



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I452181 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：101135402

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : C25F1/06 (2006.01)

C23F1/28 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/26 美國

61/539,259

(71)申請人：A K 鋼鐵資產公司 (美國) AK STEEL PROPERTIES, INC. (US)

美國

(72)發明人：葛萊斯 亞曼達 R GLASS, AMANDA R. (US)；羅達鮑 羅納德 D RODABAUGH, RONALD D. (US)；普萊斯 大衛 M PRICE, DAVID M. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1615377A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

在氧化、電解酸浴中之不銹鋼酸漬法

STAINLESS STEEL PICKLING IN AN OXIDIZING, ELECTROLYTIC ACID BATH

(57)摘要

本發明係關於一種經設計用於酸漬諸如不銹鋼條帶之金屬條帶之酸漬法，該方法可減少 HF 及/或 HNO₃ 的量。該條帶係浸入至少一個第一酸漬桶中，此桶中裝有有酸(諸如 H₂ SO₄)、過量的至少一種氧化劑之混合物且包含可向該條帶施加流動貫穿該混合物之電流的電極。

A pickling process designed for pickling a metal strip such as a stainless steel strip reduces the amount of HF and/or HNO₃. The strip is immersed in at least one first pickling tub that contains a mixture of an acid such as H₂ SO₄, an excess of at least one oxidizing agent, and includes electrodes that may apply a current to the strip that runs through the mixture.

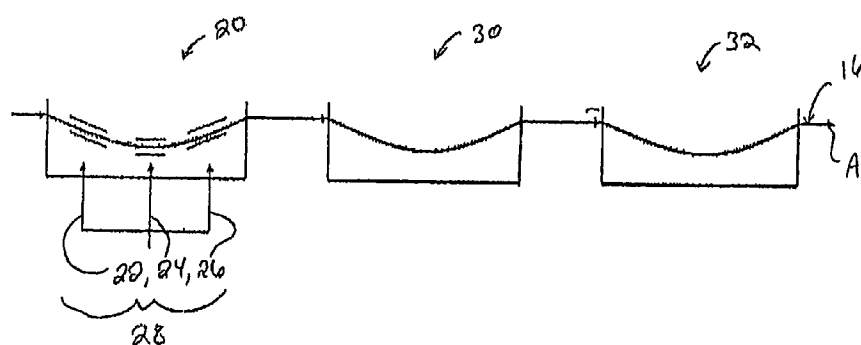


圖 2

16 . . . 不銹鋼條帶

20 . . . 第一槽

22 . . . 電極組

24 . . . 電極組

26 . . . 電極組

28 . . . 配置

30 . . . 第二槽

32 . . . 第三槽

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101135402

(2006.01)

※申請日：101.8.26

※IPC 分類：C23F

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

在氧化、電解酸浴中之不銹鋼酸漬法

STAINLESS STEEL PICKLING IN AN OXIDIZING, ELECTROLYTIC
ACID BATH

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種經設計用於酸漬諸如不銹鋼條帶之金屬條帶之酸漬法，該方法可減少 HF 及 / 或 HNO_3 的量。該條帶係浸入至少一個第一酸漬桶中，此桶中裝有有酸(諸如 H_2SO_4)、過量的至少一種氧化劑之混合物且包含可向該條帶施加流動貫穿該混合物之電流的電極。

三、英文發明摘要：

A pickling process designed for pickling a metal strip such as a stainless steel strip reduces the amount of HF and/or HNO_3 . The strip is immersed in at least one first pickling tub that contains a mixture of an acid such as H_2SO_4 , an excess of at least one oxidizing agent, and includes electrodes that may apply a current to the strip that runs through the mixture.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

16	不銹鋼條帶
20	第一槽
22	電極組
24	電極組
26	電極組
28	配置
30	第二槽
32	第三槽

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

本申請案主張2011年9月26日申請之美國臨時專利申請案序號 61/539,259，標題為「STAINLESS STEEL PICKLING IN AN OXIDIZING, ELECTROLYTIC ACID BATH」之優先權，該案之揭示內容以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

使諸如不銹鋼條帶之金屬條帶退火會導致在該金屬條帶之表面上形成氧化物。該等氧化物包含，例如，鐵、鉻、鎳及其他相關金屬氧化物，及在使用該條帶之前要將其移除或還原。然而，不銹鋼之氧化物可耐受常用的酸處理。此外，該等氧化物係緊密附著於基底金屬，因而可能需要在酸漬(移除條帶表面上之氧化物)之前進行機械銹皮龜裂(諸如珠粒噴擊、輥彎或矯平)鋼條帶或電解及/或熔融鹽浴處理來鬆散該等氧化物或在酸漬該條帶之前使氧化物表面更多孔。

傳統上，使用以下物質來移除或「酸漬除去」不銹鋼表面上之氧化物：硝酸與氫氟酸之組合；或過氧化氫、硫酸及氫氟酸之組合，諸如揭示於美國專利案第6,645,306號中，標題為「Hydrogen Peroxide Pickling Scheme for Stainless Steel Grades」，2003年11月11日發證，該專利案以引用的方式併入本文中。該等酸(特定言之氫氟酸)係昂貴的。此外，硝酸被認為係不環保的。

