3+}$ ，並沒有因為退火而產生任何的  $\text{Cr}^{6+}$ ，故可以屏除在退火過程中，塗膜中的  $\text{Cr}^{3+}$  反應產生  $\text{Cr}^{6+}$  而使表面呈現暗紅色色澤之推論。此外，在圖 4.51 與圖 4.52 的 Fe 元素分析中，在退火後的塗膜表面可以發現  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  的訊號，而其存在的深度區間在各型號鋼片之塗膜中有所差異，故推論底材氧化物的出現與其厚度，可能與鋼片退火後表面色澤呈墨綠色( $\text{Cr}^{3+}$ )或暗紅色 ( $\text{Fe}^{3+}$ )有關。

首先觀察退火後的型號 35CS250 與 MS08 兩鋼片，如圖 4.51 與圖 4.52 所示，發現 Fe 元素在型號 35CS250 的塗膜中，有些許的  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  訊號於表面約 150 nm 的區間內，而 MS08 的塗膜表面則幾乎沒有  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  的訊號，即塗膜表面幾乎沒有鐵的氧化物產生。由於氧化物的生成量不多且薄，故在表面色澤觀察中，比較容易觀察到  $\text{Cr}^{3+}$  的墨綠色而非  $\text{Fe}^{3+}$  的暗紅色。

對 35CS250H 而言，如圖 4.52 所示，在塗膜的最表面可以發現  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  的訊號，而其大約存在於表面約 250 nm 的範圍內，底材的氧化物產生的厚度比 35CS250 還厚，即在塗膜的最表面，除了塗膜本身的  $\text{Cr}^{3+}$  氧化物外，已經生成一層稍具厚度的底材氧化層，而  $\text{Fe}^{3+}$  之色澤則為暗紅色，故氧化鐵的生成可能是造成退火後表面呈現暗紅色的原因。

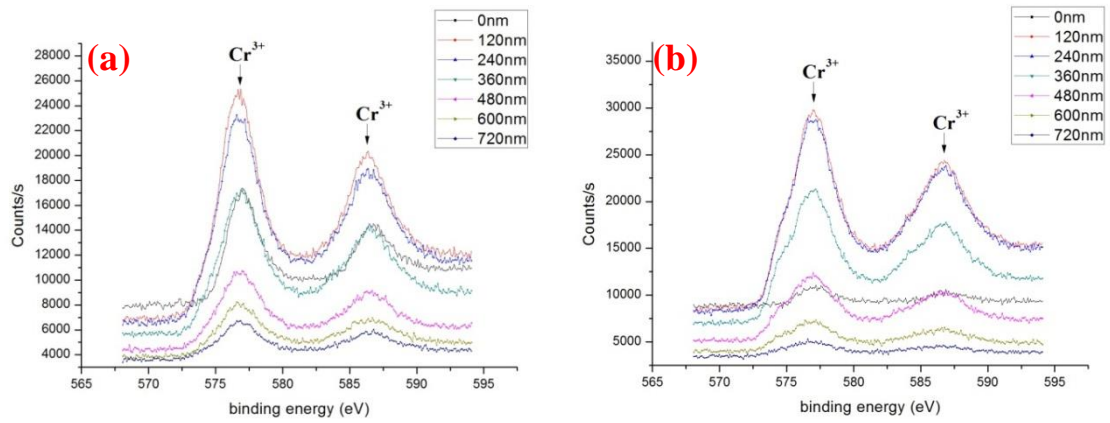


圖 4.50 型號 35CS250H 鋼片塗膜表面元素分析(Cr)- (a)退火前, (b)退火後

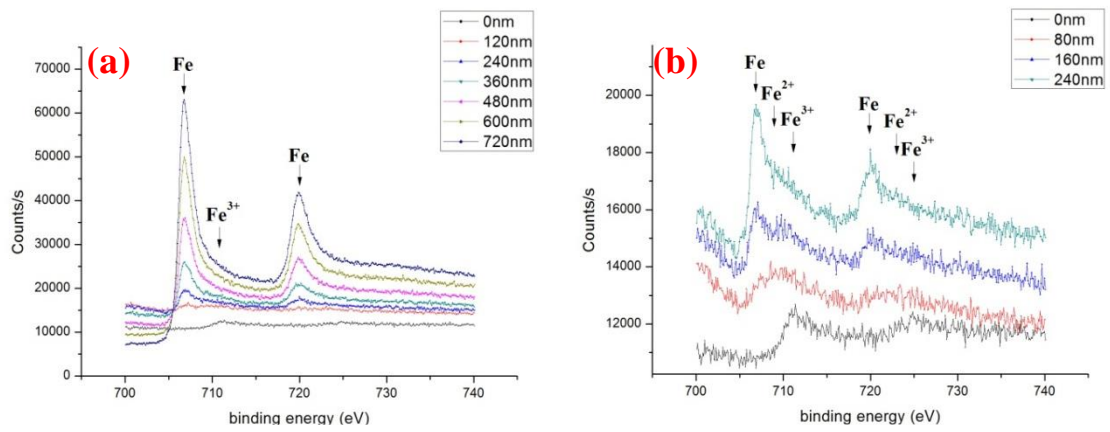


圖 4.51 型號 35CS250 鋼片塗膜退火後表面元素分析(Fe)- (a)全圖, (b)局部放大圖

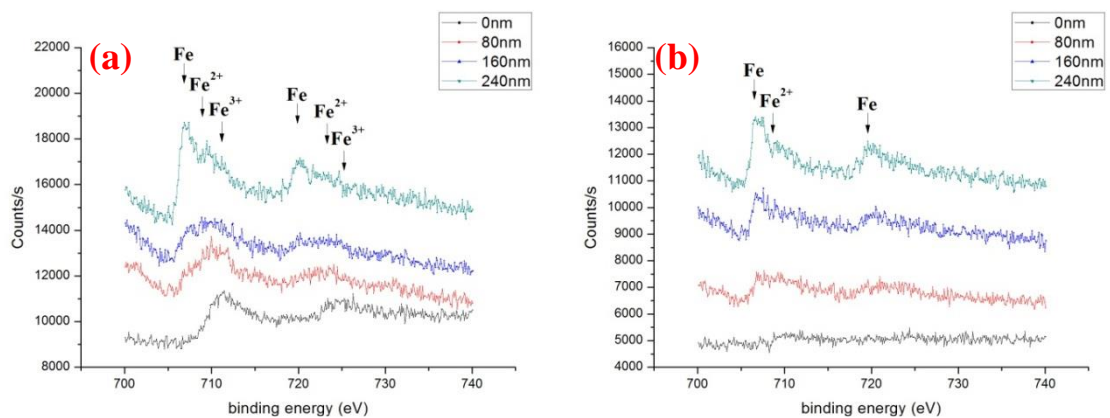


圖 4.52 鋼片塗膜退火後表面元素分析(Fe)- (a)型號 35CS250H, (b)型號 MS08

#### 4.4.3.2 表面粗糙度分析

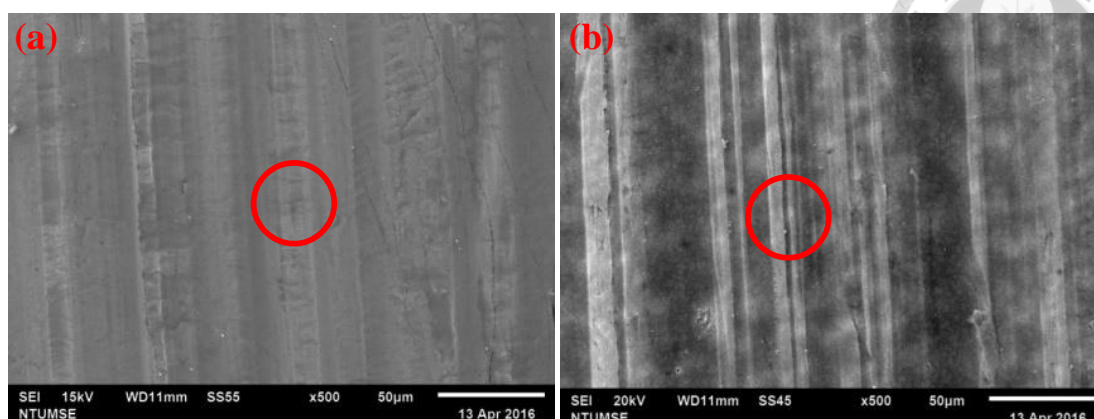


圖 4.53 塗膜退火前表面形貌觀察- (a)型號 35CS250, (b)型號 MS08

由圖 4.53 的微結構觀察可以發現，電磁鋼片塗膜表面有高低起伏差異，這部分的實驗中，希望可以透過原子力顯微鏡(AFM)與歐傑電子能譜儀(AES)來分析此高低起伏的大小與塗膜厚度及附著性的關聯性。

