

熱軋鋼捲氧化銹皮的酸洗原理與影響酸洗的要因

張 耀 南

中鋼公司研究發展處

摘 要

鋼胚經熱軋及後續冷卻均會有銹皮生成，爲了後續之冷軋作業或其他用途，往往需要酸洗。本文是介紹酸洗的原理、影響酸洗的要因與工業上設定連續酸洗線之最佳酸洗條件的方法。

Abstract

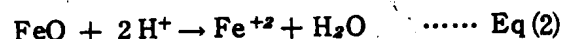
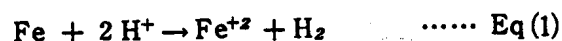
Scaling always occurs on steel after hot rolling and subsequent cooling. It's often necessary to remove the scale by pickling for cold rolling or other further applications. This paper is to introduce the principles of pickling and its affecting factors as well as the optimum condition in industrial pickling line.

I、前 言

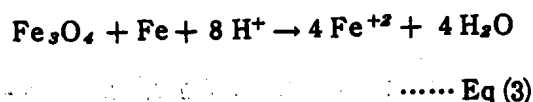
鋼胚經熱軋及後續冷卻均會有銹皮生成，爲了製作冷軋鋼片或其他用途，往往需要將銹皮去除，基於經濟效益和連續操作的便利，去除大量產品銹皮最有效的方法是酸洗，酸洗是以酸液將金屬上的氧化物或銹皮洗除的一種過程。由於鋼材本身的特性和酸液的種類、濃度、溫度和其他影響酸洗之條件含蓋的範圍甚廣，吾人需瞭解其影響的要因及其原理，以做為設定最佳酸洗條件的參考。

I、酸洗的原理

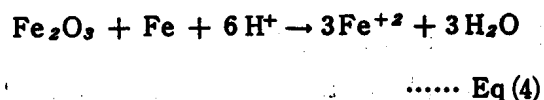
鋼材經氧化後銹皮一般均有三種組成： FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ，由於含氧量的不同， Fe_2O_3 在最外層，依銹皮模式在酸洗時應由 Fe_2O_3 先溶解， Fe_3O_4 次之， FeO 最後溶解。但其實不然，鋼材銹皮實際上會有隙縫、孔洞等缺陷，酸液會經此些缺陷到達內部進行溶解，而銹皮在酸液中 FeO 溶解速率最快， Fe_3O_4 次之， Fe_2O_3 最慢⁽¹⁾，當酸液經這些缺陷到達底材（Base Metal）時，底材和 FeO 被溶解，反應式是⁽²⁾⁻⁽⁴⁾：



FeO 溶解後，酸液建立起 Fe / 酸液 / Fe_3O_4 局部電池， Fe_3O_4 進行還原溶解，反應式是：



Fe_3O_4 溶掉後，若尚有機會建立 Fe / 酸液 / Fe_2O_3 局部電池（實際上這個局部電池並不多見），則 Fe_2O_3 亦會依下式進行還原溶解：



此外， FeO 溶解後，產生 Fe^{+2} ，溶液體積膨脹，則會使外層的 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 剝離⁽⁵⁾。所以鋼材內層銹皮的酸洗是靠溶解來進行，外層銹皮則有部份是靠剝離來進行。在 HCl 中， FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 三種氧化鐵都可溶解，但是在 H_2SO_4 中，祇有 FeO 可溶解⁽⁴⁾，因此在 H_2SO_4 中，外層銹皮的剝離顯示較重要的角色。以上所介紹的是靜態酸洗的原理，實際上若爲連續酸洗作業，則動態酸洗大部份銹皮

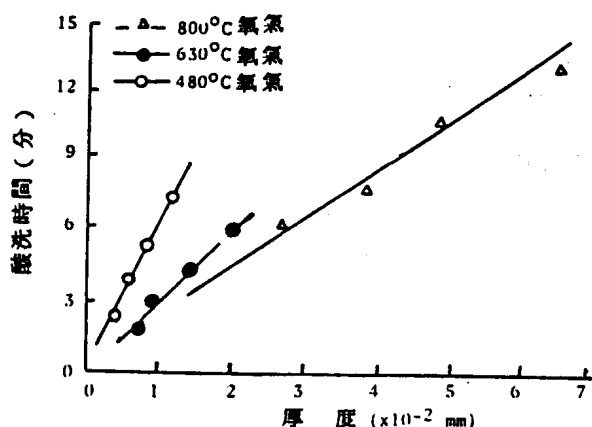


圖 1：鋼材於不同溫度下氧化生成銹皮之厚度和靜態酸洗時間之關係 (13.5% HCl, FeCl₂: 225.6 g/l, 抑制劑 B: 900ppm, 35°C) (6)

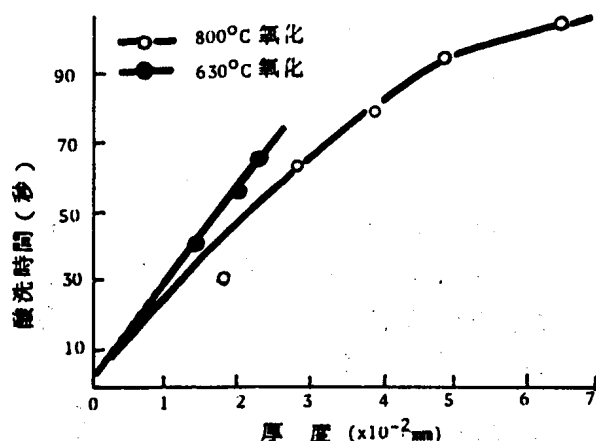


圖 2：鋼材於不同溫度下氧化生成銹皮之厚度和動態酸洗時間之關係 (8.2% HCl, 0.25% 抑制劑 A, Fe²⁺: 3.9%, 85°C, 230m/min) (6)

