

氮化硅铁及其在 耐火材料中的应用

李 勇 李 斌 陈俊红 薛文东 等著



DANHUAGUITIE JIQIZAI
NAIHUO CAILIAO ZHONGDE YINGYONG

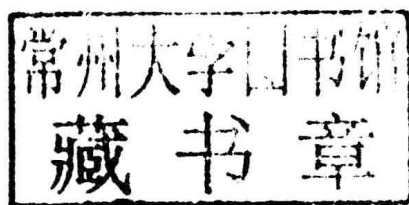
非
外
借



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

氮化硅铁及其在 耐火材料中的应用

李 勇 李 斌 陈俊红 薛文东 等著



冶金工业出版社

2018

内 容 简 介

以硅铁合金为主要原料,经高温氮化制备的氮化硅铁,可作为非氧化物耐火原料(耐火原料的颗粒料或细粉),也可作为多孔陶瓷等使用。本书介绍了氮化硅铁的制备原理与合成工艺、形成机理、性能表征及其在耐火材料中的应用。主要包括:氮化硅铁的合成与制备、氮化硅铁的结构与性能、闪速燃烧合成氮化硅铁的基本原理与形成机制、氮化硅铁在耐火材料中的应用性能,尤其是氮化硅铁在高炉炼铁中的应用。本书兼顾理论分析与实际应用,不仅分析了氮化硅铁的形成机理与高温行为,而且用近年来的应用实例说明和分析实际使用问题,包括氮化硅铁的结构、性能及工业应用效果,既有一定的理论深度又有较强的实用价值。

本书可供从事无机非金属材料、耐火材料及相关专业如冶金、水泥、玻璃、陶瓷、化工等方面的科技人员使用,也可供高等学校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

氮化硅铁及其在耐火材料中的应用/李勇等著. —北京:冶金工业出版社, 2018. 5

ISBN 978-7-5024-7744-8

I. ①氮… II. ①李… III. ①耐火材料—研究 IV. ①TQ175. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 064871 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7744-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018 年 5 月第 1 版, 2018 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm 13.75 印张; 281 千字; 206 页

48.00 元

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

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

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

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

《氮化硅铁及其在耐火材料中的应用》

编写人员

李 勇 李 斌 陈俊红 薛文东

陈开献 蒋 朋 刘晓光 李 妍

秦海霞 龙梦龙 祝少军 高 梅

序

随着钢铁冶金、有色冶炼、水泥、陶瓷和玻璃等高温行业的不断发展，对耐火材料的要求不断提升。从最初的天然原料到现在的人工合成原料，从最初以硅酸盐为主的体系发展到现在的镁质、铝质、锆质、铬质、碳质及碳化硅、氮化硅、赛隆及镁阿隆等多种类、高品质的复合体系，耐火材料的发展达到了一个新的高度。氮化硅铁是新型的人工合成耐火原料，相对于氮化硅，氮化硅铁性价比更优，利于其工业化推广和生产应用。

早期将硅铁合金在 N_2 气氛中加热到 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 进行氮化，其产物主要为约 75% 的氮化硅、游离铁和未氮化的硅铁合金。随着对氮化硅铁的合成与性能研究的不断深入，20 世纪 90 年代，北京科技大学无机非金属材料研究室利用闪速燃烧合成技术，实现了氮化硅铁高性价比的产业化制备，该工艺原料反应率高，产品稳定，生产成本低，节约能源，适合产业化制备。氮化硅铁作为新型的耐火原料，对其使用性能及在耐火材料中应用的研究越来越多，并且在国内耐火材料和陶瓷等工业开展了广泛的应用。氮化硅铁是大型高炉无水炮泥和铁沟浇注料中的重要成分。大型钢铁企业 2000m^3 以上高炉炮泥基本上都使用氮化硅铁，添加氮化硅铁的炮泥很好地满足了大型高炉的需要，降低了吨铁消耗。

