

用还原性熔融物进行钢酸洗

捷克 Ekotor 公司产品经理 先生

在高合金钢的成形和热处理过程中，在金属表面会形成氧化层，这层氧化层由大约 50% 的混合尖晶石型氧化物、大约 30% 的氧化铁以及大约 20% 的其它合金元素氧化物组成。这层氧化层的化学成分、结构以及型态取决于钢的成分、退火条件（温度、加热持续时间，炉内气氛组成）、成形温度及冷却速率。除简单的氧化物外，这层氧化皮层中还含有混合氧化物。

氧化皮层中所含的很大一部分面层金属氧化物形成一种难以溶解于酸、甚至不溶于酸的尖晶石结构。在此种尖晶石结构金属氧化物上面、氧化层的下面，有一层铬贫化层，这层贫化层铬具有不同的腐蚀特性，因此在下步处理工序中必清除之。

因此，往往采用金属酸洗工艺来酸洗高合金钢丝、钢管、钢板及其它高合金钢产品，因为这种工艺会改进酸洗后的金属条件。

根据其化学作用，将使用的熔融物分成氧化性熔融物和还原性熔融物。两种熔融物的基本成分是氢氧化钠再加上氧化性和还原性组分或其它能改进熔融物物理性质（如粘度）和化学作用（如碱度）的化合物。最早的钢酸洗用氧化性熔融物早在 1913 年就已经使用了，之后到上个世纪 40 年代，又开始使用具有还原性的熔融物进行钢酸洗。

在使用还原性熔融物的情况下，熔融物中仅含一种活性组分——氢化钠（或者氢化钠和氢化钾的混合物），因此，这些方法往往称作氢化物法。

法国内穆尔的杜邦公司电化学实验室的 Gilbert[1] 提交了首份还原酸洗专利申请，此项专利中使用一种将氢化钠溶解于氢氧化钠的反应剂进行清洗，而且首先是为了解决金属物品表面的氧化皮。还原酸洗的首次工业应用可追溯到 1941 年，当时直接在低碳钢制成的桶内注入氢氧化钠制备还原性熔融物。在低碳钢桶内放入 6 个钢制钟形发生器，内装氢氧化物，钟形发生器部分没入熔融物中。通过上部的开口将钠金属插入钟形发生器，再将气体氢供入发生器内的熔融物（分解氨）表面之下。用气体通过桶外壁将桶加热。氢化钠的工艺含量（以体积方法测量）在 1.5%-2.5%（重量）之间，熔化温度为 370°C-390°C。

待酸洗的物件在放入熔融物钢桶前先在一个炉内用气体进行预热，并且在酸洗后段加入混以氟化物酸的硫酸和硝酸。

与当时使用的方法相比，还原除氧化皮法具有许多优点。此法有助于达到过去酸洗难以达到的酸洗质量。经酸洗后的钢材表面得以改进，而且可以缩短暴露于酸的时间。由于暴露于酸的时间短，从而能够减少酸洗后消耗量，并且减少了酸洗过程中的钢金属损失，从而也减少了冲洗水用量和中和泥浆量。

原始工艺的缺点首先是需要处理危险的钠和氢，再就是使用的设备大，并且依赖于氢源（氨）。来自当时的数据显示，那时使用的熔融物化学稳定性和热稳定性都较低。这些数据还反映出加热熔融物所遇到的困难（采用气体加热时，炉管使用寿命短；采用电加热时，电极受腐蚀）。以及钢桶在配钠区受到的腐蚀侵害。

根据我们的看法，为了了解熔融物中发生的过程，重要的是了解氢化钠的存在。氢化钠的存在提高了熔融物中铁素化合物的溶解性。但是从工艺角度看，几年来一直发现，在熔融物中直接合成氢化钠有其缺点，尽管有记录记载有人企图 1) 找到一种配入活性组分——NaH——的方法，NaH 是氢氧化钠和氢氧化钾低共熔混合物（58% 重量 KOH 和 42% 重量 NaOH，熔点 188°C）中的固溶体，或者是复盖一层低共熔体的粉状 NaH。

