



钢铁生产过程的脱磷

GANGTIE SHENGCHAN GUOCHENG DE TUOLIN

董元簏 王海川 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

钢铁生产过程的脱磷

董元麓 王海川 编著

北 京

冶金工业出版社

2012

内 容 提 要

本书按照铁水预处理—铁合金脱磷—钢液脱磷及回磷控制的基本路线,详细介绍了铁水预处理过程涉及的铁水熔体热力学以及预处理脱磷、锰铁合金熔体热力学以及锰铁合金氧化脱磷的理论与工艺、铬铁合金熔体热力学以及铬铁合金和不锈钢母液氧化脱磷与还原脱磷的工艺、低磷钢冶炼过程中钢液脱磷的基本理论以及不同渣系对钢液的回磷控制能力,并简要介绍了钢铁生产过程的脱磷研究概况。

本书可作为高等院校和科研院所的科技工作者、研究生以及钢铁生产企业相关专业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钢铁生产过程的脱磷/董元簏,王海川编著. —北京:
冶金工业出版社, 2012. 4

ISBN 978-7-5024-5854-6

I. ①钢… II. ①董… ②王… III. ①炼钢—脱磷
IV. ①TF704. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 047679 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbs@cnmip.com.cn

责任编辑 王 优 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5854-6

三河市双峰印刷装订有限公司印刷; 冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销
2012 年 4 月第 1 版, 2012 年 4 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 7.5 印张; 220 千字; 229 页

28.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

钢铁生产过程的脱磷和磷含量控制是提高钢产品质量的重要环节，本书围绕钢铁生产过程的脱磷和磷含量控制这一中心内容，从铁水预处理脱磷、锰铁合金脱磷、铬铁合金（不锈钢）脱磷、钢液脱磷与回磷控制等主要工艺环节，重点阐述了与钢铁脱磷和回磷相关的热力学理论及工艺问题。

本书内容是编者及国内外同行近 30 年来在该领域开展的研究工作和成果的总结。自 20 世纪 80 年代起，本书编者及其课题组成员即开始从事铁水预处理及锰铁合金、铬铁合金脱磷方面的研究，与瑞典皇家工学院开展卓有成效的国际合作，并围绕低磷钢冶炼开展钢液磷含量控制的研究；相继发表学术论文近百篇，先后获得 4 项科技成果奖，其中，“锰铁合金氧化脱磷”、“低磷钢冶炼的基础研究”、“钢铁生产过程中磷的控制及相关的可持续发展问题的研究”先后获得安徽省自然科学奖二等奖、安徽省科学技术奖二等奖、教育部科技进步奖二等奖，这些研究成果为本书的编写提供了丰富、翔实的基础材料。

本书主要面向广大钢铁冶金领域的科技工作者和研究生，可望为读者提供钢铁生产脱磷方面有价值的参考资料。

本书由董元麓和王海川合作编写，其中，第 1 章、第 3 章、第 4 章由董元麓编写，第 2 章、第 5 章由王海川编写，全书由董元麓统稿。

本书初稿完成后，陈二保教授、郭上型教授、王世俊教授、王珏博士、廖直友实验师等对全书进行了审阅修改，并提出了许

II ||————— 前 言

多宝贵意见，特此表示衷心感谢。本书的编写还参考了国内外诸多同行的研究成果，得到冶金工业出版社的大力支持，在此一并表示诚挚的谢意。

不同年代和国别的不同研究文献中采用的变量符号各不相同，为了便于读者阅读，本书在编写过程中，编者按照本学科要求对相关文献中的不同符号和单位进行了统一处理，不妥之处，请被引文献作者批评指正。

