

410不銹鋼在硫酸中之除銹行為研究

鄭勝元¹、關聖立²、蔡文達^{*1}

The Descaling Behavior of 410 SS in Sulfuric Acid

Shen-Yuan Cheng¹, Sheng-Lih Kuan², Wen-Ta Tsai^{*1}

摘要

本研究主要探討經過退火處理之 410 SS 在硫酸溶液中除銹過程的電化學行為，以及硫酸濃度與溫度的改變對整個除銹行為之影響。利用 SEM 及 XRD 觀察經過退火處理之 410 SS 銹皮表面型態及結構；在酸洗除銹過程中，則利用恆電位儀量測 410 SS 在硫酸中之開路電位 (OCP) 變化。實驗結果指出，410 SS 經退火處理後之銹皮結構主要為 $(Cr, Fe)_2O_3$ 氧化物，經鹽浴處理後試片表面僅發現 Fe_3O_4 存在。由電化學試驗結果指出，利用開路電位衰退法可預測酸洗終點；當開路電位衰退至不銹鋼的腐蝕電位時，即表示銹皮已被清除。另外，清除銹皮所需之活化時間 (τ) 與硫酸之濃度及溫度相關，隨著硫酸濃度及溫度的增加，活化時間會減少。

關鍵詞：410 SS；鹽浴處理；硫酸酸洗；電位衰退。

ABSTRACT

The electrochemical behavior of annealed 410 SS during descaling in sulfuric acid solution was investigated. The effects of sulfuric acid concentration and temperature on the effectiveness of descaling were also studied. The morphology, composition and structure of the annealed scale formed on 410 SS were examined by using SEM and XRD. During pickling, the open circuit potential (OCP) of each specimen was measured by using a potentiostat. The results showed that the scale formed on 410 SS during annealing was mainly composed of $(Cr, Fe)_2O_3$. After molten salt treatment, only Fe_3O_4 was observed on the surface of the annealed 410 SS. The experimental results demonstrated that potential decay measurement was a reliable method to predict the end point of pickling. As the potential of the annealed stainless steel in sulfuric acid was decayed to the corrosion potential of the bare metal, satisfactory pickling was achieved. Furthermore, the activation time (τ) required for complete descaling decreased with increasing concentration and/or temperature of sulfuric acid used.

Keywords: 410 SS; Molten salt treatment; Sulfuric acid pickling; Potential decay.

-
1. 國立成功大學材料科學與工程學系
Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University
 2. 華新麗華股份有限公司特殊鋼事業部
Specialty Steel Business Group, Walsin Lihwa Corporation
- * 連絡作者(wttsai@mail.ncku.edu.tw)

1. 前言

不銹鋼在生產過程中，在高溫的氧化環境下，表面會產生氧化層（銹皮）。此氧化層必須去除，否則不僅有礙美觀，對於後續加工也有不利的影響。因此去除銹皮是不銹鋼生產過程中必須且很重要的製程之一，而酸洗 (pickling) 即為去除銹皮最常用的方法。

影響不銹鋼酸洗效果之因素通常由兩方面來探討^[1-3]，第一為銹皮之性質：由於不銹鋼的組成成份較碳鋼複雜，主要的添加元素以 Cr 為主，其次則有 Ni、Cu、Mo 等，因此不銹鋼在高溫下所生成的銹皮亦較為複雜。氧化物生成的難易程度與種類與合金的種類、溫度以及所選用的氣氛相關（如：氧化性、保護性、還原性氣氛^[2,3]或是水蒸氣含量^[4]等）。第二方面則是酸洗的製程：在不銹鋼的酸洗製程中，常利用硫酸或鹽酸進行酸洗除銹，之後則利用硝酸進行鈍化處理，但由於不銹鋼所生成之氧化物（如： FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 ...）皆難溶於一般酸中，若單獨只用 H_2SO_4 或是 HCl 酸洗，是無法有效去除銹皮。因此根據銹皮的性質，必須在酸洗製程中增加一些更有效的步驟如：鹽浴處理^[5,6]、混合酸（如硝酸/氫氟酸、硫酸/氫氟酸等）酸洗^[7-10]、電解酸洗、或是利用機械力輔助酸洗等^[11]，才能有效的去除這些難溶的銹皮。

由本實驗室先前之研究結果指出^[12]，於乾燥、潮濕空氣、保護性 (N_2) 及還原性 ($10\% \text{H}_2 + \text{N}_2$) 氣氛中經退火熱處理之 410 SS 經硫酸酸洗後，會得到不同的酸洗效果。在還原性氣氛中所生成的銹皮最易去除，而在潮濕空氣中所生成之銹皮則最難去除。雖然如此，但在還原性氣氛中熱處理後之 410 SS 在酸洗後仍會有些微殘銹及過度酸洗的現象發生，因此本研究著重在探討經 $10\% \text{H}_2 + \text{N}_2$ 氣氛退火處理之 410 SS 在酸洗製程中之銹皮變化，進而開發酸洗終點量測技術，以避免過度酸洗的情形發生，造成不必要的材料損失。

