

闪速燃烧合成的 Fe—Si₃N₄ 中 Fe_xSi 粒子的形成机理

陈俊红 宋文 刘晓光 孙加林

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要 采用 SEM、EDS 等手段研究了闪速燃烧合成的氮化硅铁及其原料 FeSi75 的组成、结构, 并结合闪速燃烧合成工艺和热力学分析, 揭示氮化硅铁中 Fe_xSi 粒子的形成机理。结果表明: 在以 74 μm 的 FeSi75 氮化制备氮化硅铁过程中, 金属硅和 ξ (FeSi₂₋₃) 相中部分硅氮化为氮化硅, 而氮化硅铁中 Fe_xSi 粒子则来源于 ξ 相的氮化; 当 ξ 相被氮化到其中的 [Si] 摩尔分数降低近 25% 时, [Si] 的活度 a_{Si} 趋于 0, 氮化趋于平衡, ξ 相中不能被继续氮化的部分即为 Fe_xSi 粒子, 其 Fe:Si 原子比例大约为 3:1; Fe_xSi 粒子的大小、均匀分布状况与 ξ 相颗粒粒径大小及分布状况有关。

关键词 氮化硅铁; 氮化硅; 闪速燃烧; 热力学分析

分类号 TB332

Formation mechanism of Fe_xSi particles in ferro-silicon nitride prepared via flashing combustion

CHEN Jun-hong, SONG Wen, LIU Xiao-guang, SUN Jia-lin

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The composition and structure of ferro-silicon nitride prepared via flashing combustion and the starting material FeSi75 were analyzed by SEM and EDS. The formation mechanism of Fe_xSi particles in ferro-silicon nitride was studied in combination with thermodynamic analysis and flashing combustion. The results show that nitridation of metallic silicon and the silicon part of ξ phase (FeSi₂₋₃) form silicon nitride during the synthesis of ferro-silicon nitride with FeSi75 of 74 μm. Fe_xSi particles in ferro-silicon nitride come from nitridation of ξ phase. When the molar fraction of [Si] in ξ phase decreases to 25%, the activity of [Si] is approaching to zero and the nitridation reaction tends to balance. Fe_xSi particles form from the residual part of ξ phase which can not be nitrided anymore. The atom proportion of Fe to Si is 3 to 1. The size of Fe_xSi particles and homogeneity distribution relate to the particle size of ξ phase.

KEY WORDS ferro-silicon nitride; silicon nitride; flashing combustion; thermodynamic analysis

闪速燃烧工艺是近年来在金属硅、铝氮化领域发展起来的新型工艺, 主要用来合成氮化硅、氮化硅铁等^[1]。该工艺将粒度为 74 μm 的金属硅或 FeSi75 原料由闪速炉炉顶连续加入到炉内的 1400 ~ 1600 °C 氮气 (N₂ 99.99%) 中, 金属硅或 FeSi75 在高温氮气中边下降边闪速燃烧, 生成氮化硅或氮化硅铁。

相对于自蔓延及其他工艺合成氮化硅或氮化硅

铁而言, 该工艺的最大优点在于合成的氮化硅及氮化硅铁中没有游离硅, 而且可以连续生产。所以, 生产成本大幅度降低, 仅相当于其他生产方式生产成本的 1/10 ~ 1/3。

利用闪速燃烧工艺, 以 FeSi75 (质量分数: Si 77.10%, Fe 19.30%, Mg 0.136%, Ca 1.95%, Al 1.19%, Mn 0.14%, 其他 0.184%) 为原料合成的氮化硅铁 (简称为 Fe—Si₃N₄) 的主要物相为氮化

收稿日期: 2008-06-15

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 50332010)

作者简介: 陈俊红 (1971—), 男, 讲师, 博士, E-mail: chenjunhong2666@yahoo.com.cn

硅和铁,而铁粒中含有大约为 25% Si(质量分数). 氮化硅铁的元素组成(质量分数)为 Si 49.86%, N 30.67%, Fe 14.15%, O 1.78%, Ca, Al, Mn 等杂质 3.54%^[3].

利用该工艺合成的氮化硅铁已经被大量应用于高炉炮泥中,用以增强抗铁水冲击能力,并已经显示非常好的使用效果. 其中的铁对氮化硅向碳化硅的转化起到非常重要的催化作用,而铁粒子的分散、存在状态又直接影响到其催化作用^[3-9]. 为充分发挥铁在炮泥中的作用,有必要对氮化硅铁中的铁粒子的形成机理进行详细分析,揭示氮化硅铁中铁粒细化、均匀分散的影响因素. 为此本文从 SEM 和 EDS 入手对 FeSi75 原料及氮化硅铁进行研究.