由于编者水平所限，书中不足之处，诚请读者不吝赐教。

编 者
2011 年 9 月

目 录

1 钢铁生产过程的脱磷概况	1
1.1 磷的主要存在形式及含磷化合物	1
1.1.1 磷的氧化物	2
1.1.2 各种磷酸及磷酸盐	4
1.1.3 金属磷化物	7
1.1.4 磷在钢铁中的存在形式	11
1.2 脱磷的重要性及钢铁生产中的脱磷反应	12
1.2.1 磷对钢性能的影响	12
1.2.2 脱磷反应的研究	17
1.3 脱磷技术的发展概况	24
1.3.1 铁水预处理脱磷技术	24
1.3.2 日本转炉钢厂铁水脱磷的实绩	25
1.3.3 铁合金氧化脱磷/还原脱磷	30
1.3.4 转炉炼钢脱磷技术	33
1.3.5 精炼过程中的脱磷技术及回磷控制	38
参考文献	45
2 铁水预处理脱磷	46
2.1 Fe-C 基熔体热力学	47
2.1.1 Fe-C-Si 三元系熔体中 C 与 Si 的相互作用	47
2.1.2 Fe-C-P 三元系熔体中组元的活度	54
2.1.3 CaO-CaF ₂ -P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ 系熔渣与 含碳铁液之间磷的分配	58
2.2 铁水预处理脱磷的热力学和动力学	63
2.2.1 碳饱和铁水预处理脱磷的物理化学基础	64
2.2.2 中磷铁水脱磷方法的热力学研究	65

IV ||——— 目 录

2.2.3 铁水同时脱硫、脱磷反应的动力学	72
2.2.4 石灰系复合熔剂同时脱磷、脱硫的冶金反应特征 ...	79
2.3 体系性质及渣系组成对脱磷的影响	90
2.3.1 铁水氧势对铁水预处理脱硅、脱磷的影响	90
2.3.2 MgO 和 Al_2O_3 对 CaO 基渣系脱磷能力的影响	97
2.3.3 中磷铁水预处理中熔剂成分对脱磷的影响	103
2.4 铁水预处理脱磷渣系同时脱磷、脱硫	110
2.4.1 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 基粉剂脱磷工艺和影响因素	110
2.4.2 降低钙系脱磷剂中氟含量的可行性研究	115
参考文献	120
3 锰铁合金脱磷	124
3.1 磷在锰合金冶炼过程中的行为	124
3.2 锰铁合金熔体的热力学性质	125
3.2.1 Mn-Fe-C 系熔体的热力学性质	125
3.2.2 Fe-Mn-C-P 系熔体的热力学性质	130
3.3 锰铁合金氧化脱磷的热力学分析	134
3.3.1 氧化脱磷的热力学	134
3.3.2 锰铁熔体氧化脱磷的理论限度	137
3.3.3 脱磷熔剂的选择	137
3.3.4 脱磷保锰的影响因素分析	139
3.4 锰铁合金氧化脱磷的理论与工艺研究	142
3.4.1 预处理脱硅的研究	142
3.4.2 锰铁合金的氧化脱磷研究	148
3.4.3 高炉锰铁脱硅脱磷联动处理的工艺研究	153
参考文献	159
4 铬铁合金(不锈钢)脱磷	161
4.1 综述	161
4.1.1 铬铁合金脱磷的意义	161
4.1.2 铬铁合金脱磷的方式	161

4.2 铬铁合金熔体的热力学性质	162
4.2.1 Fe-Cr-C 系熔体的热力学性质	162
4.2.2 Fe-Cr-C-P 系熔体的热力学性质	165
4.3 铬铁合金(不锈钢)的氧化脱磷	169
4.3.1 氧化脱磷的热力学	169
4.3.2 钢液成分及温度对氧化脱磷的影响	171
4.3.3 熔剂对氧化脱磷的影响	174
4.3.4 各种氧化脱磷熔剂的研究结果	181
4.4 铬铁合金(不锈钢)的还原脱磷	183
4.4.1 还原脱磷的机理	183
4.4.2 影响还原脱磷的因素	184
4.5 氧化脱磷与还原脱磷的比较	187
参考文献	189
5 钢液脱磷和回磷控制	191
5.1 脱磷反应机理与低磷钢的冶炼工艺	191
5.1.1 脱磷反应机理	191
5.1.2 低磷钢的冶炼工艺	195
5.2 钢液脱磷和回磷的影响因素	196
5.2.1 熔渣中氧化物对钢液脱磷和回磷的影响	196
5.2.2 钢液氧势对钢液脱磷和回磷的影响	200
5.3 钢液二次精炼脱磷	202
5.3.1 BaO 基熔剂对钢液二次精炼脱磷的影响	202
5.3.2 CaO 基熔剂对钢液二次精炼脱磷的影响	207
5.4 CaO 基熔剂中添加碱性氧化物对钢水回磷的影响	220
5.4.1 添加剂对钢水磷含量的影响	220
5.4.2 熔剂氧化性对钢水磷含量的影响	223
5.4.3 Li_2O 、BaO 对熔剂脱磷能力的影响的比较	224
参考文献	225
符号表	228

