

不銹鋼的高溫氧化和除銹

魏豐義* 論述

一、前言

不銹鋼在生產過程和使用中，若於高溫之氧化性氣氛下，即會有高溫氧化產生。前者生成的銹皮必須加以去除，才能供加工等使用，因此如何去除銹皮，成為必須處理的問題；而後者則在希望生成保護性的銹皮，使氧化速率降低，延長材料的壽命。本文即就不銹鋼的耐高溫氧化性，加熱爐生成之氧化銹皮狀況及除銹皮的方式和機構作一介紹。

二、高合金鋼的抗氧化性

不銹鋼耐高溫氧化的限界溫度因成份不同而不同，如表1所示，一般的304不銹鋼可使用至850°~900°C，而310不銹鋼則可高至1050°~1150°C，但在侵蝕性強的氣氛下，即無法使用在如此高的溫度。不銹鋼因組成較碳鋼複雜，因此無法生成厚度均勻的銹皮層，所以對其氧化速率一般均以重量的改變或在一範圍內之厚度改變量來表之。

表1 各種合金在氧氣或乾淨空氣下耐氧化限界溫度 (Limited Scaling Temperature)

合金種類	成份	耐氧化限界溫度 (°C)
1010 Steel	Fe-0.1%C	500~550
502 Steel	5 Cr-0.5 Mo	600~650
Alloy Steel	7 Cr-0.3 Mo	~ 650
Alloy Steel	9 Cr-1.0 Mo	650~700
410 Stainless Steel	12 Cr	700~750
430 Stainless Steel	17 Cr	800~900
442 Stainless Steel	21 Cr	~ 950
446 Stainless Steel	27 Cr	~1040
302, 304, 321, 347 Stainless Steel	18 Cr-8 Ni	850~900
309 Stainless Steel	24 Cr-12 Ni	1050~1100
310 Stainless Steel	25 Cr-20 Ni	1050~1150
316 Stainless Steel	18 Cr-8 Ni-2 Mo	~ 900
N-155	Fe-base superalloy	~1040
S-816	Co-base superalloy	~ 980
M-252	Ni-base superalloy	~ 980
HastelloyX	Ni-base superalloy	~1200
Alloy Steel	1 Cr-1/2 Mo	550
Alloy Steel	2 1/4 Cr-1 Mo	550~600

此溫度之界定是其氧化速率 (氧化增重) 小於 $0.002 \text{ g/in}^2/\text{hr}$ 。

* 中國鋼鐵公司鋼鐵鋁品研究發展處

在高溫下使用的合金，主要均含有Cr，其除會生成保護性之 Cr_2O_3 銹皮外，尚可促進含有Al者，生成 Al_2O_3 。而一般生成 Cr_2O_3 之合金，其抗氧化性，隨Cr含量的增加而增加；直到約20~25 wt%達一最低氧化速率值，超過此值，氧化速率會再度上升（圖1），原因為Cr含量須達一定值，才會生成一連續之 Cr_2O_3 銹皮，Cr含量過多，則其外層不易生成含Fe或Ni等的氧化物，使得生成 Cr_2O_3 易經由 CrO_3 蒸發，不

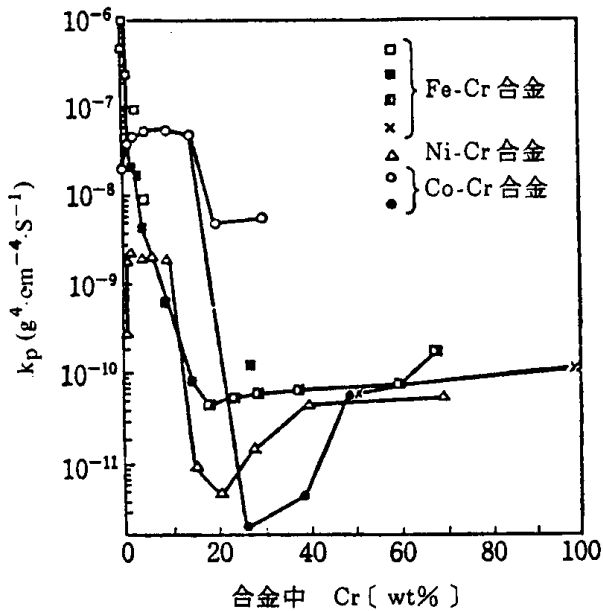


圖1 Fe-Cr, Ni-Cr和Co-Cr合金的拋物線氧化速率常數 (K_p) 和Cr含量之關係。(1000°C之1大氣壓的空氣或氧氣中)

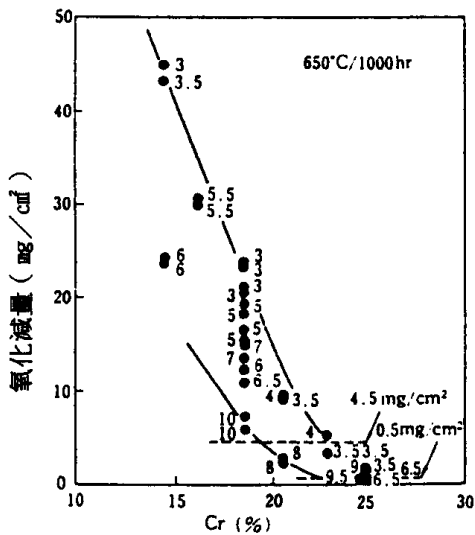


圖2 不銹鋼中鉻含量對抗水蒸氣氧化之效應

銹鋼即有此現象，如圖2所示，在25 wt%時，於水蒸氣下的氧化速率最低。圖3亦顯示鉻含量

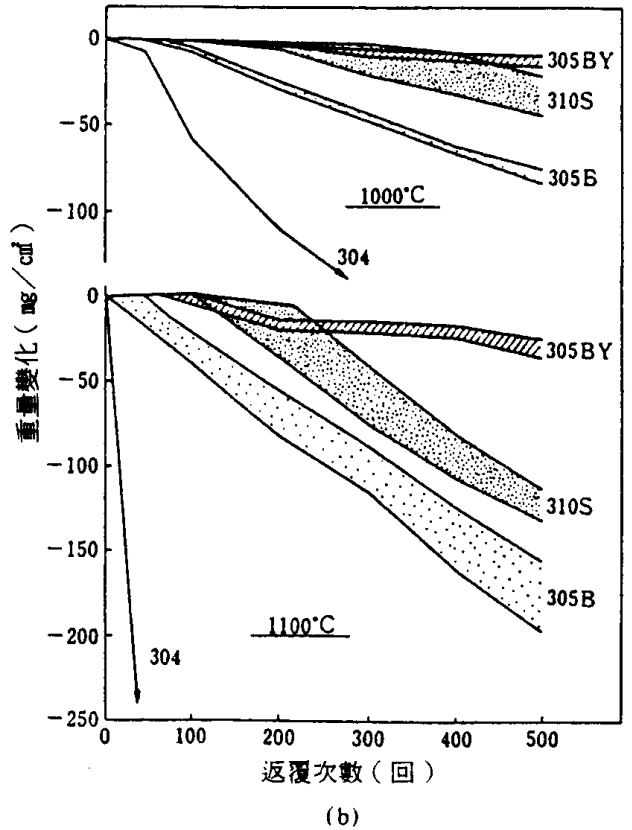
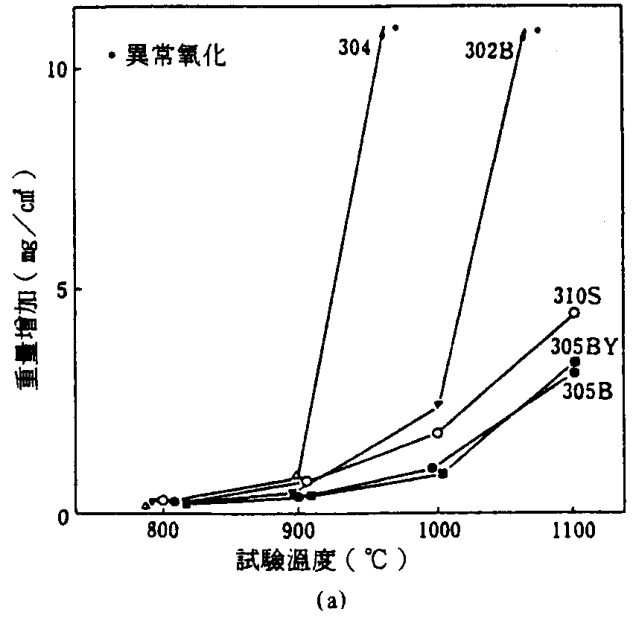


