

[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0312- 03

稀土硅化物合金中 PH_3 气体的逸出行为^①

赵 群, 任存治, 涂赣峰, 刑鹏飞, 李春材, 张成祥

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 通过水化实验, 对稀土硅化物合金中逸出的 PH_3 气体进行了定性定量分析。采用 S300 型扫描电子显微镜, 分析了含 P 稀土硅化物合金的微观结构及 P 元素的分布特点, 研究了稀土硅化物合金中 PH_3 气体的逸出现象与 P 元素存在形态的关系。结果表明: 合金中只有少量的 P 以气体形式放出, 大部分的 P 仍稳定地存在于水化后的合金中; 合金中 PH_3 气体的放出与合金中的 RESi_2 关系密切。

[关键词] 稀土硅化物合金; PH_3 气体; 逸出

[中图分类号] TF 111.13

[文献标识码] A

在潮湿空气中放置的硅铁合金能够放出 PH_3 气体。由于 PH_3 为有毒、易燃的危险气体, 这一现象的存在直接影响到合金的生产与应用。更为重要的是, 合金放出的 PH_3 越多, 合金粉化的趋势越显著, 使合金的产品质量大大降低^[1~3]。国外对 75# 硅铁中 PH_3 气体逸出现象的研究表明, 硅铁合金中的活性磷化物夹杂, 如 Ca_3P_2 , Mg_3P_2 和 AlP 遇水能很快反应, 生成 PH_3 气体和金属的氢氧化物, 活性 P 低于合金总 P 量的 $1/3$ ^[4~6]。国内对于稀土硅铁合金中磷化物杂质的研究认为: 较高 P 含量的稀土硅铁合金中 PH_3 气体的放出是合金粉化的主要原因之一; PH_3 气体主要由 CaMgP 相与水反应生成, 与 REP 关系不大^[7, 8]。用碳热还原法生产的稀土硅化物合金, 也有粉化现象出现^[9, 10]。研究合金中磷化物的存在形态以及 PH_3 气体的逸出, 对于解决含 P 稀土硅化物合金的粉化这一难题有着重要的意义。

由于合金中磷化物与水的反应能够很快进行, 故 PH_3 气体的放出速度取决于空气中水分进入合金内部的快慢。为了加速合金 PH_3 气体的放出, 通常将合金放入水中浸泡, 反应方程式为 $\text{M}_y\text{P}_x + z\text{H}_2\text{O} \rightarrow y\text{M}(\text{OH})_{(2z-3x)/y} + x\text{PH}_3 \uparrow$ 。验证 PH_3 气体的存在多采用 AgNO_3 溶液沉淀法, 其理论依据为 $6\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{PH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 6\text{Ag}(\text{s}) \downarrow + 6\text{HNO}_3(\text{aq})$ 。 PH_3 气体的定量可采用 AgNO_3 溶液沉淀法, 也可利用 PH_3 气体容易被氧化的特点, 以浓 HNO_3 或其它氧化性溶液为吸收液,

将 PH_3 氧化为 H_3PO_4 进入溶液, 分析溶液中的 P 含量来确定 PH_3 气体的逸出量, 其吸收机理可表述为 $\text{PH}_3(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e} = \text{PO}_4^{3-} + 11\text{H}^+$ 。

1 实验

实验中稀土硅化物合金是在 $63 \text{ kV} \cdot \text{A}$ 直流矿热炉中采用碳热还原法制备的, 其化学组成如表 1 所示。其中 RE 代表以 Ce 为主的混合稀土元素。

表 1 稀土硅化物合金化学组成

Table 1 Composition of RE silicide alloy

Component	RE	Si	Ca	P
w / %	30.98	50.76	1.08	0.15

实验中使用分析纯试剂和高纯氩气, 溶液中 P 含量的分析采用抗坏血酸还原-磷钼钼蓝光度法 (GB223.3-88)。

实验过程中, 在盛有 $d8 \sim 10 \text{ mm}$ 的块状稀土硅化物合金的容器中加入去离子水, 同时向容器内通入高纯 Ar 气, 使合金遇水放出的气体随 Ar 气排出。由反应器内排出的气体先经过浓 HNO_3 溶液, 再通入 AgNO_3 溶液, 最后排空。浓 HNO_3 溶液用于吸收 PH_3 气体, AgNO_3 溶液起指示剂的作用, 用于检验 PH_3 气体的存在。

2 结果与讨论

水化实验中, 当未采用浓 HNO_3 吸收气体时,

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59804003)

[收稿日期] 2000- 04- 18; [修订日期] 2000- 09- 05

[作者简介] 赵 群(1970-), 男, 博士研究生。

AgNO₃ 溶液在通气后很快便有黑色沉淀产生, 说明合金遇水放出 PH₃ 气体的速度较快, 而且放出的气体与 AgNO₃ 溶液的反应进行也很迅速。在 PH₃ 气体的定量实验中, 为使合金尽量完全地与水反应放出气体, 实验持续 72 h, 并将合金水化温度保持在 40 ℃左右。结束实验前, 先撤走浓 AgNO₃ 吸收液, 用 AgNO₃ 溶液检验从反应容器中排出的气体是否存在 PH₃ 气体。实验证明, 反应 72 h 后, 合金中不再有 PH₃ 气体放出。实验结果如表 2 所示。