1 钢铁生产过程的脱磷概况

磷是钢中有害杂质之一。含磷较多的钢，在室温或更低的温度下使用时容易脆裂，称为“冷脆”。钢中碳含量越高，磷引起的脆性越严重。一般普通钢中规定磷含量不超过 0.035%，优质钢要求含磷更少。生铁中的磷主要来自铁矿石中的磷酸盐。氧化磷和氧化铁的热力学稳定性相近。在高炉的还原条件下，炉料中的磷几乎全部被还原并溶入铁水。如选矿不能除去磷的化合物，脱磷就只能在（高）炉外或碱性炼钢炉中进行。对钢铁脱磷问题的认识和解决，在钢铁生产发展史上具有特殊的重要意义。

1.1 磷的主要存在形式及含磷化合物

游离态的磷是化学性质很活泼的物质，特别是很容易与氧化合，所以自然界没有游离态的磷存在。地壳中有磷灰石与纤核磷灰石的巨大矿层。前者的主要矿物组成是 $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 X 大多数情况下代表 F，少数情况下代表 Cl 或 OH；后者主要矿物组成则是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。自然界存在的其他含磷矿物见表 1-1。磷灰石风化产物为磷钙土、碳磷灰土、碳酸磷灰土和深绿磷灰石。

表 1-1 自然界存在的其他含磷矿物

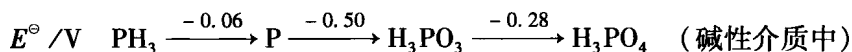
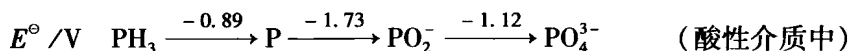
矿物名称	主要成分化学式	结 晶	密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	颜 色
磷灰石	$\text{Ca}_5[(\text{F}_3\text{Cl})(\text{PO}_4)_2]$	复六方锥	3160 ~ 3220	各种颜色或无色
磷铅矿	$\text{Pb}[\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$	复六方锥晶系	6700 ~ 7000	绿色、蜜黄色或橙红色
磷铁矿	$\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单 斜	2760	淡红色
红磷铁矿	$\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜 方	2870	红 色
磷铝矿	$\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜 方	2520	苹果绿色至无色
独居石	$\text{Ce}(\text{PO}_4)$	单 斜	4800 ~ 5500	淡黄色或深棕色

磷原子的壳层电子结构是 $3s^23p^3$ ，并且在第三能级有 3d 空轨道。所以，可从电负性低的原子获得三个电子，形成含 P^{3-} 离子的离

子型化合物。但由于 P^{3-} 有较大的半径而易变形, 向共价结合过渡的倾向很强, 所以这种离子型化合物为数不多。这一类磷化物易水解, 水溶液中不能得到 P^{3-} ; 当其与负电性高的元素 (F、O、Cl) 相化合时, 可以拆开成对的 3s 电子, 将一个单电子激发进入 3d 能级参加成键, 这时磷的氧化价数是 +5, 形成极性共价分子和基团。

白磷分子式为 P_4 , 其结构为一个四面体。其氧化物 P_4O_6 、 P_4O_{10} 与硫化物 P_4S_3 、 P_4S_7 和 P_4S_{10} 的结构即是由此结构衍生出来的。磷的电负性为 2.1, 是一个亲氧元素, P(V) 含氧化合物中, P—O 键有很高的稳定性, P—O 键能为 360.06 kJ/mol (86 kcal/mol), 使 PO_4^{3-} 四面体成为一个稳定的结构单元。