圖3 (a)在大氣中連續200小時試驗後之重量變化。(b)在大氣中，1000°C和1100°C下反覆冷卻加熱之氧化試驗結果(30分鐘加熱，10分鐘空冷)

愈高的沃斯田鐵不銹鋼，其抗氧化性愈好，而提高矽含量對恆溫之氧化非常有助益，但在冷熱循環中，則無此效益主要是矽會生成氧化矽，銹皮會在此剝落。添加稀有金屬元素 (Zr, Y, etc) 在此些條件下均有助抗氧化性。一般不銹鋼均含有一些 Mn 或微量的 Si, Ti, Mo 等。Mn 在高溫下容易和 Cr_2O_3 反應生成 $MnCr_2O_4$ 於 Cr_2O_3 的外層，而且錳會擴散通過 Cr_2O_3 銹皮層，(如圖 4 所示) 然而 $MnCr_2O_4$ 的保護性較 Cr_2O_3 者差，因此 Mn 含量的增加，不利於抗高溫氧化性。Si 對氧的親和力比 Cr, Fe, Ni, Mn 來得高，其氧化物之生成自由能亦較低 (圖 5)，因此較易被氧化，而會在 Cr_2O_3 和底材界面或沿底材晶界被氧化成氧化矽，其一般為非晶質形，由於其缺陷濃度很低，因此具有很好的保護性，但於冷卻中易使銹皮剝落為其缺點，尤其在矽含量高

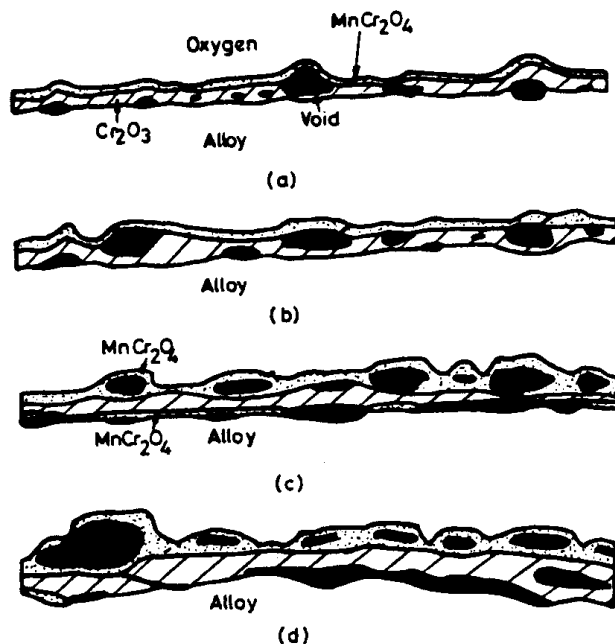


圖 4 Fe-28%Cr-1%Mn在800和1000°C下之銹皮生長過程之示意圖

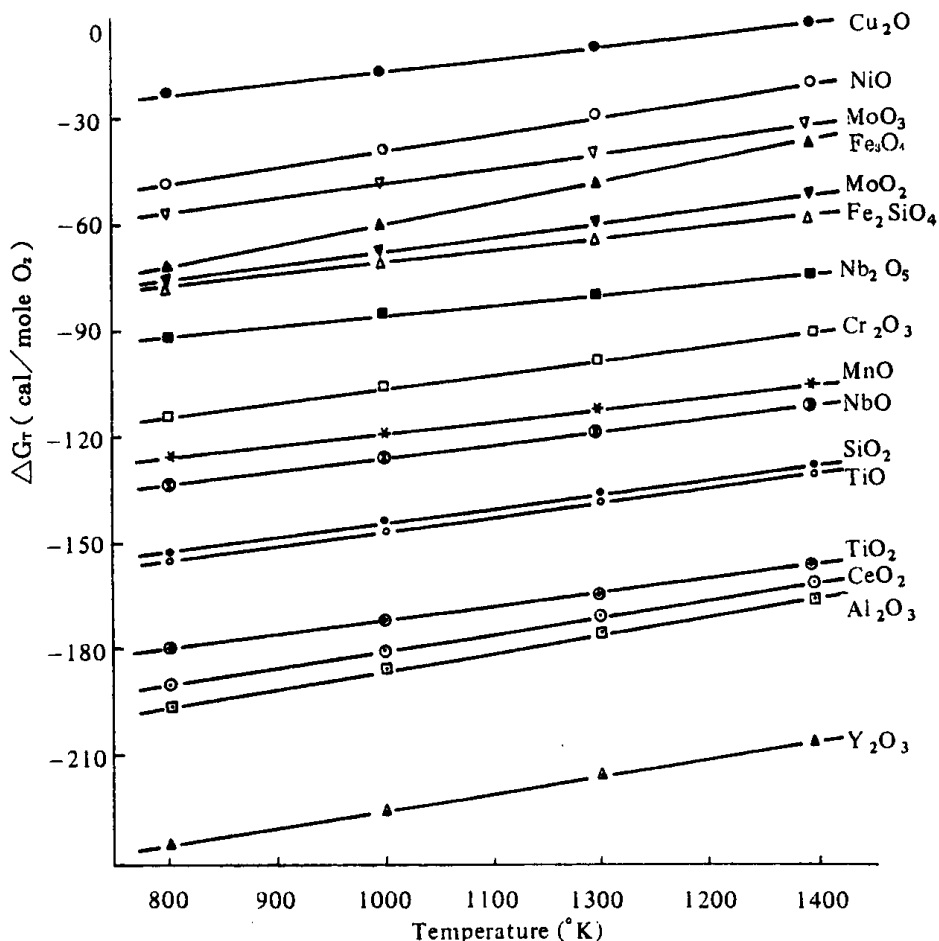


圖 5 不同元素生成氧化物之標準生成自由能

時。Ti 易在銹皮外層和底材內部生成鈦的氧化物，由於其易被氧化且一般含量又少，因此無助於抗氧化性，反而使氧化增重提高。Mo 會於初期在銹皮外層生成氧化物，往後即富集於銹皮和底材的界面，後者的現象亦發生於 Ni，其可能阻礙 Cr 向外擴散。