【發明內容】

本申請案闡述一種藉由製備酸(諸如硫酸(H_2SO_4))、過量的過氧化氫(H_2O_2)之混合物及包括陰極或陽極中至少一者之至少一電極組及對金屬條帶(諸如不銹鋼條帶)施加流動貫穿該混合物之電流來酸漬不銹鋼之方法。因為過量的 H_2O_2 ，故所有硫酸亞鐵全轉化為硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)，其本身充作氧化劑。該方法使得已知酸漬法中酸漬製程期間的化學品總消耗量可減少，及特定言之係在已知酸漬製程中減少硝酸(HNO_3)及/或氫氟酸(HF)。此外，一些肥粒鐵不銹鋼可於酸漬法中使用以上所揭示之酸(諸如硫酸(H_2SO_4))、過量的過氧化氫(H_2O_2)之混合物及至少一電極組進行酸漬而不含有 HF 。

【實施方式】

雖然本說明書以特定指出且明確主張本發明之申請專利範圍總結，但咸信可由以下特定實例之說明結合附圖而更佳地明瞭本發明，其中類似參考數字指示同類元件。

附圖用意不在以任何方式限制，且涵蓋可以包括彼等未必繪示於附圖中之多種其他方式進行本發明之不同實施例。經併入且構成本說明書一部分之附圖說明本發明之若干態樣，及其與發明說明共同用來解釋本發明之原理；然而，應明瞭本發明不限於所顯示之精確配置。

特定實例之以下論述不應用以限制本發明之範疇。熟習此項相關技藝者自以下論述當可明瞭新穎酸漬法之其他實例、特徵、態樣、實施例及優點。當明瞭，本發明可有其他不同及明顯態樣，其皆不脫離本發明。因此，該等圖及

論述應視為示例性而非限制性。

本揭示案係有關一種用於酸漬金屬之方法，及特定言之，係有關酸漬以連續方式處理之熱軋、熱軋並退火或冷軋並退火的不銹鋼條帶。該方法包括至少一個酸漬槽及可視需要包括預酸漬槽、洗滌器-刷洗槽、除污槽、過濾單元或熱交換器中之至少一者。例如，該方法可包括一系列機械及/或化學性質之預酸漬步驟、一或多個酸漬槽及沖洗及乾燥經處理材料之後處理步驟，其等均為相關技藝已知。預處理步驟可包括，例如，珠粒噴擊、拉伸矯平、熔融浴暴露或熟習相關技藝者可根據本文教示明瞭之適宜預處理步驟。該等預處理步驟機械龜裂及/或移除銹皮及/或化學還原金屬條帶上之銹皮層以製備該金屬條帶使酸漬更為有效。(A)

氧化物之性質及自基底金屬將其移除之處理法係取決於該基底金屬之合金組成。不銹鋼富含鉻(Cr)及在加熱時其形成富Cr氧化物。富Cr氧化物對大多數酸之侵蝕相當具有抗性/鈍性。其等通常需要使用諸如硝酸(HNO_3)及氫氟酸(HF)之酸之組合來將其等完全移除。HF之作用為滲入保護性富Cr氧化物，然後可使諸如 HNO_3 之氧化性酸溶解耗乏Cr之基底金屬及防止該基底金屬在完全移除氧化物層之前過早鈍化。HF為昂貴化學品及 HNO_3 因環境顧慮而傾向於不利。

所論述方法藉由利用具有至少一陰極及至少一陽極之至少一電極組的額外酸漬能力、過量的氧化劑(諸如 H_2O_2)來

降低所需酸(特定言之 HNO_3 及/或 HF)之濃度，而對生產率無不利影響。該過量的氧化劑產生另一氧化劑，及該另一氧化劑(諸如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)之能力可激烈地侵蝕該富集氧化物且因而使該氧化物自基底金屬釋放/提升。該方法可減少已知酸漬法中酸漬製程期間的化學品總消耗量及減少在已知酸漬製程期間的硝酸(HNO_3)及/或氫氟酸(HF)。

於已知之酸漬法中，使熱軋金屬材料、熱軋並退火之金屬材料及/或冷軋並退火之金屬材料(諸如不銹鋼條帶)於混合酸之組合中處理且暴露至一系列酸漬槽或桶。於一已知方法中，第一槽可包含硫酸(H_2SO_4)及 HF 。第二槽可包含 HNO_3 及 HF 。最後的槽可包含 HNO_3 以鈍化金屬條帶之表面，然後沖洗並乾燥。圖1顯示具有三個槽之已知之先前技術酸漬法。第一槽10包含 H_2SO_4 及可另外包含 HF 。第二槽12包含 HNO_3 及 HF 。第三槽14包含 HNO_3 。不銹鋼條帶16在箭頭A方向上以連續方式通過第一槽10、第二槽12及第三槽14各者。

揭示一種可針對肥粒鐵不銹鋼減少或免除第二槽中對 HNO_3 及 HF 浴之需求及針對奧氏體(austenitic)及馬氏體(martensitic)不銹鋼減少此一 HNO_3 及 HF 浴中所需濃度之方法。