圖 4.54 為 MS08、35CS250 與 35CS250H 鋼片塗膜起伏測試結果，與 SEM 的表面形貌推測結果相同，在這些鋼片中，MS08 的鋼片其表面起伏最大，高低差約可到 1000 nm，而其他型號的鋼片表面起伏則大約落在 500 nm 到 700 nm 之間。

此外，圖 4.55 為 35CS250 鋼片退火前後的表面起伏分析結果，鋼片在退火後表面起伏變得較不明顯，但整體表面變得較為粗糙，造成此現象可能原因為塗膜在 750°C 的高溫下 2 小時，其中的樹脂會在此高溫下裂解使整個塗膜發生收縮，進而使其表面起伏略顯平坦，而在 AFM 的結果中觀察不到 SEM 影像中明顯的裂紋痕跡則是因為此次實驗儀器的橫向解析力設定約為 400 nm，此數值比裂紋的寬度還大，故其無法測出表面裂紋造成的起伏與裂紋的深度。

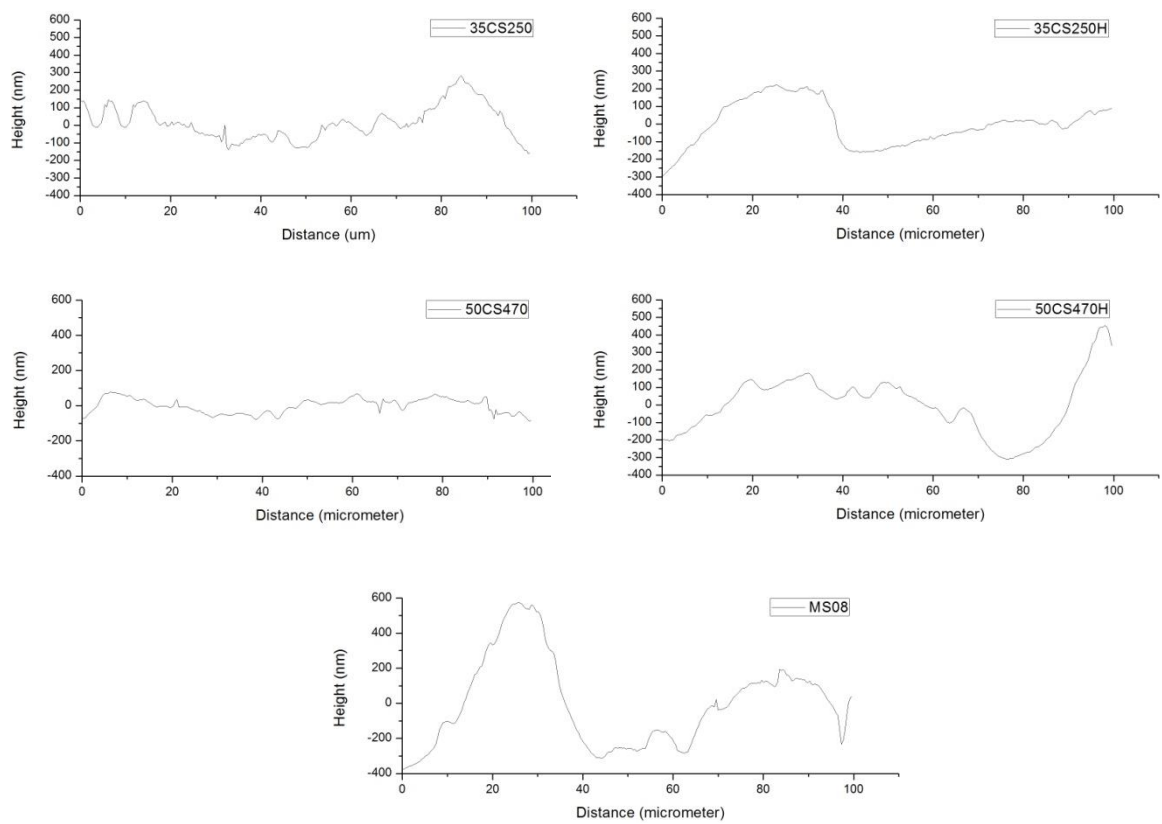


圖 4.54 各型號鋼片塗膜退火前表面粗糙度(AFM)分析結果

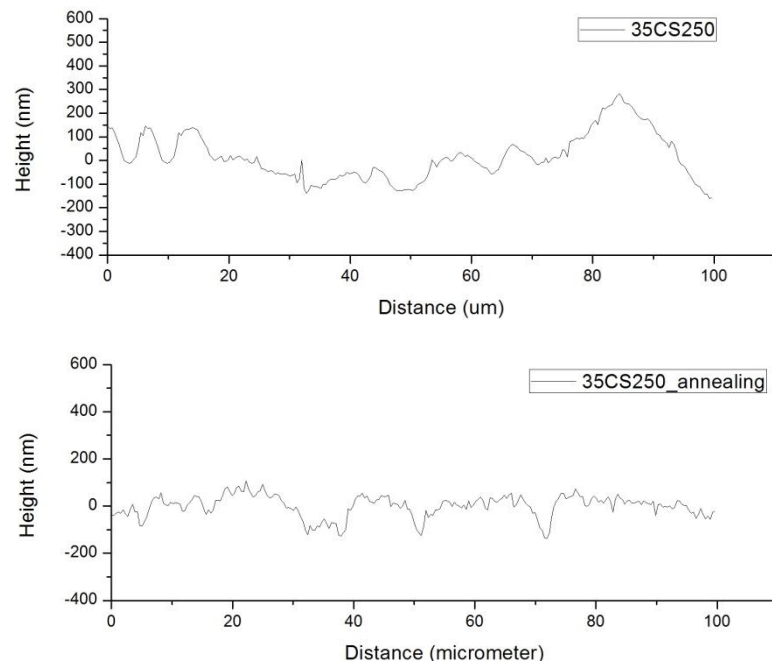


圖 4.55 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前後表面粗糙度(AFM)分析結果



圖 4.57 與圖 4.58 為 35CS250 鋼片退火前後 AES 縱深分析的結果，針對 C、O、Cr 與 Fe 四個元素的組成比例了解其與塗膜結構的關係，並以 Fe 及 Cr 元素比例交會處來推測塗膜的大約厚度。在縱深分析結果中，不論退火前後塗膜皆以 O 元素所占比例最高，而退火前塗膜厚度則與上述表面高低起伏有相同的趨勢，起伏較高處的厚度約為 600~650 nm (厚度皆以 SiO<sub>2</sub> 標準品定量)，起伏較低處的厚度則為 400~450 nm，退火後的塗膜如圖 4.58 所示，裂紋較大處的厚度約為 350~400 nm，裂紋較小處的厚度則為 200~250 nm。由此厚度的量測結果，可以發現退火前起伏較高處的塗膜其厚度較厚，經過退火產生較大的裂紋；相對的，退火前起伏較低處的塗膜其厚度較薄，經過退火產生較小的裂紋。故可以推測退火後的裂紋大小分布是由處理前表面起伏與塗膜厚度差異所造成的。

圖 4.60 與圖 4.61 為 MS08 鋼片退火前後 AES 縱深分析的結果，與上述結果相同，在 MS08 的實驗中也發現與 35CS250 鋼片相同的現象與趨勢，塗膜退火前起伏較高處的厚度約為 650~700 nm，起伏較低處的厚度則為 300~350 nm，而退火後的塗膜如圖 4.61 所示，裂紋較大處的厚度約為 800~850 nm，裂紋較小處的厚度則為 400~450 nm。

