

铂铑合金在硅酸盐熔体中铂和铑损失的研究

金英杰, 李树屏, 杨志先
(无锡英特派金属制品有限公司, 江苏 无锡 214192)

摘 要: 研究了铂铑制品中铂和铑在硅酸盐熔体中的损失。发现了在一定温度下, 铂和铑在硅酸盐熔体的作用下均会损失, 其中铑损失量是铂损失量的 3.6~5 倍。并定性研究了 PtRh20 制品在长期使用后厚度方向上铑含量的变化, 发现在使用 18 个月后 PtRh20 制品铑含量降低了 30%~50%。

关键词: 金属材料; 铂铑; 硅酸盐; 质量损失

中图分类号: TG146.3⁺³ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0054-03

Study on the Loss of Platinum and Rhodium in Silicate Melts of Platinum-Rhodium Alloy

JIN Yingjie, LI Shuping, YANG Zhixian
(Wuxi International Platinum Co., Ltd., Wuxi 214192, Jiangsu, China)

Abstract: Study of the loss of platinum and rhodium in silicate melts of platinum-rhodium alloy. At a certain temperature, platinum and rhodium were lose, and the loss of rhodium was 3.6~5 times of the amount of platinum. And qualitative analysis the change of the section rhodium content of PtRh20 in long term use. As a result, the rhodium content was falled 30% to 50%.

Key words: metal materials; platinum-rhodium alloy; silicate; weight loss

铂和铂铑合金具有高熔点、高耐腐蚀性、良好的导电导热性, 并且可以在大气中使用到 1400~1600℃。这些特性使得铂和铂铑合金能被广泛用作耐高温装置, 如坩埚、热电偶丝、电极、漏板、张力环等^[1-3]。玻璃是非晶态无机材料, 主要有硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等。由于玻璃熔体具有很高的粘度, 要求制备玻璃的容器具有良好的耐腐蚀性、较好的高温强度^[3]。目前, 铂及铂铑合金是制备玻璃的最佳容器。虽然铂铑合金能耐硅酸盐腐蚀, 但是铂及铂铑合金制备的容器在生产各种玻璃时普遍使用寿命不高, 像纯铂容器一般寿命在 6 个月以内, 铂铑容器一般寿命在 9~12 个月, 弥散强化铂铑容器寿命为 12~15 个月之间。报废的铂及铂铑制品往往会发现表面氧化、晶界开裂、壁厚变薄等现象。对这些现象进行研究, 对今后本行业在铂及铂铑制品的工艺技术改进有很大的好处。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

扫描电镜和能谱, 荷兰飞纳, 用于铂铑制品表面形貌分析及厚度方向铑含量半定量分析; ICP-MS, 德国斯派克, 用于分析硅酸盐熔体中铂与铑的含量。

1.2 实验方法

设计如图 1 的实验装置。将一根 $\Phi 1.0$ mm 的 PtRh20 合金丝悬挂在硅酸盐熔融液中, 测随时间的变化, 熔融液中铂和铑含量的变化。试验材料为线径 $\Phi 1.0$ mm 铂铑 20 丝材, 丝材长 1000 mm, 插入深度为 500 mm, 控温偶为双铂铑铠装热电偶。