所揭示方法依循以上述於段落(A)中之該(等)預處理步驟。於該(等)預處理步驟之後，將金屬條帶浸入含有酸性組合物及氧化劑之第一電解酸漬浴中。該酸性環境可包含(例如) H_2SO_4 ，及可另外包含 HF 。特定的肥粒鐵不銹鋼於

該方法之此步驟中不需要HF。該等氧化劑中之一者可為例如硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)，其可藉由連續注入諸如過氧化氫(H_2O_2)之另一氧化劑產生，及該 H_2O_2 可相對溶解金屬保持過量，以致 H_2O_2 將以高於使所有亞鐵金屬轉化為鐵(III)金屬所需之濃度存在。例如，隨著鋼條帶上之氧化物銹皮經酸漬過程溶解，亞鐵金屬溶解於酸漬混合物中成為硫酸亞鐵。硫酸亞鐵會減慢與酸漬速率相關聯之化學反應。硫酸亞鐵可經由諸如(例如) H_2O_2 或 HNO_3 之氧化劑轉化為硫酸鐵。硫酸鐵有利地充作化學酸漬反應速率之加速劑。過量的 H_2O_2 可確保達成硫酸亞鐵之完全轉化成硫酸鐵。

當條帶浸泡於該浴中時，使用電極來將電流施加至金屬條帶。電極組可包括陰極或陽極中之至少一者，其中鋼條帶可充作陰極或陽極中之另一者以傳導電流。例如，於分批式酸漬法中，使鋼線圈或鋼部件呈離散單元而非連續條帶浸沒於含有酸漬混合物之批料中。於此實例中，陰極可存於該混合物中及鋼部件可充作陽極。另外或選擇性地，針對分批法或連續法，可使用(例如)至少一個陰極及至少一個陽極之電極組。該配置可為陰極-陽極-陰極電極組配置，儘管如熟習此項相關技藝者根據本文教示所明瞭可另外或選擇性地使用其他電極組配置。例如，可使用包括一個陰極及一個陽極之單一電極組。利用上述的電解酸漬浴，無需控制該酸漬浴中鐵(III)對亞鐵離子之比率。

使用此種溶液作為上述第一酸漬浴有利地除去大多數肥粒鐵不銹鋼之銹皮及明顯減少奧氏體不銹鋼之銹皮層，然

後可能需要含有減小濃度之酸(諸如 HNO_3 及/或 HF)之第二酸漬浴，以充分移除任何剩餘的氧化物/銹皮層。雖然所揭示方法不需要第三 HNO_3 浴來獲得肥粒鐵不銹鋼上之經清洗及酸漬之金屬條帶，但此第三浴仍可用來鈍化經處理金屬條帶之表面。

圖2顯示在鋼條帶16之退火及熔融鹽處理之後使用電解酸漬浴之所揭示方法之一實例。第一槽20包含 H_2SO_4 及 HF 浴，其具有經組構為配置28之電極組22、24及26，不銹鋼條帶16以連續方式及在箭頭A方向上行進通過該配置28。第一槽20可包含(例如)約10 g/L至約200 g/L之 H_2SO_4 、約30 g/L至約120 g/L之 H_2SO_4 或約25 g/L至約35 g/L之 H_2SO_4 ，約0 g/L至約100 g/L之 HF 、約0.01 g/L至約100 g/L之 H_2O_2 、或約1 g/L至約100 g/L之 H_2O_2 或約5 g/L至約100 g/L之 H_2O_2 ，及至少一個陰極及一個陽極之電極組。於電解浴中包含 HF 將需要可耐抗化學侵蝕，然仍具有導電性之特殊相容材料。電極組22為陰極電極組，電極組24為陽極電極組，及電極組26為陰極電極組。鋼條帶16行進通過配置28且各組22、24、26施加電流至鋼條帶16。所施加電流可介於(例如)約10至約200庫倫/ dm^2 範圍內，且電流密度為約1至約100安培/ dm^2 或約1至約10安培/ dm^2 。可維持約70°F至約180°F或約80°F至約130°F之溫度，以使 H_2O_2 在注入系統時分解。溶解金屬的量可等於或小於約80 g/L，在約0至80 g/L範圍內或在約5至約40 g/L範圍內。

第二槽30包含用於(例如)肥粒鐵不銹鋼處理之 HNO_3 。第

二槽30可包含(例如)約10 g/L至約130 g/L之 HNO_3 。第二槽係視情況用於肥粒鐵不銹鋼處理，除非希望藉由酸漬法而非經後來與空氣之自然反應來增亮及鈍化鋼條帶，則此刻第二槽將係必需的。就奧氏體不銹鋼等級而言，第二槽可含有總量自用於已知酸漬法之情況減少之 HNO_3 及 HF 。例如，如以下參照實例1所述，第二槽中 HF 可自己知方法之情況減少約50%，以致 HNO_3 及 HF 之總消耗量減少。 HF 之包含濃度可為(例如)約1 g/L至約100 g/L或約5 g/L至約30 g/L或約5 g/L至約25 g/L。第三槽32可包含用於(例如)肥粒鐵不銹鋼處理之 HNO_3 ，或可利用用於(例如)奧氏體不銹鋼處理之 HF 。第三槽32可包含例如約10 g/L至約130 g/L之 HNO_3 。第三槽32中所包含 HF 之濃度可為(例如)約1 g/L至約100 g/L或約5 g/L至約30 g/L或約5 g/L至約25 g/L。或者，該第三槽32可不含 HF 而含有自己知方法減小約20%之量的 HNO_3 ，以致第三槽中酸之總消耗量較先前技術方法減少。