透過上述的實驗觀察，在 SEM 影像中的表面起伏，主要是由塗膜厚度不均所造成，而這些較厚的塗膜區域，在經過高溫樹脂裂解離開後，亦會產生較大的裂紋於表面；而塗膜較薄的區域，退火後則產生較小的裂紋。故不論在退火前後，鋼片表面的微結構影像皆呈現帶狀分佈，退火前來自塗膜的厚度不均造成高低差，退火後則來自裂紋的大小差異，而裂紋大小則可能影響後續塗膜附著性檢測結果。

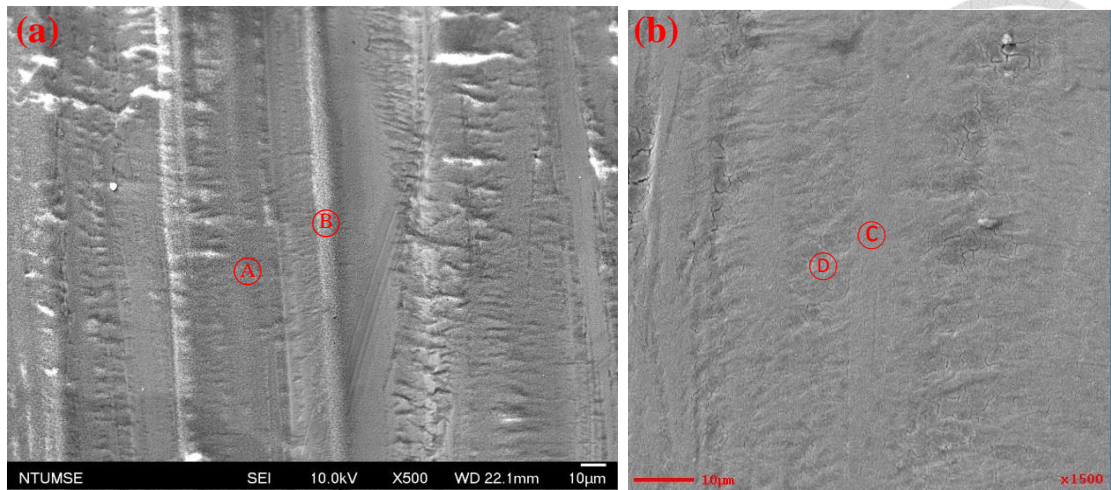


圖 4.56 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前後 AES 縱深分析結果- (a)退火前, (b)退火後

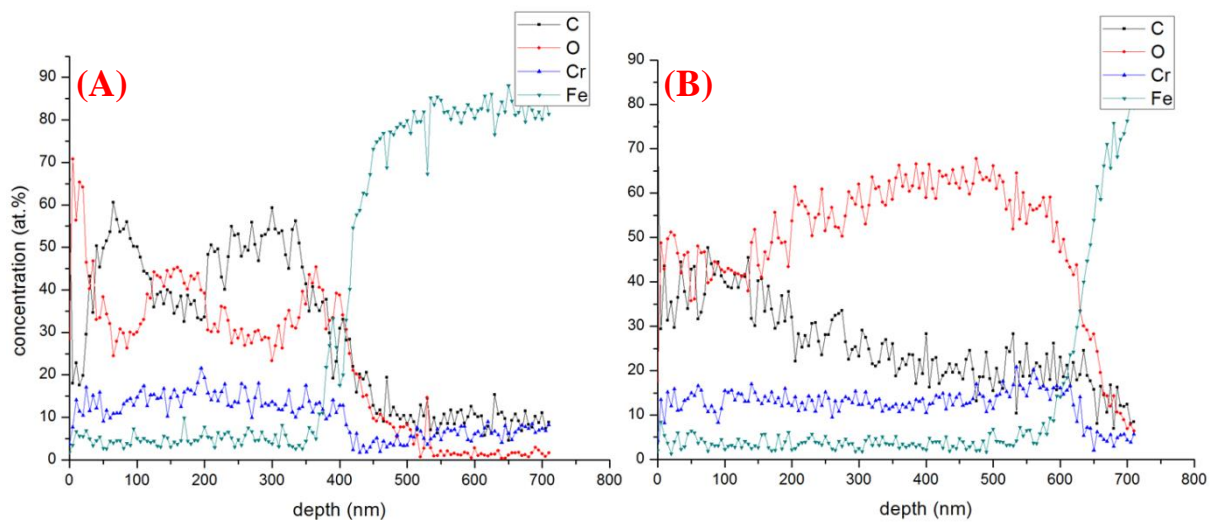


圖 4.57 型號 35CS250 鋼片塗膜退火前 AES 縱深分析結果 (SEM 影像為圖 4.56)

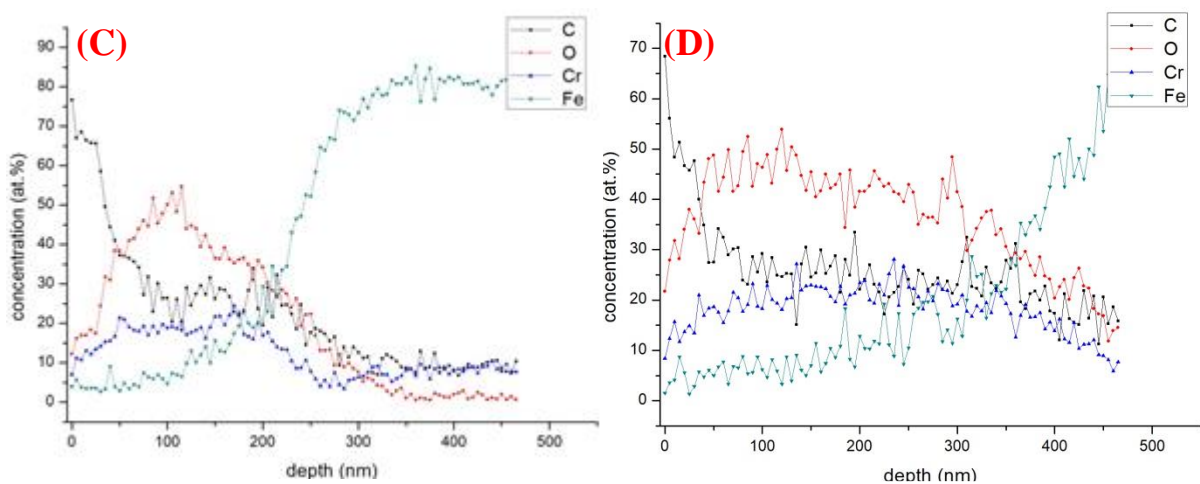


圖 4.58 型號 35CS250 鋼片塗膜退火後 AES 縱深分析結果 (SEM 影像為圖 4.56)