我们的研究工作开始时集中于了解还原性熔融物中发生的过程，集中于找到和开发分析决定系统的各种成分的方法，以及进而集中于活性组分浓度的发展。就技术应用而言，这意味着熔融物的化学稳定性和热稳定性，简化配量手续，以及提高过程安全性。研究知识还影响了设备建造、加热方法、脱泥及其它方面。

发展的结果是产生了一种制备还原性熔融物的新方法和 Feropur 法，即富集活性组分制备法。已经得以确认，富集活性组分中氢化钠的存在影响还原性熔融物的化学稳定性和热稳定性，从而能够把还原性熔融物的工作温度提高 50°C，同时，与传统还原性熔融物相比，活性

组分的含量也得以减少。

在本文的下一部分，我们将向诸位介绍我们关于还原性熔融物中发生的过程之看法，虽然常规的氢化物除氧化皮法已经使用了60余年，但至今既没有完全澄清这种除氧皮过程的机理，也没有搞清还原性熔融物中直接发生的过程之特点，其原因是这种熔融物腐蚀性很强，因此难以对其进行研究，现在仍不可能彻底分析这种还原性熔融物。

为了解释氢化物还原性熔融物的作用 我们把这种熔融物表示为 $\text{NaOH}—\text{NaH}—\text{Na}_2\text{O}$ 系，有必要从热力学的观点来澄清其行为。为了简化起见，我们假定还原性熔融物与大气氧和水蒸气作用隔离，也不考虑碳酸氢盐的存在。

在由氢氧化钠、氢化钠和氧化钠产生的还原性熔融物中，我们可以假定有9种组分，而且理论上有大量化学反应在其中发生——见表1

为了简化它们的计算，各种物质的 G^0_T ——吉布斯能量值在 350°C 、 400°C 和 450°C 的温度下计算为 $G^0_T(B)$ ，并且根据列表热力学数据(3, 4, 5, 6)计算。除气体组分外，其它物质均被考虑为纯液体状态。然后，由 $G^0_T(B)$ 的计算值，针对热力学系统总特点必要的化学反应，确定吉布斯能量的标准变化 ΔG^0_r 。然后对化学反应式进行调整，确保氧化—还原反应相当于两个电子交换，在酸碱反应的情况下，相当于两个质子或一个 O^{2-} 离子交换。这样， ΔG^0_r 值就可相互比较，而且这些 ΔG^0_r 值表达出各种物质的相对亲合性。

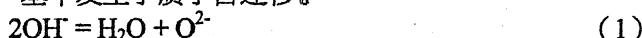
图1和图2概要地示出氢化钠及氧化钠与熔融物组分反应中的 ΔG^0_r 值。

其它图3示出可能对 $\text{NaOH}—\text{Na}_2\text{O}$ 系的行为起决定性作用的反应。反应②、反应⑩和反应(9)的微小亲和性差异表明，反应过程会受反应物活动变化(浓度、分压等)的很大影响。

在 $\text{NaOH}—\text{NaH}—\text{Na}_2\text{O}$ 系中，既施加了酸碱反应、又有氧化—还原性质。在下面将分别加以描述。

酸碱特性

著作[7, 8]是专门研究熔融碱氢氧化物酸—碱性质的。这些作者把熔融氢氧化物考虑为一种中性环境，基中发生了质子自迁移。

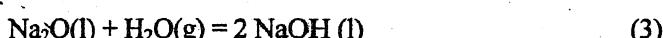


可由下式表示的反应平衡常数，

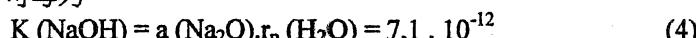


与离子水产物类似。在熔融碱氢氧化物中，水具有强酸特性，而 O^{2-} 离子代表一种强碱。这一基本情况适用于熔融氢氧化钠。

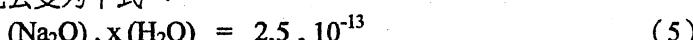
针对反应



根据表1， 400°C 时的平衡常数具有 $K=1.4\times 10^{11}$ 的值。如果我们把熔融氢氧化物钠考虑为一个单元，并且取代水蒸汽活性，那么由 $(\text{H}_2\text{O})/101325\text{Pa}$ 这个商给出的相对分压 $rP(\text{H}_2\text{O})$ ，针对反应式(3)可写为