本书是北京科技大学无机非金属材料研究室近十年科研成果的总结，其作者长期从事耐火材料的科研、生产实践和教学第一线等工作，积累了较多的理论知识和应用实例，为本书的写

作提供了素材。本书的出版有助于耐火材料工作者、冶金和水泥等高温行业工作者了解氮化硅铁的制备、性质及使用情况，以便更加合理高效地拓宽氮化硅铁的应用。

北京科技大学教授

洪彦若 孙加林

2018年1月

前 言

耐火材料服务于高温领域，是一种非常重要的工业产品。随着高温工业的发展，对耐火材料提出了更高的要求。传统的天然原料已经不能满足耐火材料发展的需求，需要新的耐火原料出现。氮化硅铁是近年来出现于高温材料领域的新型复相材料，主要成分为氮化硅和硅铁合金。氮化硅铁在高炉炮泥中得到广泛应用，日本在 20 世纪 70 年代开始使用氮化硅铁，宝钢率先在国内高炉炮泥中添加氮化硅，目前，国内大型钢厂的高炉炮泥中均在使用氮化硅铁或氮化硅，满足了大型高炉长寿化的需求。

20 世纪 90 年代末，北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属结构材料研究室利用闪速燃烧合成工艺实现了氮化硅铁在国内的产业化制备。研究室系统研究了氮化硅铁的结构、性能、形成机理及不同条件下的使用性能，并将氮化硅铁推广至炼铁、炼钢等多种高温场合，总结了氮化硅铁在各种应用条件下的反应机理及应用状况，积累了试验数据及现场应用经验。多年以来，氮化硅铁不仅成为我国大型钢厂高炉炮泥中不可或缺的重要组分，而且也在铁沟浇注料中得到应用，大大提升了铁沟浇注料的使用性能。此外，氮化硅铁还应用在水泥窑窑口、鱼雷车用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ -C 砖、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复合材料、RH 精炼用耐火材料等。

本书是北京科技大学无机非金属结构材料研究室近二十年科

研成果的总结, 包含了氮化硅铁的制备、结构与性能、合成原理与氮化硅铁中各个组分的形成机制、氮化硅铁在不同应用环境下的使用性能、在高炉炼铁中的应用及氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的设计应用。全书分为三篇, 共七章。第一篇介绍了氮化硅铁的制备及性能, 第二篇介绍了闪速燃烧合成氮化硅铁的工艺、形成机制, 第三篇叙述了氮化硅铁的应用性能及应用状况, 全书既有理论分析, 也有实际应用, 适用于高温行业或者耐火材料科技人员了解和熟悉氮化硅铁及其应用性能, 也可作为高校师生教学与科研的参考书。本书由李勇、李斌、陈俊红、薛文东、陈开献、蒋朋、刘晓光、李妍、秦海霞、龙梦龙、祝少军、高梅等编写, 全书由李勇统稿。

本书是在北京科技大学洪彦若教授和孙加林教授的悉心指导下完成的, 在此向他们表示衷心感谢。本书虽是北京科技大学无机非金属结构材料研究室多年来科研成果的总结, 仍需要进一步完善。

由于时间仓促和作者的水平所限, 书中难免有遗漏及不足之处, 敬请读者不吝赐教。

作 者

2018 年 1 月

目 录

第一篇 氮化硅铁概述

第一章 氮化硅铁的合成原料与制备	3
第一节 硅铁合金的制备、性质及表征	3
一、硅铁合金概述	3
二、硅铁合金的元素及物相组成	5
三、硅铁合金的微观结构	6
第二节 闪速燃烧合成氮化硅铁	8
一、闪速燃烧合成氮化硅铁的反应装置	8
二、闪速燃烧合成氮化硅铁的制备过程	8
三、闪速燃烧合成氮化硅铁的操作方法及步骤	9
第二章 氮化硅铁的物相、结构和物理性能	12
第一节 氮化硅铁的物相与微观结构	12
一、氮化硅铁的元素及物相组成	12
二、氮化硅铁的微观结构	13
第二节 氮化硅铁的物理性能和组成结构	21
一、氮化硅铁的物理性能	21
二、氮化硅铁的孔隙分布	21
三、氮化硅铁的组成结构	23