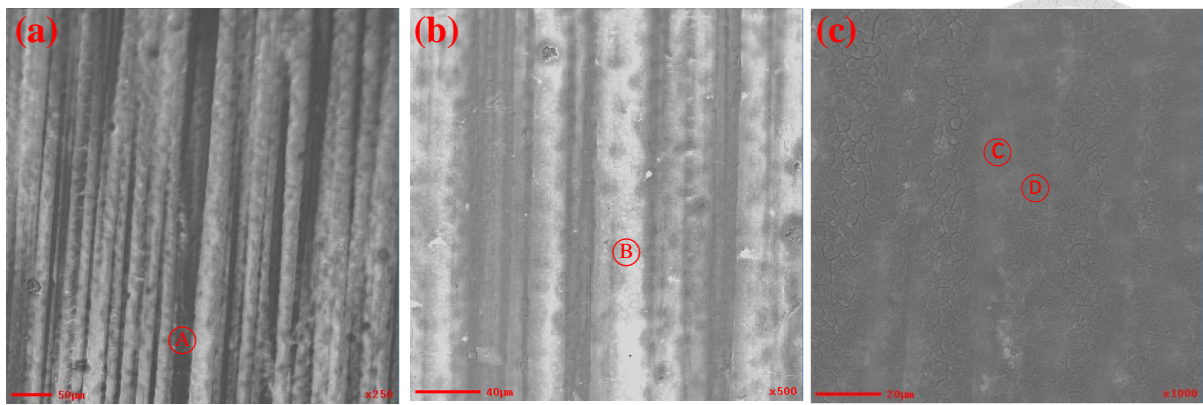


圖 4.59 型號 MS08 鋼片塗膜退火前後 AES 縱深分析結果- (a)&(b)退火前, (c)退火後

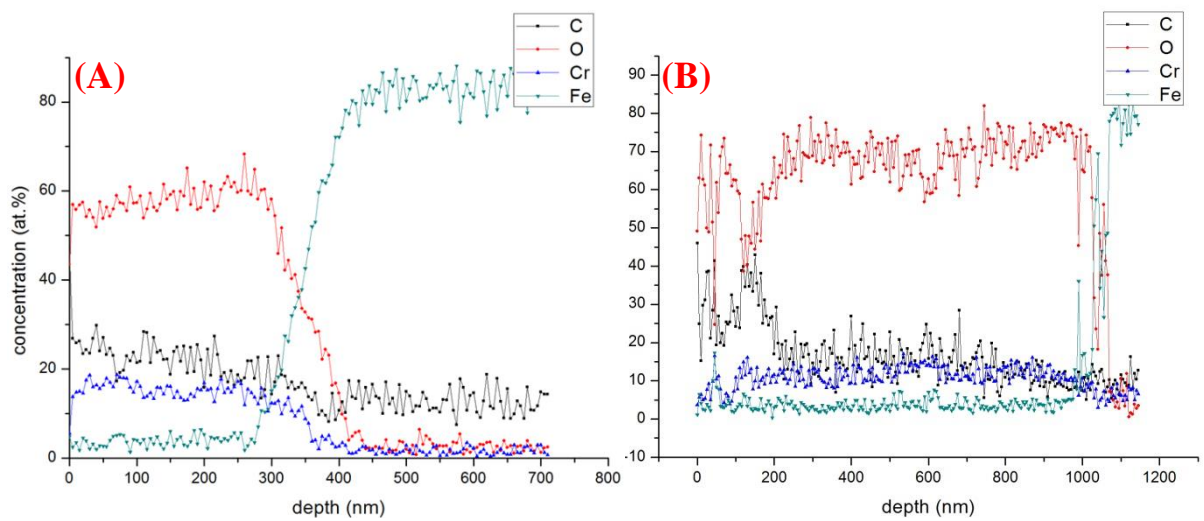


圖 4.60 型號 MS08 鋼片塗膜退火前 AES 縱深分析結果 (SEM 影像為圖 4.59)

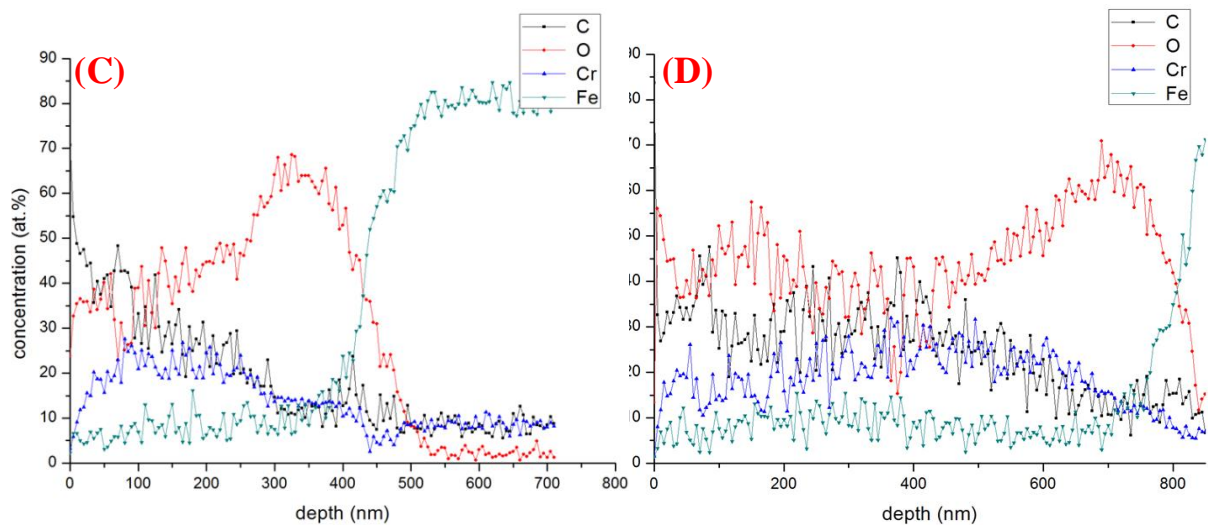


圖 4.61 型號 MS08 鋼片塗膜退火後 AES 縱深分析結果 (SEM 影像為圖 4.59)



#### 4.4.3.3 裂紋大小與附著性的關係

由微結構的觀察，電磁鋼片塗膜在退火後有如圖 4.62 中的裂紋大小差異，透過表面形貌觀察，型號 35CS250 鋼片表面裂紋大小較 35CS250H 小上許多，而型號 MS08 的鋼片表面則有最小的裂紋。在圖 4.63、圖 4.64 及圖 4.65 的橫截面觀察中，亦能在塗膜中找到裂紋的蹤跡，型號 35CS250 的塗膜裂紋表面寬度約為 150nm，而深度則約為塗膜厚度的一半；型號 35CS250H 的塗膜裂紋表面寬度則為 500nm，而深度則幾乎深達整個塗膜，而型號 MS08 的鋼片則與表面形貌觀察結果一致，裂紋的寬度及深度與其他型號塗膜相比明顯小上許多。這部分的實驗中，希望可以透過繪圖軟體的計算，來量化這些寬度差異，進而比較此現象與塗膜附著性的相關性。

圖 4.66 與圖 4.67 為裂紋大小統計圖，此統計將同一鋼片上呈帶狀分布的大小裂紋分開統計，並相互比較。圖 4.66 為各鋼片大裂紋的統計結果，圖 4.67 則為小裂紋的比較結果。由各裂紋大小比較中發現，MS08 的鋼片不論在大裂紋或是小裂紋中都是尺寸最小的，其次為 35CS250 鋼片，而剩餘的鋼片就算在小裂紋的表現上還夠細小，但大裂紋的寬度幾乎可至 600~1000 nm，與表 4.5 的附著性測試結果比較，裂紋越寬越大時，塗膜附著性越差；造成此現象的原因推測為，當裂紋越大時，塗膜與底材的界面越容易因為彎曲試驗時所產生的張應力或壓應力而產生應力集中的現象，進而造成整個塗膜由界面處剝落產生附著性不佳的現象。

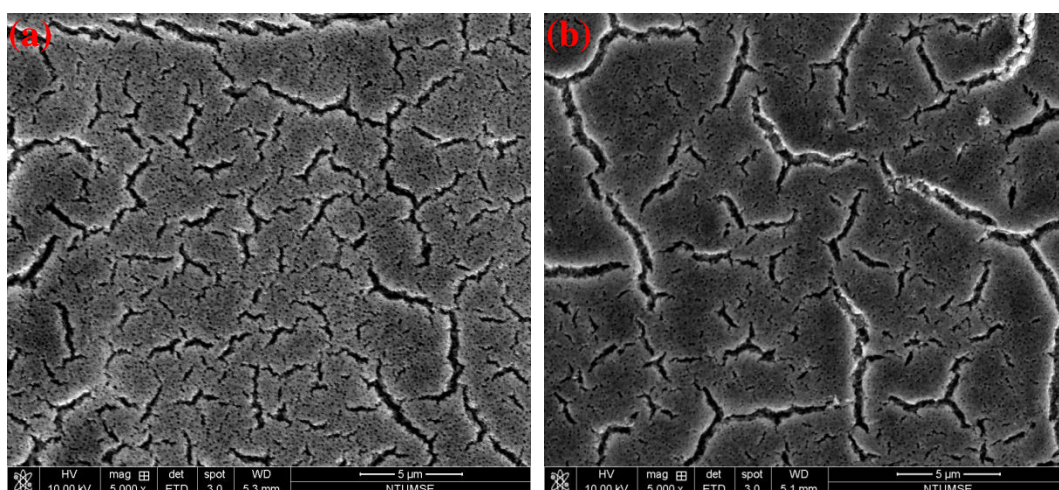


圖 4.62 退火後塗膜裂紋大小比較- (a)型號 35CS250, (b)型號 35CS250H

此外，前段討論的退火後色澤改變也可由裂紋大小來解釋，附著性差的塗膜，其表面有如此巨大的裂紋，使暴露出來的底材量也相對較多，這些暴露於外界環境的底材亦容易受到腐蝕因子的攻擊，使得 Fe 元素氧化生成氧化物於裂紋中，而這些氧化物的顏色即為暗紅色，與表 4.5 中觀察到的色澤相近。