利用水蒸汽在熔融氢氧化钠中溶解度的亨利常数(5)，以及用摩尔分数代替氧化钠活性，关系式(4)就会变为下式：



在相对压力 $rP(\text{H}_2\text{O})=1.4\times 10^{-5}$ ，或 $P(\text{H}_2\text{O})=1.4\text{Pa}$ 的条件下会获得相应于条件

$$x(\text{Na}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-7} \quad (6)$$

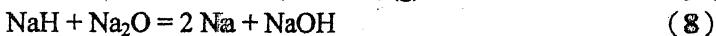
的中性环境。

如果熔融氢氧化钠上面的水蒸汽压力比较高，平衡常数将设定在“酸区”，在相反的情况下，熔融物将有超量自由 O^{2-} 离子。熔融物就会是碱性的。正是从这个意义上讲，我们在文中使用了“酸性熔融物”这个术语。

氧化—还原性质

在由 $\text{NaOH}—\text{NaH}—\text{Na}_2\text{O}$ 组分组成的熔融物系中会发生许多氧化—还原反应(见

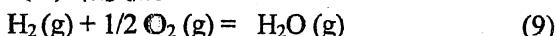
表 1)。如果我们不考虑水或氢气的反应，那么氧化—还原反应平衡可由下面两个独立的反应式表示：



由反应式(7)和(8)可以推导出表1中所示的其它反应，反应过程表明，只有在另外两种组分，即元素钠和元素氢存在的条件下才会建立有关系统的平衡。

如果我们把 NaH、Na、H₂ 和 Na₂O 组分中的两种组分加入到熔融氢氧化钠中，就会发生与氢氧化物的反应，就会产生另外两种组分，从而建立平衡。

氢氧化钠是目前使用的氢氧化物除氧化皮浴中的基本组分，其它组分的含量低到按重量计只有百分之几。根据文献[10]和[11]中所示的相图，此种情况下，全部组分均溶于氢氧化物中，除氧化皮浴中，NaOH 活性（溶剂）实际上是一种单一活性。在这种情况下，在 NaH—NaH—Na₂O—Na—H₂ 系统中，只有两种独立组分，反应平衡可由一个面积图来表示（见图 4：）400°C 条件下 NaH—NaH—Na₂O—Na—H₂ 系统的平衡条件相当于水蒸气和氧的一定活性。由反应(3)和反应



计算出的这些值(表 1)也在图 1 中示出。

图 4 中的图既示出了系统的酸—碱性质，也示出了系统的氧化—还原性质。水平轴示出酸—碱特性，垂直轴示出分别由氧活性或氢化物活性表示的氧化—还原特性。大幅回减示出钠和氢的活性值。

此图示出，熔融物碱性的增大（即氧化钠含量的增加）会引起钠活性的增长，而氢活性的减小意味着其分压的降低。这就产生了氢化物抗热分解的较高稳定性（减少了氢从熔融物向外逃逸），但同时由于熔融物中组分的相互反应，氢化物活性减小。氢化物和氧化钠的平衡活动在同量异位素 rP(H₂)=0.01 周围的区域内相接近。此种条件下，系统实际上具有最佳应用范围。NaH 含量足以满足除氧化皮过程（多种氧化物还原）的要求，但同时氢压力低，因此系统足够稳定。

NaH 活性的大大减小以及伴随的钠活性的增长恰恰反映出 Na₂O 含量的增加。如果超过了氢化钠和氧化钠活性关系的一定临界值，熔融物就会损失其除氧化皮的能力，尽管它含有钠。

氧化物除氧化皮过程中的除氧化皮程序机理

首要的熔融物作用是纯物理作用。当浸入冷却水时材料遭受的热震会在还原氧化皮层内引起机械张力，发生裂纹，甚至脱落。热震的机械作用受气体压力的加强，这些气体是由水蒸发或者伴随的反应在钢表面残留熔融物与水之间生成的气态氢产生的。