第二篇 闪速燃烧合成氮化硅铁的基本原理及表征

第三章 闪速燃烧合成氮化硅铁的基本原理	27
第一节 闪速燃烧合成概述	27
一、闪速燃烧合成的基本概念	27
二、闪速燃烧合成的理论燃烧温度	30
三、闪速燃烧合成燃烧室的理论模型	31

第二节 闪速燃烧合成氮化硅(铁)的计算机模拟与理论分析	37
一、热力学模型及模型参数	37
二、氮化炉内热模拟及温度控制	38
三、闪速燃烧合成的相平衡计算原理和方法	43
四、Thermo-Calc 软件及其数据库	44
五、FeSi75 闪速燃烧合成氮化硅铁体系的 Thermo-Calc 计算	44
六、Si 粉闪速燃烧合成氮化硅体系的 Thermo-Calc 计算	48
七、Si 粉理论燃烧温度的热力学计算	54
第三节 闪速燃烧体系反应动力学的研究	60
一、闪速燃烧体系反应的热重分析	60
二、闪速燃烧体系反应动力学	62
三、闪速燃烧合成时间	66
四、Si 颗粒群闪速燃烧着火温度的计算	71
第四节 硅铁氮化的热力学计算分析	72
一、Si 燃烧合成反应产物的计算	72
二、Si-N-O 系统中的相平衡关系	74
三、Fe 和 Al 元素在反应中的行为	75
四、燃烧合成反应温度与 P_{N_2} 分压的关系	76
五、 SiO_2 或 Si_2N_2O 的生成与 P_{O_2} 分压的关系	77
六、反应过程中 O_2 的作用	78
七、 Si_3N_4 的分解与 P_{N_2} 分压的关系	79
第四章 闪速燃烧合成氮化硅铁的表征	80
第一节 氮化硅铁中 α - Si_3N_4 的形成机理	80
一、氮化硅铁中 α - Si_3N_4 的微观结构	80
二、氮化硅铁中 α - Si_3N_4 的生成机制	80
第二节 氮化硅铁中 β - Si_3N_4 的形成机理	83
一、氮化硅铁中柱状 β - Si_3N_4 的微观结构	83
二、氮化硅铁中柱状 β - Si_3N_4 的生长机制	90
第三节 闪速燃烧合成氮化硅铁中 Fe_xSi 粒子的形成机理	98
第四节 FeSi75 闪速燃烧合成 $Fe-Si_3N_4$ 的机理	99
一、FeSi75 闪速燃烧合成 $Fe-Si_3N_4$ 的反应过程	99
二、 ξ 相高温氮化机理	101