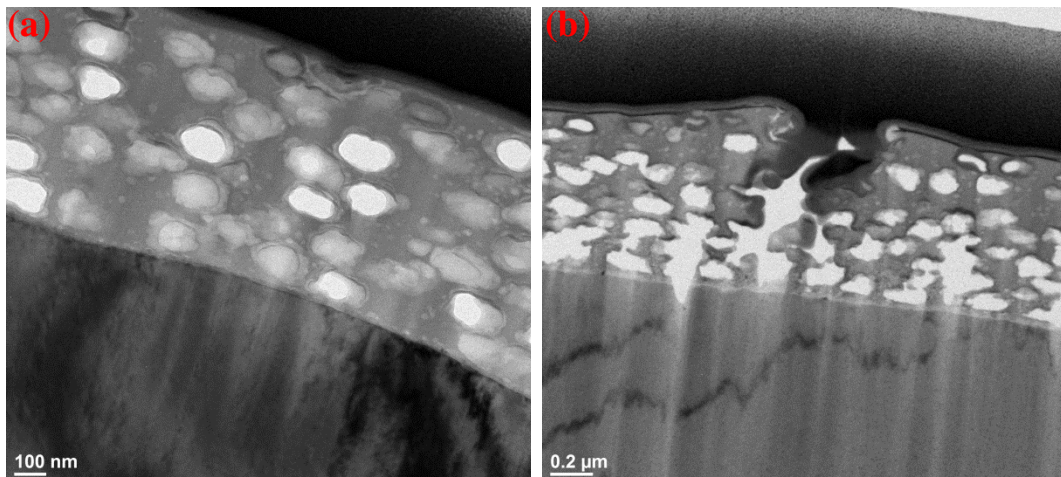


圖 4.63 型號 35CS250 鋼片塗膜橫截面觀察- (a)退火前, (b)退火後

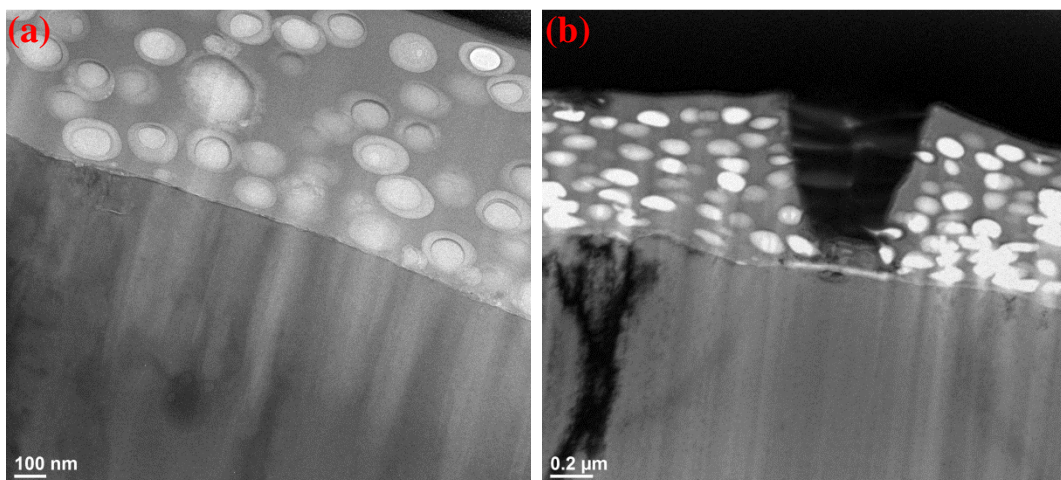


圖 4.64 型號 35CS250H 片塗膜橫截面觀察- (a)退火前, (b)退火後

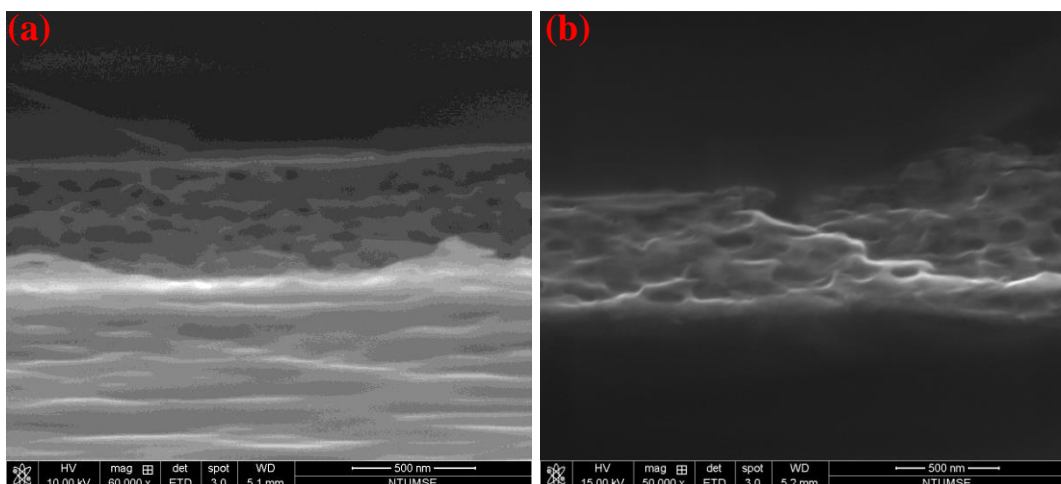


圖 4.65 型號 MS08 橫截面觀察- (a)退火前, (b)退火後

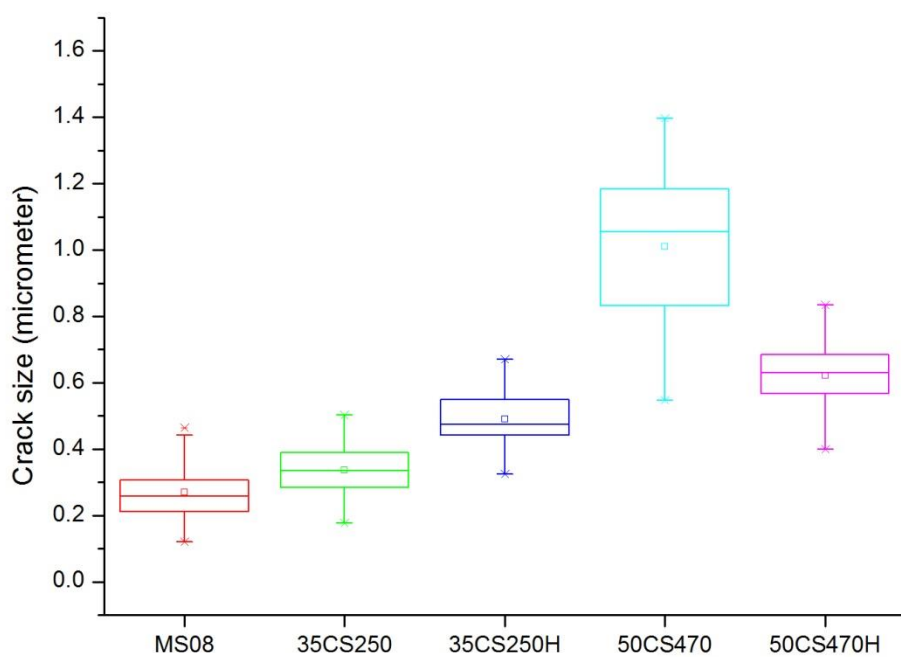


圖 4.66 各型號鋼片退火後大裂紋的統計結果

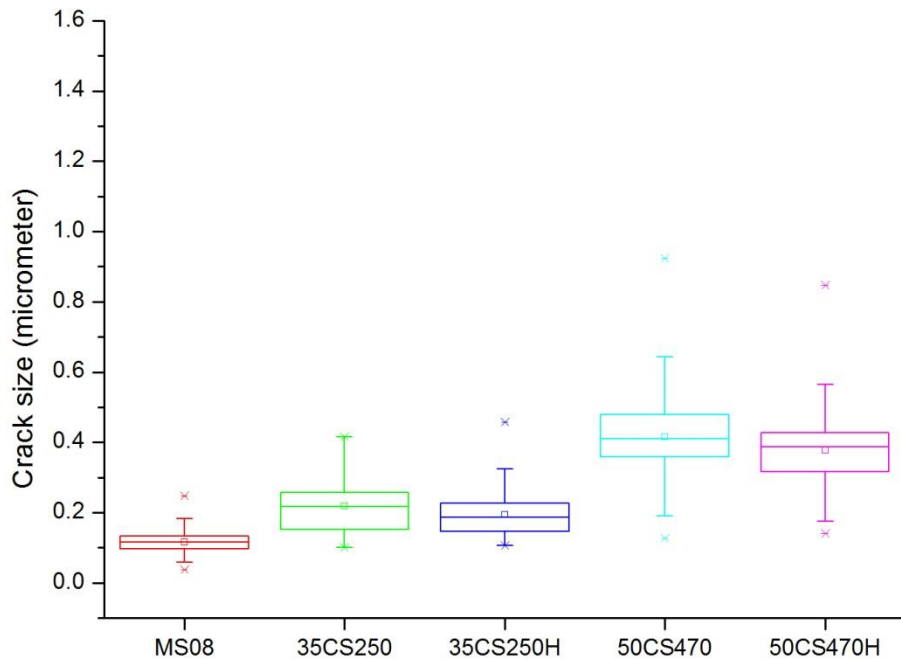


圖 4.67 各型號鋼片退火後小裂紋的統計結果

#### 4.4.4 實驗室塗膜觀察分析

表 4.6 為此次實驗室塗膜的編號及其對應的塗膜樹脂含量及厚度，希望透過塗料中的樹脂含量及塗膜厚度的控制，來確認裂紋的成因並改善裂紋的大小，同時也針對 35CS250 與 35CS250H 兩種底材塗膜，故總共有 8 種不同的條件。

##### 4.4.4.1 附著性測試結果

附著性測試結果亦在表 4.6 中同時呈現，透過各個試片彼此附著性的比較，在調控樹脂含量及厚度中，可以發現附著性皆有些微的改善，而同時降低兩個參數，則塗膜會有最佳的附著性。然而在底材的效應上，比較型號 35CS250 與 35CS250H 底材上的塗膜附著性，其差異仍然存在，型號 35CS250H 的鋼片塗膜依舊有較差的表現，故除了塗膜裂紋造成附著性的差異外，前段底材的效應亦是重要的課題。

表 4.6 實驗室塗膜的編號及其對應的塗膜樹脂含量及厚度-

◎: 5.0~4.5 (塗膜不脫落)      ○: 4.4~3.5 (塗膜少許脫落)

△: 3.4~2.5 (部分塗膜脫落)      X: 2.5~ (幾乎完全脫落)

塗料	C628	CP218	C628	CP218
塗膜樹脂比例	26%	8.21%	26%	8.21%
塗覆棒號數	#3	#3	#2	#2
膜厚(μ)	~0.7	~0.7	~0.5	~0.5

編號(35CS250)	01	02	04	05
測試結果(凹面)	○-	○-	○	○
測試結果(凸面)	○+	◎	◎	◎

編號(35CS250H)	07	08	10	11
測試結果(凹面)	X	X	△-	△-
測試結果(凸面)	X	△	△-	○