2. 實驗方法及步驟

2.1 實驗材料

本研究所使用之材料為華新麗華公司提供直徑 6.5 mm 之 410 不銹鋼退火材，其標準成份如表 1 所示。此退火材係將線上經軋延完之 410 SS 先經過硫酸酸洗（此時，軋延材料表面時所生成之銹皮已被去除），再將其置於可控制氣氛之熱處理爐中進行退火熱處理，熱處理之製程及所通入之氣氛則如圖 1 所示。

2.2 酸洗製程

將 410 SS 退火材在實驗室中先進行鹽浴處理，鹽浴之標準成份如表 2 所示，條件為 480°C 、浸置 12 分鐘後加以水淬，經鹽浴處理完之試片再利用硫酸進行酸洗除銹。為瞭解硫酸濃度及溫度對除銹之影響，硫酸的濃度分別調配為 10 wt %、25 wt % 及 40 wt %，溫度則選定在 45°C 、 60°C 及 75°C 進行酸洗除銹。酸洗完後之試片，以去離子水清洗，清除試片表面鬆散之銹皮。

2.3 氧化銹皮分析

由於試片為圓棒狀，無法直接進行 X 光繞射，故利用挫刀將棒材上之氧化銹皮取下，加以研磨後利用 Rigaku D/MAX III 型 X 光繞射儀進行 X 光繞射分析。

2.4 OCP 測試

酸洗時同時利用 EG & G model 263 恆電位儀量測試片浸漬於酸洗液中之開位電路 (OCP) 變化。

2.5 ICP 分析

將經鹽浴處理後之 410 SS 退火材，在盛有 500ml、不同濃度之硫酸溶液中進行浸置試驗，試片暴露表面積為 10 cm^2 。硫酸之濃度分別為 10 wt %、25 wt % 及 40 wt %，浸置溫度則分別選定在 45°C 、 60°C 及 75°C ，浸置時間為 2 分鐘及銹皮活化後五分鐘。試驗完之酸液取 5 ml 出來並稀釋為 10 倍

後，再利用感應耦合電漿 (ICP) 分析溶液中之其鐵離子含量。

3. 結果與討論

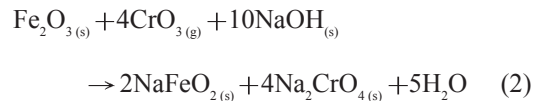
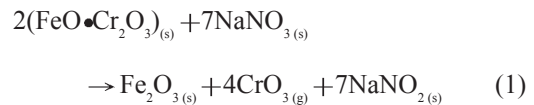
3.1 410 SS 退火材及其經鹽浴處理後之銹皮性質

圖 2 為利用挫刀將 (a) 410 SS 退火材及 (b) 退火材經過鹽浴處理後之銹皮從試片表面刮下所得之 X-ray 繞射圖形。由 X-ray 繞射結果可知道，410 SS 退火材之銹皮結構主要為 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 之菱方晶 (Rhombohedral) 結構。而經鹽浴處理後之銹皮則主要由 Fe_3O_4 及微量的 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 所組成。此結果顯示鹽浴處理確實會改變原來之氧化物組成與結構。

利用 SEM 及 EDS 分析 410 退火材及其經鹽浴處理後銹皮之表面及橫截面型態，其結果則如圖 3~4 所示。圖 3 (a) 為 410 SS 退火材之氧化銹皮橫截面形態及其 EDS 面掃描成份分析 (Mapping)，各元素之分佈分別為 (b) Fe，(c) Cr，及 (d) O 元素。由圖中可看見 410 SS 退火材銹皮外層處有些微破裂的情形，而內層與基材之附著性則相當良好，銹皮厚度約為 $15 \mu\text{m}$ 。由成份分析結果顯示，內層銹皮為富鉻之氧化物，外層則為富鐵、鉻之氧化物。

圖 4 (a) 為 410 SS 退火材經鹽浴處理後，銹皮之橫截面形態及其 EDS 面掃描成份分析 (Mapping)，各元素之分佈為 (b) Fe，(c) Cr，(d) O 元素。如圖所示，銹皮經高溫鹽浴處理後，再加以水淬時，外層較鬆散之銹皮會因水淬時的應力造成體積收縮，因而有破裂並剝落的現象，因此整體而言，銹皮厚度會些微變薄。由 EDS 元素分佈情形更可發現銹皮大部份僅有鐵氧化物存在試片表面，配合 X-ray 分析結果，此氧化鐵主要為 Fe_3O_4 。由文獻中可知，氧化鉻難溶於一般酸液中 (如硫酸及鹽酸等)，因此通常需要利用一些方法如電解法或鹽浴處理將其轉換成為易溶於酸中之化合物，經轉換後之銹皮再利用酸液加以活化去除。由於利用鹽浴處理轉換銹皮的效率高且製程時間短，因此鹽浴處理是酸洗製程中最常採用的步驟之一。然而鹽類的種