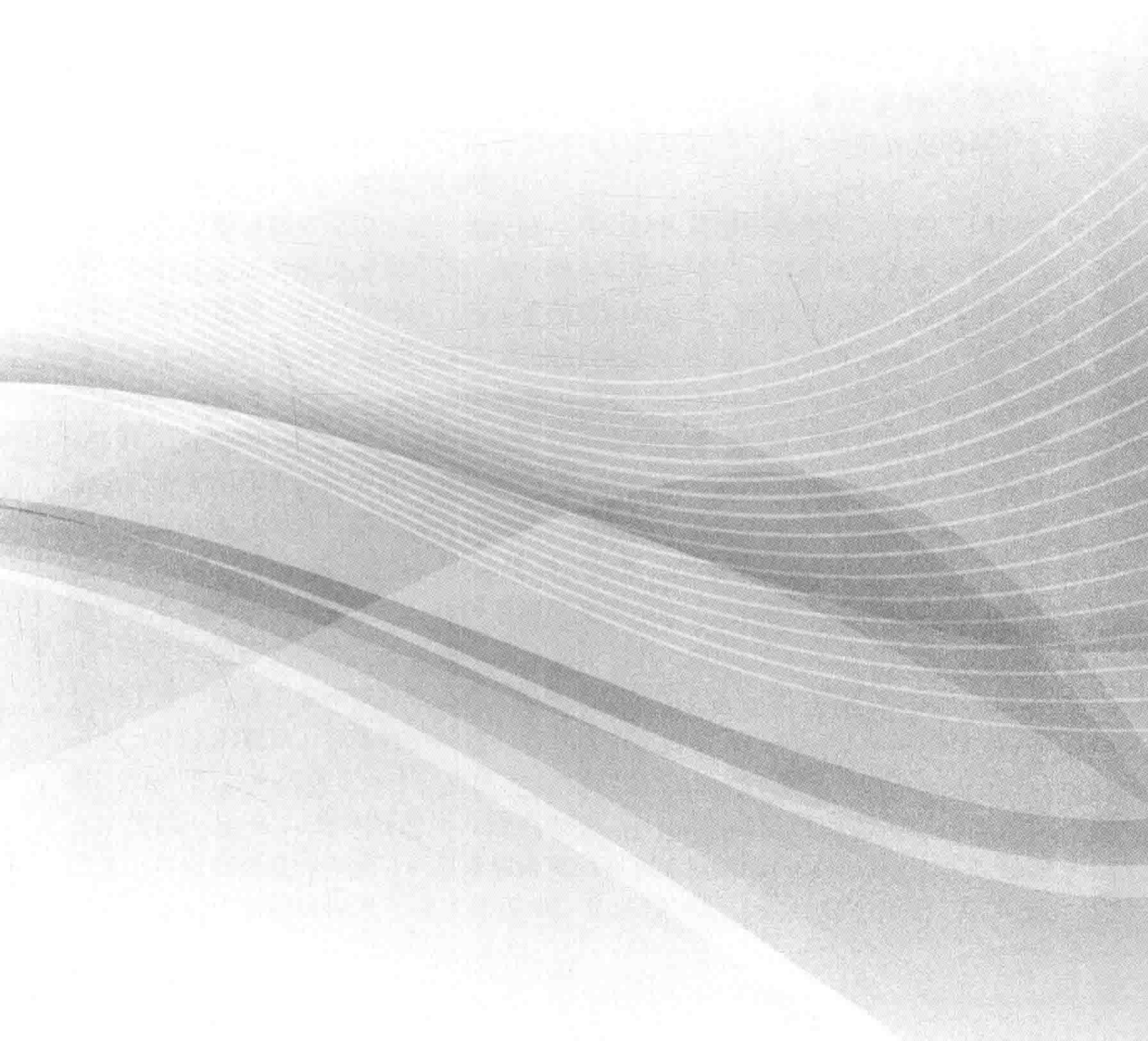
第三篇 氮化硅铁在耐火材料中的应用

第五章 氮化硅铁在耐火材料中的应用性能	105
第一节 $\text{Fe}_{\text{pure}}\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温稳定性的研究	105
一、 $\text{Fe}_{\text{pure}}\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温氧化性气氛下的稳定性	105
二、 $\text{Fe}_{\text{pure}}\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温还原气氛下的稳定性	118
三、 $\text{Fe}_{\text{pure}}\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温氮气气氛下的稳定性	120
第二节 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温稳定性的研究	123
一、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温氧化气氛下的稳定性	123
二、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温还原气氛下的稳定性	130
三、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温氮气气氛下的稳定性	133
第三节 氮化硅铁在高温真空环境中的行为	137
一、氮化硅铁经高温真空处理的实验过程	137
二、氮化硅铁经高温真空处理后的微观形貌	137
三、氮化硅铁在高温真空环境中的反应行为	137
第四节 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温下分解释放氮气的研究	145
一、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料释放氮气量的估算	145
二、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 体系材料高温下分解释放氮气的实验研究	145
第五节 铁在 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 系列材料中的作用机制	151
一、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 体系材料的应用性质	151
二、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系材料的应用性质	162
三、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 体系材料的应用性质	167
第六节 熔渣对氮化硅铁高温性能的影响	169
一、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 材料抗渣蚀性的实验过程	169
二、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 材料抗渣蚀性的实验研究	170
第六章 氮化硅铁在高炉炼铁中的应用	174
第一节 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟料的性能影响	174
一、高炉铁沟的工作环境、损毁机理及氮化硅铁在高炉铁沟中 的应用	174
二、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟料性能影响的实验过程	174
三、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟料性能影响的研究	175
第二节 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质高炉炮泥的性能	182
一、氮化硅铁在高炉炮泥中的应用	182