#### 4.4.4.2 表面形貌觀察

圖 4.68 為 8 種試片的表面形貌觀察結果，藉由 SEM 影像，針對不同的參數調控個別做分析，首先是針對不同樹脂含量的部分，由編號 01&02 比較發現，原 C628 的塗膜樹脂含量為 26%，其實驗室塗膜退火後產生的裂紋與產線試片觀察的結果差異不大。而在 CP128 的塗膜中，樹脂含量則為 8.21%，其裂紋大小明顯比 C628 還細小，而在其他的厚度與底材的條件中，仍然可以發現相同的趨勢，如編號 07&08。故這部分的實驗結果與推測吻合，控制塗膜中的樹脂含量，使塗膜在高溫下，裂解的樹脂量減少，則塗膜的體積變化量亦減少，對塗膜產生的應力也較小，可以有效的控制退火後較粗大的裂紋的產生。

接著是分析針對塗膜厚度不同所造的差異，由編號 01&04 及編號 07&11 比較發現，當塗膜厚度由 700 nm 降低至 500 nm 時，退火後的塗膜裂紋也有些許的減小趨勢，雖然此趨勢相較於上述的樹脂含量改變是較不明顯的，但其仍符合之前的推測，即當塗膜厚度降低，高溫時塗膜體積的變化亦會減小，也造成與調控樹脂含量相同的效果，可以改善塗膜中粗大的裂紋產生。

最後是底材的部分，在 35CS250 與 35CS250H 兩種底材中，由編號 01&07 與 02&08 的試片可以發現，不論是何種塗料製成，其表面形貌分析結果在兩者底材上差異不大。而以編號 05&11 的試片為例，兩鋼片的表面已幾乎沒有裂紋的產生，然而在附著性檢測結果中，不論在調控樹脂含量或塗膜厚度中，型號 35CS250H 鋼片上的塗膜都有較差的附著性表現，故除了塗膜結構差異外，前述(章節 4.1)的底材反應性亦是影響後續塗膜性質的重要因素。

總結所有試片的比較，可以發現當塗膜中樹脂含量較少，塗膜厚度較薄時，塗膜在高溫退火的過程中，發生裂解反應而消失或離開塗膜的樹脂



量減少，體積的變化量也相對減小，造成的裂紋大小也明顯變小變細許多，如編號 05&11 的試片，不論在型號 35CS250 或是 35CS250H 的鋼材上，退火後的試片表面幾乎沒有裂紋存在。而將表面形貌的分析結果與附著性檢測結果比較可以發現，當樹脂含量與塗膜厚度受到調控，其表面的裂紋大小確實受到控制，而塗膜的附著性也有受到改善。

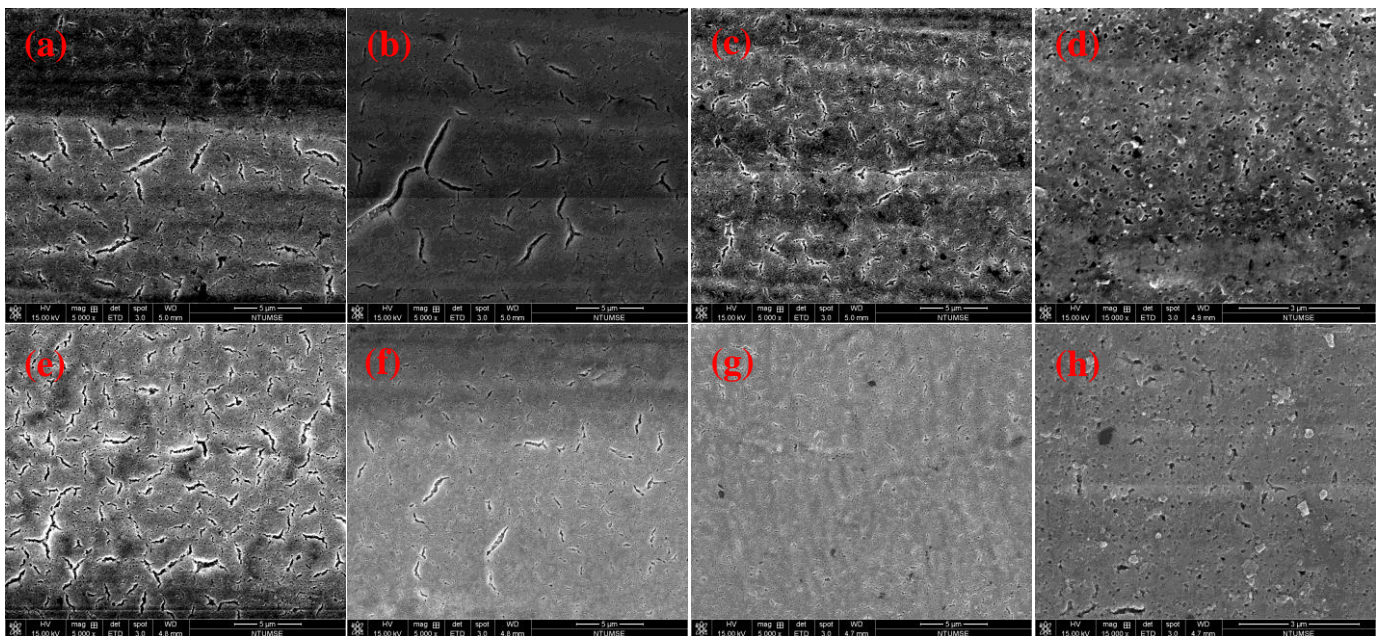


圖 4.68 各實驗室塗膜試片退火後塗膜表面形貌觀察-  
(a)編號 01, (b)編號 02, (c)編號 04, (d)編號 05,  
(e)編號 07, (f)編號 08, (g)編號 10, (h)編號 11