本申請案之方法可選擇性地僅使用圖3中示為單槽40的單一槽。此種單槽法可特別適用於肥粒鐵不銹鋼之鋼條帶16。槽40含有以上針對圖2之第一槽20所述之浴液。在離開槽40之後，如熟習相關技藝者根據本文教示所可明瞭，鋼條帶16繼續進行沖洗及乾燥處理階段。

實例

於以下實例中，以熟習此項相關技藝者根據本文教示所明瞭之方式使電解質之極性交換至少一次。

實例 1

於顯示實際資料之第一實例中，發現本揭示案之電解酸漬(「EP」)法相較先前技術之酸漬法(下文稱為「基線」)消耗更少總化學品且於更低溫度下操作同時仍獲得更好的結果。

表 1：TUB 1

	EP	EP	EP	基線	基線	基線
	301 SS	304 SS	316 SS	301 SS	304 SS	316 SS
H ₂ SO ₄ (g/L)	30	30	30	100	100	100
Fe ³⁺ (g/L)	30	30	30	0	0	0
Fe ²⁺ (g/L)	0	0	0	30	30	30
H ₂ O ₂ (g/L)*	>0.1	>0.1	>0.1	0	0	0
C/dm ²	100	100	100	30	30	30
溫度(F)	120	120	120	160	160	160
目測觀察外觀	幾乎清潔	幾乎清潔	如同開始時	半清潔	半清潔	如同開始時

*於此情況中未量測 H₂O₂，而係基於已知化學反應理論計算。

於基線法及EP法兩者中測試ASTM等級301、304及316之不銹鋼(其等級及相關化學組成為相關技藝所熟知)。關於基線法，30 g/L Fe²⁺之殘留量顯示H₂O₂未過量(如0 g/L之H₂O₂之量所顯示)。關於EP法，0 g/L之Fe²⁺量顯示H₂O₂過量(亦如5 g/L之H₂O₂量所顯示)。關於等級301之不銹鋼，基線法使用具有100 g/L H₂SO₄及30庫倫/dm²於160°F溫度下之第一桶，其產生經部分清潔的鋼表面。EP法使用具有減小量之30 g/L H₂SO₄、30 g/L Fe³⁺，及經增加之100

庫倫/dm²於120°F降低溫度下之第一桶，其產生實質上完全清潔的鋼表面。就等級304不銹鋼而言，類似量獲得相同結果。就等級316不銹鋼而言，類似量獲得結果如下：鋼表面看來與酸漬法之前相同，此點指示清潔不成功。此第一實例之材料可接著於隨後的一或多個含有相較於已知酸漬法中所使用之隨後桶減小量之HNO₃及HF之桶中完全清潔。以下實例中描述「總HF」，及其為「游離HF」與結合至溶解金屬之部分之組合。根據分析技術，可測量「總HF」或「游離HF」。

為完全清潔材料，將預期於以下桶2及3各者之下述濃度下進行隨後的酸漬。術語清潔指示如熟習此項相關技藝者所明瞭自生產觀點大體上可接受之外觀。

表 2：桶 2

	EP	EP	EP	基線	基線	基線
	301 SS	304 SS	316 SS	301 SS	304 SS	316 SS
HNO ₃ (g/L)	100	100	100	100	100	100
總HF (g/L)	10	10	20	20	20	40
Fe ³⁺ (g/L)	30	30	30	30	30	30
溫度(F)	130	130	130	130	130	150

表 3：桶 3

	EP	EP	EP	基線	基線	基線
	301 SS	304 SS	316 SS	301 SS	304 SS	316 SS
HNO ₃ (g/L)	80	80	80	100	100	100
總HF (g/L)	0	0	0	5	5	5
Fe ³⁺ (g/L)	20	20	20	20	20	20
溫度(F)	130	130	130	130	130	130
外觀	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔

於揭示於第一實例之EP法中，在第二桶中所消耗之HF比在基線法中所消耗者減少一半以上及在第三桶中自混合物完全移除。在第二桶中HNO₃濃度可削減約20%。

實例 2

提出以下第二實例，將相容材料用於電極。於該第二實例中，使用兩桶EP法，其中第二桶僅含有HNO₃，且產生實質上清潔的不銹鋼表面。因為第二桶中未使用HF，故酸之總消耗量自己知在第二桶中同時使用HNO₃及HF之已知方法減少。由於等級316不銹鋼更難酸漬，故可選擇在第二桶中添加HF。