1 实验

将氮化硅铁破碎为约 20 mm × 20 mm × 10 mm 样块,对其进行 SEM 和 EDS 分析,观察氮化硅铁块

体材料的形貌及氮化硅的晶体发育情况,如图 1. 将约 20 mm × 20 mm × 10 mm 的氮化硅铁样块,研磨剖光,漏出内部的铁粒,对铁粒进行 SEM 和 EDS 分析,并观察铁粒子与氮化硅晶体的结合、分布情况等,如图 2.

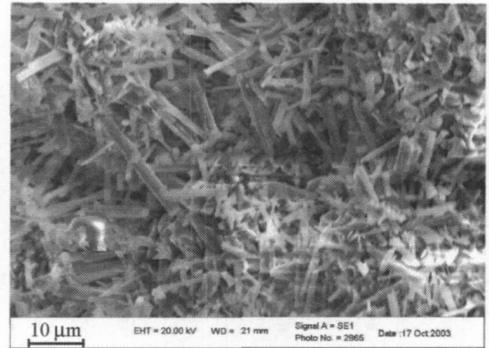
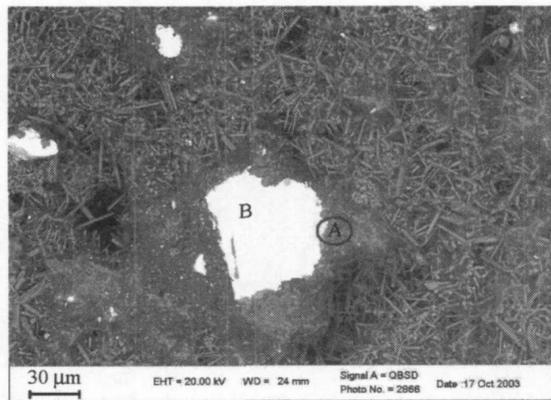
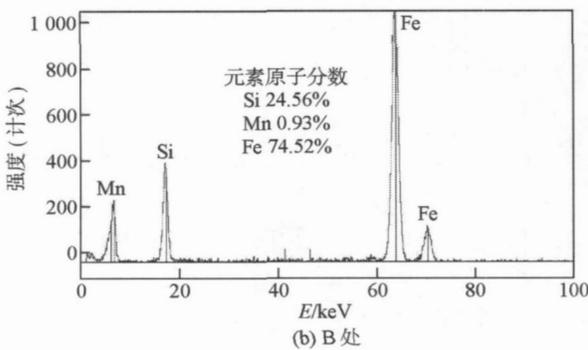


图 1 Fe-Si₃N₄ 的 SEM 照片

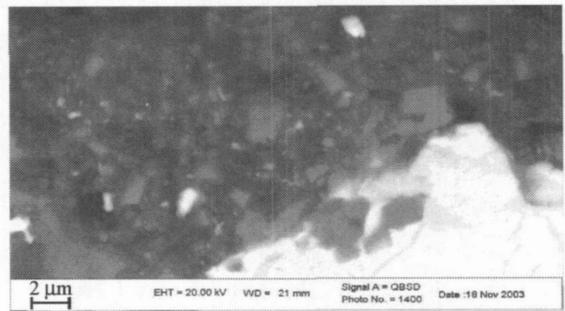
Fig. 1 SEM image of Fe-Si₃N₄



(a) Fe-Si₃N₄



(b) B 处



(c) A 处

图 2 Fe-Si₃N₄ 剖面的 SEM 照片及 EDS 谱

Fig. 2 SEM images and EDS spectrum of cross section of Fe-Si₃N₄

取 10 mm × 10 mm × 10 mm 的 FeSi75 块体进行 SEM 和 EDS 分析,分析 FeSi75 铁合金的组成及各组成成分间的界面结合状况,如图 3.

取用于合成氮化硅铁的粒度为 74 μm 的 FeSi75

细粉,以酚醛树脂做黏结剂,烘干后进行 SEM、EDS 分析,如图 4. 用于 SEM、EDS 分析的设备为 LEO-1450.