二、Fe-Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -SiC-C 质高炉炮泥的实验过程	182
三、Fe-Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -SiC-C 质高炉炮泥的性能研究	183
四、含氮化硅铁高炉炮泥的生产与工业应用	186
 第七章 氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的应用	191
第一节 氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的物理性能	191
一、氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的制备	191
二、氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的物理性能	191
第二节 1450℃埋碳条件下氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的物相与 微观结构	194
一、1450℃埋碳条件下氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的物相分析	194
二、1450℃埋碳条件下体系相关的热力学分析	195
三、1450℃埋碳条件下氮化硅铁-刚玉复合耐火材料的微观结构	197
 参考文献	203

第一篇

氮化硅铁概述



第一章 氮化硅铁的合成原料与制备

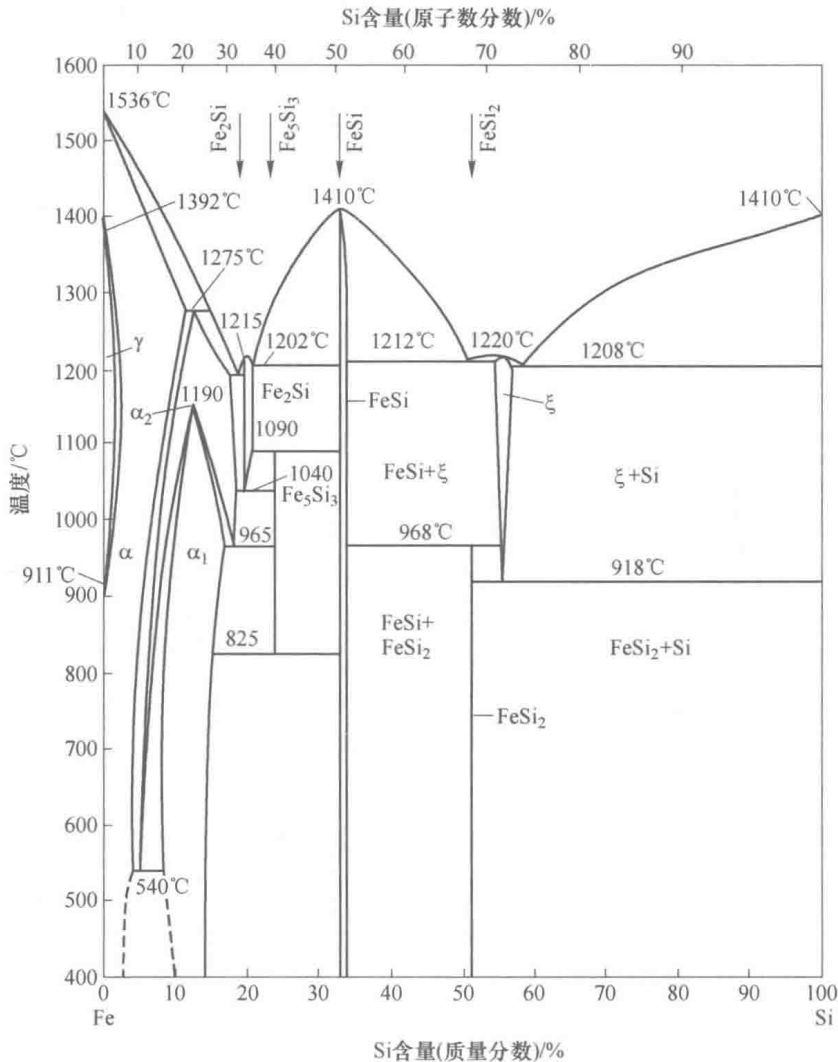
第一节 硅铁合金的制备、性质及表征

一、硅铁合金概述

硅铁即硅与铁的合金，随着硅含量的不同，可形成各种硅铁化合物，具有 FeSi 、 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 、 Fe_3Si 等多种不同的物相结构，与之相对应的是不同的物理性能和应用。工业生产中，硅铁合金按含硅量不同有 45%、65%、75% 和 90% 等多种品级。图 1-1 为 Fe-Si 二元系相图。由硅-铁二元系相图可知， Fe-Si 系统在不同温度下可形成富铁相 Fe_3Si ，中间相 Fe_5Si_3 、 FeSi ，富硅相 FeSi_2 等多种不同化学计量比的化合物。硅含量在 75% (FeSi75) 及以上的硅铁合金的成分位于 Fe-Si 二元相图中的 $\text{FeSi}_2\text{-Si}$ 相区。