表 4：桶 1

	EP	EP	EP	EP
	409 SS	301 SS	304 SS	316 SS
H ₂ SO ₄ (g/L)	30	30	30	30
總HF(g/L)	5	10	10	20
Fe ³⁺ (g/L)	30	30	30	30
Fe ²⁺ (g/L)	0	0	0	0
C/dm ²	50	100	100	120
溫度(F)	120	120	120	120
預期結果	清潔	清潔	清潔	半清潔

對於各經測試之等級(301、304、316及409)，於120°F溫度下使用30 g/L H_2SO_4 及30 g/L Fe^{3+} 。就等級316不銹鋼(難酸漬等級)而言，使用20 g/L HF及120庫倫/ dm^2 。就等級301及304不銹鋼而言，使用10 g/L HF及100庫倫/ dm^2 。就等級409不銹鋼(較容易酸漬之等級)而言，使用5 g/L HF及50庫倫/ dm^2 。為實質上及進一步完全地清潔第二實例之鋼條帶，第二及/或第三桶可包含自己知酸漬法減少量的HF。例如，409等級不銹鋼可免除在隨後的一或多個桶中使用HF。301等級不銹鋼及304等級不銹鋼將利用在約0 g/L至約10 g/L之間之HF，及316等級不銹鋼將利用約10 g/L至約30 g/L之HF。就此等等級之不銹鋼而言，此濃度將係較已知酸漬法減小約20%至約50%。

實例3

以下顯示及源自實際資料之第三實例係強調EP法容許減少化學品總使用量。此處，於基線情況下使用硫酸鈉(Na_2SO_4)及依據基線法及EP法測試等級304及等級409不銹鋼。

表 5：桶 1 至 3

		409(基線)	409(EP)	304(基線)	304(EP)
桶1	Na ₂ SO ₄ (g/L)	175	---	175	---
	H ₂ SO ₄ (g/L)	pH≈3-5	30	pH≈3-5	30
	Fe ³⁺ (g/L)	1-2	30	1-2	30
	Fe ²⁺ (g/L)	1-2	0	1-2	0
	H ₂ O ₂ (g/L)*	0	5	0	5
	C/dm ²	60	120	120	120
	溫度(F)	150	120	150	120

桶2	HNO ₃ (g/L)	105	105	120	120
	總HF(g/L)	8	8	42.3	42.3
	Fe ³⁺ (g/L)	32.5	32.5	27.5	27.5
	溫度(F)	125	125	130	130

桶3	HNO ₃ (g/L)	120	105	120	120
	總HF(g/L)	22.5	8	42.3	42.3
	Fe ³⁺ (g/L)	27.5	27.5	27.5	27.5
	溫度(F)	125	125	130	130
	外觀	清潔	清潔	清潔	清潔

*於此情況中未量測H₂O₂，而係基於已知化學反應理論計算。

就桶2及3而言值得注意的係，HNO₃充作可使亞鐵離子完全轉化為鐵(III)離子之氧化劑。就等級304不銹鋼而言，基線法在第一桶中利用175 g/L Na₂SO₄、1至2 g/L之Fe³⁺、1至2 g/L之Fe²⁺、0 g/L H₂O₂、120庫倫/dm²及保持於

150°F 溫度下。第二及第三桶各包含 120 g/L HNO_3 、42.3 g/L HF 、27.5 g/L Fe^{3+} 於 130°F 溫度下。目測觀察達成最終清潔外觀。

就等級 304 不銹鋼而言，EP 法在第一桶中利用 30 g/L H_2SO_4 、30 g/L Fe^{3+} 、0 g/L Fe^{2+} 、過量的 H_2O_2 (>0.1 g/L)、120 庫倫/ dm^2 且保持於 120°F 之減低溫度下。第二及第三桶各仍包含 120 g/L HNO_3 、42.3 g/L HF 、27.5 g/L Fe^{3+} 於 130°F 溫度下。EP 法中所消耗之化學品總量相較於基線法減小，及目測觀察達成最終清潔外觀。

就等級 409 不銹鋼而言，基線法在第一桶中利用 175 g/L Na_2SO_4 、1 至 2 g/L 之 Fe^{3+} 、1 至 2 g/L 之 Fe^{2+} 、0 g/L H_2O_2 、60 庫倫/ dm^2 及保持於 150°F 溫度下。第二桶包含 105 g/L HNO_3 、8 g/L HF 、32.5 g/L Fe^{3+} 於 125°F 溫度下。第三桶包含 120 g/L HNO_3 、22.5 g/L HF 、27.5 g/L Fe^{3+} 於 125°F 溫度下。目測觀察達成最終清潔外觀。

就等級 409 不銹鋼而言，EP 法在第一桶中利用 30 g/L H_2SO_4 、30 g/L Fe^{3+} 、0 g/L Fe^{2+} 、5 g/L H_2O_2 及 120 庫倫/ dm^2 及保持於 120°F 之減低溫度下。第二桶包含 105 g/L HNO_3 、8 g/L HF 、32.5 g/L Fe^{3+} 於 125°F 溫度下。第三桶於 125°F 溫度下包含 27.5 g/L Fe^{3+} 及經減小量之 105 g/L HNO_3 及 8 g/L HF 。EP 法中所消耗之酸總量相較於基線法減小。例如，於 EP 法之第三桶中， HNO_3 相較基線法之第三桶中所使用的濃度減小 15 g/L，及 HF 相較基線法之第三桶中所使用的濃度減小 14.5 g/L。此使得 EP 法之第三桶中所使用