類甚多，根據鹽類的氧化性可大致分類成氧化性鹽及還原性鹽。另外，依照其操作溫度則可歸類為低溫、中溫及高溫鹽，在本研究中所使用的鹽類為高溫氧化性鹽，此鹽類的主要成份為 NaOH 及 NaNO_3 ，其與銹皮之主要反應如下所示^{6,61}：



其中銹皮經鹽浴處理後反應所生成的 $\text{Na}_2\text{CrO}_{4(s)}$ 揮發性極高，因此其在高溫鹽浴可能會揮發掉。另外，經鹽浴後所生成之 $\text{NaFeO}_{2(s)}$ ，於水中的溶解度極小，但在硫酸及鹽酸中可將其溶解。

3.2 410 SS 退火材經鹽浴處理後於 75 °C、25% H_2SO_4 水溶液中之除銹過程

由上述試驗結果可知，410 SS 退火材經鹽浴處理後，試片表面之銹皮結構主要為 Fe_3O_4 ，此氧化物需利用酸液將其去除。由於硫酸是 410 SS 除銹時最常用的酸洗液之一，因此在本研究中亦利用硫酸進行酸洗除銹，酸洗過程中同時利用恆電位儀量測其於硫酸水溶液中之開路電位 (OCP) 的變化情形，並利用電位中斷法，將處於不同電位之試片取出觀察。圖 5 為 410 SS 退火材經鹽浴處理後，於 75 °C、25% H_2SO_4 溶液中進行酸洗時之開路電位圖及其不同酸洗時間所對應之試片表面巨觀金相圖，其中圖 5(b) 是時間為 T0 時 410 SS 經退火及鹽浴處理後之金相圖；圖 5(c)~(e) 為 410 SS 經硫酸酸洗至 T1、T2 及 T3 時間時的表面金相。由圖 5(a) 中可看見 410 SS 在硫酸中的起始電位約為 590 mV，隨著酸洗時間的增加，電位會逐漸的下降至約 400 mV。當酸洗時間繼續增加至 250 sec 時，電位會急遽下降至約 -480 mV 附近，試片表面並可觀察到大量的氣

體生成，此氣體主要應為氫氣。由於此電位值接近基材於硫酸中之腐蝕電位，顯示試片表面的銹皮已大部分被清除。

410 SS 經退火及鹽浴處理後之銹皮呈現棕黑色(如圖 5(b) 所示)。當酸洗時間進行至 T1、T2 及 T3 時，試片表面金相如圖 5(c)~(e) 所示。當酸洗時間為 T1 時，可觀察到銹皮顏色由棕色轉變成黑色。隨著酸洗時間增加至 T2 時，開路電位值急遽下降，從酸液中可觀察到有大量的氣體在試片表面生成，此時若將試片從酸洗液中取出，利用去離子水清洗表面後，則可發現試片表面有二對稱之條帶狀區域，其中之一已可看到金屬色澤，另一區則呈粗糙之外觀且仍有銹皮殘留其上。圖 6~8 則分別為圖 5(c)~(e) 所對應之銹皮表面及橫截面狀態。在酸洗時間為 T1 時，由圖 6(a) 中可清楚看見試片表面仍有一層氧化物殘留在試片表面，由圖 6(b) 橫截面形態可看出此殘銹之厚度約 1~2 μm 。隨著時間進行至 T2 時，電位已急遽衰退至 -480 mV，如圖 7(a) 所示，此時試片表面大部分銹皮已經被去除，僅在某些區域殘留有因軋延而鑲嵌入金屬表層的銹皮。由圖 7(b) 及 (c) 之橫截面形態圖可看出不含殘銹區與含有殘銹區之差別，在較平坦之試片表面的銹皮較易去除，而在較粗糙之表面位置的殘銹較難去除。隨著酸洗時間再增加至 T3 時，大部分的殘銹已被清除，410 SS 的基材組織已清楚的裸露出來(由圖 8(a) 所示)。另外，無論是在平坦或是在較粗糙表面處之銹皮都已去除(如圖 8(b) 及 (c) 所示)。