磷的氧化态之间的标准电势图如下:



无论是磷酸还是磷酸盐, 基本上都不是氧化剂, 除非在极强的还原条件下, 磷的低氧化态才有较强的还原性。单质磷在酸或碱性介质中都倾向于发生歧化。单质磷与亚磷酸盐在碱性介质中是很强的还原剂。有关元素磷的其他主要性质归纳于表 1-2 中^[1]。

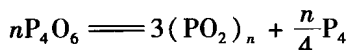
表 1-2 磷的主要性质

原子 序数	相对 原子 质量	价电子 构型	主要 氧化价	共价半径 / $\times 10^{-10} m$	离子半径 / $\times 10^{-10} m$		电负 性	电子 亲和能 /eV	第一至五 电离势 /eV	$S_{298}^\ominus / J \cdot$ (mol · K) ⁻¹	$c_p (25^\circ C)$ /J · (mol · K) ⁻¹
					P^{3+}	P^{5+}					
15	30.97	$3s^2$ $3p^3$	-3 +1 +3 +5	1.10	2.12	0.34	2.06	0.77	10.55 19.65 30.16 51.35 65.01	44.31	94.05

1.1.1 磷的氧化物

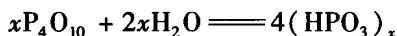
一般认为磷的氧化物有三种, 经蒸气密度测定证明, 其正确的

分子式应为 P_4O_6 、 P_4O_{10} 和 $(PO_2)_n$ 。磷在空气中燃烧一般得到 P_4O_6 与 P_4O_{10} 的混合物，在过量的氧中燃烧时生成 P_4O_{10} 。45 ~ 50℃ 的白磷通入 $N_2 + O_2$ 混合气体可得到 P_4O_{10} 。 P_4O_6 一般是在氧不充足与温度低于 100℃ 时生成的，在一密闭管内加热 P_4O_6 至 200℃ 时可生成 $(PO_2)_n$ ：

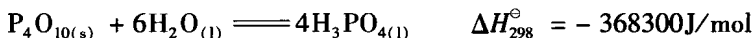


隔绝空气将 P_4O_{10} 加热至 400℃ 使其分解，也可制得 $(PO_2)_n$ 。

P_4O_{10} 为白色雪花状六方晶体，熔点为 420℃，在 359℃ 时升华，生成焓极高，很稳定，是很弱的氧化剂，它与有限量的水作用生成偏磷酸 $((HPO_3)_x)$ ：

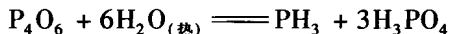
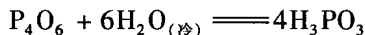


加入更多的水时生成焦磷酸 $(H_4P_2O_7)$ ，最后可生成正磷酸：



一粒 P_4O_{10} 投入水中，与水作用会放出大量的热，这是因为它与水有很大的亲和力。它在空气中吸湿会迅速潮解，广泛地用作强干燥剂。

P_4O_6 是白色蜡状晶体，熔点为 23.8℃，沸点为 173.5℃，有蒜味、剧毒，在空气中会缓慢地被氧化；加热至 70℃ 即着火，生成 P_4O_{10} ；隔绝空气加热，可分解为 P_8O_{16} 与红磷；缓慢地溶于冷水，可得亚磷酸 (H_3PO_3) ；在热水中则不稳定，歧化为磷酸与磷化氢：

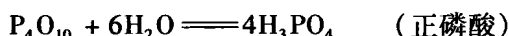
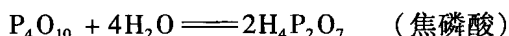
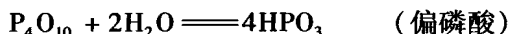