从使用过的铂铑制品上取样, 金相镶样, 在扫描电镜下用能谱进行厚度方向铑含量半定量分析。

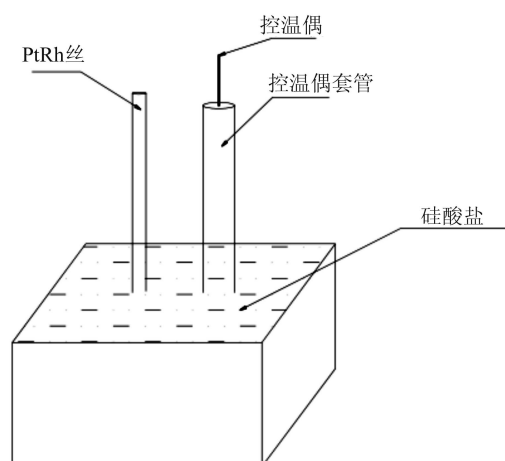


图1 实验装置图

Fig.1 Experimental apparatus

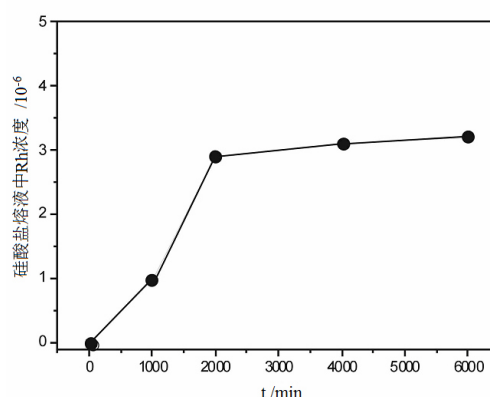


图3 1450℃Rh 损失随时间的变化

Fig.3 Variation of Rh loss with time at 1450℃

表1 铂、铑损失比

Tab.1 Weight loss ratio of Rh/Pt

时间/min	1000	2000	4000	6000
铑损失/铂损失	5.0	4.2	3.8	3.6

2 结果与讨论

2.1 铂损失随时间的变化趋势

图2为1450℃硅酸盐溶液中铂浓度随时间的变化曲线。从图2可以看出，硅酸盐熔液中的铂浓度在4000~6000 min内达到平衡值。

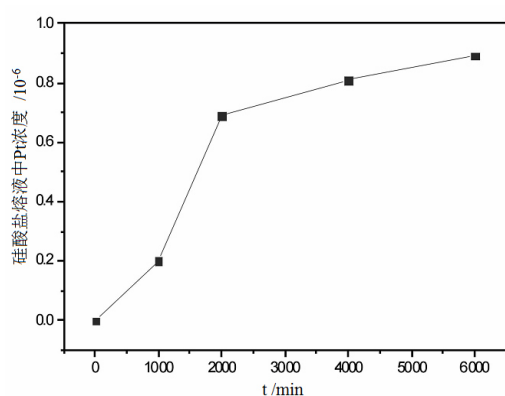


图2 1450℃铂损失随时间的变化

Fig.2 Variation of Pt loss with time at 1450℃

2.2 铑损失随时间的变化趋势

图3为1450℃硅酸盐溶液中Rh浓度随时间的变化曲线，表1为铂、铑损失比。从图3可以看出，硅酸盐熔液中的铑浓度在2000~4000 min内达到平衡值。

从表1可以看出，在1450℃时，硅酸盐熔液溶解铑的能力大大高于溶解铂的能力。因此对于铂铑制品来说，从使用到报废，制品中的铑含量总是降低的。

铂和铑在硅酸盐中的扩散机理很复杂，一般认为是铂和铑在熔液或三相界面被氧化，即：



然后氧化物被硅酸盐冲刷而剥离。正是由于铑的氧化比铂更容易，才导致铑的损失比铂相对更多，在宏观上就表现出铂铑制品的铑含量下降。对大量铂铑制品进行厚度方向上分析，铂铑制品经过长时间使用后，铑含量减少可达30%~50%。

2.3 在硅酸盐溶液中不同温度条件下长期使用后铑含量的变化

2.3.1 1300℃硅酸盐溶液中使用

图4为1300℃使用18个月后PtRh20合金厚度方向上SEM图像。样品材料为PtRh20合金，上表面接触空气面，下表面接触硅酸盐熔体面。从图4可以看出，PtRh20合金长时间使用后，接触空气的面腐蚀严重，接触硅酸盐的面比较光滑。