表 2 水化实验结果

Table 2 Result of water-reaction experiment				
Alloy mass/g	Total P mass/mg	Evolved P mass/mg	Evolution rate/%	Evolved PH ₃ , rate/(L·kg ⁻¹)
7.410	11.263	0.182	1.616	0.018

实验结果表明, 稀土硅化物合金中与水反应的 P, 只占合金中总 P 的很少一部分; 大部分的 P 仍然较为稳定地存在于合金之中, 并未参与反应。可以认为稀土硅化物合金的 P 含量高, 并不意味着合金必定粉化, 它能够以某种较稳定的形式大量存在, 所以稀土硅化物合金中 P 以气体放出方式对合金粉化所起的作用, 远比预计的小。由于此结论有悖于常理, 为此通过对稀土硅化物合金的微观组成进行研究, 以求找出造成此结果的原因。

采用 S300 型扫描电镜, 对实验中使用的稀土硅化物合金进行形貌、组成以及元素面分布的分析, 所得结果如图 1 所示。

由合金微观形貌可以看出, 稀土硅化物合金主要由 3 种不同的物相构成: 呈条状交错分布的黑色物相是单质 Si 相; 形状不一、大小各异, 呈不规则分布的白色相是 RESi₂ 相; 在 RESi₂ 相间连续分布的暗灰色相为 FeSi₂ 相。此外, 还存在两类共晶组织, 一类是 RESi₂-FeSi₂ 金属-金属型共晶相, 另一类是呈窄条的 Si-RESi₂ 非金属-金属共晶相。另外, 合金中亮度最高的无定形状区域为合金内部的微孔 (或称为微裂纹)。外界的水分进入合金以及合金内磷化物与水反应生成气体的排出都要通过微孔, 故微孔对合金中 PH₃ 气体的放出有着重要作用。通过对微孔内物质组成的分析发现微孔中普遍存在含有 O 元素的不定形相, 其中有大量的 Al, Si, Ca 元素, 估计是 Al₂O₃, SiO₂ 和 CaO 或是它们之间形成的复合物, 部分微孔中还存在 P 元素, 有时 P 含量甚至很高。可以认为合金中一部分 P 与进入合金的水分反应, 完全以 PH₃ 气体形式沿微孔排出, 另一部分 P 与含水空气接触, 被氧化或不完全氧化, 形成某些含有磷酸根的化合物存在于微孔之中。由此可见。稀土硅化物合金中的 P 接触水分后, 并非全部以气体形式从合金内放出, 部分 P 以磷酸根形式残留于合金之中。

通过对合金元素面分布的分析, 发现合金中 RE (以 Ce 为代表) 元素的分布区域与合金中白色的 RESi₂ 相的存在位置基本重合 (见图 1(a) 和 (b)), 且 Ca 元素的分布形状与 RE 的分布形状非常相似,

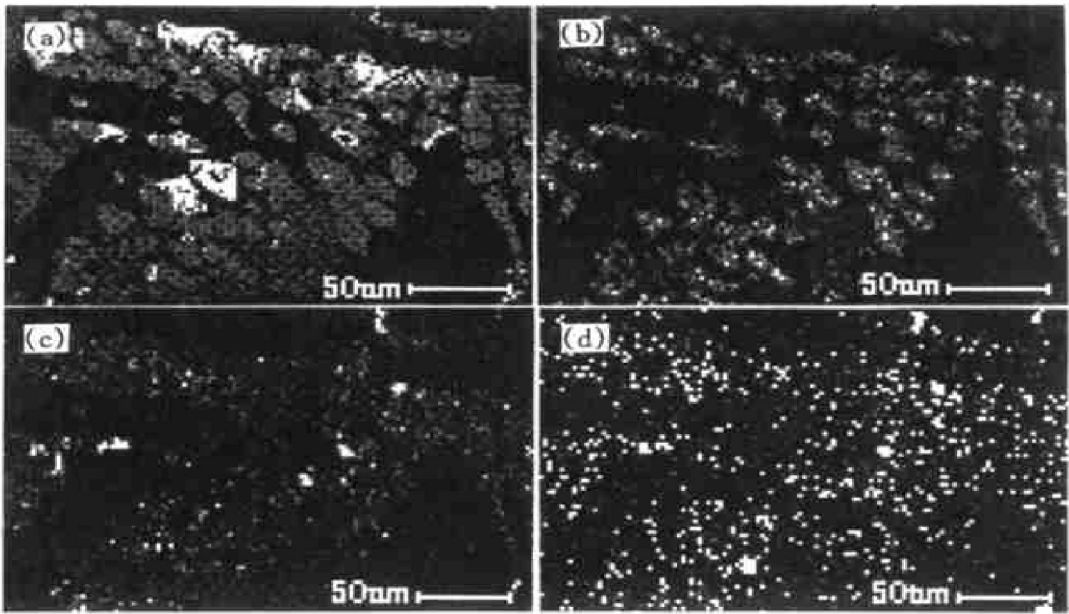


图 1 合金中 RE, Ca 和 P 元素的面分布

Fig. 1 Elemental distributions of RE, Ca and P in alloy
(a) —Morphology; (b) —RE; (c) —Ca; (d) —P