$(PO_2)_n$ 是无色、有光泽的结晶，常压下不能熔融也不被分解而直接升华。

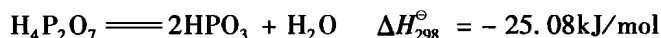
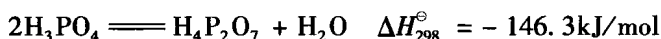
文献中也曾有过关于一氧化磷 (PO) 与过氧化磷 (P_2O_5) 的制取与性质的报道。例如，在 P_4O_{10} 蒸气与 O_2 的混合物中放电曾制得过氧化磷，它是强氧化剂。有人断定炼制金属与合金时，在所有研究过的磷氧化物中只有五价磷的氧化物（即 P_4O_{10} ）存在。

1.1.2 各种磷酸及磷酸盐

五价的氧化磷与水相互作用，根据加合的水分子数生成不同的磷酸：



正磷酸被强热脱水会逐步生成焦磷酸和偏磷酸：



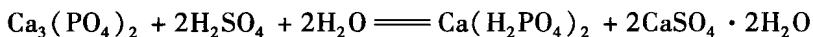
在焦磷酸与偏磷酸之间还有一种三磷酸($H_5P_3O_{10}$)。磷酸是无色晶体，熔点为 42°C ，在空气中会立即潮解，无毒，通常以浓浆状的 85% 水溶液出售。焦磷酸呈软的玻璃状，熔点为 61°C ，易溶于水。偏磷酸则是聚合物，其组成为 $(HPO_3)_x$ ($x = 2 \sim 6$)，为无色玻璃状体，约在 40°C 熔化。

磷酸是一种中强的三元酸，可有如下三种盐类：

酸式盐	NaH_2PO_4	磷酸二氢钠
	Na_2HPO_4	磷酸氢钠
正盐	Na_3PO_4	磷酸钠

所有的磷酸二氢盐都易溶于水，而磷酸氢盐与正盐中则只有钠盐等少数几种可溶于水。 PO_4^{3-} 离子无色，因此磷酸盐一般也无色。

天然的磷酸盐不溶于水，需将其粉碎并加硫酸处理后方得水活性的磷酸二氢钙，其可作为肥料：

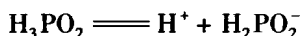


如此制得的磷肥称为过磷酸钙。用磷酸处理天然磷酸盐所得产品称为双料过磷酸钙。所谓“安福粉”，则是 $NH_4H_2PO_4$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 的混合物，是氮、磷混合肥料。

磷酸钠 (Na_2PO_4)、三磷酸钠 ($Na_5P_3O_{10}$) 和 x 聚偏磷酸钠 ($(NaPO_3)_x$) 都是水的软化剂，后者是长链聚合物，当 $x = 6$ 时称为六聚偏磷酸钠，是一种最常见的磷酸盐玻璃体，没有固定的熔点，在水中有很大的溶解度，但不恒定。其水溶液有很大的黏度，在冶

金上有时用来作补炉料的黏结剂。使用这种补炉料黏结剂时未见金属有显著的增磷，足见磷酸钠的稳定性。

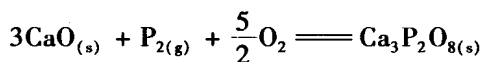
单质磷和磷酸在 200℃ 发生反应，得到次磷酸 (H_3PO_2)。它是一种无色的晶体，熔点为 26.5℃，易潮解，是一元酸，水溶液中按下式电离：



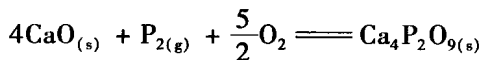
次磷酸盐一般易溶于水，但其碱土金属盐的水溶性较小，如 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 的水溶性就很小。次磷酸盐用于化学镀，有毒性。

亚磷酸 (H_3PO_3) 是一种无色固体，熔点为 73℃，易溶于水。经 X 射线结构分析证实，钙磷酸盐玻璃中的基本结构单元是磷氧四面体 PO_4^{3-} 。当然，如果熔体中的氧磷原子比为 3.5 时，可能生成 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 阴离子团；氧磷原子比为 3.0 时，可能生成环状的 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 或者链状的 $(\text{PO}_3^-)_n$ 。在有足够碱度的熔融碱性冶金炉渣中，可认为磷以最简单的磷氧阴离子 PO_4^{3-} 形式存在；且认为在有过剩的氧阴离子 O^{2-} 存在的炉渣中，不会形成比 PO_4^{3-} 有更多氧原子（对一个磷原子来说）的复合阴离子。对 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ - MgSi 准二元系熔体的黏度和电导测定表明，熔体中硅氧阴离子团优先与镁阳离子结合，而磷氧离子团则优先与钙阳离子结合。

