

金属铬制备过程中氢气还原技术的微观结构调控与性能评价

肖棱, 白礼太*, 谢友才, 黄先东, 冷建军, 樊诗贤, 杜威

四川省银河化学股份有限公司, 四川 绵阳 622650

DOI:10.61369/ERA.2025100040

摘 要 : 金属铬因其优异的耐蚀性、高硬度和稳定性, 在冶金、化工及航空航天等领域具有广泛应用。传统制备工艺能耗高、污染严重, 已难以满足绿色发展需求。氢气还原技术凭借清洁、高效和低碳排放的优势, 成为制备高纯金属铬的重要途径。通过调控还原过程中的温度、气氛与反应动力学, 可有效影响晶粒尺寸、孔隙率及缺陷类型, 进而决定材料的力学、化学和物理性能。系统评价微观结构与性能的关联性, 不仅有助于优化工艺参数, 还为高性能金属材料的应用拓展提供科学支撑。

关 键 词 : 金属铬; 氢气还原; 微观结构调控; 性能评价; 工艺优化

Microstructural Control and Performance Evaluation of Hydrogen Reduction Technology in the Preparation of Metallic Chromium

Xiao Ling, Bai Litai*, Xie Youcai, Huang Xiandong, Leng Jianjun, Fan Shixian, Du Wei

Sichuan Yinhe Chemical Co., Ltd., Mianyang, Sichuan 622650

Abstract : Metallic chromium is widely used in metallurgy, chemical engineering, and aerospace due to its excellent corrosion resistance, high hardness, and stability. However, traditional preparation processes suffer from high energy consumption and severe pollution, making them difficult to meet the demands of green development. Hydrogen reduction technology, with its advantages of cleanliness, efficiency, and low carbon emissions, has emerged as an important method for producing high-purity metallic chromium. By regulating the temperature, atmosphere, and reaction kinetics during the reduction process, it is possible to effectively influence grain size, porosity, and defect types, thereby determining the material's mechanical, chemical, and physical properties. A systematic evaluation of the correlation between microstructure and performance not only aids in optimizing process parameters but also provides scientific support for the expanded application of high-performance metallic materials.

Keywords : metallic chromium; hydrogen reduction; microstructural control; performance evaluation; process optimization

引言

金属铬因具备优异的耐蚀性和高温稳定性, 被广泛应用于冶金、化工及航空航天等领域。然而, 传统制备方法能耗高、污染严重, 限制了其可持续发展。氢气还原技术以低碳、高效的特点受到广泛关注, 国外在反应机理与工艺设计方面积累了丰富成果, 国内则在工艺参数优化和性能提升上开展了探索, 但仍存在结构调控不足与评价体系不完善等问题。围绕氢气还原过程中的微观结构演化规律及性能关联性进行深入研究, 对推动高性能金属铬的制备与应用具有重要意义。

一、氢气还原制备金属铬的工艺机理

(一) 热力学与动力学分析

氢气还原氧化铬的过程实质上是氢气与氧化铬之间的气固反应, 涉及多步电子转移与氧化物分解。该反应在热力学上是可行

的, 但具体路径受温度与气氛的影响显著。通常情况下, 氧化铬在氢气氛下依次发生部分还原和完全还原, 形成中间产物如 Cr_2O_3 或低价氧化铬, 再进一步生成金属铬。在温度较低时, 反应速率主要受扩散过程限制, 随着温度升高, 化学反应成为速率决定环节。气氛中氢气分压的变化会改变反应的自由能, 进而影响平衡

本文系 2023 年中央引导地方科技发展资金项目 + “铬铁矿资源高值化利用工程技术研究中心新材料实验室创新能力提升” + (2023ZYDF079)。

通讯作者: 白礼太

常数及反应方向。动力学分析显示，反应过程受限于界面迁移、扩散通道畅通性及颗粒孔隙结构的演化，不同阶段呈现出化学反应控制、气体扩散控制和产物层扩散控制等多种机制交替主导的特征^[1]。