不銹鋼生成的銹皮非常的不規則，其典型的橫截面如圖 6 所示，其含有(1)薄的保護性銹皮層，(2)厚的層狀化銹皮，(3)各種形狀和大小的節瘤狀銹皮，(4)含有各式氧化物或金屬粒子之大的節瘤狀銹皮。產生此些現象的原因為：在氧化過程中，會有氧化應力生成，使得銹皮於局部地方破裂或起泡，以消除應力，使得氧能和缺乏鉻之底材作用，生成富含鐵氧化物之無保護性銹皮，如此不規則的反覆發生，因此氧化銹皮之形態極不規則。

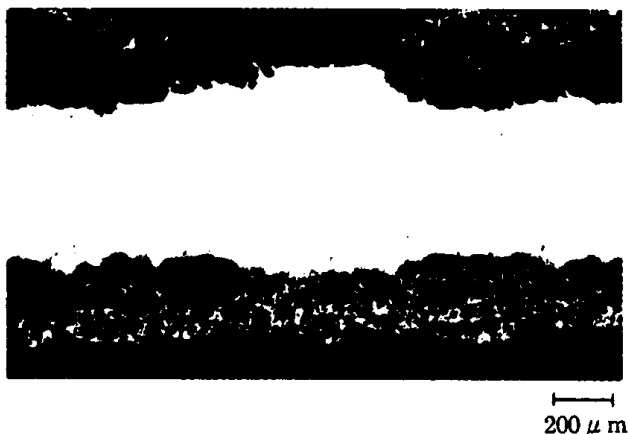


圖 6 321不銹鋼在 1 大氣壓氧氣中，於 1000°C 經 1000 小時的氧化銹皮截面金相。

結晶粒度對不銹鋼抗高溫氧化性也有決定性的影響，尤其是在水蒸氣環境下，如圖 7 所示，其原因為結晶粒度小，晶界數目多，而晶界又為金屬離子向外擴散之捷徑，因此在氧化初期即易生成連續性 Cr_2O_3 銹皮層，使氧化速率降低。結晶粒度在生產過程中，主要受到冷加工度，加熱時間和溫度的影響；另外目前亦有用添加微量的 MnS 或稀有金屬或氧化物，以及急速冷卻和表面處理，來控制結晶粒度。

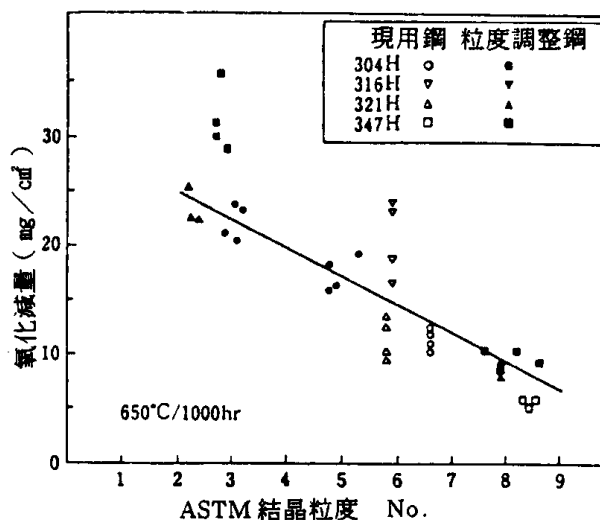


圖 7 各種不同結晶粒度之不銹鋼對抗高溫水蒸氣之影響

三、不銹鋼在加熱爐內的高溫氧化

一般不銹鋼於加熱爐中加熱，其空氣比均趨近於 1，即盡量保持近於還原性氣氛，然而為使燃料完全燃燒，因此仍維持在微氧化性氣氛中加熱，以致會生成氧化銹皮，雖然銹皮不致太厚。

不銹鋼在加熱爐中加熱，也是和前節所述，會產生不均勻的銹皮型態，如圖 8 所示，產生的銹皮由於組成複雜，其彼此的熱膨脹係數不同（表 2 和圖 9），因此急冷或緩冷後，銹皮間和銹皮與底材界面，容易裂開，甚至剝落，如圖 8 所示。而銹皮組成，以 304 不銹鋼為例，主要為外層的氧化鐵、鉻錳氧化物和內層之氧化鉻和矽的氧化物等，圖 10 即顯示其內層之元素分佈。若使用之燃料含硫量太高，則會有硫化物於銹皮和底材界面產生，甚至產生內部硫化物，此種硫化物之熔點比氧化物低很多，在加熱爐已成液態，同時缺陷密度也高，因此會加速對底材的侵蝕。所以為避免在加熱爐中生成厚且不易去除的銹皮，適當的控制爐氣和使用合適之燃料是必需的。

四、不銹鋼銹皮的去除

不銹鋼在高溫含氧之氣氛下即發生氧化現象，如前節所述，而在製程之不同階段生成的銹皮

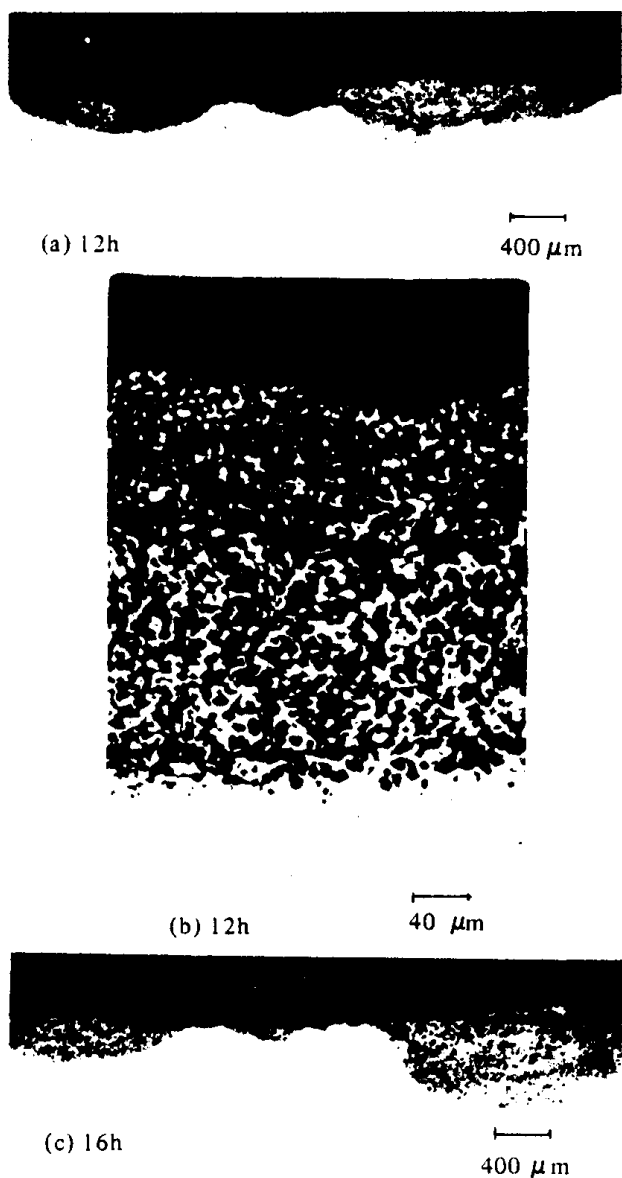


圖 8 304 不銹鋼在模擬燃燒焦爐氣之加熱爐氣氛和條件下生成之銹皮橫截面光學金相。

，其去除方法則不盡相同。在加熱爐生成者，即以高壓水蒸氣沖除，沖除的機構即以水蒸氣衝擊的力量和銹皮和底材熱膨脹係數不同所造成的熱衝擊來去除銹皮。前者的大小和水蒸氣壓力、噴嘴的大小、型式和數量，以及噴嘴角度等有關；而後者與生成銹皮的厚度、型態等性質有關，銹皮的組成，以304不銹鋼為例，為 Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ， Cr_2O_3 ， SiO_2 和 $MnCr_2O_4$ 等，其各別之熱膨脹係數，如圖 9 和表 2 所示，由此可看出在底材和