由上述之電位中斷試驗結果可知，利用量測經退火處理後之 410 SS 在酸中之 OCP 變化即可瞭解其在酸中之除銹情形，其要點如下所述：當試片一開始浸置於酸中時，OCP 會處於高電位，隨著酸洗時間的增加，則銹皮中之氧化鐵會溶解在酸液中。在此同時，酸液可透過銹皮之局部缺陷滲透至基材表面，引起金屬的溶解，並在銹皮/金屬介面生成大量氫氣，當氫氣含量及氣壓增加至臨界值後，可將銹皮剝離試片表面，此時 OCP 值會迅速降低至基材在酸中的腐蝕電位值附近。因此，當 OCP 值從剛開始較高值瞬間衰退至接近基材在此酸中之腐蝕電位值之時間則可定義為酸洗所需要的活化時間 (τ)。

當銹皮被活化時，即表示銹皮已被清除，因此，利用 OCP 量測技術可有效用來預測酸洗終點。

3.3 硫酸溶液溫度及濃度對於 410 SS 除銹之影響

由於 410 SS 的酸洗製程中僅採用硫酸作為酸洗之溶液，故硫酸濃度及溫度之變化對整個除銹行為之影響則是另一個值得探討之課題。

圖 9 為 410 SS 退火材經鹽浴處理後，於 45 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 及 75 $^{\circ}\text{C}$ 、25 wt % H_2SO_4 溶液中進行酸洗時之開路電位圖。從圖中可明顯看出隨著硫酸溫度的增加，銹皮所需的活化時間會減短。另外，若改變硫酸濃度，亦可發現隨著硫酸濃度的增加 (10、25 及 40 wt %)，活化時間亦會縮短。銹皮所需之活化時間與硫酸之濃度與溫度的關係如圖 10 所示，隨著硫酸濃度及溫度增加，酸洗所需的活化時間越短。

為瞭解經退火處理之 410 SS 在酸洗過程中，銹皮中之氧化鐵於不同濃度及溫度硫酸溶液中的溶解量，乃將經鹽浴處理後之 410 SS 試片於不同濃度及溫度之硫酸溶液中進行浸漬實驗，硫酸濃度及溫度分別選定為 10 wt %、25 wt % 及 40 wt %，溫度則為 45 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 及 75 $^{\circ}\text{C}$ 。浸置時間分別選定在銹皮未活化前及活化後，因此分別選定浸漬時間為 2 min (此時，大部分銹皮皆未被活化) 及銹皮在活化後 5 min，浸漬試驗後之溶液利用 ICP 加以分析其鐵離子含量。試驗結果如表 3 所示，當浸置時間為 2 min 時，隨著硫酸濃度及溫度的增加，溶液中所測得的鐵離子量則越高，此表示銹皮隨著硫酸濃度的增加，銹皮在酸中的溶解度亦會增加，因而銹皮所需之活化時間 (τ) 則越短。然而，一旦銹皮被活化後，酸液開始侵蝕基材，因此當浸置時間為 $\tau+5$ min 時，則可量測到大量的鐵離子，這些鐵離子應源自於基材在酸中溶解所產生，因此，如酸洗時間過長，則基材會有被過度侵蝕的現象。

4. 結論

1. 410 SS 退火材之銹皮結構主要為 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 與

Fe₃O₄ 之混合氧化物，經鹽浴處理後僅發現大量的 Fe₃O₄ 殘留於試片表面。

2. 410 SS 之銹皮在酸中所需之活化時間(τ)亦可利用開路電位衰退法預測。實驗結果發現經鹽浴轉換後的銹皮所需要的活化時間會隨著硫酸濃度及溫度的增加而減少。
3. 410 SS 在電位未衰退至腐蝕電位前，銹皮中的 Fe₃O₄ 會在酸中溶解，酸液並會經由銹皮的缺陷滲透至基材界面處，促成大量氫氣的生成，造成銹皮的剝離，因而達到除銹的目的。

致謝

感謝華新麗華公司提供此研究經費上的支持，及線上工程師對此研究的協助。

參考文獻

1. L. A. Fernando and D. R. Zaremski, Metallurgical Transitions A, Vol. 19A, April (1988) pp. 1083-1100.
2. Masahito Ito, Rinso Tachibana, Yoshikazu Seino, Akira Yamamoto, Yoshikazu Kawabata, and Kazuhiro Uchino, Japan Journal of Applied Physics, Vol. 36, No. 12 A (1997) pp. 7404-7410.
3. Y. D. Lee, Y. H. Lee, and J. K. Kim, Proceeding of International Conference on Stainless Steels, Chiba, ISIJ (1991) pp. 952-958.
4. I. Kverne, M. Oliveira, and P. Kofstad, Corrosion Science, Vol. 17 (1977) 237.
5. T. Yamazaki and M. Miyake, Metal Finishing, October (1984) pp.25-28.
6. Taylor Lyman, "Metal Handbooks", 8th Edition, Vol.2 (1969) pp. 356-363.
7. N. Asrar, and C.P. Thakur, Metal Finishing, February (1995) pp. 70-72.
8. B.S. Covino, and J. V. Scaleria, Metallurgical Transitions A, Vol. 17A, January (1986) pp. 137-149.
9. L. Narvaez, E. Cano, and J. M. Bastidas, Materials and Corrosion, Vol. 54 (2003) pp. 84-87.
10. K. H. Na, and S-I. Pyun, Corrosion, Vol. 59. No. 2 (1003) pp. 146-154.
11. B. J. Goode, R. D. Jones, and J. N. H. Howells, Ultrasonics, Vol. 36 (1998) pp. 79-88.
12. S. Y. Cheng, C. T. Juan, S. L. Kuan, and W. T. Tsai, Oxidation of Metals, Vol. 60, Nos. 5-6, December (2003) pp. 409-425.