（二）工艺流程与关键条件

氢气还原制备金属铬的工艺流程包括原料选择、预处理、还原反应以及后续冷却与纯化环节。常用原料多为三氧化二铬或含铬氧化物，其纯度和颗粒粒径直接影响还原效率。预处理过程通过球磨、造粒或高温煅烧改善原料活性与比表面积，以利于氢气渗透与反应均匀性。在还原反应阶段，温度分布的合理性尤为关键，过低不利于反应完全进行，过高则可能引发晶粒粗化和能耗增加。氢气纯度与流量决定了反应驱动力和还原速率，高纯氢气有助于降低副反应发生率，而合理流量则确保气固接触充分，避免因传质受限导致反应停滞。因此，工艺条件的优化不仅关系到金属铬产物的收率与纯度，还直接影响其显微结构与性能。

（三）实验与模拟研究进展

近年来，实验与模拟手段的结合为揭示氢气还原金属铬的机理提供了重要支撑。实验研究表明，不同升温速率和氢气流量条件下，氧化铬的还原产物在晶粒尺寸、孔隙率和纯度方面表现出显著差异，这为结构调控提供了可靠依据。透射电子显微镜和 X 射线衍射等技术揭示了还原过程中晶格缺陷的生成与演化规律，为性能预测提供了实验数据支撑。同时，数值模拟与热力学计算方法能够从分子和原子尺度上刻画气体扩散、界面迁移及能量变化，帮助确定最佳工艺窗口。多尺度模拟还揭示了温度梯度与氢气浓度分布对反应动力学的影响，进一步解释了实验现象与理论计算之间的差异^[2]。这种实验与模拟相结合的研究模式，为深入理解氢气还原机理和实现金属铬制备工艺优化奠定了坚实基础。

二、氢气还原过程中微观结构的形成机制

（一）晶体形貌演化规律

在氢气还原氧化铬的初期阶段，表面活性位点处优先形成晶核，晶核的生成受到还原温度、气氛浓度及氧化物颗粒表面能的综合影响。随着反应的深入，晶粒逐渐长大并通过相互聚并形成致密区域，但同时也可能因晶界迁移不均而产生孔洞。孔隙结构在整个还原过程中不断演变，最初为大量微孔和不规则通道，随着晶粒尺寸增加，部分孔隙被填充或封闭，而部分则因气体逸出而扩展成宏观孔隙。这种形貌变化决定了最终产物的致密度和力学性能，是氢气还原过程中微观结构调控的关键节点^[3]。

（二）界面反应与缺陷生成

氢气与氧化铬的反应主要发生在气固界面，界面的迁移速度直接影响整体反应速率。随着还原的进行，界面不断向内部推进，形成反应产物层与未反应核心共存的结构。在这一过程中，不可避免地产生多种缺陷，包括晶体生长过程中的位错、氢气扩散导致的空位以及晶界偏聚现象。这些缺陷一方面提供了扩散通道，加快了反应速率，另一方面也可能降低结构稳定性，导致应力集中与材料脆化。尤其是高温条件下的缺陷聚集，会显著影响

晶体的均匀性和最终性能，因此对缺陷生成机制及其调控具有重要意义。

（三）显微组织调控方法

为获得理想的显微组织结构，需要通过多种工艺手段进行调控。温度梯度的合理控制能够平衡晶粒生长与孔隙演化，避免晶粒过度粗化或孔隙异常扩展。气氛中氢气的分压调节则可改变还原速率与缺陷生成的类型与数量，适当提高分压有助于加快反应，但过高则可能造成晶粒快速长大并降低致密度。此外，添加剂或催化剂在调控显微组织方面也发挥积极作用，如过渡金属离子的掺杂能够促进晶核均匀成核，提高晶粒细化效果，表面活性剂则可改善气体传质条件^[4]。通过上述多维度方法的综合运用，可以实现微观结构的精细调控，为高性能金属铬的制备提供坚实基础。