为了方便热力学计算，常假设冶金炉渣中有 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 等分子形态的磷酸盐存在，并测定和计算了它们的生成自由能与生成热，例如：



$$\Delta G^\ominus = -53700 + 129.4T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^\ominus = -541200 + 130.7T \quad (\text{J/mol})$$

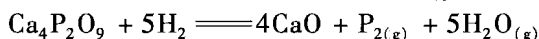
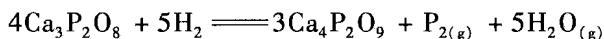
为了比较炉渣中哪一种碱性氧化物所生成的金属阳离子与 PO_4^{3-} 结合最稳定，可以查阅相应磷酸盐的生成热数据表（见表 1-3）。

表 1-3 磷酸盐的生成热数据表

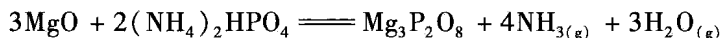
磷酸盐	$\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Ca}_5\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$
$-\Delta H_{298}^{\ominus}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	317.68 ~ 459.80	365.75	480.70	677.16	718.96	827.64	973.94

由 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 相图可见, CaO 与 P_2O_5 形成一系列中间化合物, 其中对炼钢反应最重要的是磷酸二钙和磷酸四钙。前者在无机化学中是重要的, 它有 α 和 β 两种变态, β -磷酸三钙在 1500°C 下焙烧 2h 可以转变为 α 型。对快速凝固的碱性炉渣所做的 X 射线衍射和岩相鉴定表明, 磷酸三钙和正硅酸钙极易形成固溶体。当含 Si、P、O 的铁液在高温下与固体石灰平衡时, 生成针状的硅磷酸钙 ($9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$)。许多基础实验证实, 至少在 $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}-\text{P}$ 熔体与固体石灰相平衡的情况下, 脱磷产物是磷酸四钙。将碳酸钙和磷酸氢二铵相混合, 在铂容器中慢慢加热至 1000°C 并保持恒温, 可制得磷酸四钙。将磷酸氢二铵粉末涂于 CaO 坩埚内壁, 在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 下加热 4 ~ 5h, 可在表面生成磷酸三钙和磷酸四钙的混合物。但此坩埚在与 $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$ 熔体接触完成平衡实验之后, 表面全部转变为磷酸四钙。磷酸四钙中可固溶极少量氧化钙。

磷酸三钙被氢气还原可得磷酸四钙, 进一步还原时则生成氧化钙和磷蒸气:



将 MgO 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 适量混合, 并在铂坩埚中慢慢加热到 1000°C 直至停止失重, 总失重量与按下式计算的结果相一致:



所得试样再于 1000°C 和 1250°C 下焙烧几个小时, 速冷后的 X 射线衍射分析结果表明: 当按以上反应式化学计量配料时, 检出相中只有 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 。不同配比的混合物 (MgO 均过量) 经焙烧, X 射线衍射分析检出相为 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{MgO}$, 没有新相 (如 $\text{Mg}_4\text{P}_2\text{O}_9$) 在两者之间生成, 也未发现 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 与 MgO 之间有任何程度的固溶。纯 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 的熔点为 $(1430 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。在铂丝炉内铂坩埚中测定不同配比的 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 与 MgO 混合物的冷却曲线发现, 在 $4\text{MgO} + \text{P}_2\text{O}_5$ 与 $4.6\text{MgO} + \text{P}_2\text{O}_5$ 的成分之间有一共晶点, 共晶温度为 $(1330 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