硅铁很容易和氧反应生成二氧化硅，所以硅铁常用于炼钢作脱氧剂，同时由于二氧化硅生成时放出大量的热，在对钢水脱氧的同时，对提高钢水温度也是有利的。钢中添加一定数量的硅，能显著提高钢的强度、硬度和弹性，提高钢的磁导率，降低变压器钢的磁滞损耗。因而在冶炼结构钢（含硅 0.40%~1.75%）、工具钢（含硅 0.30%~1.8%）、弹簧钢（含硅 0.40%~2.8%）和变压器用硅钢（含硅 2.81%~4.8%）时，也把硅铁作为合金剂使用。高硅硅铁或硅质合金在铁合金工业中用作生产低碳铁合金的还原剂。在铸铁中加入一定量的硅铁能阻止铁中形成碳化物、促进石墨的析出和球化，因而在球墨铸铁生产中，硅铁是一种重要的孕育剂（帮助析出石墨）和球化剂。此外，磨细或雾化处理过的硅铁粉在选矿工业中可作悬浮相使用，在焊条制造业中作焊条的涂料，高硅硅铁在电气工业中可用于制备半导体纯硅，在化学工业中可用于制造硅酮等。在这些用途中，炼钢工业、铸造工业和铁合金工业是硅铁的最大用户。它们共消耗约 90%（质量分数）以上的硅铁。在各种不同牌号的硅铁中，目前应用最广的是含硅 75% 的硅铁（ FeSi75 ）。在炼钢工业中，每生产 1t 钢消耗 3~5kg 的 FeSi75 。

常温下 Si 在 Fe 中的固溶度大约为 15%， Fe-Si 合金随 Si 含量的增加加工性变差，尽管提高硅的含量可以显著地提高磁性和降低损耗，但却也增大了材料的脆性，给生产和使用带来了很大的困难。含硅量（原子数分数）高于 12% 的硅



铁合金，必然会涉及金属间化合物 Fe_3Si 。 Fe_3Si 基合金既脆又硬，解决加工问题是很关键的。

在室温条件下，当硅含量（原子数分数）低于 10% 时，硅铁合金呈 A2（bcc）无序结构；当硅含量在 10%~20% 时，硅铁合金呈 B2（CuZn 型，Pm3m）结构；当硅含量在 12%~25% 之间时，可以呈 DO₃（Fe₃Si，Fm3m）结构。从图 1-2 的平衡相图可以看出，温度对硅铁合金的结构有影响，在低温下，更易于形成 DO₃ 结构。

图 1-3 为 Fe_3Si 的晶体单胞示意图, DO_3 结构。

DO₃点阵由四个面心立方亚点阵（图中所示的 A、B、C 和 D）所构成。对硅含量（原子数分数）为 25% 的 Fe-Si 合金，A、C 和 D 位置及 B 位置分别由 Fe