大部分存在于 RESi_2 相内部, 在 RESi_2 相的相界面也有部分存在, 微孔内的 Ca 元素多与 Al 元素同时存在, FeSi_2 相与 Si 相内基本不含 Ca(见图 1(c))。图 1(d) 表明, P 元素在合金内分布较广, 区域不易分辨, 其分布形状与 RE 和 Ca 的分布较为相似, P 与 RE 和 Ca 结合存在于 RESi_2 相中或 RESi_2 相界, 与 Al 和 Ca 结合存在于部分微孔区域, 基本不与 Fe 结合, 在 FeSi_2 相与 Si 相中都较少出现。

元素面分布的分析结果表明: 稀土硅化物合金中的 P 元素, 一部分与 Al 和 Ca 结合, 存在于 RE-Si_2 相界面, 遇水后易放出气体; 大部分 P 与 RE 和 Ca 结合, 存在于 RESi_2 相内部。故此合金中 P 含量较高, 而放出的 PH_3 气体量却很少。但这一现象并不能说明 RESi_2 相内的 P 就是稳定存在的。通过仔细观察发现, 在白亮的 RESi_2 相内, 有高亮度的微孔区域出现, 可以认为在 RESi_2 相内有某些不稳定的物质存在, 在能与潮湿空气接触条件下, 这种物质能在 RESi_2 相内产生微孔; 当条件不满足时, 此物质能在 RESi_2 相内稳定存在。可以认为 RESi_2 相内的不稳定物质主要由 RE, Ca 和 P 元素构成, RE 组分与合金中气体的放出有着密切的关系。但由于 RE 与 Ca 元素的化学活性很相近, 很难说清哪种元素的磷化物更不稳定, 或者是由三者的复合物与水起作用后放出气体。此问题有待进一步研究。

[REFERENCES]

- [1] Gelwicks D H. Ferrosilicon toxicity review [J]. Electric Furnace Conference Proceedings, 1995, 53: 72– 82.
- [2] Johannesson B and Sigfussion T I. 热过程和内应力对硅铁粉化的影响(译文) [A]. INFACON 8 [C]. Beijing: Iron Alloy Society of China, 1998. 87– 92.
- [3] Magnusson T H, Sigfussion TH, Helgason O. 高硅硅铁中物相的稳定(译文) [A]. INFACON 8 [C]. Beijing: Iron Alloy Society of China, 1998. 93– 98.
- [4] Horn Q C, Nassaralla C L and Heckel R W. 粒化 75% 硅铁的显微组织研究(译文) [A]. INFACON 8 [C]. Beijing: Iron Alloy Society of China, 1998. 99– 104.
- [5] Horn Q C and Heckel R W. Reactive phosphine inclusion in commercial ferrosilicon [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1998, 29B: 325– 329.
- [6] Horn Q C, Nassarala C L and Heckel R W. The effect of magnesium additions on the evolution of PH_3 gas from FeSi_2 alloys [J]. Electric Furnace Conference Proceedings, 1998, 56(1): 343– 348.
- [7] GAO Hua-shun(高怀荪) and JIANG Jing-kai(蒋景凯). 稀土硅铁合金粉化原因探讨 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1981, 17(4): 484– 488.
- [8] Ren Cun-zhi(任存治) and TU Gar-feng(涂赣峰). 稀土硅化物合金抗粉化性分析 [J]. Rare Earth(稀土), 1997, 18(2): 45.
- [9] ZHANG Cheng-xianng(张成祥). 碳热还原氟碳铈矿生产稀土硅铁合金 [P]. CN1071111205A, 1993.
- [10] Rare Earth Cast Iron Group of Tsinghua University(清华大学稀土铸铁课题组) transl. Rare Earth Iron Alloy and Alkaline Earth Iron Alloy(稀土铁合金和碱土铁合金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 222.

[1] Gelwicks D H. Ferrosilicon toxicity review [J]. Electric

Evolution of PH_3 gas from rare earth silicide alloy

ZHAO Qun, REN Cun-zhi, TU Gar-feng, XING Peng-fei, LI Chun-cai, ZHANG Cheng-xiang
(School of Material and Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] To determine the evolution of PH_3 gas from the rare earth (RE) silicide alloy, the qualitative and quantitative analyses of PH_3 were done by water-reaction experiment. With S300 SEM, the microstructure of P contented in RE silicide alloy and the distribution character of P element in alloy were studied, and the relationship between PH_3 gas evolution phenomenon and the existential state of P element in the alloy were discussed further. The results demonstrate that only a little P is released as gas, most of P exists steadily in the alloy after immersed in water, and the evolution of PH_3 gas is closely related with the RESi_2 phases in the alloy.

[Key words] rare earth silicide alloy; PH_3 gas; evolution

(编辑 朱忠国)