是利用鋼材和酸液之相對速度沖除的。

II、影響酸洗的因素：

影響鋼材酸洗的因素很多，茲依銹皮、酸液和鋼材三方面分別描述如下：

II-1 銹皮

由上節酸洗原理的介紹，吾人可瞭解氧化銹皮的厚度、組成和缺陷率深深地影響著酸洗的速率。

II-1-1 銹皮厚度

魏⁽⁶⁾曾發現在 35°C × 13.5 wt% HCl 中，靜態酸洗洗淨所需的時間與銹皮厚度有成線性之關係如圖 1. 所示，但是

在 85°C × 8.2 wt% HCl 中，做 230 m/min 動態酸洗時此種線性關係已不存在，且酸洗所需時間比靜態酸洗要少很多，雖然此時間亦隨銹皮厚度的增加而提高如圖 2. 所示，這些結果與前人所提靜態酸洗的機構是靠銹皮在酸液中的溶解⁽⁷⁾，動態酸洗的機構有一部份是靠鋼材和酸液之相對運動而沖除的說法⁽⁸⁾⁽⁹⁾非常吻合。至於熱軋鋼捲影響銹皮厚度的因素當然很多，譬如愈厚的鋼材由熱傳導的關係，一般都比薄鋼材冷卻得慢，因此長成的銹皮也較厚⁽⁵⁾；軋延溫度、完軋溫度、成捲溫度愈高或軋延速度愈慢，則鋼材處在高溫的時間較久，銹皮也愈厚⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾，但是軋延速度提高至某一限度時，若繼續提高，則噴水時間不夠，會使成捲溫度也提高，因此如何正確控制速度，需要長久經驗的累積。

II-1-2 銹皮組成

銹皮組成的影響，已如上節所述，FeO 最易溶解，Fe₃O₄ 次之，Fe₂O₃ 最慢。從圖 3. 之 Fe-O 平衡相圖⁽¹¹⁾，吾人可知在 570°C 以上有 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 三種銹皮存在，而在 570°C 以下只生成 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃，FeO 為不穩定相而不會生成。圖 4.⁽²⁾ 顯示當溫度升高至 570°C 以上甚至高達 1000°C 時，FeO 含量佔了銹皮的大部份 (~95% 厚度)，當溫度降至 570°C 以下時在高溫生成的 FeO 會分解成 Fe₃O₄ 和 α-Fe⁽¹⁾⁽⁴⁾，但是當溫度由高溫急速冷卻至 570°C 以下時，基於動力學的觀點仍會有部份的 FeO 殘留⁽¹²⁾。因此鋼材軋延後，冷卻速率愈快，殘留的 FeO 愈多，酸洗速率也愈快⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾。此外，如成捲溫度太高，仍然在分解溫度時，FeO 就都變成 Fe₃O₄ 和 Fe，或軋延速度太慢使噴水時間增長會增加 Fe₃O₄ 含量 (在水蒸氣中會促進 Fe₃O₄ 的生成⁽⁵⁾)，太厚的鋼材因熱傳導的關係也會降低 FeO 含量，這些因素都會對酸洗速率產生不良影響。

II-1-3 銹皮缺陷率

銹皮的缺陷率愈高，酸液經孔隙滲入內部以造成 Fe/酸液/銹皮局部電池的機

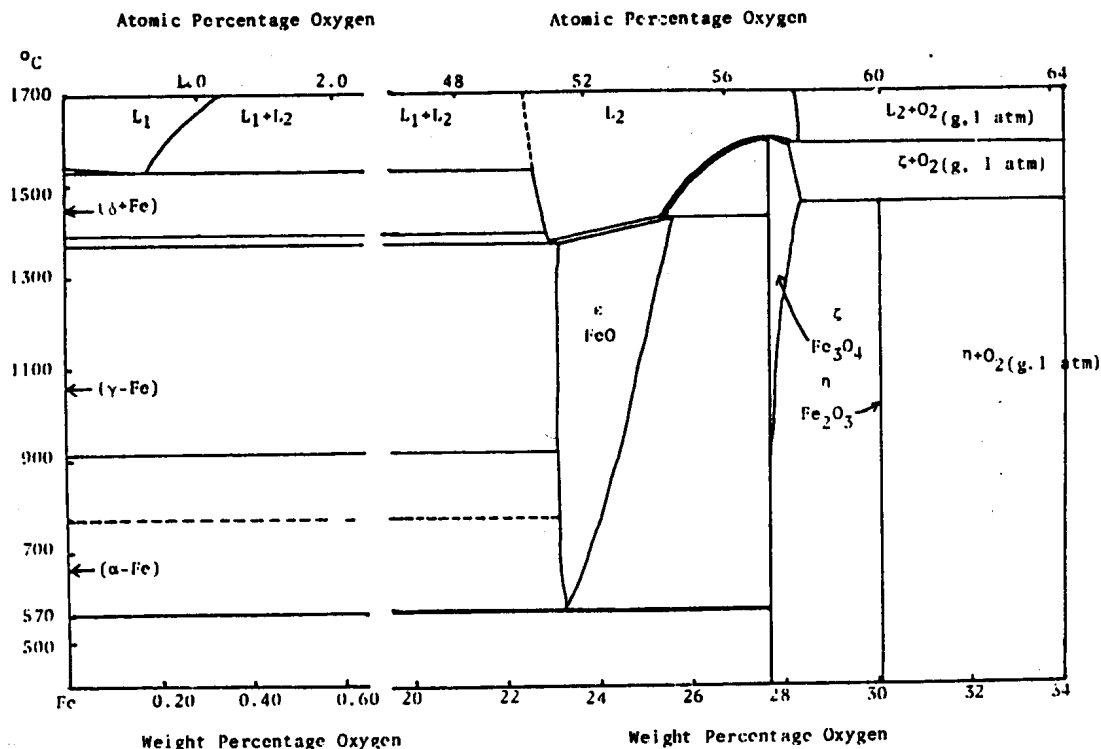
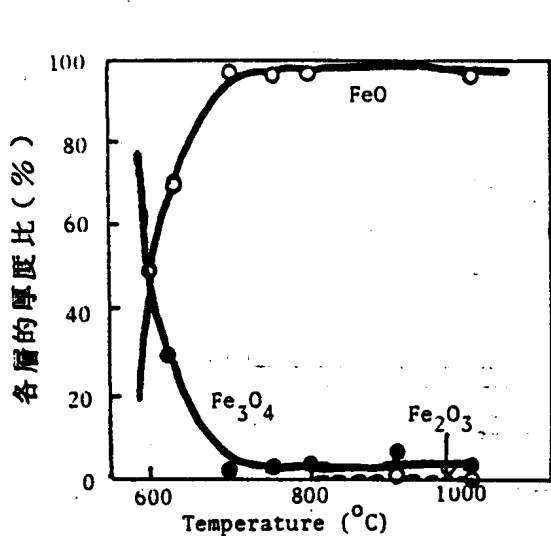
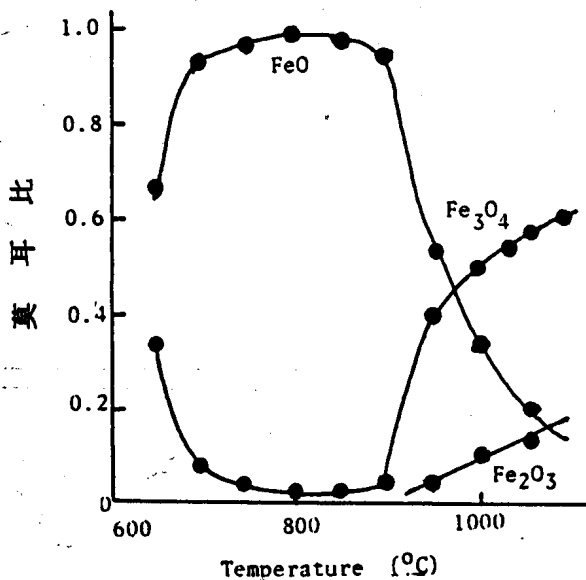