酸之總濃度相較基線法中所使用酸之總濃度減小 29.5 g/L。此外，目測觀察達成最終清潔外觀。

實例 4

以下顯示之第四實例係強調 EP 法容許減小所用化學品之預期濃度。在此，於基線情況下使用硫酸鈉 (Na_2SO_4) 及依據基線法及 EP 法測試等級 304 及等級 409 不銹鋼。

表 6：桶 1 至 3

		409(基線)	409(EP)	304(基線)	304(EP)
桶 1	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g/L})$	175	---	175	---
	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/L})$	pH $\approx$ 3-5	30	pH $\approx$ 3-5	30
	$\text{Fe}^{3+}(\text{g/L})$	1-2	30	1-2	40
	$\text{Fe}^{2+}(\text{g/L})$	1-2	0	1-2	0
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g/L})^*$	0	5	0	5
	C/dm ²	60	120	120	120
	溫度(F)	150	120	150	120

桶 2	$\text{HNO}_3(\text{g/L})$	120	100	120	100
	總 HF(g/L)	20	0	40	20
	$\text{Fe}^{3+}(\text{g/L})^*$	30	30	30	30
	溫度(F)	120	120	130	130

桶 3	HNO ₃ (g/L)	80	80	100	80
	總 HF(g/L)	5	0	20	10
	Fe ³⁺ (g/L)*	20	20	20	20
	溫度(F)	120	120	130	130

*於此情況中未量測H₂O₂，而係基於已知化學反應理論計算。

就等級304不銹鋼而言，基線法在第一桶中使用175 g/L Na₂SO₄、1至2 g/L之Fe³⁺、1至2 g/L之Fe²⁺、0 g/L H₂O₂、120庫倫/dm²及保持於150°F溫度下。第二桶包含120 g/L HNO₃、40 g/L HF、30 g/L Fe³⁺於130°F溫度下及第三桶包含100 g/L HNO₃、20 g/L HF、20 g/L Fe³⁺於130°F溫度下。預期目測觀察達成最終清潔外觀。

就等級304不銹鋼而言，EP法在第一桶中使用30 g/L H₂SO₄、40 g/L Fe³⁺、0 g/L Fe²⁺、過量的H₂O₂(>0.1 g/L)、120庫倫/dm²及保持於120°F之減低溫度下。第二桶包含100 g/L HNO₃、20 g/L HF、30 g/L Fe³⁺於130°F溫度下及第三桶包含80 g/L HNO₃、10 g/L HF、20 g/L Fe³⁺於130°F溫度下。於EP法中所消耗酸之總量相較基線法減少，以及第二及第三桶中之HNO₃及HF各者均減少。例如，於EP法之第二桶中，HNO₃相較基線法之第二桶中所使用濃度減小20 g/L，及HF相較基線法之第二桶中所使用濃度減小10 g/L。此使得EP法之第二桶中所使用酸之總濃度相較基線法中所使用酸之總濃度減小30 g/L。此外，於EP法之第三

桶中， HNO_3 相較基線法之第三桶中所使用之濃度減小20 g/L，及HF相較基線法之第三桶中所使用之濃度減小5 g/L。此使得EP法之第三桶中所使用酸之總濃度相較基線法中所使用酸之總濃度減小25 g/L。預期目測觀察達成最終清潔外觀。

就等級409不銹鋼而言，基線法在第一桶中使用175 g/L Na_2SO_4 、0 g/L Fe^{3+} 、40 g/L Fe^{2+} 、0 g/L H_2O_2 、60庫倫/ dm^2 及保持於150°F溫度下。第二桶包含120 g/L HNO_3 、20 g/L HF、30 g/L Fe^{3+} 於120°F溫度下。第三桶包含80 g/L HNO_3 、5 g/L HF、20 g/L Fe^{3+} 於120°F溫度下。預期目測觀察達成最終清潔外觀。

就等級409不銹鋼而言，EP法在第一桶中使用30 g/L H_2SO_4 、30 g/L Fe^{3+} 、0 g/L Fe^{2+} 、5 g/L H_2O_2 及120庫倫/ dm^2 及保持於120°F之減低溫度下。第二桶包含100 g/L HNO_3 、0 g/L HF、30 g/L Fe^{3+} 於120°F溫度下。第三桶於120°F溫度下包含20 g/L Fe^{3+} 及經減小量之80 g/L HNO_3 及0 g/L HF。於EP法中所消耗酸之總量相較基線法減小，以及第二桶中 HNO_3 及HF各者均減小，及第三桶中之HF減少。例如，於EP法之第二桶中， HNO_3 相較基線法之第二桶中所使用之濃度減小20 g/L，及HF相較基線法之第二桶中所使用之濃度減小20 g/L(至0 g/L)。此導致EP法之第二桶中所使用酸之總濃度相較基線法中所使用酸之總濃度減小40 g/L。此外，於EP法之第三桶中，HF相較基線法之第三桶中所使用之濃度減小5 g/L。此導致EP法之第三桶中所使