表 2 金屬和氧化物之線熱膨脹係數 ($^{\circ}C^{-1}$)

Material	Coefficient $\times 10^{-6}$	Temperature Range ($^{\circ}C$)
α -Fe	13.2	0-900
	15.3	"
Ni	17.6	0-1000
	16.7	0-1000
Cr	9.5	0-1000
	10.7	25-1000
α -Ti	9.1	25-882
Gd	9.7	25-1000
	13.4	100-800
FeO	15.2	100-1000
	12.2	"
	14.9	20-900
Fe_2O_3	12.0	25-900
	12.31	25-1000
NiO	12.6	100-800
	14.1	0-100
	17.1	20-1000
	8.62	25-1000
Cr_2O_3	8.4	25-1000
	7.3	100-1000
SiO_2 (Viterous) (Crystalline)	0.55	25-1000
	0.564	"
	3.0	300-1000
TiO	12.31	25-1000
TiO_2	8.6	25-1000
	8.83	"
Gd_2O_3	10.2	25-1000
	10.45	"
Al_2O_3	8.5	25-1000
	7.97	0-827
	9.5	0-1000
	8.52	25-1000
	8.18	0-1027
	7.50	0-800
	8.0	0-1000
	8.5	"
8.1	20-1000	
CeO_2	8.7	25-1000
	8.92	"
Y_2O_3	6.3	0-800
	8.1	"
	8.2	0-1000
	8.0	"
	8.3	"
	8.8	20-1000
$MnCr_2O_4$	9.34	25-1000
	9.1	"

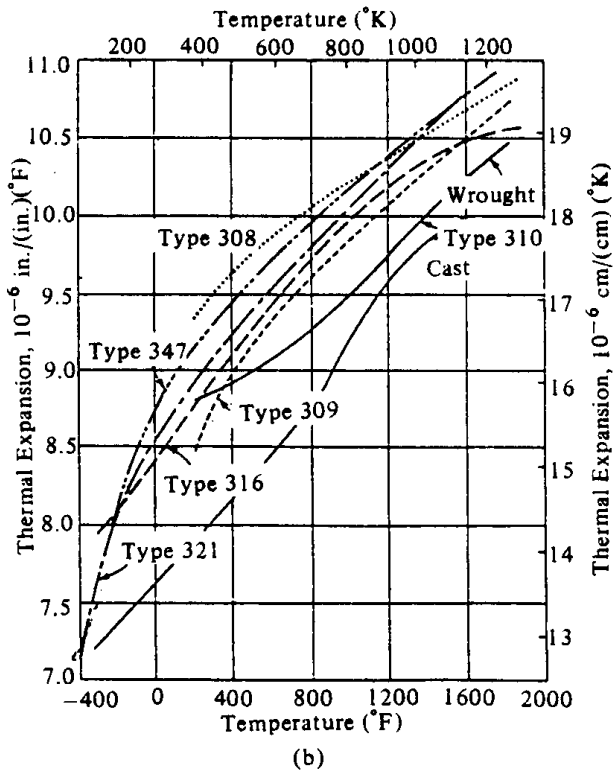
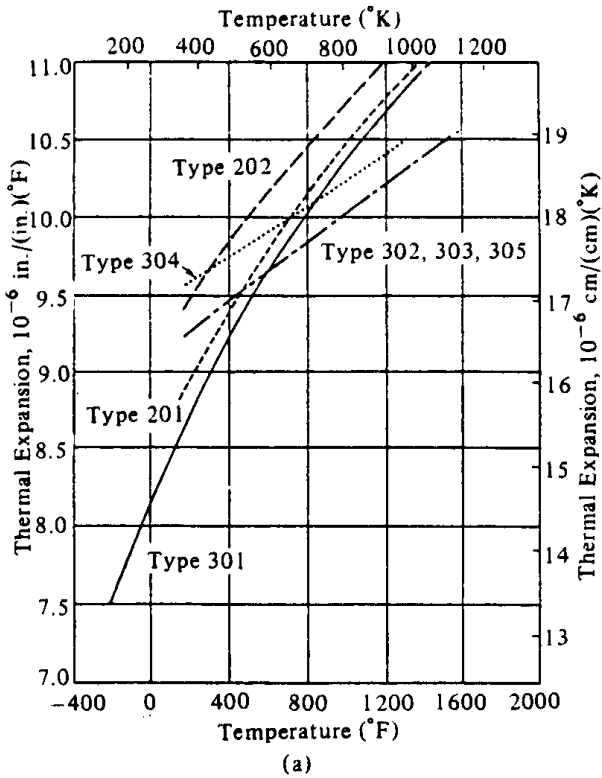


圖 9 數種不銹鋼之熱膨脹係數和溫度的關係

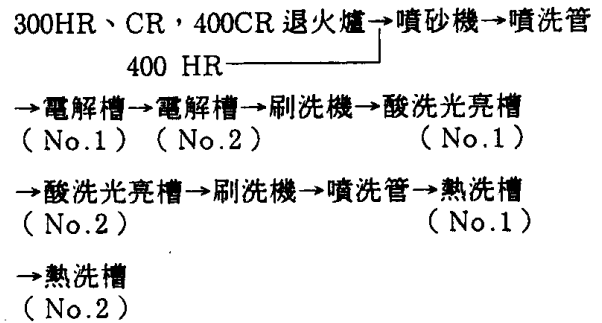
銹皮界面生成之 SiO_2 和 Cr_2O_3 與底材之熱膨脹係數有很大的差異，易於熱衝擊時分離，但界面

上又往往存有尚未氧化之底材金屬，即有內部氧化物 (Internal oxide) 生成，阻礙銹皮的去除，因此使用的水蒸氣壓力往往仍需高達 $17\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右，而且爐氣亦需加以控制，盡量使 Air Ratio 保持在 1.0 左右，並提高爐壓，以免外界空氣中的氧進入爐內，生成厚且不規則的銹皮及深的內部氧化物層，而影響銹皮的去除。

經熱軋後之不銹鋼和經退火者均會再生成氧化銹皮層，其去除方式大致相同，一般前者會先經噴砂除銹，水洗，電解清洗等 (尤其是片狀者)，其整個流程可以下圖表之，

Shot Blast → 噴水槽 + 電解鹼洗 + 刷洗設備 (Brush Machine) 以去除污泥 (Sludge) → 光亮酸洗 → 刷洗 (以去除污泥) → 熱水沖洗 → 高溫烘乾 (144°C 左右)