圖 3：鐵-氧在一大氣壓下之平衡相圖(II)。



(a) 銹皮組成的厚度比。



(b) 銹皮組成的莫耳比

圖 4：鐵於一大氣壓氧氣中加熱溫度和銹皮組成之關係⁽²⁾。

會也愈大，有提高酸洗速率的作用⁽¹⁾⁽³⁾。事實上，FeO和Fe₃O₄是p型半導體，Fe₂O₃是n型半導體⁽⁶⁾，這些銹皮本身就已含有或多或少的缺陷，但實用上利用防蝕工程七十六年六月第一卷第十期 35

銹皮的缺陷而提高酸洗速率的主要途徑是銹皮破裂 (Scalebreaking)，Hudson等人⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾曾試驗出用回火軋延 (Temper Rolling) 使銹皮破裂在H₂SO₄中

所提高的酸洗速率比在 HCl 中提高的速率多（前者提高 50%，後者最多祇提高 10%），其原因是 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 都可溶於 HCl 中，但祇有 FeO 可溶於 H_2SO_4 (4) 因此在 HCl 中做靜態酸洗主要是靠銹皮的溶解，而在 H_2SO_4 中是靠酸液經外層銹皮的孔隙進入內部進行銹皮的溶解與剝離，故銹皮破裂增加酸液滲入的機會在 H_2SO_4 中的表現比在 HCl 中好，Dunaevskii 等人 (15) 用彎曲的方法 (Bending) 破裂銹皮亦證實在 H_2SO_4 中酸洗的速率提高得比在 HCl 中更多，其他做過破裂銹皮之酸洗的人尚有很多 (16)~(19)。筆者曾以冷軋技術 (Cold Rolling) 破裂熱軋鋼捲的氧化銹皮 (20)(21)，結果顯示其在 HCl 中對靜態酸洗的影響祇能使速率提高 11%，而對動態酸洗速率的影響却能提高 36~70%，此乃因靜態酸洗速率提高的機構是破裂銹皮增加了酸液經孔隙滲入內部的機會，而動態酸洗除了此種機構外尚有一部份是靠破裂銹皮對鋼材黏附性的減弱。

II-2 酸 液

酸洗作業中，酸液影響酸洗的因素有酸液的濃度、溫度、種類、鐵離子含量、酸洗抑制劑的添加量及鋼捲酸洗時的輸送速度。

II-2-1 酸液濃度與溫度

Hudson 等人 (22) 曾以實驗方式導出在 HCl 中酸洗熱軋鋼捲恰好洗淨所需的時間 t_p 與 HCl 之濃度 C_{HCl} 和溫度 T 有如下之關係：

$$\log t_p = A + B \log C_{\text{HCl}} + \frac{D}{T(^{\circ}\text{C}) + 273} \quad \dots\dots \text{Eq (5)}$$

上式中 A 、 B 、 D 是常數，與酸洗時其他因子（如鋼材、鐵離子濃度、抑制劑之添加……）有關，通常 A 、 B 是負值， D 是正值。不僅靜態酸洗如此，動態酸洗亦滿足此方程式 (6)(8)(23)；不僅完整銹皮如此，破裂銹皮的酸洗亦滿足此方程式 (20)(2)。在 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HBF_4 、 HF 等其他酸液中亦有這種酸洗速率隨酸液濃度或溫度的升高而提高的趨勢，但前人的