用酸之總濃度相較基線法中所使用酸之總濃度減小 5 g/L。預期目測觀察達成最終清潔外觀。

因此，就利用 EP 法之 409 等級不銹鋼而言，可免除 100% 的 HF。就其他肥粒鐵等級及較低合金化奧氏體等級(如 301 等級不銹鋼及 304 等級不銹鋼)而言，HF 濃度可相較基線法減小 20% 或更多。就 316 奧氏體等級不銹鋼而言，可能不會發生實質的減小。於一些情況下，EP 法中 HNO_3 之濃度可相較基線法減小 10 至 20%。

已展示並說明本發明之不同實施例，熟習此項相關技藝者可經由適當修改來實現本文所述方法及系統之其他變化，而不脫離本發明之範疇。已述及該等可能修改中之若干者，及其他將係熟習此項相關技藝者所可明瞭。例如，以上所論述之實例、實施例、幾何特徵、材料、尺寸、比率、步驟及類似者係為示例性。因此，本發明之範疇應根據以下申請專利範圍考量而不應理解為受限於本說明書及圖中所展示及論述之結構及操作之細節。

【圖式簡單說明】

圖 1 繪示不銹鋼條帶之先前技術酸漬法之三桶配置之示意圖；

圖 2 繪示酸漬鋼條帶之三桶配置之示意圖，其中第一桶包括陰極-陽極-陰極電極組；及

圖 3 繪示酸漬不銹鋼條帶之一桶電解配置之示意圖。

【主要元件符號說明】

10 第一槽

12	第二槽
14	第三槽
16	不銹鋼條帶
20	第一槽
22	電極組
24	電極組
26	電極組
28	配置
30	第二槽
32	第三槽
40	單槽

七、申請專利範圍：

1. 一種用於酸漬肥粒鐵不銹鋼之條帶的方法，該方法包括：

用置於第一桶中之第一混合物處理鋼，該第一混合物包含 H_2SO_4 、過量的至少一種氧化劑，及

向該鋼施加電流，其中該第一混合物不含HF。

2. 如請求項1之方法，其中該至少一種氧化劑可將總體量的硫酸亞鐵轉化為硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)。
3. 如請求項2之方法，其中該 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之濃度為約5 g/L至約100 g/L。
4. 如請求項1之方法，其中該至少一種氧化劑為 H_2O_2 。
5. 如請求項1之方法，其中該 H_2SO_4 之濃度為約10 g/L至約200 g/L。
6. 如請求項1之方法，其中該第一桶為用於該酸漬法中之唯一的桶。
7. 如請求項1之方法，其中該鋼係以連續方式酸漬。
8. 如請求項1之方法，其中向該鋼施加電流之步驟包括經由陰極或陽極中之至少一者施加電流。
9. 如請求項5之方法，其中該鋼構成該陰極或陽極中之一者。
10. 一種用於酸漬不銹鋼之連續條帶的方法，該方法包括：

用置於第一桶中之第一混合物處理鋼，該第一混合物包含 H_2SO_4 、過量的至少一種氧化劑，及

向該鋼施加電流，其中該 H_2SO_4 之濃度為約10 g/L至約

200 g/L。

11. 如請求項10之方法，其中該至少一種氧化劑可將總體量的硫酸亞鐵轉化為硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)。
12. 如請求項11之方法，其中該 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之濃度為約5 g/L至約100 g/L。
13. 如請求項10之方法，其中該至少一種氧化劑為 H_2O_2 。
14. 如請求項10之方法，其中該第一混合物進一步包含HF。
15. 如請求項14之方法，其中該 H_2SO_4 之濃度為約25 g/L至約35 g/L，及其中該HF之濃度為約0 g/L至約100 g/L。
16. 如請求項10之方法，其中該向該鋼施加電流之步驟包括經由陰極或陽極中之至少一者施加電流。
17. 如請求項16之方法，其中該鋼構成該陰極或陽極中之一者。
18. 如請求項10之方法，其進一步包括用置於第二桶中之第二混合物處理該鋼，其中該第二混合物包含 HNO_3 及HF中之至少一者，其中該 HNO_3 之濃度為約10 g/L至約130 g/L，及其中該HF之濃度為約0 g/L至約30 g/L。
19. 如請求項18之方法，其中該第一混合物進一步包含HF。
20. 如請求項18之方法，其中該不銹鋼包括肥粒鐵不銹鋼及該第二混合物包含 HNO_3 。
21. 如請求項18之方法，其中該不銹鋼包括奧氏體(austenitic)不銹鋼及該第二混合物包含 HNO_3 及HF，及其中HF在該第二混合物中之濃度係介於約5 g/L至約25 g/L範圍內。