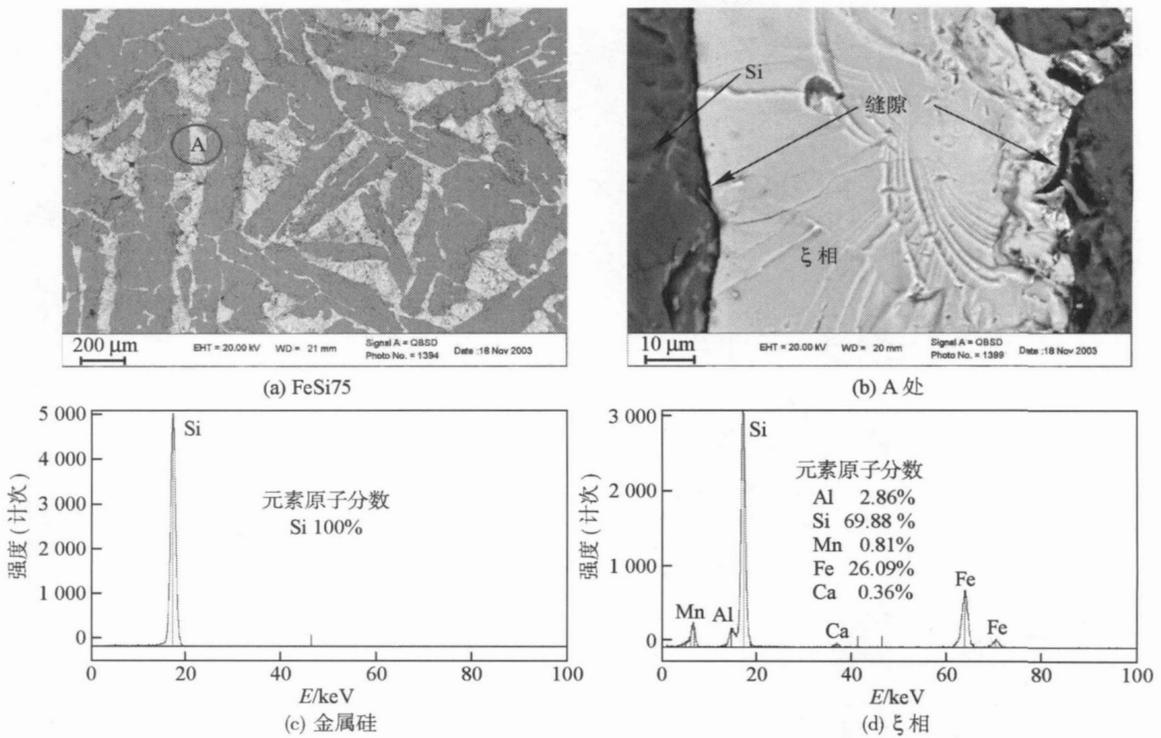


图 3 FeSi75 的 SEM 照片及 EDS 谱

Fig 3 SEM images and EDS spectra of FeSi75

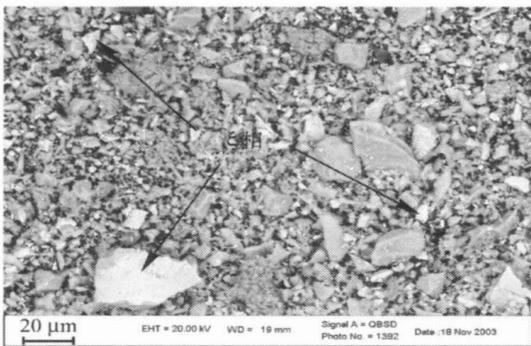


图 4 FeSi75 (74 μ m) 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of FeSi75(74 μ m)

2 结果与分析

2.1 Fe-Si₃N₄ 的 SEM 和 EDS 分析

闪速燃烧合成的氮化硅铁的形貌如图 1。结合 EDS 分析可以确定图 1 中长柱状晶体为氮化硅; 外形为典型的柱状氮化硅晶体, 而且晶体发育很好, 铁粒主要位于内部。剖开断面, 内部显示出铁粒, 如图 2(a)。铁粒大小不均, 相差悬殊, 而且分布很不均匀。较大的铁粒的粒径有 60 ~ 80 μ m, 小的不足 1 μ m。对图 2(a) 中的 A 部分进行放大, 如图 2(c)。可以看出, 较大铁粒的周围主要为氮化硅与铁粒组成的小颗粒层。对图 2(a) 中的大铁粒 B 的 EDS 分