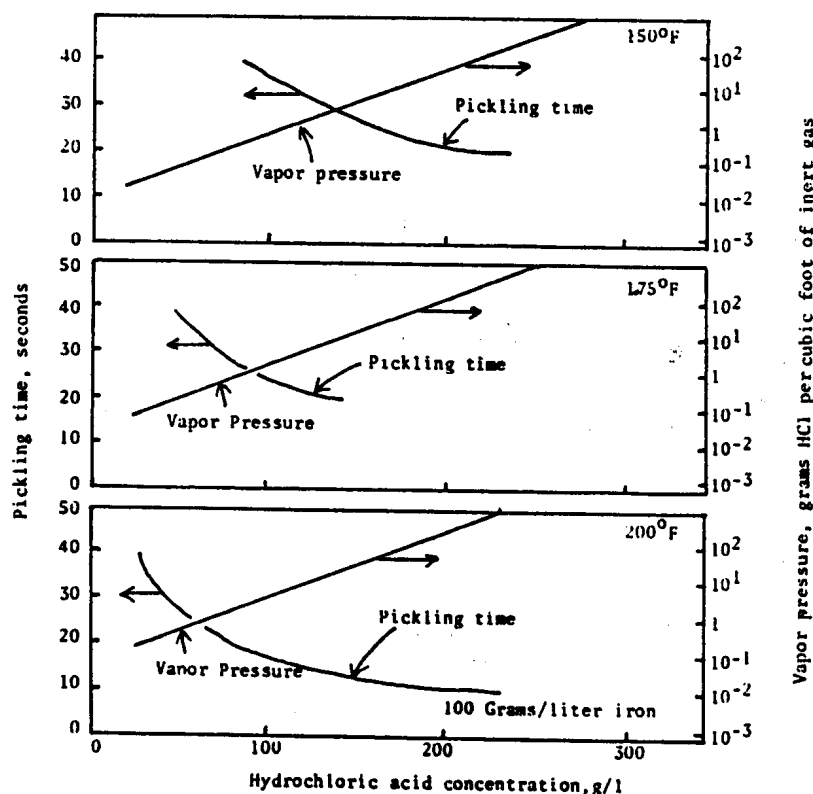


圖 5：鋼材在含 100 g/l 之 Fe^{+2} 的 HCl 酸液中
溫度與酸液濃度對酸洗時間和 HCl 蒸氣的影
響 (14)。(27)。

實驗數據^{(10)(14)(24) - (26)}仍不足以建立類似Eq (5)之關係式。雖然在HCl中log t_p和log C_{HCl}有成線性的關係，但是當HCl蒸氣太多時，此種線性關係不再成立，其影響可由圖5。⁽¹⁴⁾⁽²⁷⁾之結果看出。而且從該圖可看出當酸液濃度提高時，HCl蒸氣壓也升高，但是溫度提高而使HCl蒸氣壓升高的影響則較小，HCl蒸氣的不良影響主要是在造成環境污染而不在酸洗速率，因此為了有效控制此種不良影響，較佳的酸洗條件是選擇在高溫度、低鹽酸濃度酸洗，譬如使用130 g/l HCl在150 °F或使用45 g/l HCl在200 °F都可在30秒內將銹皮洗淨，但是前者產生的HCl蒸氣是後者的2.5倍，至於蒸氣含量則可以DOW公司⁽²⁸⁾所導出的下列公式來計算：

$$\log C_{HCl(g)} = -6.466 + 0.01715 t + 0.2028 C_{HCl(soln)} + 0.07313 C_{FeCl_2(soln)} \quad \dots \text{Eq (6)}$$

$C_{HCl(g)}$ 是HCl蒸氣含量 (g HCl / ft³ 純氣)，t是溫度 (°F)， $C_{HCl(soln)}$

是HCl酸液濃度 (wt %)， $C_{FeCl_2(soln)}$ 是酸液中FeCl₂濃度 (wt %)。可見Fe⁺²的存在雖然對酸洗速率影響不大 (見Ⅱ-2-3)，但是對HCl蒸氣的影響很大。

Ⅱ-2-2 酸液種類

酸洗液的種類很多，不同的酸液當然會有不同的效果，茲將一般低碳熱軋鋼材常用的HCl和H₂SO₄優缺點列於表1以供比較⁽⁴⁾，除此以外，用HCl酸洗在一般條件下亦可獲得比H₂SO₄更快的酸洗速率，但是破裂銹皮則不一定如此，原因已如上節所述：在HCl中靜態酸洗主要是靠銹皮的溶解，在H₂SO₄中則是靠溶解和剝離。至於在其他酸液中，使用HF的酸洗效果比HCl或H₂SO₄差，但是其對底材的溶解比用HCl或H₂SO₄甚小⁽²⁶⁾，因此不一定要添加抑制劑。使用HBF₄酸洗也是不一定要加抑制劑⁽²⁵⁾，但是用H₃PO₄酸洗則需加抑制劑⁽²⁴⁾。

Ⅱ-2-3 鐵離子濃度

由前節之酸洗原理的介紹吾人可明瞭酸洗液中往往含有Fe⁺²，此種鐵離子的存

表 1：比較H₂SO₄和HCl酸洗液之優缺點⁽⁴⁾。

酸 液	優 點	缺 點
H ₂ SO ₄	1. 產生的蒸氣較少 2. 酸液體積小，易於攜帶 3. 可得較高的濃度 4. 消耗量低，大約祇有HCl之一半	1. 酸洗後鋼材表面品質較差 2. 酸液中的鐵離子會減低酸洗速度 3. 操作溫度較高，因此加熱費用高
HCl	1. 酸洗後鋼材表面較均勻光亮 2. 較不易發生過度酸洗 3. 鐵離子濃度可高達13~15 wt % 4. 加熱費用較低 5. 較易清洗	1. 易產生腐蝕性的蒸氣 2. 價錢較貴

在或多或少會抑制氧化鐵的溶解而影響酸洗，Hudson 等人⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾的結果顯示在 H_2SO_4 中當 Fe^{+2} 含量從零增加至 15 g $FeSO_4$ / 100 ml 酸液時，酸洗時間隨 Fe^{+2} 含量的增加而增加，但是在 HCl 中不論 Fe^{+2} 含量從零增加到 175 g $FeCl_2$ / l 酸液⁽⁶⁾ 或是 100 g Fe^{+2} / l 酸液⁽¹⁴⁾ 酸洗時間增加的趨勢則甚小。其他酸液如在 HF 中，此種增加的趨勢更大⁽²⁶⁾，但是由於 FeF_2 在 HF 中的溶解度 (Solub-

ility) 此 $FeCl_2$ 在 HCl 中甚小⁽²⁶⁾⁽²⁹⁾， FeF_2 較易結晶出來再製造 HF 酸液，所以用 HF 酸洗比用 HCl 酸洗較易回收酸液。至於 HF ，鐵離子的影響亦較小 (0 ~ 43 g Fe^{+2} / l 酸液)⁽²⁵⁾，但是在 H_3PO_4 酸洗液中鐵離子的影響仍很大 (0 ~ 120 g Fe^{+2} / l 酸液)⁽²⁴⁾。