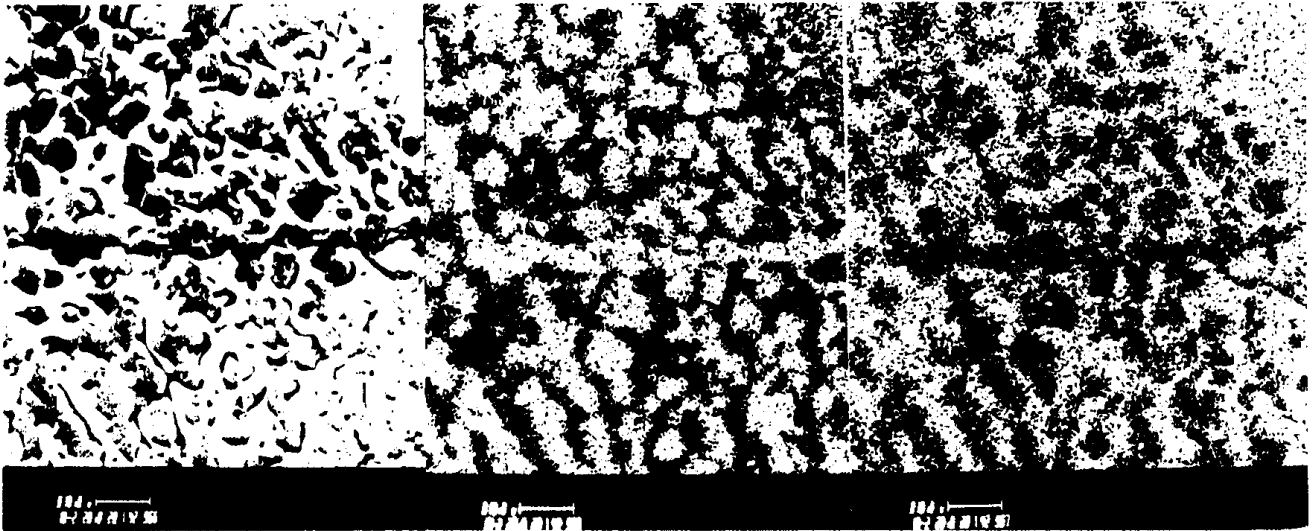
若以某公司為例，其為



電解鹼洗是利用 99.5% 純度的 Na_2SO_4 約 $152\text{g}/\ell$ 來進行，對熱軋捲一般設定於電壓： 6 Volts D.C. ，電流： $5000\text{ A}/\text{bar}$ ，PH： $6.5\sim 7.0$ ，溫度 $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ ；冷軋產品為電壓： 6 Volts D.C. ，電流： $4500\text{ A}/\text{bar}$ ，PH： $7.0\sim 7.5$ ，溫度 $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ 。在電解除銹中，其電極及反應之流程如圖 11 所示。在中性硫酸鈉鹽液中，會解離成 Na^+ 和 SO_4^{2-} ，傳至鋼片表面之銹皮被氧化成金屬離子，溶於溶液中。銹皮中的 Cr_2O_3 溶解後，大部份為六價的鉻離子，而放出電子，此離子自鋼片從陽極轉為負極時，會還原成 Cr^{+3} 或在溶液中接受陰極傳送來之電子還原為 Cr^{+3} ，連同在陰極時溶解的鐵離子、鎳離子和 OH^- ，在濃度達到一定量時，則生成難溶的金屬氫氧化物沈澱 (Sludge)，即可由溶解度積 $K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$ 來決定是否會沈澱出。在設計上，為了減少直流電的流失，故第一組排列鋼片為陽極



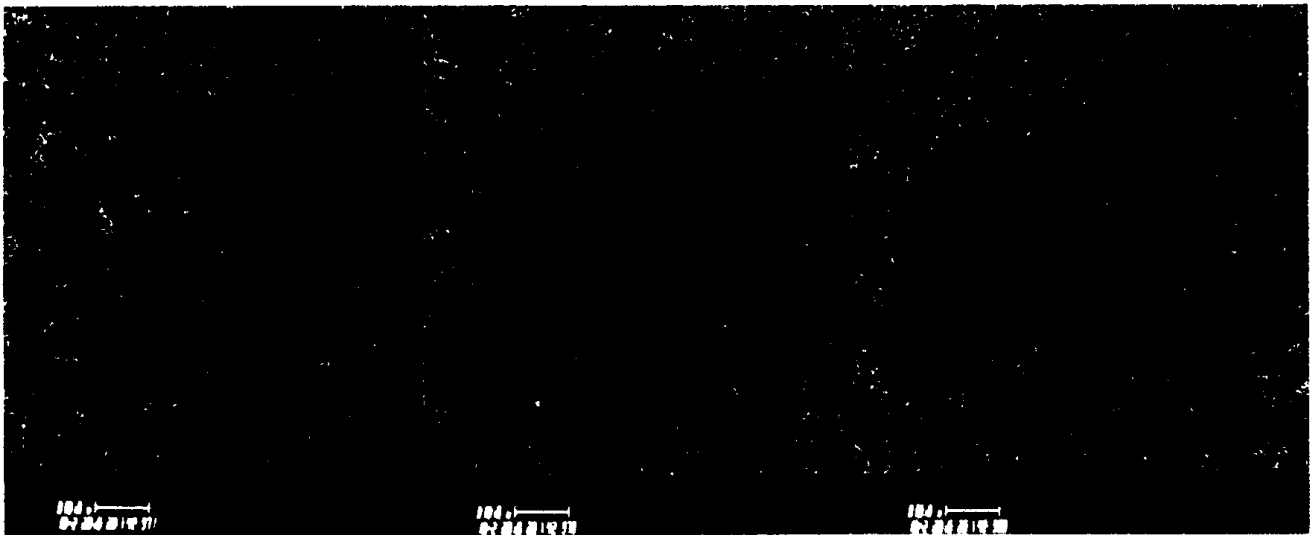
(a) General view



(b) Close up of (a)

(c) Cr $K\alpha$ -X ray image of (b)

(d) Fe $K\alpha$ -X ray image of (b)



(e) Si $K\alpha$ -X ray image of (b)

(f) Ni $K\alpha$ -X ray image of (b)

(g) Mn $K\alpha$ -X ray image of (b)