其它氢化物除氧化皮作用是化学作用，而具存在效率关键。原则上可以说有两种化学反应发生——即氧化物溶解及其还原。这两种过程的作用相同，它们相互补充。

金属氧化物在 NaH—NaH—Na₂O—Na 熔融物中的溶解，是在 Na₂O 含量充足的条件下，基于被溶化氧化物与 Na₂O 之间的酸碱反应发生的。

氧化钠具有强碱性，因此极易与酸以及诸如二氧化硅、氧化钨、氧化钼以及二氧化钛等两性氧化物发生反应。一个典型的反应过程示出二氧化硅的例子：



或者以离子形式表示



具有酸特性的氧化物被转化成阴离子形式的溶液，而存在于熔融物中的氧化物离子 O²⁻ 是阴离子形式溶液形成的关键条件。在一种金属会形成更多氧化物的情况下，其活性由低向高增长。更高价氧化物优先溶解于含氧化钠的熔融物中，Na₂OH—Na₂O 熔融物溶解的三价铁比二价铁多(13)，三氧化二铁和氧化亚铁证明了这一点。酸性氧化物溶解正是还原性碱熔融物的除氧化皮工艺的优点之一，用酸进行酸洗时，耗时过长而且困难（耐酸钢、Si、Mo、W 及 Ti 含量高），而采用还原性熔触物酸洗却能实现快速高效的除氧化皮过程。酸性特性氧化物（高氧化程度）不易溶于酸，而且溶解缓慢，而在熔融物中酸性氧化物溶解很快。

氧化物还原是氢化物熔融物浴所起的化学作用的另一个方面。氢化物是一种高效还原组

分，熔融还原能力取决于其实际活性。还原过程可描述如下：



通过与一种氢化物反应，可以得到充分还原的铁、镍、钴、和铜氧化物以及其它部分还原的金属氧化物（Cr、Mn、V和其他金属。）

氧化物溶解的过程和还原过程相互依赖。在均匀熔融物环境中溶解氧化物的还原，比在不均匀的反应中进行的快，在不均匀的反应中，氧化皮表面的一层金属妨碍进一步的还原。另一方面，阴离子形式的溶解氧化物会被氢氧化钠和氧化钠稳定而不发生还原，因为盐通常比氧化物更难还原。以阴离子络合物形式形成的稳定并无害处，因为它还会导致溶解，从而最终导致氧化皮的清除。

从工艺观点看，氢化钠与氧化钠之间的相互影响是非常重要的。如上所述，反应式(8)是连接NaH和Na₂O的关键平衡。对于其高平衡常数值，很明显，在装料仅由氢化钠和氧化钠组成时，熔融浴里的元素钠含量将会相当高。熔融物中的钠起活性物质（氧化物和氢氧化钠）保存作用。熔融物中的钠使熔融浴稳定而难以发生分解，难以快速消耗。

氧化钠和氢化钠不仅通过氢化物还原作用后溶解氧化物形式的氧化皮，而且通过热力学平衡系统来相互支持其还原作用。让我们假定相应于普通操作条件的一个系统，这指的是熔融物中建立平衡后元素钠含量比NaH和Na₂O含量更高的系统。NaOH活性实际上是恒定的。在类型(10)这类反应中，当氧化钠被消耗时，由于反应(8)已经部分地先从右向左发生，才使平衡得以保持。这样，NaH活性增长，结果还原性也增强。

另一方面，当以反应(12)发生的氧化皮还原过程正在进行时，NaH的活性在减小，而反应(8)的过程会部分地从右向左进行。除NaH含量增加外，Na₂O活性也将增加。氧化钠活性的增加将反映为氧化皮的更好溶解，而氧化皮的更好溶解又会产生更好的熔融浴还原效率。氧化皮的溶解和还原会产生增效效应。

为了有正确的除氧化皮过程功能，应当有合适的氢化钠和氧化钠含量。在熔融物含过多氢化钠、太少氧化钠的情况下，就会发生根据以下反应式进行的氢化物热分解：



这个反应将会增加氢的分压，分压上升后的氢将会通过熔融物流入熔融物浴，因此有必要随时添加活性组分。如果与氢化钠活性相比，氧化钠活性太高，氧化钠活性就会被抑制，并被转化成钠，结果不再有反应发生。这样，当熔融物浴中仍有一些还原组分，但是却以一种不充分的形式（如元素钠）存在时，就会造成这种现状条件。