II-2-4 抑制劑的影響

鋼材在酸洗時，由於各部位的銹皮不會恰好在同一時候洗淨，先洗淨部位的底

表 2：鋼帶酸洗會發生之問題、現象及解決對策⁽³⁰⁾。

問 題	現 象	對 策
No 1 過度酸洗 (overpickling)	鋼材表面有嚴重侵蝕現象，且變得粗糙，顏色轉為黑色。	1 增加抑制劑的添加量。 2 降低酸洗液溫度及酸的濃度。 3 縮短酸洗時間。
No 2 酸洗不完全 (under pickling)	鋼材表面仍有殘存銹皮。	1 增加酸洗液的溫度及酸的濃度。 2 增加酸洗時間。 3 減少抑制劑的添加量。 4 降低酸洗液中鐵離子含量。
No 3 孔 蝕 (pitting)	鋼材表面有許多圓而深的小孔，特別是在切邊和加工的地方發生。	1 與問題 No 1 同。 2 確定酸和抑制劑的穩定性。 3 檢查酸液污染的程度。
No 4 起 泡 (blistering)	鋼材表面有隆起的現象，其原因可能為氫氣侵入鋼材，和 C、S、P 作用之氣泡上升所造成。	1 選擇適當的抑制劑和操作溫度，以減低此現象。
No 5 氫 脆 化 (hydrogen embrittlement)	氫氣侵入鋼材內部，使鋼材變脆。	1 必要時於酸洗後，將鋼材施以熱處理。 2 選擇適當之抑制劑。
No 6 油或渣浮於酸洗槽表面	酸洗槽表面有黑色或紅色的渣。	1 酸洗前利用鹼性清潔劑去除浮渣。 2 檢查酸液污染程度。 3 檢查抑制劑之穩定性。
No 7 在清洗槽或清洗與烘乾之間生銹	鋼材表面有綠色或紅棕之污染物，但不是在酸洗完立即發生。	1 在最後一個酸洗槽提升酸的濃度和降低鐵離子濃度。 2 增加清洗槽之水流，以降低鐵離子濃度。 3 減少自清洗槽至烘乾機之搬送時間。
No 8 酸洗後有水珠附着	鋼材表面有水珠附着在上面。	1 必要時，利用鹼性清潔劑於酸洗前，先將殘餘的油、脂肪酸等去除。

表 3：酸洗鐵或鋼常用的有機抑制劑 (31)。

Elemental Composition	Compound	Application
C, H, O	acetylenic alcohols and allenic alcohols organic acids pyrylium salts olefinic polymers	various acids and metals steel in HCl Fe and Ni in HCl Fe in HCl
C, H, N	pyridines, quinolines, onium ions polymethylene imines aliphatic amines saturated and partially saturated N-rings, such as piperidines, pyrrolidines, and pyrimidines aldehyde-amine condensation products cyano-ethylated amines stearylamine propargyl benzylamine	Fe in HCl and H ₂ SO ₄ Fe in HCl Al, Mg, Fe in HCl steel in various acids mild steel in HCl Fe in H ₂ SO ₄ Fe in acids Fe in HCl
C, H, S	organic sulfides sulfonium compounds	Fe in H ₂ SO ₄ Fe in various acids
C, H, N, O	quinolinols N-2-propynyl morpholine, polymerized 4- hydroxy piperidines, cyclic and heterocyclic ketoamines	Fe in HCl
C, H, S, O	dibenzyl sulfoxide, xanthates, aryl and alkyl suloxides, sulfonic acids	Fe in acids
C, H, N, S	thioureas, organic thiocyanates	Al, Fe in acids, Mg in HCl
C, H, S, N, O	thiazoles, thiazines propylene oxide adducts of thioureas dodecylpyridinium xanthate thiomorpholine, phenothiazine, and derivatives, sulfoximines sulfonated imidazolines, etc.	Fe in H ₂ SO ₄ Fe in H ₂ SO ₄ and citric acid Fe in HCl Fe in H ₃ PO ₄
organic phosphorus compounds	organic phosphorus compounds	Fe in HCl
organic compounds of phosphorus and selenium	O.O.O. triethyl selenophosphate	Fe in HCl
organic halides	halogenated aromatics, chlorinated amines	Fe in acids

材會受到酸液的腐蝕而進行 Eq (1) 之反應，造成所謂的過度酸洗 (Overpickling)，因此酸液中往往需要添加抑制劑，其他在酸洗時鋼材品質常會遇到的問題、現象及解決對策則列於表 2⁽³⁰⁾。而表 3⁽³¹⁾ 所列的是酸洗鐵或鋼常用的有機抑制劑。無機酸洗抑制劑則大多是砷、錫、鐵、銅、鹵素等的離子⁽³²⁾。抑制劑抑制的原理很多人說法不一⁽³²⁾，不過較常為人所接受的乃是抑制劑吸附在底材表面防止腐蝕，因此抑制劑的添加難免會影響酸洗速率，而好的抑制劑是不會使酸洗速率減慢，又有較高的 I 值，I 值是抑制百分率 (% Inhibition)，其表示法如下式⁽²³⁾⁽³³⁾：

- (37)：

$$I = \frac{(\text{未加抑制劑之重量損失}) - (\text{加抑制劑之重量損失})}{\text{未加抑制劑之重量損失}} \times 100\% \quad \text{..... Eq (7)}$$

一般而言，試片經除去銹皮，再於此種高溫的酸洗液中浸 1 小時，評估方式為：

I > 95 % 為極佳，90 % < I < 95 % 為尚可，I < 90 % 差矣⁽²³⁾。鋼材的腐蝕受到抑制時 H₂ 的產生也會受到抑制，因此也有人⁽³³⁾⁽³⁴⁾ 以 L 值 (% Limitation of H₂ Absorption) 來評估抑制劑的好壞，L 值的表示法如下式：

$$L = \frac{C_{H_2} \text{ uninhibited} - C_{H_2} \text{ inhibited}}{C_{H_2} \text{ uninhibited}} \times 100 \% \quad \dots\dots \text{Eq (8)}$$