收到日期：2003 年 7 月 11 日

修訂日期：2003 年 10 月 7 日

接受日期：2003 年 10 月 22 日

表 1. 410 SS 之化學組成成份。(wt %)

Table 1 Chemical composition of 410 SS.(wt%)

記號	Cr	C	Si	Mn	P	S	Fe
410	11.5~13.5	<0.5	<1.0	<1.0	<0.04	<0.03	Bal.

表 2. 鹽浴成份。(wt%)

Table 2 Chemical composition of molten salt. (wt%)

NaOH	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ NO ₃
60	30	7~8	2~3

表 3. 410 SS 退火材經鹽浴處理後在不同硫酸濃度及溫度條件下浸置兩分鐘及銹皮活化後加以浸置5分鐘，再利用ICP測得溶液中之鐵離子含量。

Table 3 ICP results of iron ion content for 410 SS pickled in H₂SO₄ at various concentrations and temperatures for 2 min and $\tau+5$ min.

H ₂ SO ₄ conc. Temp	10%		25%		40%	
	2 min	$\tau+5$ min	2 min	$\tau+5$ min	2 min	$\tau+5$ min
45°C	1.25	14.3	5.3	21.8	7.1	24.5
60°C	4.4	26.4	6.6	37.7	13.7	54.5
75°C	8.9	29.7	10.9	70.9	7.1(1 min)	70.9

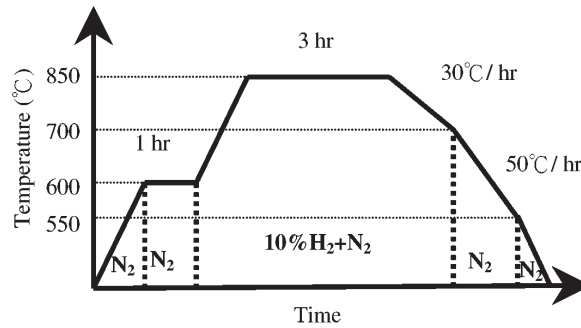


圖 1. 410 SS之退火熱處理圖。

Figure 1 Heat treatment patterns displaying the annealing process of 410 SS in the mill.

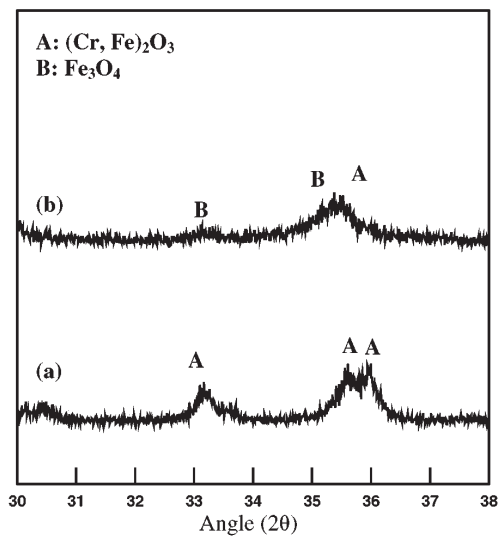


圖 2. (a) 為410 SS退火材利用挫刀將銹皮從試片表面刮下所得之X-ray 繞射圖形，(b) 則為退火材經過鹽浴處理。

Figure 2. X-ray diffraction patterns for the scales scraped off the surface of (a) annealed 410 SS and, (b) annealed 410 SS after molten salt treatment.