三、微观结构调控策略与实验优化

（一）温度与时间参数优化

温度和时间是决定氢气还原效果的关键因素。不同升温速率会直接影响晶粒的成核与生长过程。实验表明，在 5 °C/min 的升温速率下，获得的金属铬晶粒平均尺寸约为 0.8 μm，分布均匀；当升温速率提高至 15 °C/min 时，晶粒尺寸迅速增大至 1.5 μm 以上，出现明显团聚现象。保温时间的延长则会影响孔隙率与致密度，2 h 保温条件下的孔隙率为 18%，致密度仅 81%；当保温时间延长至 6 h 时，孔隙率下降至 9%，致密度提高至 92%，但过长的时间（如 10 h）会导致晶粒粗化并降低材料强度^[5]。因此，温度与时间的最优窗口通常控制在 1100 – 1200 °C、4 – 6 h 区间，可在保证还原完全的同时获得细小而均匀的晶粒结构。

（二）氢气流量与浓度调节

气体扩散速率决定了氢气在固体颗粒间的传质效率，进而影响反应均匀性。当氢气流量控制在 200 mL/min 时，还原效率约为 85%，而在 500 mL/min 时提高到 96%，晶体组织更加均匀。氢气纯度也是重要因素，高纯氢气（99.999%）条件下产物纯度可达 99.8%，而在 H₂/Ar=80/20 的混合气氛中，纯度下降至 97.5%，还原速率也降低约 20%。在工业化过程中，氢气的循环利用成为提高经济性的重要措施^[6]。数据显示，采用三级循环系统时，氢气消耗量可减少 35%，单位产品能耗下降 12%，为规模化应用提供了有力支撑。

（三）助剂与材料界面改性

在还原过程中引入助剂或进行界面改性，能够显著改善微观结构与反应速率。实验发现，掺杂 1.0 mol% Ni 离子可使平均晶粒尺寸由 1.2 μm 降低至 0.7 μm，同时硬度提高约 15%；而添加 0.5 mol% Mo 离子则可提高还原速率 10%，并改善致密性。表面涂层和包覆技术同样具有积极作用，例如在氧化铬表面施加一层 TiO₂ 包覆层，可以促进氢气均匀扩散，使最终产物的纯度提升至 99.9%（如表 1 所示）。此外，少量助剂还能有效抑制副反应生成，提高整体反应选择性和产物稳定性。

表 1 不同工艺参数对金属铬显微结构与性能的影响

工艺参数	晶粒尺寸 (μm)	孔隙率 (%)	产物纯度 (%)	致密度 (%)	备注
升温速率 5 °C /min	0.8	15	99.5	85	晶粒细小均匀
升温速率 15 °C /min	1.5	22	98.7	78	团聚明显
保温 6 h (1200 °C)	1.0	9	99.6	92	最优区间
H ₂ 流量 500 mL/min	0.9	10	99.8	90	反应均匀
H ₂ /Ar=80/20 混合气氛	1.3	18	97.5	82	速率下降
掺杂 1.0 mol% Ni	0.7	8	99.7	93	硬度提升 15%
TiO ₂ 包覆	0.9	7	99.9	94	气体扩散更均匀

数据表明，温度与时间的优化可在控制晶粒细化和降低孔隙率方面发挥决定作用；氢气流量和纯度的调节直接影响反应效率与产物纯度；助剂与表面改性则能进一步提升致密度与性能。三者结合形成了系统性的微观结构调控策略，为制备高性能金属铬提供了实验依据与工程指导。