从实际观点出发，溶解于熔融物中的铁离子在一定程度上稳定了Na₂O(12)的活性是有意义的。如果没有超过铁离子的稳定效率，熔融物浴就具有一种自动调节功能。

还原性熔融物与氧化性熔融物除氧化皮性能的比较

钢材除氧化皮过程中使用的氧化性熔融物的作用，其原因是熔融态NaOH含的一种氧化剂对氧化物层产生的氧化作用。氧化作用产生了单位体积更大、化合价更高的氧化物，这种新产生的更高化合价氧化物改变了氧化皮结构，产生了张力，并且引起氧化皮破裂。在铬金属情况下，会发生三价氧化物氧化成六价铬化合物（铬酸盐），这种六价铬化合物容易溶解于熔融物中，而且在物品表面进入冷却水。

与还原性熔融物不同，在氧化性熔融物中，只有较少部分氧化层被分离或溶解，而较大部分则是在冷却过程中分离的，而且主要是在酸洗后酸中分离的。

所使用的氧化剂绝大多数是硝酸钠和硝酸钾，偶而也用碳酸钾、氯酸钾或氯酸钠，以及过氧化氢。在这些减小粘度的化合物中，提及最多的是氯化钠，而在影响熔融物碱性的化合物中，提及最多的是四硼酸二钠。除了这些化合物外，熔融物还会含具有反应激活剂作用的其它化合物，这些反应激活剂的任务也是产生氧化性化合物。

这些化合物把氧从大气中传送到熔融物中，并且再进一步氧化已还原的氧化剂。温度高于还原性熔融物的温度，此温度变化范围是480°C-540°C。

早在1991年，奥地利OSKO公司就曾对热轧碳化镍钢和铬钢制的5吨线材、棒材和板材（共5种质量）进行过熔融物中酸洗的对比，进行的熔融物中的酸洗包括酸洗后工序。试验是在捷克的两家板材和线材厂于操作条件下进行的，试验结果是由一家独立的研究中心评价

的。

酸洗后工序用的熔融物和熔融浴如下：

氧化性熔融物——成分: NaOH 63 % 温度 480 °C

KOH 15 %

NaNO₃ 12 %

NaCl 10 %

酸洗后酸：

HCl I 100 – 120 g.l⁻¹ HCl

HCl II 120 – 150 g.l⁻¹ HCl

HNO₃ + HF 130 – 150 g.l⁻¹ HNO₃

20 – 30 g.l⁻¹ HF

HNO₃ 300 g.l⁻¹ HNO₃

还原性熔融物——成分 0.15 – 0.25 (重量) % NaH, 温度 temperature 390 – 405 °C

酸洗后熔融物浴： HCl 130 – 150 g.l⁻¹ HCl

NaOH + KMnO₄ 30 – 35 g.l⁻¹ NaOH

25 g.l⁻¹ KMnO₄

HNO₃ + HF 150 – 170 g.l⁻¹ HNO₃

10 – 20 g.l⁻¹ HF

HNO₃ 250 g.l⁻¹ HNO₃

由于最客观的对比，选择了如下对比标准：

- 1) 被酸洗材料的结果表面质量，包括各个熔融物浴中重量损失的测定。
- 2) 给定酸洗方法的经济要求。
- 3) 给定酸洗方法对不同类型钢材的通用性。
- 4) 环境观点

评价：

对于各种类型的钢材，有在检化验室用阴极极化测定的表面平均氧化皮量测定值。为了进行测定，使用了由 60%NaOH 和 40%NaCO₃ 组成、温度为 400°C +/- 20°C 的熔融物，使用的电流密度为 i=15A ·dm⁻²。所有这些条件保证了最少的基材损失，并且使得能够对每一种类型的钢材进行个别氧化皮量测定。以三个试样的算术平均值计算为平均氧化皮量。

就被酸洗钢材表面质量而言，还原工艺以普遍较低的基材损失达到了良好的表面质量。采用显微镜和金相方法评价了试样表面质量。

在还原工艺阶段获得的酸洗程度，对所有钢种都几乎达到了 100%；而在氧化工艺的情况下，对奥氏体钢获得的酸洗程度为 20%-90%，对铁素体钢获得的酸洗程度为 20%-60%。附表示出对于同一种钢的重量损失差别。在对平均 117.6g /m² 氧化皮的酸洗试例中，采用还原工艺的情况下，酸洗后的总平均损失（包括酸洗后酸中的损失）为 143.3g/m²，而采用氧化工艺的情况下，总平均损失达 394g/m²。在客观范围内，应当注意到，酸洗后段的成分，采用两种工艺的情况下都不相同，因此关于重量损失的结论在此种情况下不能做绝对评价。