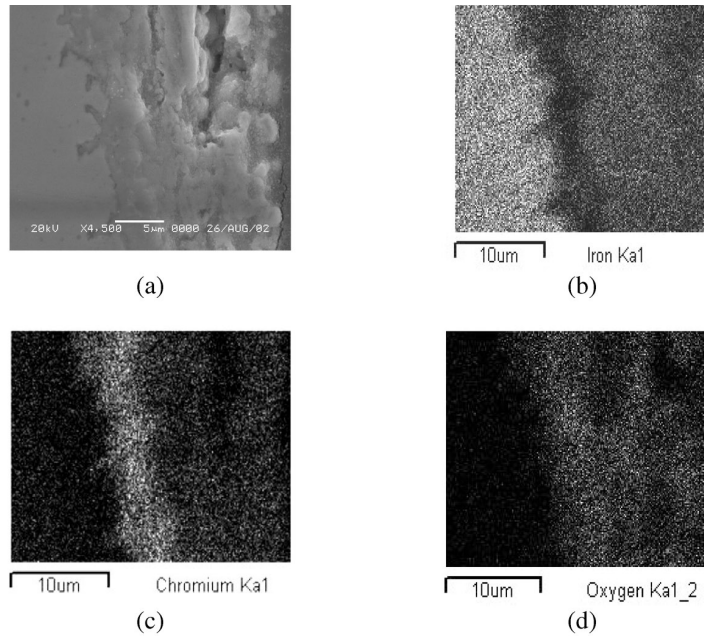


圖 3. (a) 為410 SS退火材之氧化銹皮橫截面形態及其EDS面掃描成份分析 (Mapping)，其中(b) Fe，(c) Cr，及(d) O。
Figure 3 (a) SEM cross-sectional micrograph showing the morphology of the annealed scale on 410 SS, and EDS mappings for (b) iron, (c) chromium, and (d) oxygen.

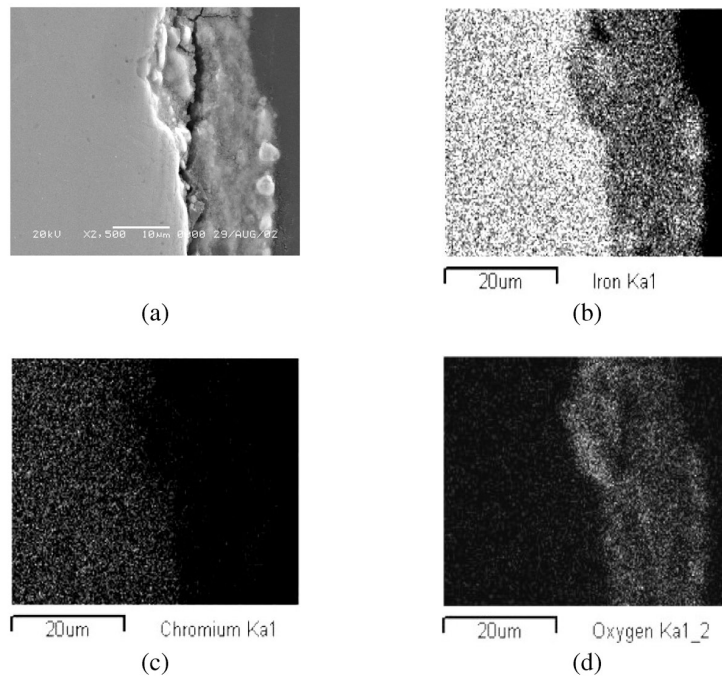


圖 4. (a)為410 SS退火材經鹽浴處理後，銹皮之橫截面形態及其EDS面掃描成份分析(Mapping)，其中(b) Fe，(c) Cr，(d) O元素。
Figure 4 (a) SEM cross-sectional micrograph showing the morphology of the annealed scale after molten salt treatment on 410 SS, and EDS mappings for (b) iron, (c) chromium, and (d) oxygen.