22. 如請求項18之方法，其進一步包括用置於第三桶中之第三混合物處理鋼，其中該第三混合物包含 HNO_3 ，及其中該 HNO_3 之濃度為約10 g/L至約130 g/L。
23. 如請求項10之方法，其中該鋼係以連續方式酸漬。
24. 如請求項10之方法，其中該第一混合物之溫度係在約70°F至180°F範圍內或在約80°F至130°F範圍內。
25. 如請求項10之方法，其中於該第一混合物處理該條帶之後，於該第一混合物中之總溶解金屬量係等於或小於約80 g/L。
26. 如請求項10之方法，其中向該鋼施加電流之步驟包括經由電極施加電流，該等電極包括陰極-陽極-陰極配置且可操作以施加在約10庫倫/ dm^2 至約200庫倫/ dm^2 範圍內之電流，且電流密度在約1安培/ dm^2 至約100安培/ dm^2 範圍內。

八、圖式：

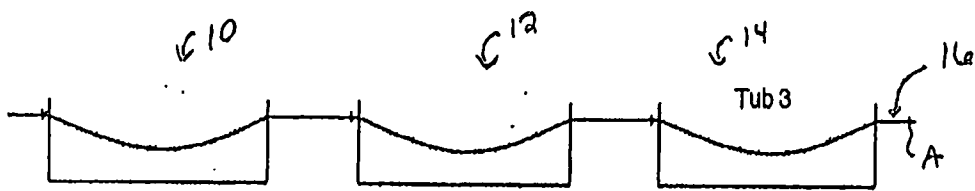


圖 1

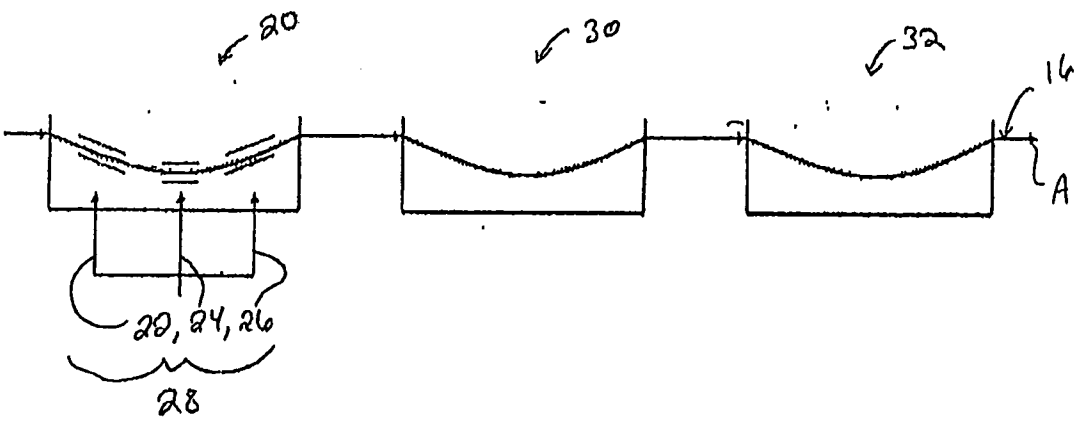


圖 2

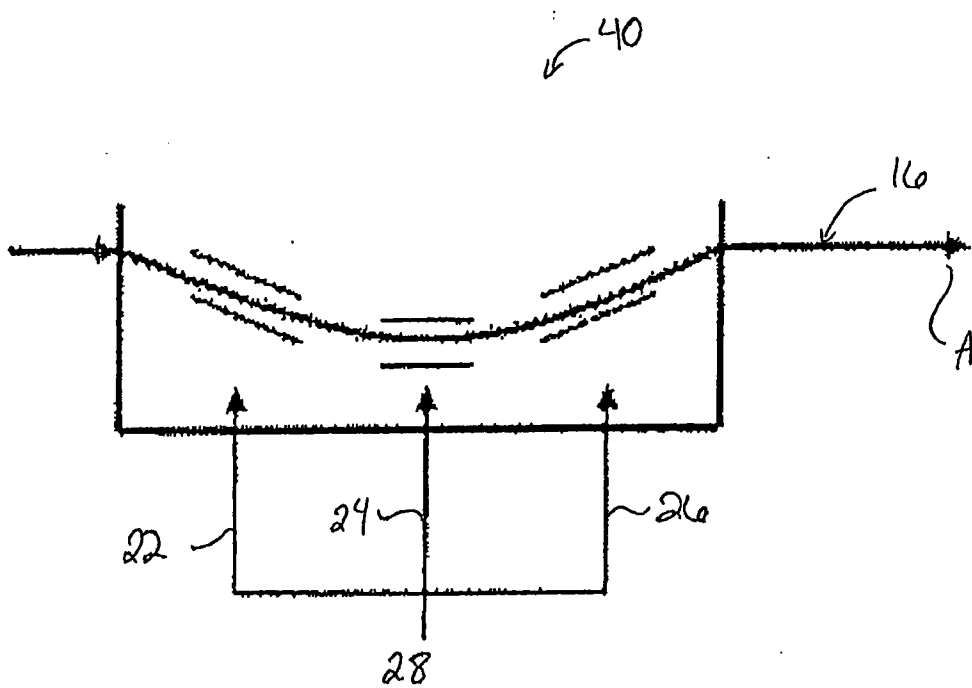


圖 3