析(如图 2(b)) 显示, 铁粒中含有 Si 大约为 25%(摩尔分数)。

2.2 FeSi75 的 SEM 照片

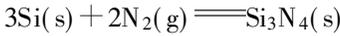
图 3 为 FeSi75 的 SEM 照片和 EDS 谱, 其中图 3(b) 为图 3(a) 中 A 点的局部放大图。从图 3(a) 中看出, FeSi75 主要由深灰色和亮灰色两部分构成。经 EDS 分析, 图中深灰色部分为纯金属硅, 亮灰色部分为含铁部分, 见图 3(c, d)。结合文献[7], 亮灰色部分应该为非晶态的 ξ 相(FeSi_{2.3})。金属硅与 ξ 相之间有明显的界面缝隙, 基本上没有彼此粘连。从破碎至 74 μ m 的 FeSi75 细粉的 SEM 照片(如图 4)也可以看出, 金属硅与 ξ 相是分离的。由此, 74 μ m 的 FeSi75 基本上可以看作是彼此分离的金属硅和 ξ 相。

2.3 分析与讨论

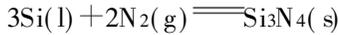
由于 FeSi75 合金液是以 Si 为主的熔体, Si 含量较高, 而且金属硅的熔点相对其他组分要高, 迅速冷却过程中单质硅首先结晶, 形成图 3 所示的连续的网络结构; 而熔点较低的 ξ 相便以亚稳状态被圈缩在这种网络结构的空隙中。在实际生产中, 总会有少量的 ξ 相分解为 FeSi₂ 而产生体积膨胀效应, 同时由于金属硅及 ξ 相的热膨胀性能的差异, 金属硅与 ξ 相之间的结合界面产生缝隙。这种微观结构促使了金属硅与 ξ 相在破碎过程中的彼此分离, 至少

说,其黏结部分较少.由此,FeSi75 铁合金的氮化也就是金属硅及 ξ 相的氮化,而不是 Si 原子分数 75% 的均质合金的氮化.

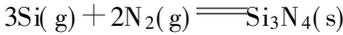
闪速燃烧合成过程中,炉内温度为 1400 ~ 1600 °C,硅可能进行如下反应^[8]:



$$\Delta_r G^\ominus = -723 + 0.315 T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad (1)$$



$$\Delta_r G^\ominus = -874 + 0.405 T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad (2)$$



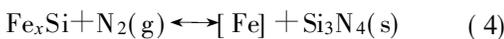
$$\Delta_r G^\ominus = -2080 + 0.757 T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (3)$$

式中, $\Delta_r G^\ominus$ 是化学反应的标准吉布斯自由能的变化, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 是热力学温度, K.

鉴于闪速燃烧合成过程中, $74 \mu\text{m}$ 的 FeSi75 细粉是由炉顶喷入炉内的,金属硅的三种状态都可能存在.热力学计算表明,硅的三种存在状态都能与氮气反应生成氮化硅.

高温时,伴随着氮化硅的生成,反应释放出大量的热能,整个反应体系的温度升高. ξ 相在 1220 °C 时即已经为液相,在闪速燃烧合成温度下迅速融化,形成 Fe-Si 熔体. ξ 相中 Si 原子除发生汽化蒸发,并同氮气发生如式(3)反应外,将主要进行如式(2)的气液反应.由于其中铁的存在, ξ 相熔体中 Si 的氮化将有别于纯金属硅的氮化.

图 5 为 1550 °C 时 Fe-Si 熔体中的 a_{Fe} 和 a_{Si} 随组成变化的曲线^[9].由图 5 看出:在高温下, ξ 相熔体中 [Fe] 的活度 a_{Fe} 很低, [Si] 的活度 a_{Si} 较高,该熔体将主要体现为硅的性质, [Si] 氮化生成氮化硅;随着氮化反应的进行, ξ 相熔体中 [Si] 的含量降低, a_{Si} 下降, a_{Fe} 升高. ξ 相熔体按照下式反应,直至反应到如下平衡:



合成温度下,式(4)向右进行主要是气液反应,

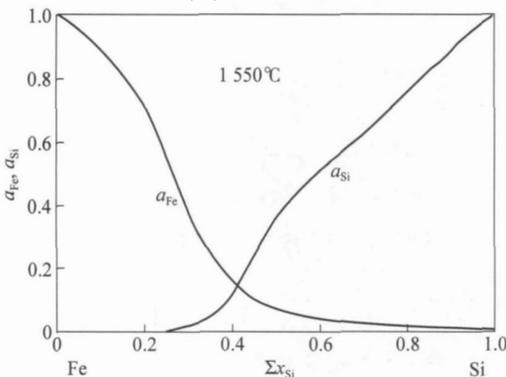


图 5 Fe-Si 熔体中 a_{Fe} 和 a_{Si}

Fig. 5 a_{Fe} and a_{Si} in an Fe-Si solution

是以氮气的渗入及在熔体表面吸附氮原子的速度来决定反应的进行;而向左进行反应则是液固反应,是受 [Fe] 和 Si_3N_4 的接触条件来限制的.随着氮化的进行, Fe_xSi 熔体中 Si 含量减少,熔体的体积相应缩小.同时,由于熔体表面张力的作用,将导致氮化过程中的 Fe_xSi 粒子与氮化硅之间的接触受到影响,从而影响到反应式(4)向左的进行.