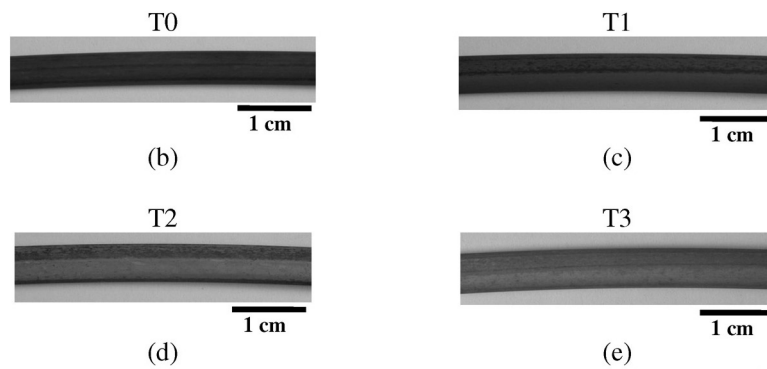
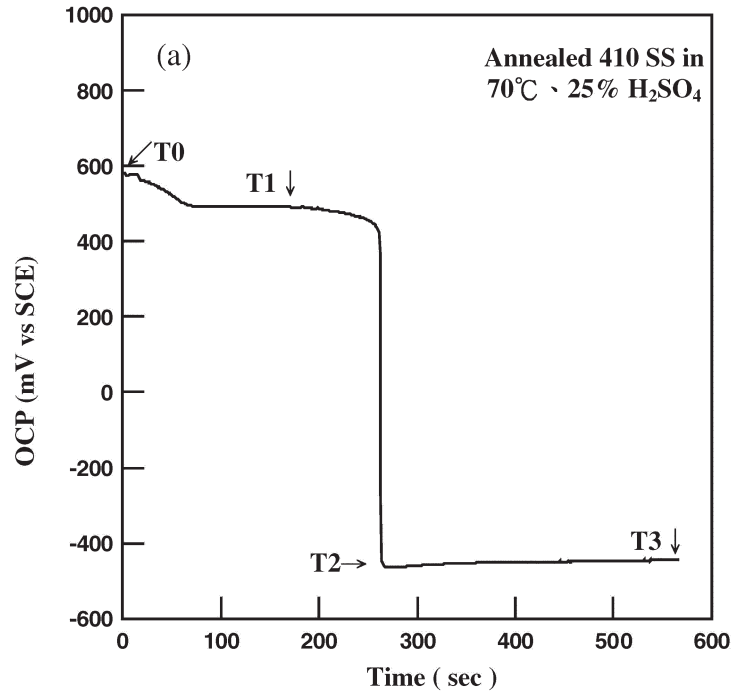


圖 5 (a) 為 410 SS 退火材經鹽浴處理後，於 75°C、25% H₂SO₄ 溶液中進行酸洗時之開路電位曲線及不同酸洗時間所對應之試片表面巨觀金相圖，其中 (b) 為 410 SS 退火材鹽浴後之表面金相，(c)~(e) 分別為酸洗時間 T1~T3 時的表面金相。

Figure 5 (a) Curve showing the OCP result for annealed 410 SS pickled in 75°C, 25% H₂SO₄ and macrographs of (b) annealed 410 SS underwent molten salt treatment and (c)~(e) pickled at T1~T3, respectively.

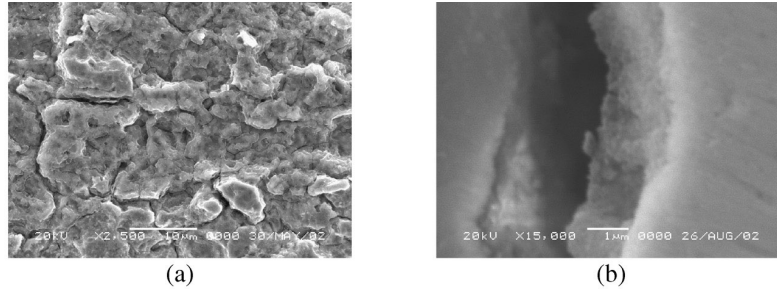


圖 6. (a) 為經鹽浴處理後之410SS退火材於75°C、25% H₂SO₄溶液中酸洗T1(圖5(a))時間時之銹皮表面型態，(b) 則為其橫截面影像圖。

Figure 6 SEM micrographs showing the (a) surface and (b) cross-sectional morphologies corresponding to Fig. 5 for 410 SS pickled in 75°C, 25% H₂SO₄ to time T1.

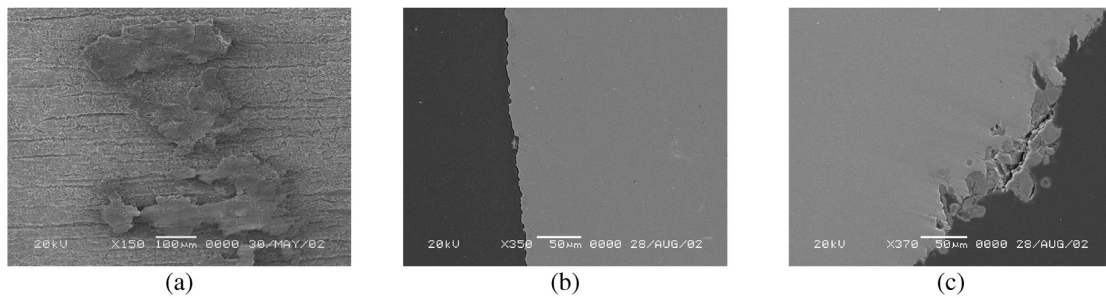


圖 7. (a) 為經鹽浴處理後之410SS退火材於75°C、25% H₂SO₄溶液中酸洗T2(圖5(a))時間時所對應之表面型態圖，(b) 無殘銹區及 (c) 殘銹之橫截面影像圖。

Figure 7 SEM micrographs showing (a) surface morphology; (b) and (c) cross-sectional morphologies at different areas corresponding to Fig. 5 for 410 SS pickled in 75°C, 25% H₂SO₄ to time T2.