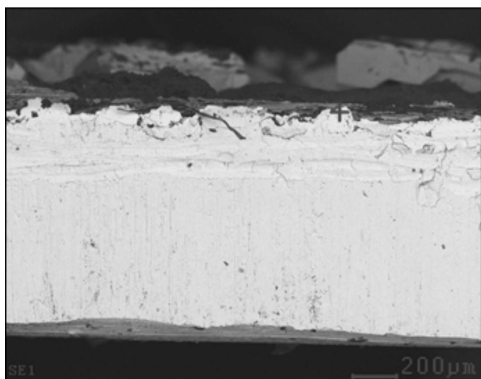


图 4 使用 18 个月后铂铑合金厚度方向上 SEM 图像

Fig.4 SEM image of Pt-Rh alloy after 18 months' use

图 5 所示为 1300℃时 PtRh20 板材长期 (18 个月)使用后厚度方向上从空气界面到硅酸盐界面铑含量变化曲线。

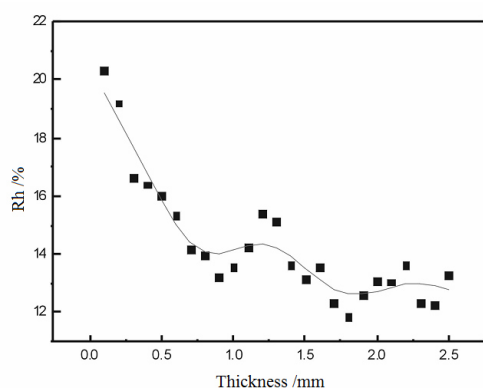


图 5 PtRh20 合金 1300℃使用 18 个月铑含量变化

Fig.5 Rh content change of PtRh20 at 1300°C for 18 month

从图 5 可以看出, 1300℃时, PtRh20 板材在厚度方向上的铑含量从空气界面到玻璃界面迅速减少, 然后趋于平稳。在空气界面, 单纯发生铂或铑的氧化-挥发-凝结过程, 在 1300℃时, 铂和铑氧化挥发均较弱, 即使有少许的氧化挥发, 挥发出来的铂和铑的氧化物也会迅速近距离凝结, 因此近空气界面铑含量几乎没有变化。在硅酸盐接触界面, 由于挥发出来的氧化物会被硅酸盐迅速带走, 因此铑含量丧失了近 35%。

2.3.2 1450℃硅酸盐溶液中使用

图 6 所示为 1450℃下铂铑 20 板材长期 (18

个月)使用后厚度方向上从空气界面到硅酸盐界面铑含量变化曲线。

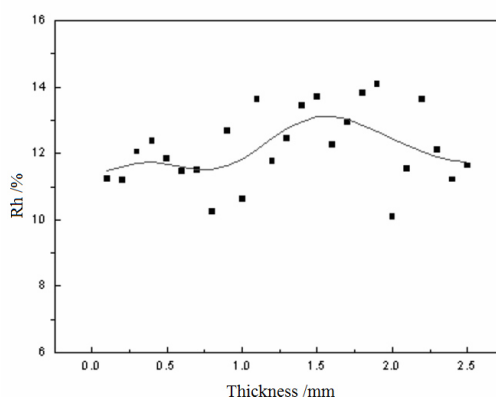


图 6 PtRh20 合金 1450℃使用 18 个月铑含量变化

Fig.6 Rh content change of PtRh20 at 1450°C for 18 month

从图 6 可以看出, 在 1450℃时, 板材在两界面的铑含量损失均较严重。这可能是在这种温度下时, 铂和铑的氧化比较严重, 在高温及硅酸盐冲刷的共同作用下, 板材截面方向上存在浓度差扩散, 导致整块板材从空气界面到硅酸盐界面铑含量在时间足够的情况下趋于平衡。

3 结论

铂铑制品在硅酸盐中使用后, 铂和铑都有损失。铑的损失量是铂损失量的 3.6~5.0 倍, 因此, 铂铑制品长时间使用后, 铑含量总是降低的, 使用温度越高, 降低越明显。对于铂铑 20 而言, 可下降 30%~50%。

参考文献:

- [1] Savitskii E M, Prince A. Handbook of Precious Metals [M]. New York: Hemisphere Publishing Corp, 1989.
- [2] Benner L S, Susuki T, Meguro K, et al. Precious Metals Science and Technology[M]. Austin in USA: The International Precious Metals Institute, 1991.
- [3] 黄伯云, 李成功, 石力开, 等. 中国材料工程大典: 第 5 卷, 有色金属材料工程(下)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.