C_{H_2} 是鋼材所吸收的氫含量。但以此種方式評估抑制劑的人並不多，此乃因有些抑制劑（如 Thiourea）雖然能抑制鋼材的腐蝕，但也能促進 H_2 的吸收⁽³⁴⁾⁽³⁸⁾。Hudson 等人⁽³⁹⁾曾試驗 49 種抑制劑在 $93^\circ\text{C} \times 2 \text{ NH}_2\text{SO}_4$ 中酸洗的效果，發覺其效果不僅和抑制劑的種類有關，且與其濃度有關，Riggs 等人⁽⁴⁰⁾亦發覺抑制劑的效果與酸洗液的溫度有關，因此如何選擇合適的酸洗抑制劑需靠工作經驗的累積，其他做過酸洗抑制劑之研究的文獻尚有很多⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁶⁾。Thomas⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾曾對抑制劑在酸液中吸附在金屬表面的原因歸納成五種：第一種是抑制劑之極性或離子電荷與金屬表面之電荷間的靜電力，第二種是抑制劑藉電子轉移的方式與金屬間形成鍵結，第三種是抑制劑吸附在金屬表面上後，抑制劑和抑制劑間的交互作用而吸附更多的抑制劑，第四種是抑制劑與抑制劑起化學反應其生成物亦擔任抑制的角色，第五種是抑制劑與水分子之交互作用，有些抑制劑不易溶於水中，因此有金屬存在時易排除水分子而吸附在金屬表面。他亦將抑制劑吸附在金屬表面後防止酸液腐蝕的機構歸納成四種：第一種是抑制劑在金屬表面形成擴散障壁（Diffusion Barrier），第二種是金屬表面的原子因為與吸附的抑制劑之交互作用而喪失了擔任腐蝕反應之位置（Reaction Site）的角色，第三種是有些腐蝕是經由吸附在金屬表面的中間物質（Intermediate Species）而進行，但抑制劑的吸附可以擾亂這些中間物的形成，第四種是抑制劑的吸附改變了金屬與溶液間的電雙層（Electrical Double Layer）而影響腐蝕。

II-2-5 酸液與鋼材之相對運動

最後要談到酸液影響酸洗的因素就是它與鋼材間的相對運動，Hudson 等人⁽⁹⁾的結果顯示在 $66 \sim 93^\circ\text{C}$ 之 HCl 中酸洗

速率隨鋼材與酸液之相對速度的提高而升高，但是當速度達到 250 fpm 以上時其提高的情形則達到飽和（如圖 6 所示），其他文獻在 HCl 中⁽⁶⁾或是在 H_2SO_4 中⁽⁹⁾酸洗亦有類似的趨勢，此乃因相對運動易於將銹皮冲刷去除所致。

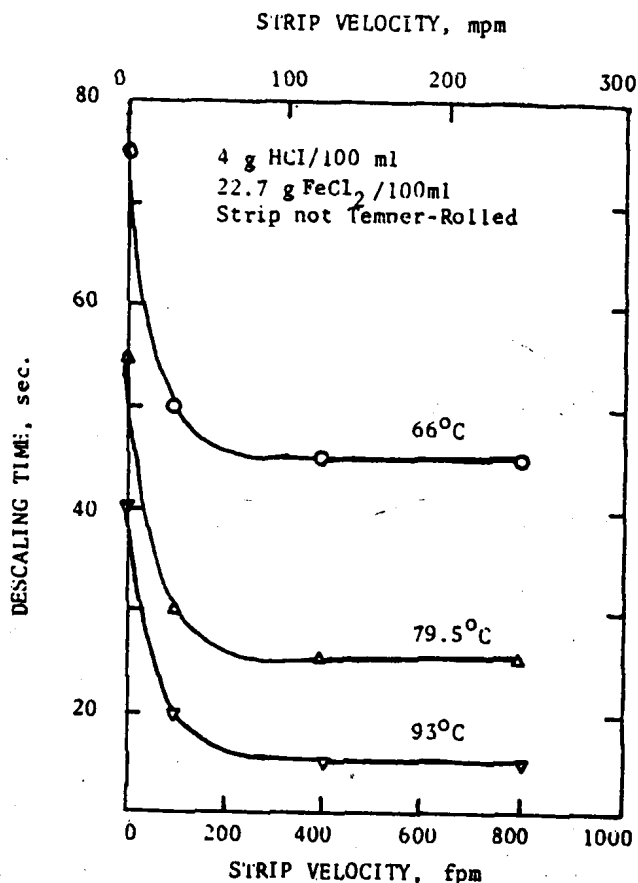


圖 6：熱軋低碳鋼在 HCl 中鋼材速度對酸洗時間的影響⁽⁸⁾。

II-3 鋼材

鋼材影響酸洗的因素文獻中具有資料不多，Matsudo 等人⁽⁴⁹⁾曾試驗底材的合金元素對其在 $15 \text{ wt } \% \text{ H}_2\text{SO}_4 \times 70^\circ\text{C}$ 中酸洗性的影響，結果如圖 7 所示，顯示酸洗速率隨 P 含量的增多而增快，或是隨 Cu 含量的增多而減慢，但是 Ni 含量的影響則不明顯，他們解釋 P（或 Cu）會改變酸洗速率的原因是使銹皮對底材黏附性減弱（或增強）。此外 Bablik⁽⁵⁰⁾的結果亦顯示在 H_2SO_4 中酸洗速率與 P 含量（ $0.015 \text{ wt } \% \sim 0.12 \text{ wt } \%$ ）成正比，Hudson 等人⁽¹⁴⁾的數據顯示在 HCl 中鋼材添加 $0.13 \text{ wt } \% \text{ P}$ 亦會提高其酸洗速率，添加 $0.3 \text{ wt } \% \text{ Cu}$ 會降低其酸洗速率。