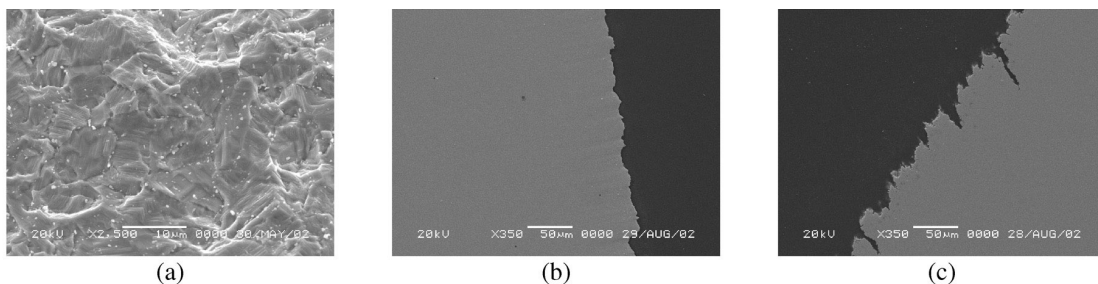


圖 8. (a) 為經鹽浴處理後之410SS退火材於75°C、25% H₂SO₄溶液中酸洗T3(圖5(a))時間時所對應之表面型態圖；(b)及(c)則為試片酸洗後之橫截面影像圖。

Figure 8 SEM micrographs showing (a) surface morphology ((b) was the magnification of (a)); (c) and (d) cross-sectional morphologies at different areas corresponding to Fig. 5 for 410 SS pickled in 75°C, 25% H₂SO₄ to time T3.

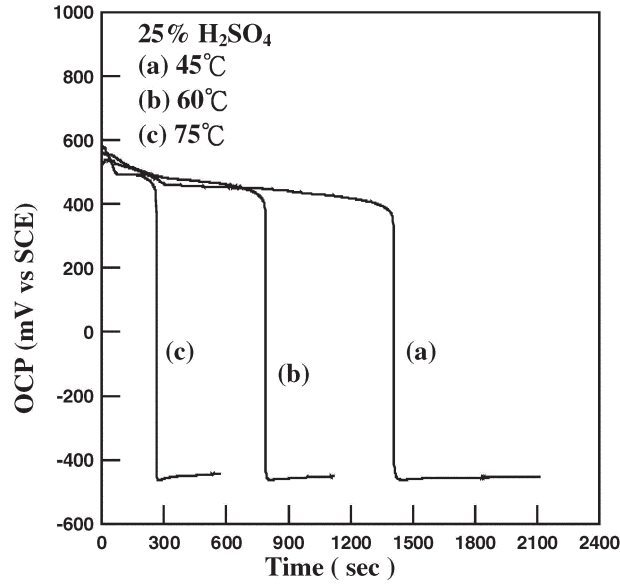


圖 9. 410 SS 退火材經鹽浴處理後，於不同溫度、25% H_2SO_4 溶液中進行酸洗時之開路電位圖。
 Figure 9 Potential decay curves for 410 SS pickled in 25 wt% H_2SO_4 solution at different temperature.

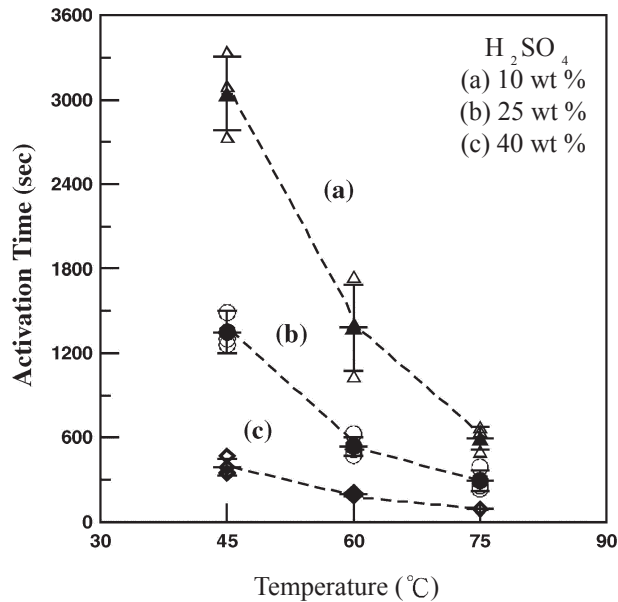


圖 10. 410 SS 退火材經鹽浴處理後，於不同溫度、濃度 H_2SO_4 溶液中進行酸洗時之活化時間。
 Figure 10 Curves showing the relationship for annealed 410 SS pickled in sulfuric acid between the reactivation time (τ) of the scale and the concentration and temperature.