按照划痕形式测定表面受侵蚀深度。与采用的酸洗工艺无关，奥氏体线材沿晶粒边界的侵蚀深度为 0.01mm，棒材的侵蚀深度为 0.020mm。对铁素体钢未发现侵蚀。

采用体现钢表面耐点蚀特点的实验室潜在测量方法，对被酸洗试样表面的耐腐蚀性进行了试验。通过比较测量发现，不论是采用氧化工艺，还是采用还原工艺对同一钢种进行酸洗，在耐点蚀方面并没有发现任何实质性差别。

从工艺角度看，现已证明，采用还原工艺（较低温度）的熔融物产率略高于采用氧化工艺的熔融物产率，而且有几次是冷却后清除的氧化皮层部分比较多。这一结果支持了我们关

于更强的化学和机械渗入氧化皮层的经验。在采用氧化工艺的情况下，被酸洗表面上产生的六价铬化合物量达到约 $8\text{g}/\text{m}^2$ ，而且这些化合物被大部分带入冲洗水。在采用还原工艺的情况下，六价铬化合物含量在可测定极限以下。还原熔融物不创造适合于六价铬化合物生成的条件。

两种工艺的暴露后熔融物冲洗水成分之间有很大差别。除了六价铬化合物之外，熔融物之后的冷却水分别含硝酸盐或其它阴离子。还原熔融物中存在的化合物与水形成一种氢氧化钠稀释液和泥浆部分（金属、低价氧化物）。稀释液在经过泥浆沉淀分离后可用于酸冲洗水和酸中和，泥浆则可用于冶金目的。

另一个两种熔融物比较的例子是，在俄罗斯的一家工厂引入热轧板和冷轧板酸洗工艺后，用户自己针对采用氧化熔融物和还原熔融物，对选定的钢种和合金酸洗重量损失和表面质量进行了为期 6 个月的比较。两种熔融物并排安置，而且酸洗段是相同的。提出的附表 记录了选定钢种的重量损失。高合金钢和合金板材数目达到 200 块。

在此确认，特别是铬含量高的钢材用氧化熔融物难以酸洗；还原熔融物对氧化物层影响更彻底，还原的金属或低价氧化物在酸洗后较容易酸洗。

通过多年的经验，现以证明还原工艺应用的普遍性。多年的经验表明，在后面对奥氏体、铁素体以及马氏体钢进熔融物酸洗后酸洗时，可使用的酸既有以硝酸和氢氟酸为基础的混合酸、添加无机盐的硫酸混合物，又有 Ceannoxx(清洁氮氧化物?)或盐酸。

参考文献

- [1] Gilbert H.N.: USP 2 377 876
- [2] Delille J.: Stahl u. Eisen, 1964 (1865 – 1872)
- [3] Barin J., Knacke O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Berlin 1973
- [4] Landolt , Bornstein : Zahlenwerte und Funktionen II 4.T., Berlin 1961
- [5] Kubačevskij O., Evans E.: Termochimija v metalurgii, Moscow 1954
- [6] Termičeskie konstanty věščestv, X, 1. part , Moscow 1981
- [7] Goret J., Tremillon B.: Electrochim. Acta, 1967 (1065 – 83)
- [8] Goret J., Tremillon B.: Bull. Soc. Chim., 1966 (2872)
- [9] Rahmel A., Kruger H.: Z. phys. Chem., 1967 (25)
- [10] Myles k.M., Caffaso F.A.: Journal of Nucl. Materials 67, 1977 (249)
- [11] Živolup N.E.: Izučenije fiziko-chimičeskikh charakteristik vosstanovitelnykh rasplavov na osnove gidroxida natria, autoreferat, dis. Charkov 1985
- [12] Danihelka P., Rychtář L., Váňa P.: Metallurgical Sheets 1988 (192 – 194)
Common logarithms of individual components activities