圖10 304不銹鋼在模擬燃燒焦爐氣(COG)之加熱爐氣氛和條件下生成銹皮之橫截面之電子影像和元素分佈情形。

不銹鋼的高溫氧化和除銹

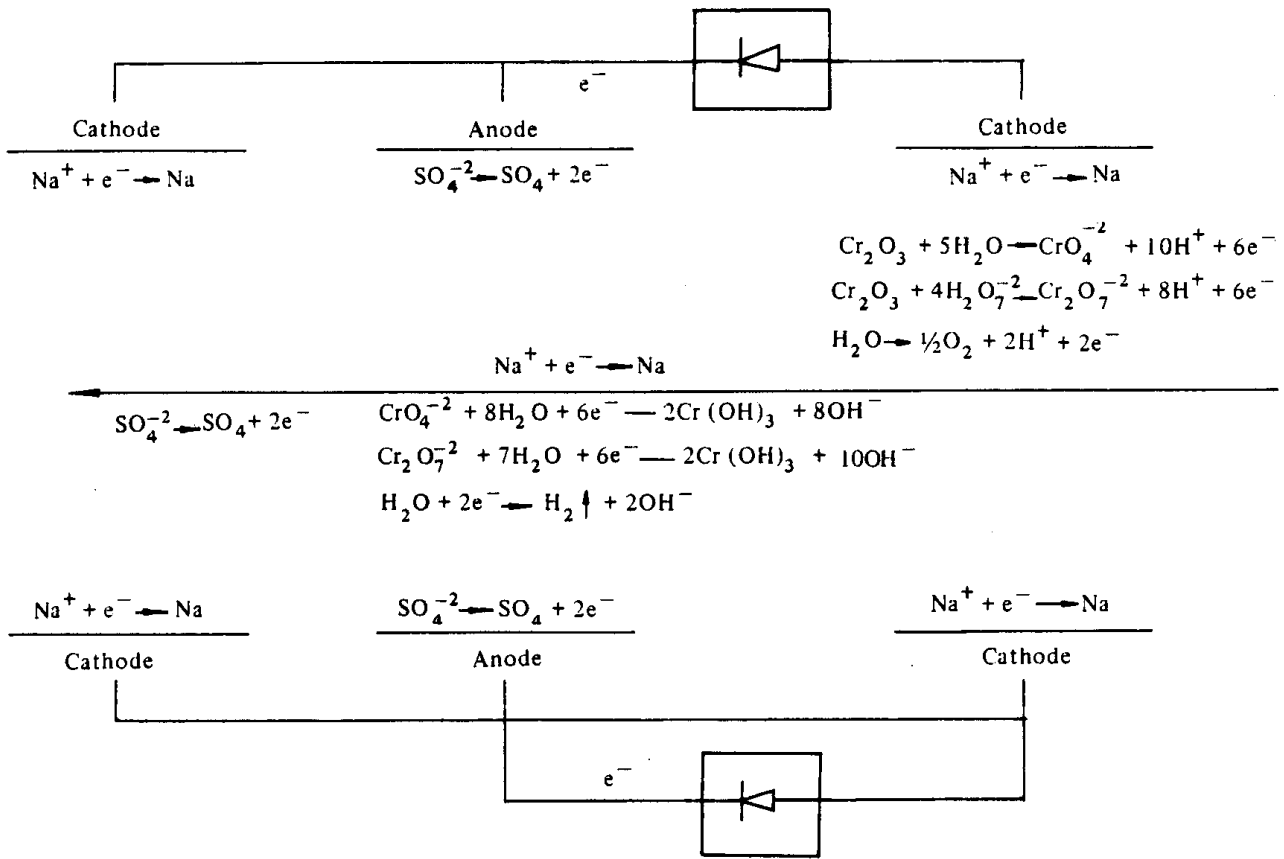


圖11 電解除除銹皮之反應機構示意圖

，可免電子自鋼片流失，且在兩極板間各相距一定距離（約 5 cm）同時上、下對稱排列，避免電流在槽中流失，以降低產生熱量和增加除銹效率。

Na_2SO_4 僅當為介質，在溶液中的反應為，
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4(\text{aq})^{-2}$

陰極 $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s}) \cdots \text{Na}$ 在水中極不穩定
 $2\text{Na}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$

陽極 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_4 + 2\text{e}^- \cdots \text{SO}_4$ 在水中極不穩定
 $2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \uparrow$

淨反應 $2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

可見 Na_2SO_4 沒有被消耗，而只有 H_2O 被消耗。

電解除銹的原理，主要是利用法拉第定律來計算所需的電流量，和 Nerst Equation 來得知電位值，進而以自由能的改變量得知是否產生 Sludge。

(1) 法拉第定律

$m_j / M = It / F$ m ：生成物質的量 (g)
 j ： m 之離子的帶電數目

M ：每莫耳 m 的重量 (g)

I ：電流強度 (A)

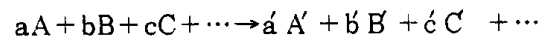
t ：時間 (sec)

F ：法拉第常數 (96500 庫倫)

如： Cr^{+3} $\xrightarrow{\text{除銹}}$ Cr^{+6} $\xrightarrow{\text{生成 sludge}}$ Cr^{+3}

$$\frac{m \times 3}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)} = \frac{I \times t}{96500}$$

(2) Nerst Equation



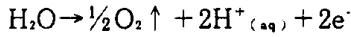
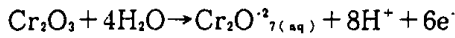
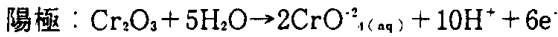
$$E_M = E_M^0 - \left(\frac{0.0591}{n} \right) \cdot \log \frac{a_A^i \cdot a_B^i \cdot a_C^i \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdots}$$

$$\Delta G = -nFE = nRT \cdot \ln K_{sp}$$

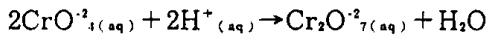
$$= nRT \cdot \ln \frac{a_A^i \cdot a_B^i \cdot a_C^i \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdots}$$

氧化銹皮利用以上之原理，經由氧化和還原作用

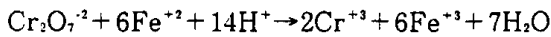
，以產生 $M(OH)_n$ 之 Sludge 來去除。若以 Cr_2O_3 為例，則



而 CrO_4^{2-} 與 $Cr_2O_7^{2-}$ 之間的濃度平衡有賴於 $[H^+]$ 強度，



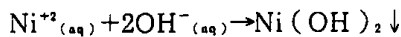
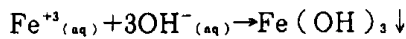
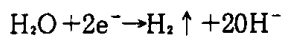
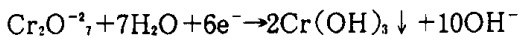
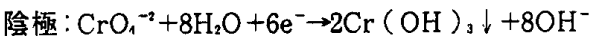
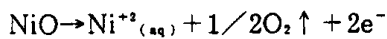
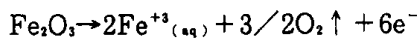
PH 值低，大部份為 $Cr_2O_7^{2-}$ ，且有時會產生



PH 值高，大部份為 CrO_4^{2-}

$$K = \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H_2O]}{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2}$$

其它 Fe_2O_3 ， NiO 之反應如下，



在電解除銹皮中，影響因素很多，如電流強度，電解液濃度、溫度、PH 值及含有雜質量等。圖12所示為 Na_2SO_4 濃度和電解除銹所需時間之關係，在低濃度時，因電解質不足，所以效率低；太過高， Na_2SO_4 則不易解離，所以時間亦會稍為增長。圖13為 Na_2SO_4 在不同溫度下之溶解曲線，由此可見，在 152 g/l (10.7%) Na_2SO_4 於 20°C 以下，即有析出 Na_2SO_4 之可能。圖14顯示 PH 值對除銹時間之效應。一般在酸中，會有 Cr^{+3} (綠色) 和 $Cr_2O_7^{2-}$ (橙色) 出現；弱酸中有 $Cr(OH)^{+2}(aq)$ 和 $Cr(OH)^-(aq)$ 存在；中性時， $Cr(OH)_3$ 會沈澱出，因此 PH 值為 7.0 時最佳。而對鐵而言，於酸中，會有 Fe^{+3} 之 $Fe(H_2O)_6^{+3}$ ， $Fe(H_2O)_4^{+3}$ ，... 等水合錯離子溶於水中；在弱鹼溶液，鐵離子會產生 $Fe(OH)_3$ 沈澱，因此 PH 值最好設於 7.5~8.5。在酸中， Ni^{+2} 為墨綠色，強鹼中為膠狀綠色 (Green Gelationous) 之 $Ni(OH)_2$ ，但此時 $Ni(OH)_2$ 不穩定，易離子化成 Ni^{+2} 和 OH^- 。因此最佳條件似乎為，PH：7.0~7.5。