## 4.5 抗蝕能力分析

### 4.5.1 鹽霧試驗

表 4.7 為中鋼公司針對型號 35CS250 與 35CS250H 兩鋼片塗膜後的抗蝕能力測試結果；表 4.8 為針對各型號鋼片塗膜抗蝕能力的分析結果，圖 4.69 為鹽霧試驗對照圖片。如表 4.8 與圖 4.69 所呈現，型號 35CS250 的鋼片塗膜有較佳的抗蝕能力表現，在測試時間 24 小時後，腐蝕面積仍保持約 10% 的面積；型號 35CS250H 的鋼片塗膜抗蝕能力則明顯較差，在測試時間經過 24 小時，表面紅鏽覆蓋面積已超過 50%。而型號 MS08 的鋼片塗膜有最差的抗蝕能力，此部分結果也與中鋼測試結果相似。

表 4.7 中鋼商用電磁鋼片鹽霧試驗腐蝕面積

底材品級	35CS250	35CS250H	MS08
鹽霧試驗(7h)	<1%	<1%	50%

表 4.8 各型號鋼片塗膜退火前鹽霧試驗腐蝕面積

	35CS250	35CS250H	MS08
0h	0%	0%	0%
6h	<5%	10%	30%
12h	<5%	30%	>50%
24h	10%	>50%	>50%
48h	20%	>50%	>50%
96h	40%	>50%	>50%



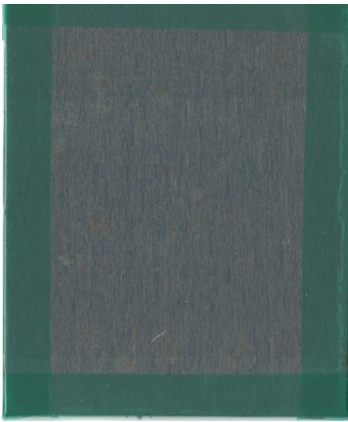




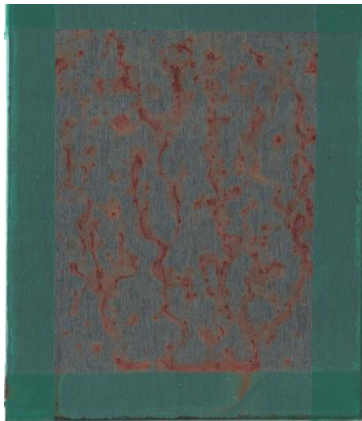
	35CS250	35CS250H
0h		
6h		
24h		
48h		

圖 4.69 各試片退火前 SST 測試結果



#### 4.5.2 極化曲線分析

透過極化曲線的分析，更深入了解各型號鋼片間抗蝕能力的差異，圖 4.70 為極化曲線分析的結果；表 4.9 為腐蝕電位及腐蝕電流的計算結果，表中明顯發現，型號 35CS250 的鋼片塗膜有較小的腐蝕電流，即有較佳的抗蝕能力，此部分結果與鹽霧試驗結果相同。而藉由比較圖中的極化曲線，兩鋼片塗膜的陽極部分差異不大，最主要的差異來自陰極的部分，型號 35CS250 的陰極曲線明顯受到抑制，而造成抑制的原因推測為塗膜阻擋能力的差異。將此結果搭配微結構的觀察，推測陰極抑制的效果與塗膜中的孔洞大小及界面鍵結強度有關，因為阻擋能力提升而使腐蝕因子不易穿過塗膜攻擊底材，故此塗膜有較佳的抗蝕能力。

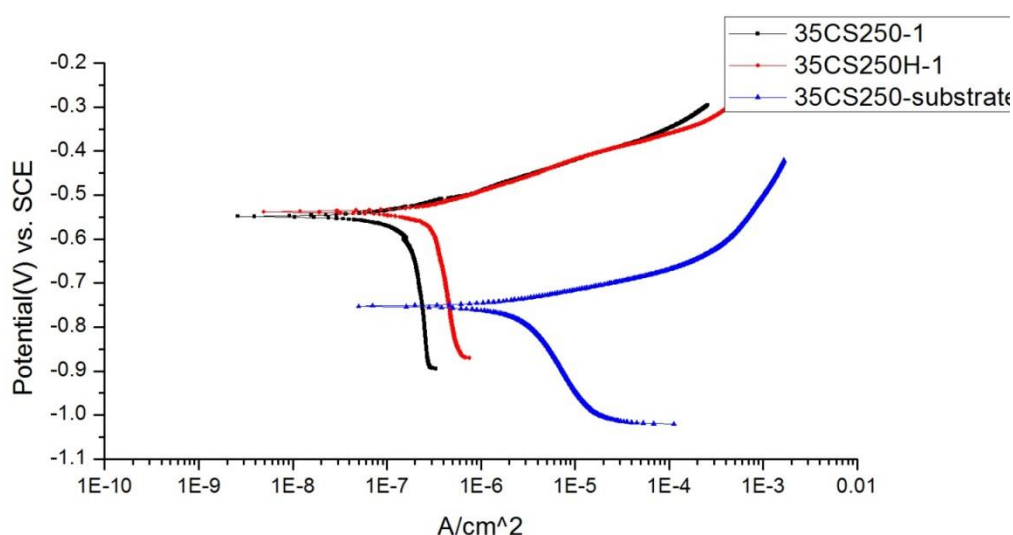


圖 4.70 各型號鋼片塗膜極化曲線分析結果

表 4.9 腐蝕電位及腐蝕電流計算結果

	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
<b>35CS250</b>	-0.548	1.169×10 <sup>-7</sup>
<b>35CS250H</b>	-0.538	2.769×10 <sup>-7</sup>
<b>Substrate(35CS250)</b>	-0.753	2.231×10 <sup>-6</sup>

## 第五章 結論




本研究主要針對電磁鋼片上的絕緣鍍層及鋼片本身做深入分析，希望透過分析結果找出造成塗膜附著性及抗蝕性差異的原因。而此部分的結論主要分成兩部份：

### 1. 底材反應性

- (1) 鋼片表面色澤差異主要來自表面氧化層結構差異，合金元素中未添加銻元素的鋼片表面氧化層為氧化鐵與氧化鋁所組成，而添加銻元素的鋼片表面氧化層則主要由氧化鋁組成。
- (2) 鋼片表面氧化層結構差異，推測為鋼片成分中的銻元素所造成，銻元素在退火過程中會析出於晶界，影響晶界處元素的擴散，使鐵離子不利透過晶界至表面與氧結合形成氧化物。在有添加銻元素的鋼片中，氧化層結構中沒有氧化鐵的產生；在不含銻元素的鋼片中，氧化層中有氧化鐵生成，而氧化鐵結構較為鬆散，使整體氧化層結構較為疏鬆。
- (3) 透過電化學量測塗膜的電容值，不含銻元素的鋼片電容值較大，即鋼片表面氧化層結構較為疏鬆；含銻元素的鋼片電容值較小，即鋼片表面氧化層結構較為緻密。
- (4) 鋼片表面形成疏鬆的氧化層則影響鋼材與塗料的反應，塗料越容易穿過疏鬆氧化層與底材發生反應，反應性較高，即界面產生的鍵結也較強，後續塗膜的附著性也較佳。

### 2. 塗膜裂紋大小

- (1) 塗膜退火後的色澤差異主要來自退火後產生的裂紋大小差異，當裂紋較細或較淺時，腐蝕因子較不易穿過塗膜攻擊底材，塗膜內部氧化鐵含量少，塗膜呈三價鉻色澤；當裂紋較粗或較深時，腐蝕因子容易攻擊底材，則生成暗紅色氧化鐵於塗膜中，改變塗膜色澤。