1.1.3 金属磷化物

由于磷有较大的电负性，化学上又很活泼，几乎所有的金属都有一系列的磷化物。这里仅就铁、锰、铜、钠、钾、镁、钙、锶、钡、铬等金属的磷化物进行讨论。讨论前几种主要是为了弄清钢铁中磷的存在形式，讨论后几种是为了探讨各种还原脱磷的可能性^[1]。

(1) 磷化铁。不同研究者根据他们各自的实验结果，认为磷化铁的形式有 Fe_6P 、 Fe_4P 、 Fe_3P 、 Fe_5P_2 、 Fe_2P 、 Fe_4P_3 、 FeP 、 Fe_3P_4 、 Fe_2P_3 、 FeP_2 等。其中， Fe_6P 、 Fe_4P 、 Fe_5P_2 、 Fe_4P_3 、 Fe_3P_4 及 Fe_2P_3 是否存在还是有争议的，例如， Fe_6P 可能是铁与 Fe_3P 的混合物。一般认为 Fe_3P 、 Fe_2P 、 FeP 及 FeP_2 这四种化合物的存在是比较肯定的，它们在 298K 下的标准生成热分别为 147.14kJ/mol、144.21kJ/mol、104.5kJ/mol 和 142.12kJ/mol。对冶金工作者来讲，只有 Fe_3P 和 Fe_2P 是重要的，因为很少会遇到金属中含有极大量的磷的情况。 Fe_3P 之所以重要，是因为它是一种异分熔化的、高温下不稳定的化合物，如图 1-1 所示，它在 1166℃ 以上的温度分解。而 Fe_2P 则有同

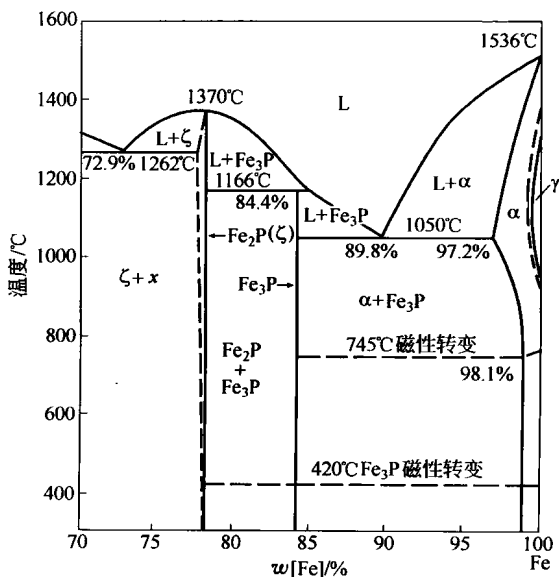
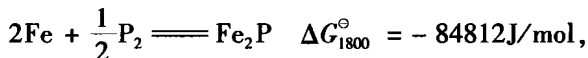


图 1-1 Fe-P 状态图

分熔点 1370℃，在 Fe-P 状态图中相应的 Fe_2P 成分处，液相线上有明显的极值。大量的实验资料证实，在铁液中磷以 Fe_2P 分子集团的形式存在。 Fe_2P 的高温热化学数据为：



$$\Delta H_{1800}^\ominus = -229482\text{J/mol}, \Delta S_{1800}^\ominus = -80.26\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

使磷蒸气通过铁可制得 Fe_3P ，将磷酸盐与炭黑共熔（类似于高炉过程）可制得 Fe_2P 。

(2) 磷化锰。锰与磷的相互作用在炼铁和锰铁合金的生产中十分重要，曾做过许多工作专门研究这个问题。加热时，锰与磷很容易化合，还原磷酸锰的盐类也可制得磷化锰。将锰在氯化钡的覆盖下熔融，用石棉管穿过氯化钡层将磷加入锰液，用热分析及显微镜分析法研究得到 Mn-P 状态图（见图 1-2），发现该体系有化合物 Mn_5P_2 存在，还与另一化合物 MnP 生成共晶体。在密闭管内的氢气流中将氯化锰与磷一起加热，可制得化合物 Mn_5P_2 。它是黑色粉末