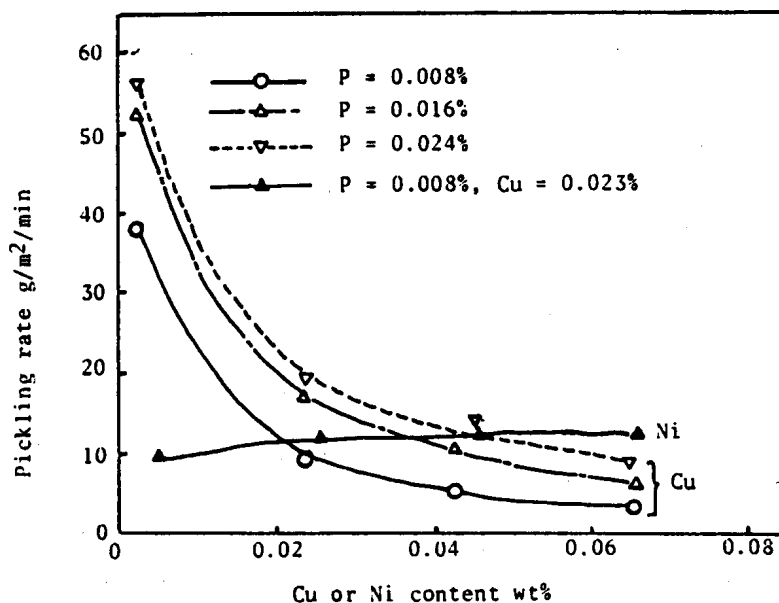


圖 7：底材之 P、Cu、Ni 含量對其在 15wt % H_2SO_4 × 70°C 的酸洗速率之影響⁽⁴⁹⁾。

IV、酸洗條件的設定

從以上二節的介紹，吾人知道過度酸洗和酸洗不足都是不好的結果，為了使工業上連續酸洗線能得到正常酸洗的效果，酸洗條件需做適當的設定。圖 8 是比較實驗室和現場典型的酸洗設備示意圖⁽²¹⁾，假設圖 8.(b) 中四個酸洗槽的長度分別是 l_1 、 l_2 、 l_3 、 l_4 ，定義每一酸洗槽的洗淨率 (Pickled Ratio) 為鋼捲浸泡時間除以現場恰好洗淨所需的時間，而總洗淨率為各槽洗淨率的總和⁽⁶⁾，則最佳的酸洗條件是調整鋼捲的輸送速度，使其總洗淨率恰好為 100%，其計算方式如下：首先以圖 8.(a) 之實驗室酸洗設備試驗在多種不同 HCl 濃度和溫度下的酸洗時間 (試片轉動的速率需足夠快使速率的大小不影響酸洗時間 (見圖 6.)，由數據可決定 Eq (5) 中的 A、B、D 值。然後將現場各酸洗槽的 HCl 濃度和溫度代入 Eq (5)，求得之實驗室酸洗時間乘以修正常數可得現場各槽的酸洗時間 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 (譬如現場的酸洗時間若為實驗室的 2.3 倍⁽⁶⁾，則修正常數為 2.3)。假設鋼捲在現場的輸送速度是 S，則總洗淨率為

$$\frac{1}{S} \left(\frac{l_1}{t_1} + \frac{l_2}{t_2} + \frac{l_3}{t_3} + \frac{l_4}{t_4} \right), \text{ 設定總洗淨率為}$$

100%，可得 $S = \frac{l_1}{t_1} + \frac{l_2}{t_2} + \frac{l_3}{t_3} + \frac{l_4}{t_4}$ ，實用上總洗淨率在 100 ~ 105 % 的條件都是可接受的條件⁽⁶⁾，而輸送速度的設定需靠長久工作的累積，譬如總洗淨率 < 100 % 或發生酸洗不足時則需將輸送速度降低，反之如總洗淨率 > 105 % 或發生過度酸洗時則需將其提高。

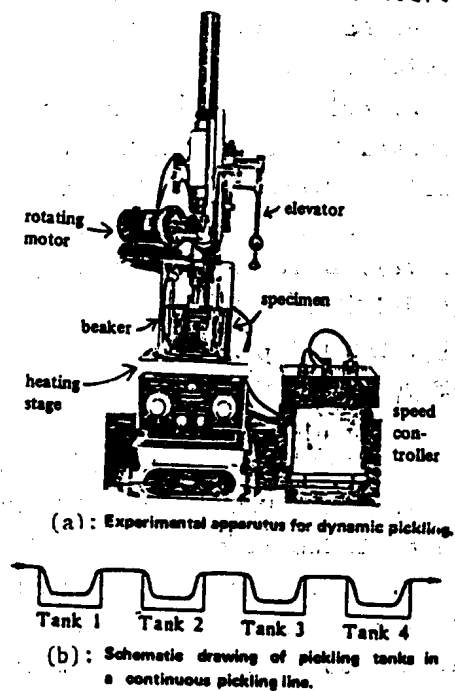


圖 8：實驗室動態酸洗設備與現場連續酸洗線之比較⁽²¹⁾。

V、結 論

總之，本文的結論可歸納成下列四點：

1. 靜態酸洗的原理是靠內層銹皮的溶解與外層銹皮的剝離，動態酸洗的原理主要是靠鋼材和酸液之相對運動將溶解與剝離的銹皮沖除。
2. 影響酸洗的因素很多，包括①銹皮的厚度、組成、缺陷率，②酸液之濃度、溫度、鐵離子含量、酸洗抑制劑的添加量及鋼捲在酸洗時的輸送速度與③底材的合金成份。
3. 抑制劑防止過度酸洗的主要機構是它吸附在底材表面防止底材被酸液腐蝕。
4. 連續酸洗線酸洗條件的設定是基於正常酸洗的原理，靠經驗的累積，若總洗淨率 $< 100\%$ 或酸洗不足則需將鋼捲輸送速度降低，若總洗淨率 $> 105\%$ 或過度酸洗則需將輸送速度提高。