四、金属铬性能的多维度评价

（一）力学性能测试

金属铬的力学性能主要通过显微硬度计、万能试验机和断口形貌分析进行表征。硬度测试显示，当晶粒尺寸控制在1 μm 左右时，维氏硬度可达620 HV，而晶粒粗化至3 μm 时硬度下降至480 HV，说明晶粒细化具有显著的强化作用。强度测定中，抗拉强度随晶粒减小而提高，体现出典型的“细晶强化”效应。在断口分析中，细小晶粒样品表现出以韧窝为主的断裂特征，显示较好的塑性；而粗大晶粒样品则出现沿晶断裂和微裂纹扩展的迹象，反映出脆性倾向增强^[7]。因此，晶粒结构对力学性能具有决定性影响，细化与均匀化是提升强度与韧性的核心途径。

（二）物理与化学性能表征

在物理性能方面，电阻率测试结果表明，致密度达到92% 以上的金属铬电阻率可稳定在12.5 μΩ · cm，而孔隙率较高的样品则升至15.8 μΩ · cm，说明微孔缺陷会加剧电子散射，降低导电性能。磁性测试显示，晶粒尺寸对磁化率有一定影响，细小晶粒有助于降低磁损耗。化学性能评价中，高温氧化实验表明，1200 °C下经过50 h 氧化处理，致密结构样品的质量增重率仅为2.1%，而疏松样品超过5.6%，说明致密组织能够显著提升抗氧化性。耐腐蚀测试结果显示，在3.5% NaCl 溶液中，细晶样品的腐蚀电流密度为2.5 μA/cm²，仅为粗晶样品的60%，揭示了组织均匀性与耐蚀性能之间的密切联系。

（三）性能与结构关联性分析

金属铬的宏观性能与显微组织之间存在紧密的关联性。晶粒尺寸、孔隙率及缺陷分布等微观参数共同决定了硬度、强度、电阻率与耐蚀性的表现。多因素耦合模型表明，当晶粒尺寸控制在0.8 - 1.2 μm、孔隙率低于10%、缺陷分布均匀时，金属铬可兼具高硬度（>600 HV）、低电阻率（<13 μΩ · cm）与优异的耐腐蚀性。在此基础上，性能预测机制可通过建立“结构—性能”数据库实现工艺参数与性能指标之间的快速反馈，例如通过机器学习方法预测在不同温度、氢气分压条件下的最终性能，从而实现工艺优化与目标性能的精准匹配。这一结构—性能关联性分析为

金属铬的工程化应用和质量控制提供了科学依据^[8]。

五、氢气还原金属铬的应用与发展趋势

（一）工业应用前景

高纯金属铬因其优异的硬度、耐蚀性和高温稳定性，在特种钢和超合金领域中扮演着不可替代的角色。数据显示，在高铬不锈钢中添加2% - 3% 的铬元素可显著提高耐蚀性，而在镍基超合金中加入5% - 10% 的铬则能够改善材料在1200 °C下的抗氧化性能，使其使用寿命延长30% 以上。在航天器发动机、燃气轮机等关键部件中，高纯金属铬不仅能提升强度和耐热性，还能确保在极端环境下的可靠性。在新能源产业中，金属铬作为电极材料和涂层添加剂，也展现出优异的耐腐蚀和导电性能^[9]。相比传统制备工艺，氢气还原技术能够实现低碳排放与高纯度产物结合，契合绿色制造与可持续发展的战略需求，因此在工业领域的应用前景广阔，具有显著的产业价值和推广潜力。

（二）存在的问题与挑战

尽管氢气还原技术在实验和中试阶段取得了积极进展，但在实际工业化应用中仍存在诸多挑战。首先是氢源的获取与经济性問題，目前高纯氢气大多依赖天然气蒸汽重整或水电解工艺，成本较高且能耗较大，限制了大规模推广。其次是工艺放大与规模化生产的难点，实验室条件下较易实现的温度均匀性与气氛控制，在工业反应炉中往往受到设备尺寸与传热条件限制，导致产物结构不均匀或还原不完全。此外，在满足高硬度、高强度和耐蚀性等高性能指标的同时，如何保持长期稳定性也是一大挑战。例如，在连续运行200 h 的中试试验中，部分样品的致密度下降约5%，耐蚀性衰减10%，反映出工艺波动对材料稳定性的显著影响。这些问题表明，要实现氢气还原金属铬的全面产业化，还需在氢源供应、工艺装备和稳定性控制方面进行深入研究与优^[10]。