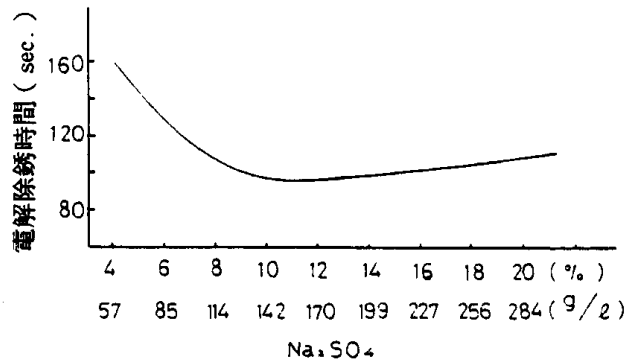


圖12 Na_2SO_4 濃度和電解除銹所需時間之關係。(pH: 7.0, 80°C , 6 A/dm^2 , 厚度為 $1.0 \sim 2.5 \text{ m/m}$ 之 18-8 不銹鋼)。

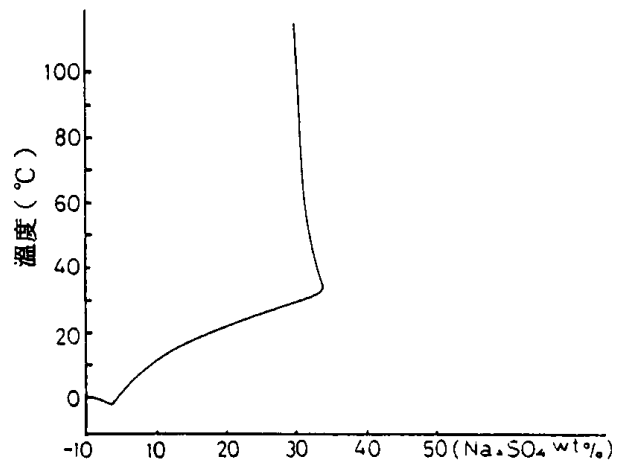


圖13 Na_2SO_4 在不同溫度之水溶液中的溶解度曲線。

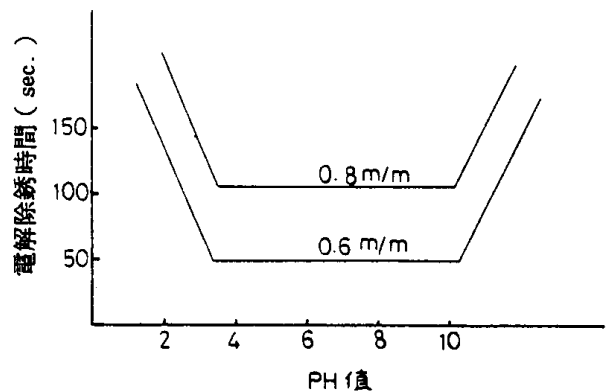
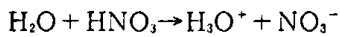
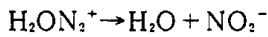
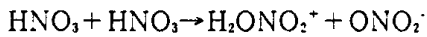


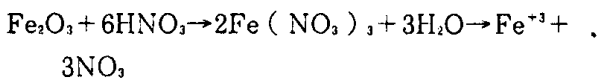
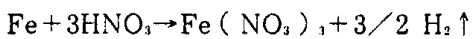
圖14 18-8 不銹鋼在 25% (250 g/l) Na_2SO_4 , 6 Volts, 6 A/dm^2 下之電解除銹時間和電解液 PH 值的關係。

電解槽的極板一般為 316L 及鉛板，為避免極板和鋼片被浸蝕或污染，一般 Cl^- 濃度控制在 30PPm 以下，另外 SO_4^{2-} , $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ 等亦需加控制。

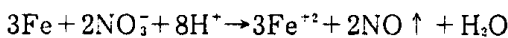
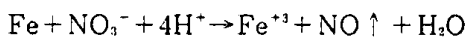
電解除銹皮，主要在去除 Cr₂O₃，因此往往尚存有氧化鐵、氧化鎳和微量氧化鉻及其它氧化物，而必須再施以光亮酸洗，酸洗液主要成份為 HNO₃ 及一些 HF，其反應可以下列之反應式來作代表。HNO₃ 之解離機構：



淨反應為 $3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$



在稀硝酸下，



由此可知硝酸是以 NO 來消耗。若以 Fe(NO₃)₃ 來計算消耗之比率，則 Fe : NO₃ = 56 : 3 × 62 = 1 : 3.3。一般光亮酸洗槽溶液成份和溫度如下：

HR300和 CR300：15% HNO₃ + 4% HF

溫度：50~58°C；

HR400：15HNO₃ + 1~2% HF，溫度：~50°C；

CR400：10%以上 HNO₃，溫度：~50°C

400系列之冷軋料，因退火溫度較300系列者低，因此未添加 HF。鉻和氟離子會反應生成 CrF₃ 沈澱物，以去除氧化鉻。一般光亮酸洗不得低於40°C，反應所需溫度在50°C左右。溶液成份的配比，往往影響到表面的光亮度和顏色，值得注意，如表 3 所示。

電解再加上光亮酸洗已被大量用於不銹鋼片上，電解的優點有：(1)Na₂SO₄ 無毒性，添加和

表 3 不同 HNO₃/HF 配比下，304不銹鋼帶光亮酸洗所呈現之不同顏色對照表。(厚度1.0~2.5 m/m)，55°C，2 min)

HNO ₃ /HF (g/l)	0	10	20
80	grey-dark	"	"
100	gray	" (B)	" (B)
120	white	" (B)	" (B)
180	pale-white	" (B)	" (B)
220	pale-white (rough)	" (B)	" (B)

B: Bright layer

使用方便，(2)廢氣不多，污染少，(3)中性，對鋼片和電解槽無侵蝕性，(4)有故障停滯時，不會有 Over-pickling 發生，(5)電解質消耗量極少，除銹能力佳，(6)成本低，操作方便。然而在棒線方面，則一般用傳統的酸洗方式，所使用的酸液及溫度，如表 4 所示；另外常用之酸洗流程，如圖