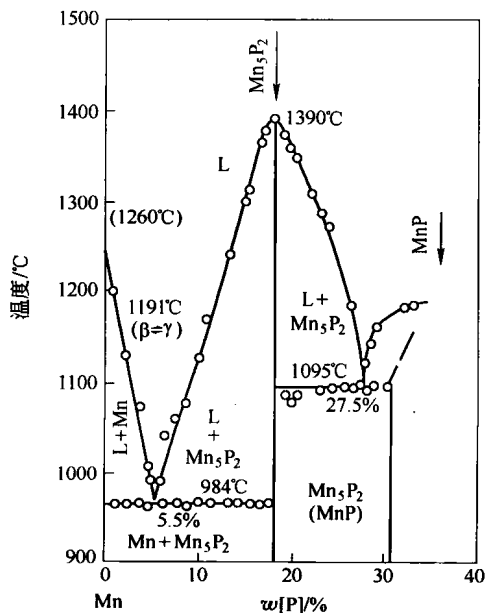
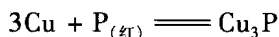


图 1-2 Mn-P 状态图

状物质，有磁性，共晶温度为 1390°C ，不溶于盐酸但溶于硝酸；在空气及氧气中加热只有很少的量被氧化，但在氯气中加热即燃烧。而 MnP 在空气中则剧烈氧化。该体系中另有 MnP_2 与 MnP_3 ，它们对冶金工作者来讲并不重要。由于磷的挥发性，实际生产中达不到 Mn-P 状态图相应的磷含量。

(3) 磷化铜。铜与磷相互熔合或使磷与氧化铜、氯化铜、硫化铜相互作用，能生成一种稳定的化合物 Cu_3P ，熔点为 1030°C 。将新还原出来的铜与红磷混合、磨细并加热，也可制得 Cu_3P ：

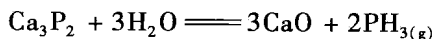


另外，还有 Cu_5P_2 、 Cu_2P 、 Cu_3P_2 、 CuP 等形式的磷化铜。含磷 8% ~ 14% 的铜磷合金在制造铜基合金时用作脱氧剂。

(4) 磷化钠和磷化钾。磷和钠在真空中加热至 400°C 时生成 Na_2P_5 ，它在潮湿的空气中不稳定。钠与磷酸或磷酸盐作用，也可得到 Na_2P_5 。此外，还有一种磷化钠是 Na_3P 。当液态氨和钠与红磷的混合物相互作用时生成 $\text{Na}_3\text{P} \cdot \text{NH}_3$ ，加热至 180°C 即放出 NH_3 而成为 Na_3P 。磷和钾在真空中加热至 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 也生成 K_2P_5 ，它在高温下是稳定的。另外，还有 K_3P 与 KP_5 。将磷通过铵盐和钾盐的氨溶液，可制备 K_3P 。

(5) 磷化镁。磷与金属镁在密闭容器中隔绝空气直接作用，可制得 Mg_3P_2 形式的磷化镁。如有 H_2 与 CO 气体存在，则生成 Mg_3P_2 的反应变得激烈。 Mg_3P_2 在常温下与干燥的空气和氧不起作用，加热至 870°C 左右时可在氧气中燃烧。水能分解 Mg_3P_2 而生成磷。

(6) 磷化钙。在石蜡下面隔绝空气将钙与磷加热，则它们化合成 Ca_3P_2 。 Ca_3P_2 为红色结晶物，生成热为 501.6kJ/mol 。 Ca_3P_2 在真空下加热分解。在 900°C 以下，氢、氮、硼、碳不与 Ca_3P_2 起作用；但在电弧炉温度下，碳能从此化合物中将磷置换出来。 Ca_3P_2 与氧或硫一起加热至 300°C 时，发生化学变化而氧化分解。 Ca_3P_2 在空气中会直接与水分起作用，放出恶臭的 PH_3 而褪去红色：



由于 Ca_3P_2 有相当高的稳定性，合金中的磷如有机会与钙相接触，在惰性或还原性气氛下就有生成 Ca_3P_2 的可能，这是还原脱磷法的基础。