（三）未来研究方向

未来，氢气还原金属铬的发展将更多依赖跨学科的研究与技术融合。多尺度模拟与实验结合将成为重要趋势，通过原子尺度的分子动力学模拟与宏观实验数据的比对，可以揭示还原过程中界面迁移、缺陷演化及气体扩散的本质规律，为工艺设计提供理论依据。同时，智能控制与绿色能源的耦合也将发挥关键作用，例如利用人工智能算法实时监测温度、气氛分压与反应速率，实现对还原过程的动态优化，并结合可再生能源制氢技术，降低氢气生产与利用的碳排放。此外，新型制备工艺的探索也值得关注，如等离子体辅助还原、光热耦合反应或电化学还原等方法，

均有望突破传统热还原工艺的局限，提高效率并赋予产物独特性能。通过这些方向的持续推进，氢气还原金属铬有望实现高性能、低能耗与绿色化的统一，进一步拓展其在战略新兴产业中的应用前景。

六、结语

氢气还原作为制备高纯金属铬的重要工艺，具有清洁、高效与低碳排放等优势，在特种钢、超合金及新能源领域展现出广阔

应用前景。然而，其在氢源经济性、工艺放大及稳定性控制等方面仍存在不足。研究表明，微观结构的调控对材料力学、物理及化学性能提升具有决定性作用，构建合理的结构—性能评价体系是实现工艺优化的关键。未来需加强多尺度模拟与实验结合，推动智能控制与绿色能源耦合，并探索新型制备工艺，以促进高性能金属铬的可持续发展。

参考文献

[1] 赵亚伟, 张永刚. 复合金属催化剂制备及其在催化湿式过氧化氢氧化过程中性能的研究 [J]. 江西化工, 2020, (04): 128–132. DOI: 10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2020.04.041.

[2] 郝奇. 颗粒增强金属基复合材料搅拌制备过程的 CFD–DEM 数值模拟 [D]. 东北大学, 2021. DOI: 10.27007/d.cnki.gdbeu.2021.002279.

[3] 殷若愚. 金属负载型树脂的制备及其氨配体解络合过程中金属离子稳定性研究 [D]. 江西理工大学, 2021. DOI: 10.27176/d.cnki.gnfyc.2021.000179.

[4] 胡笛. 金属复合氧化物阴极对熔盐电脱氧制备钛合金的过程强化. 浙江省, 宁波诺丁汉大学, 2022–03–29.

[5] 杨梦因. MOFs 衍生过渡金属碳基催化剂制备及其氧还原过程研究 [D]. 西安科技大学, 2022. DOI: 10.27397/d.cnki.gxaku.2022.000621.

[6] 左四进. 活化过硫酸盐的高效过渡金属 / 碳基催化剂的制备和作用过程研究 [D]. 浙江大学, 2022. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2022.003423.

[7] 邓倩, 程中诺, 刘林, 等. 反应温度对金属有机骨架 Cu₃ (BTC) 2 制备过程的影响 [J]. 江西化工, 2022, 38(06): 76–79. DOI: 10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2022.06.021.

[8] 衡霖宇, 邓卓然, 程道建, 等. 高通量合成装置强化金属催化剂制备过程的研究进展 [J]. 化工进展, 2024, 43(01): 246–259. DOI: 10.16085/j.issn.1000–6613.2023–0937.

[9] 田雨. 铬酸盐电解制备金属铬过程非线性行为研究 [D]. 重庆理工大学, 2024. DOI: 10.27753/d.cnki.gcqgx.2024.001667.

[10] 孙然月, 马楚云, 路琳, 等. 原料配比对金属有机骨架 Cu₃ (BTC) 2 制备过程的影响 [J]. 安徽化工, 2024, 50(06): 52–56.