表 4 傳統式酸洗不銹鋼銹皮之酸液組成和溫度

1. Sulphuric acid (conc.)	15% (vol.)
Hydrochloric acid (conc.)	5%
Water	80%
60°C, for pre-pickling.	
2. Hydrochloric acid (conc.)	20% (vol.)
Nitric acid (d.1.4)	10%
Water	70%
60°C, for pre-pickling.	
3. Hydrochloric acid (conc.)	36% (vol.)
Nitric acid (d.1.4)	5%
Hydrofluoric acid (15%)	4%
Water	55%
20°C, 30-90min., for prepickling heavily scaled work.	
4. Nitric acid	10% (vol.)
Hydrofluoric acid	6%
Water	84%
20-40°C, 20min., for thick scale and welding seam	
5. Hydrochloric acid (conc.)	44% (vol.)
Nitric acid (cond.)	5%
Inhibitor	1%
Water	50%
45-60°C	
This bath is fast acting and gives a bright surface but attacks the metal vigorously and therefore requires accurate process control.	
6. Sulphuric acid (conc.)	6.25 pt (vol.)
Hydrofluoric acid	6.25 pt
Water	87.5 pt
Chromic acid	6kg/100 litres (10 oz/gal.)
Room temperature.	
7. Sulphuric acid	5%
Ferric sulphate	6-7%
Ferric fluoride	15%
Hydrofluoric acid (45%)	1-2%
60°C, for descaling.	
8. Approximately 65g (10½ oz) ferric sulphate dissolved in 1 litre (1 gallon) 2% hydrofluoric acid at 20-60°C, for descaling.	
9. Phosphoric acid (conc.)	15-25% (vol.)
Nitric acid (conc.)	2-4%
Hydrochloric acid (conc.)	2-5%
Water	81-66%
75-100°C, for descaling and bright pickling.	

15所示，其已由原來的分批式進步到連續式，而每一站的處理和作用，則示於表5，可見要迅速且完全的去除銹皮，又不傷底材，其作業程序仍相當複雜。在酸洗時，目前也已進步到利用機械振動方式或超音波，幫助酸洗除銹皮，如圖16和圖17所示。至於機械除銹，因成本高且不易完全去除銹皮，並有不同程度的冷加工效應，尚未被大量採用，雖然它可避免有廢酸液處理的問題。

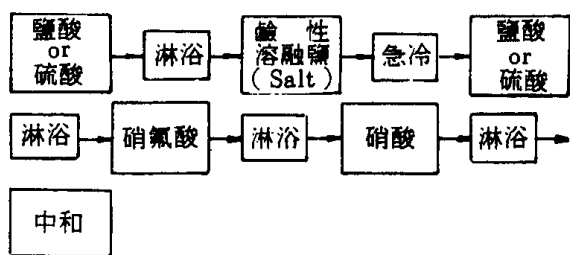


圖15 不銹鋼線材酸洗流程圖

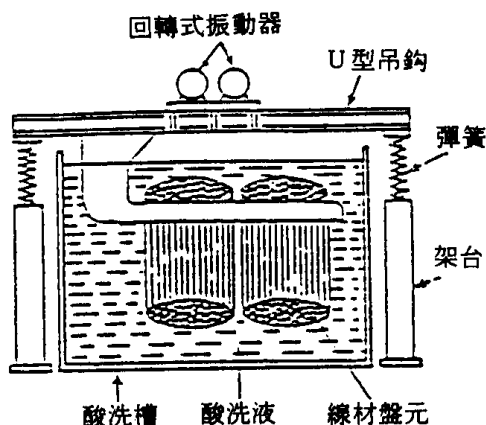


圖16 振動酸洗法

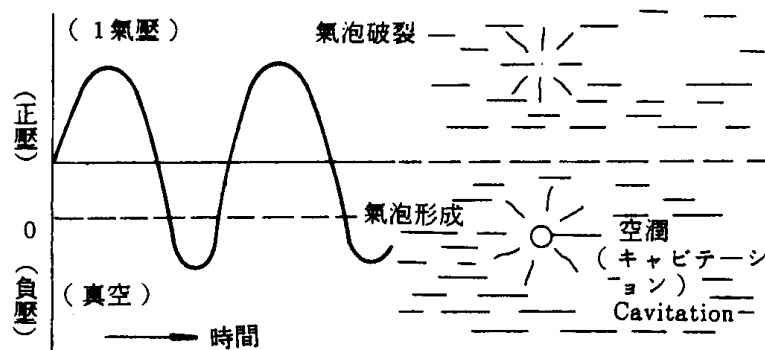


圖17 超音波酸洗的原理⁽²⁰⁾
(負壓下生成空蝕現象，利用氣泡破裂的衝擊力以補助除銹)

表5 酸洗過程中，每一步驟之作用

處理	作用
鹽酸 硫酸	將銹皮組成中外側的 FeO, Fe ₂ O ₃ 層溶解，使下層的 Fe ₂ O ₃ , FeO-Cr ₂ O ₃ 等銹皮露出，於下一個鹽浴處理中加速反應。
鹽浴 處理	將難溶性Cr的氧化物 (Cr ₂ O ₃) 變成易溶性低級氧化物 $2(FeO \cdot Cr_2O_3) + 7NaNO_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4CrO_3 + 7NaNO_3$ $Fe_2O_3 + 4CrO_3 + 10NaOH \rightarrow 2NaFeO_2 + 4Na_2CrO_4 + 5H_2O$ $NaNO_2 \cdot O_2 \rightarrow NaNO_3$
急冷	利用急冷爆發的水蒸汽將銹皮破壞產生裂紋，變鬆後與一部份 Na ₂ CrO ₄ 共同溶於水。
鹽酸 硫酸	鹼 (鹽) 的中和作用；可溶性銹皮溶解
硝酸	除去難溶銹皮；表面白色化
淋浴	酸液作用變鬆的銹皮，以淋浴的機械力使銹剝離和除去積煙。
硝酸	鈍態化
中和	酸洗後作中和處理，以防止生銹

參考資料

(1)新居和嘉，“金屬材料的高溫酸化と高腐食”，丸善株式會社，東京，(1982)。
 (2)L. A. Morris, "Corrosion Resistance of Stainless Steels at Elevated Temperature", Metals Engineering Quarterly, May (1968) 198~215。
 (3)小若正倫，“金屬の腐食損傷と防食技術”，新日本印刷株式會社，(1982) 263~317。

(4)F.H.Stott and F.I.Wei, "The High-Temperature Oxidation of Commercial Austenitic Stainless Steels", submitted to Material Science and Technology。
 (5)魏豐義，何燦穎，張耀南，“加熱爐使用不同燃料對304不銹鋼高溫晶界腐蝕效應之研究 (I) 和 (III)”，TS-75-160, TS-75-160E，中國鋼鐵公司 (1987) 和 (1988)。

不 銹 鋼 的 高 溫 氧 化 和 除 銹

- (6) D. Peckner and I. M. Bernstein, "Handbook of Stainless Steels", McGraw-Hill Book Company, (1977), 4-35 to 4-53, 10-10 to 10-14 and 19-8。
- (7) Peter T. D. Shaffer, "High Temperature Materials, No. 1, Materials Index", Plenum Press, New York, (1964) 308。
- (8) J. Huminik, J. R., "High Temperature Inorganic Coatings", Reinhold Publishing Corp., New York, (1963)。
- (9) 第118、119回西山紀念技術講座, May (1987) 157~193。
- (10) Max Straschill, "Modern Practice in the Pickling of Metals and Related Processes", Robert Draper Ltd., Teddington, (1963) 42~94。
- (11) The Instructions of Ruthner Process for Stainless Steel Plate and Strip。