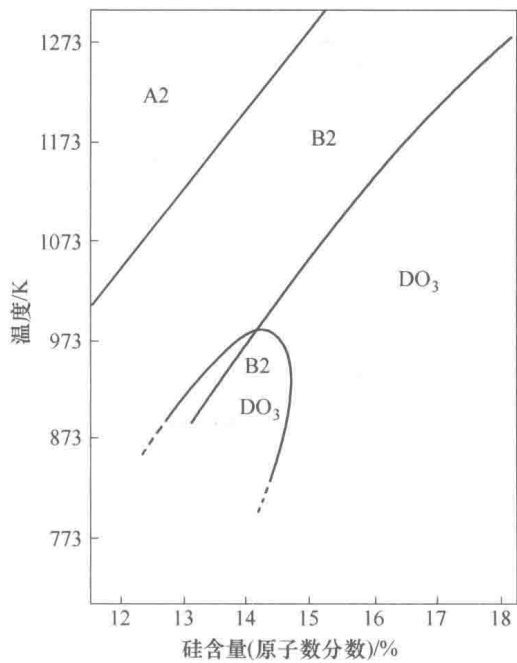


图 1-2 Fe-Si 合金局部相图

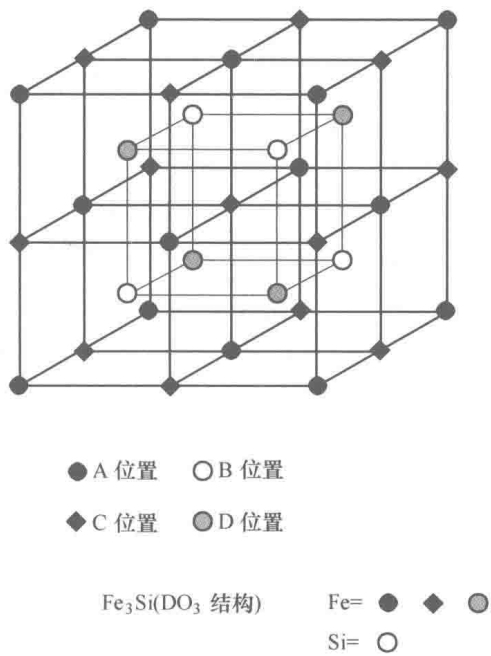


图 1-3 Fe₃Si 的晶体单胞

原子和 Si 原子占据。其中 A、C 位置 Fe 原子 (FeT) 具有四面体对称性环境, 最近邻原子是四个 Fe 原子 (FeC) 和四个 Si 原子。D 位置的 Fe 原子 (FeC) 具有立方体对称性环境, 最近邻原子是 8 个 Fe 原子 (FeT)。当硅含量 (原子数分数) 偏离 25% 时: 如果在 A、C 和 D 位置上存在 Fe 原子的可能性 (对应 r_A 、 r_C 和 r_D) 是相同的, 但与在 B 位置存在 Si 原子可能性 (r_B) 不相等, 则是 DO₃ 有序结构; 如果 B 位置的 Si 原子和 D 位置的 Fe 原子随机地混合 ($r_A = r_C$, $r_B = r_D$ 及 $r_A \neq r_B$), 则是 B2 有序结构; 如果 $r_A = r_B = r_C = r_D$ 时, 则是 bcc 无序结构。还有一种观点认为 Fe₃Si 的晶体结构是以体心立方点阵为基础, 由两个互锁的简单立方点阵构成。其中一个简单立方点阵的所有位置全部被 Fe 原子占据, 而另一个简单立方点阵的位置交替地被 Fe 原子、Si 原子以 NaCl 方式占据。

二、硅铁合金的元素及物相组成

表 1-1 是 FeSi75 原料 XRF 的分析结果, 其硅含量大约为 77.10%, 铁含量大约为 19.30%, 除了铁和硅之外, 还含有 Mg、Ca、Al、Mn 等杂质。

表 1-1 FeSi75 的元素组成与质量分数 (%)

元素	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Mn	P
质量分数	77.10	19.30	0.14	1.95	1.19	0.14	0.04