- 
- (2) 鋼片塗膜在後續的退火過程中，由於塗膜與鋼片的膨脹係數差異及塗膜收縮時的體積變化，使得塗膜內部有應力的產生，而當塗膜中的張應力超過本身或是界面處所能承受的量，塗膜便會被拉開而產生裂紋。
- (3) 在彎曲試驗中，過大的裂紋使塗膜容易破裂至底材，並沿著界面處破裂，影響附著性。
- (4) 調整塗料中樹脂的比例及塗膜的厚度，可以有效改善退火後產生的裂紋大小，進一步提升塗膜的附著性。

## 第六章 未來展望

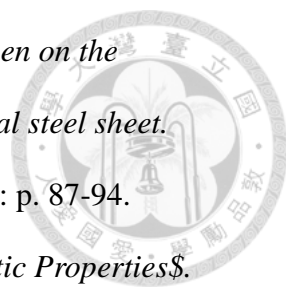
本研究主要針對不同合金元素組成的各型號鋼片底材表面與後續塗膜做微結構觀察及分析，希望透過實驗來了解塗膜過程中，鋼材本身與塗料的反應及後續塗膜微結構的差異，藉此研究並比較造成塗膜退火後附著性差異的主要原因。而透過此次研究發現，改善退火後塗膜裂紋大小及底材的反應性，可以有效提升退火後塗膜的附著性。因此，對於改善電磁鋼片絕緣塗膜特性的未來展望有四：

1. 深入了解銻元素於退火過程中表面偏析的現象，透過與 Lyudkovsky 所提出的文獻相互比較，了解不同銻含量、不同退火參數對鋼片退火後氧化層厚度及結構所造成的差異。
2. 針對電磁鋼片表面氧化層做更深入的分析，透過特定合金元素(如 Al、Si 等)的調控，深入了解各個元素在退火過程中所扮演的角色，並了解其如何影響並改變表面氧化層的結構，進而影響後續塗膜的附著性。
3. 針對退火後的塗膜裂紋大小做檢測，透過電化學分析，觀察 EIS(交流阻抗)的變化與趨勢，並搭配電路元件模擬，藉此評估退火後塗膜的裂紋大小，並以此結果針對退火後塗膜表面形貌做初步的檢測。
4. 針對絕緣塗層的塗料配方做調控，透過控制有機及無機鹽類的比例、pH 值等參數，觀察塗膜微結構的改變，並分析其對塗膜的絕緣特性、抗蝕能力及附著性的影響。

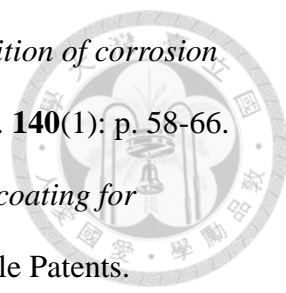
## 第七章 參考文獻



1. 蕭一清, 綠色鋼材—電磁鋼片的發展與應用. 永續產業發展季刊. 2012.
2. WU, J.-C., P.-C. SUN, and P. CHEN, *The Application of Phosphate Treatment for Chromium-Free Insulating Coating on Electrical Steel*.
3. Jenko, M., et al., *AES studies of antimony surface segregation in non-oriented silicon steel*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1994. **133**(1-3): p. 229-232.
4. Littmann, M., *Iron and silicon-iron alloys*. IEEE Transactions on Magnetism, 1971. **7**(1): p. 48-60.
5. Shimanaka, H., et al., *Recent development of non-oriented electrical steel sheets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1982. **26**(1): p. 57-64.
6. 黃振賢, 修訂二版 機械材料. 新文京開發出版股份有限公司, 民國 92 年, 2003. **6**: p. 233.
7. Coombs, A., et al., *Review of the types, properties, advantages, and latest developments in insulating coatings on nonoriented electrical steels*. IEEE transactions on magnetism, 2001. **37**(1): p. 544-557.
8. Takashima, M., et al., *Nonoriented electrical steel sheet with low iron loss for high-efficiency motor cores*. IEEE transactions on magnetism, 1999. **35**(1): p. 557-561.
9. Petrovic, D.S., *Non-oriented electrical steel sheets*. Materiali in tehnologije, 2010. **44**(6): p. 317-325.
10. Haiji, H., et al., *Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996. **160**: p. 109-114.
11. Takada, Y., et al., *Commercial scale production of Fe-6.5 wt.% Si sheet and its magnetic properties*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(10): p. 5367-5369.

- 
12. Nakayama, T. and N. Honjou, *Effect of aluminum and nitrogen on the magnetic properties of non-oriented semi-processed electrical steel sheet*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000. **213**(1): p. 87-94.
  13. Beckley, P. and G. Sujana, *Steels, Silicon Iron-Based: Magnetic Properties*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). Oxford: Elsevier, 2001: p. 8847-51.
  14. Matsuo, M., *Texture control in the production of grain oriented silicon steels*. ISIJ international, 1989. **29**(10): p. 809-827.
  15. Li, M., et al., *Effect of annealing parameter on microstructure and magnetic properties of cold rolled non-oriented electrical steel*. Transactions of nonferrous metals society of China, 2007. **17**(s1A): p. s74-s78.
  16. Lyudkovsky, G., *Method for suppressing internal oxidation in steel with antimony addition*. 1983, Google Patents.
  17. Lyudkovsky, G., *Steel with antimony addition*. 1984, Google Patents.
  18. Lyudkovsky, G. and P.K. Rastogi, *Effect of Antimony on Recrystallization Behavior and Magnetic Properties of a Nonoriented Silicon Steel*. Metallurgical transactions A, 1984. **15**(2): p. 257-260.
  19. Lyudkovsky, G., *The effect of antimony on internal oxidation and magnetic properties of Si-Al electrical steels*. IEEE transactions on magnetics, 1986. **22**(5): p. 508-510.
  20. Nakayama, T., et al., *Effect of antimony surface treatment on nitrogen absorption during batch annealing of an electrical steel sheet*. Journal of materials science, 1997. **32**(1): p. 119-122.
  21. Takashima, M., T. Obara, and T. Kan, *Texture improvement in high-permeability nonoriented electrical steel by antimony addition*. Journal

- of materials engineering and performance, 1993. **2**(2): p. 249-254.
22. Vodopivec, F., et al., *Effect of antimony of energy losses in non-oriented 1.8 Si, 0.3 Al electrical sheets*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1991. **97**(1-3): p. 281-285.
23. Jenko, M., et al., *Influence of antimony on the texture and properties of 2% Si, 0.3% Al steel for non-oriented sheet*. Le Journal de Physique IV, 1995. **5**(C7): p. C7-225-C7-231.
24. Rodrigues, M.F., et al., *Texture and magnetic properties improvement of a 3% Si non-oriented electrical steel by Sb addition*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013. **331**: p. 24-27.
25. Lyudkovsky, G., A. Preban, and J. Shapiro, *The influence of annealing conditions on the internal oxidation and magnetic properties of silicon-aluminum bearing electrical steels*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(3): p. 2419-2421.
26. PENG, K.-Y., et al., *High-Performance Chromium-Free Coatings for Electrical Steels*.
27. Hanejko, F.G., G.W. Ellis, and T.J. Hale, *APPUCATION OF HIGH PERFORMANCE MATERIAL PROCESSING-ELECTROMAGNETIC PRODUCTS*. 1998.
28. Beckley, P., et al., *Impact of surface coating insulation on small motor performance*. IEE Proceedings-Electric Power Applications, 1998. **145**(5): p. 409-413.
29. Lindenmo, M., A. Coombs, and D. Snell, *Advantages, properties and types of coatings on non-oriented electrical steels*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000. **215**: p. 79-82.

- 
30. Kendig, M., et al., *Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys*. Surface and Coatings Technology, 2001. **140**(1): p. 58-66.
31. Akanuma, K., H. Koshiishi, and N. Urushiyama, *Insulation coating for electrical steel sheet and method of application*. 1972, Google Patents.
32. Haselkorn, M.H., *Insulative coating composition for electrical steels*. 1985, Google Patents.
33. KUO, C.-K. and J.-C. WU, *Analysis of Microstructure for Insulating Coating on Non-Oriented Electrical Steel*.
34. Ding, Y., et al., *Coating induced residual stress in nonoriented electrical steel laminations*. Journal of Materials Research, 2014. **29**(16): p. 1737.
35. Mott, N., *The theory of the formation of protective oxide films on metals, II*. Transactions of the faraday society, 1940. **35**: p. 472-483.
36. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 1974: National Association of Corrosion.