參考資料

1. C. W. Tuck: Anti-Corrosion Methods and Mat'ls, Nov. (1969) p.22
2. 富永治朗、脇本欣也、森俊道、村上雅昭、吉村隆文：製鐵研究，303, (1980) p.13603
3. P. H. David: Wire Technol., 11/12, (1974) p.15.
4. N. W. Ariano: "Oxide and Scale Removal Processes in Mineral Acids", Finishing and Coating of Metals Surfaces (ASM Conf.), May, (1978), Louisville, Kentucky.
5. 吳覺宇：中鋼出國報告 (民71年12月) p.33
6. 魏豐義：中鋼技術與訓練 8, 11, (1983) p.10
7. "The Continuous Pickling of Steel Strip Using H_2SO_4 and HCl ", Sheet Metal Industries, Nov. (1963) p.811
8. R. M. Hudson and C. J. Warning: J. Metals, Feb. (1982) p.65
9. R. M. Hudson and C. J. Warning: Metal Finishing, March (1984) p.39.
10. R. M. Hudson and C. J. Warning: Metal Finishing, June (1980) p.21.
11. J. W. Hickman and E. A. Gulbransen: Trans. AIME, 171, (1947) p.344
12. 張耀南、魏豐義：中國材料科學—技術資料 15, 4, (1983) p.45
13. R. M. Hudson and C. J. Warning: Corrosion-NACE, 24, 7, July (1968) p.222.
14. R. M. Hudson and C. J. Warning: Sheet Metal Industries, Aug. (1967) p.542.
15. V. I. Dunaevskii and B. F. Savchenko: Tr. Vses. Nauchno-Issled. Proektn Konstrukt. Inst. Metal Mashinostr, 56, (1978) p.79
16. A. A. Afanas'ev, A. N. Burmistrova, D. F. Shul'ga, S. G. Tyr, and B. G. Lazarev: Zashchita Metallov, 10, 4, July-Aug. (1974) p.479.
17. O. F. Noe and W. Moelders: Iron and Steel Engineer, Nov. (1983) p.50.
18. Ishikawajima-Harima Eng. Rev., Sept.21, 5, (1981), p.469.
19. Hans-Georg Hüsken, Joachim Köhler, and Uwe Schmidt: Stahl. U. Eisen., 94/5, Feb. (1974) p.169.
20. Y. N. Chang: Proc. Annual Convention of Chinese Inst. Mat'ls Sci., Apr. (1984) p.147.
21. Y. N. Chang: Chinese J. Mat'ls Sci., 17A, 1, (1985) p.1
22. R. M. Hudson, D. W. Brown and C. J. Warning: J. Metals, 19, 3, (1967) p.9.
23. 魏豐義、吳覺宇：近代工程技術研討會鋼鐵組，台北，(1982)，p.413
24. R. M. Hudson and C. J. Warning: Metal Finishing, Nov. (1977) p.13.
25. R. M. Hudson, T. J. Butler, and C. J. Warning: Metal Finishing, Oct. (1976) p.37.
26. R. M. Hudson and C. J. Warning: Metal Finishing, Apr. (1975) p.42.
27. R. M. Hudson and C. J. Warning:

- Sheet Metal Industries, June (1969) p.523.
28. Dow Chem. Co. Bulletin: "Continuous Pickling of Hot-Rolled Steel Sheet with HCl", Sect. G. pp.1 and 2. The Dow Chem. Co., Midland, MI (1964).
 29. F. A. Schimmel: J. Amer. Chem. Soc., 74, (1952) p.4689.
 30. J. D. Anderson: "Pickling: An art or a science", Amchem Products Inc., USSC, Monroeville, PA. U.S.A. (1979).
 31. G. Gardner: "Inhibitors in Acid Systems", Corrosion Inhibitors, ed. C. C. Nathan, NACE, Houston, TX
 32. W. G. Imhoff: "A Review of Inhibitors", Wire and Wire Products, 21, June and July Issues, (1946).
 33. R. M. Hudson and C. J. Warning: Corrosion Sci., 10, (1970) p.121
 34. R. M. Hudson, Q. L. Looney, and C. J. Warning: Br. Corros. J., 2, May (1967) p.81.
 35. J. Sefaja, B. Dernikovic, and J. Malina: Surface Technol., 20, 3, (1983) p.247.
 36. R. M. Hudson and C. J. Warning: Metal Finishing, Oct. (1966)p.58
 37. T. H. Cook, J. R. Thmoasson, and W. S. Horton: Metal Finishing, Oct. (1982) p.15.
 38. R. M. Hudson and C. J. Warning: Metal Finishing, 64, (1966)p.63.
 39. R. M. Hudson and C. J. Warning: Mat'ls Protection, Feb. (1967) p.52
 40. O. L. Riggs, Jr. and R. M. Hurd: Corrosion-NACE, Feb. (1968) p.45
 41. R. M. Hudson, W. E. Petrick, and C. J. Warning: Mat'ls Protection, May (1966) p.52.
 42. M. B. Lawson: Corrosion-NACE, 36, 9, (1980) p.493.
 43. T. J. Butler, R. M. Hudson, and C. J. Warning: Electrochem. Technol., July-Aug. (1968)p.227.
 44. R. M. Hudson, T. J. Butler, and C. J. Warning: Corrosion Sci., 17 (1977), p.571.
 45. R. O. Bailey: Metal Finishing, Sept. (1953) p.65
 46. R. H. Hausler: Corrosion/86, Houston, TX, March (1986) paper #275.
 47. J. G. N. Thomas: "The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors Corrosion, ed. L. L. Shreir, 2nd ed. London, Newnes-Butterworth, (1976) p.18.34
 48. J. G. N. Thomas: "Current views on Mechanisms of Action of Corrosion Inhibitors", Practical Aspects of Corrosion Inhibition, ed. A. D. Mercer, London, Soc. Chem. Industry, (1980) p.35
 49. K. Matsudo, T. Shimomura, and T. Kurokawa: Nippon Kokan Technical Report, Overseas No.34 (1982) p.55.
 50. Bablik: Hot Dip Galvanizing, 3rd ed., Wiley, (1950) p.62.