因此,尽管随着氮化的进行, a_{Si} 降低, a_{Fe} 升高,反应可能向左进行;但是,由于受到接触条件的限制,反应可能还是无法充分进行的.相对于液固的接触反应,气液反应的进行要相对容易实现,这就为氮化进行中的 Fe-Si 熔体的进一步氮化提供了条件.当 Fe_xSi 熔体中硅含量被氮化到约为 0.25 mol (如图 5) 时, a_{Si} 趋于 0, 氮化反应趋于平衡,而此时 Fe_xSi 熔体中的 [Fe] 和 [Si] 的原子比例大约为 3 : 1.这与图 2 中的 EDS 分析也是相一致的.

鉴于铁粒来源于 ξ 相的氮化,所以合成后的氮化硅铁中铁粒的大小是取决于 FeSi75 中的 ξ 相的大小.由分析可知, $74 \mu\text{m}$ 的 FeSi75 中的 ξ 相大小不一,相差较大,所以得到如图 2 中的铁粒的粒径也相差非常悬殊,而且分布也不均匀.因此,要获得铁粒微细化、均匀分散的氮化硅铁,就必须以较细、均匀的 FeSi75 为原料.

3 结论

以 $74 \mu\text{m}$ 的 FeSi75 细粉氮化制备氮化硅铁过程中,金属硅和 ξ 相中的部分 [Si] 氮化为氮化硅,而其中的铁粒则来源于 ξ 相的氮化.随着氮化的进行, ξ 相中的 [Si] 含量下降,当被氮化到其中的 [Si] 摩尔分数降低近 25% 时, ξ 相中 [Si] 的活度 a_{Si} 趋于 0, 氮化趋于平衡,形成为氮化硅铁中的铁粒,其 Fe : Si 原子比例大约为 3 : 1.氮化硅铁中的铁粒子的大小、分布状态取决于 ξ 相颗粒粒径.要获得铁粒微细化、均匀分散的氮化硅铁,则需以较细、均匀的 FeSi75 为原料.

参 考 文 献

[1] Sun J L, Hong Y R, Zhu S J. Method and Equipment for Combustion Synthesizing Si_3N_4 and FeSi_3N_4 at Low Pressure; China Patent ZL 02158760. 4. 2003-06-18
(孙加林,洪彦芬,祝少军. 低压燃烧合成氮化硅或氮化硅铁的方法及设备; 中国专利, ZL02158760. 4. 2003-06-18)

[2] Chen J H, Sun J L, Zhan H S, et al. The existence status of element Fe in the FeSi_3N_4 . J Chin Ceram Soc, 2004, 32 (11): 1347
(陈俊红,孙加林,占华生,等. 铁元素在氮化硅铁中的存在状态. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1347)

- [3] Kaga T, Kometani K, Lizuka K. The reaction of ferro-silicon nitride in carbon refractory. *Taikabutsu*, 2002, 54(11): 574
- [4] Lopes A B. Influence of ferro silicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace. *Refract Appl News*, 2002, 7(5): 26
- [5] Kometani K, Lizuka K, Kaga T. Behaviour of ferro-Si₃N₄ in blast furnace taphole mud. *Taikabutsu Overseas*, 1999, 19(1): 11
- [6] Chen J H. *Composition, Structure and High Temperature Properties of Fe-Si₃N₄ Used in Al₂O₃-SiC-C Materials* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2006 (陈俊红. Fe-Si₃N₄ 组成、结构及其对 Al₂O₃-SiC-C 体系材料高温性能的影响[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2006)
- [7] Gachik M I, Lakisheif N P, Yemiln B I. *The Theoretics and Technics of Ferroalloy*. Zhang F, Yu Z, Translated. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 89 (加西克 M И, 拉基舍夫 H П, 叶姆林 Б И. 铁合金生产的理论和工艺. 张峰, 于忠, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 89)
- [8] Ziegler G, Heinrich J, Wotting G. Review relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J Mater Sci*, 1987, 22(9): 3068
- [9] Zhang J. *Thermodynamic Calculations of Melts*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 12 (张鉴. 熔体热力学计算. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 12)

(上接第 572 页)

参 考 文 献

- [1] Lin Q, Li J, Zhang L M. Mechanism of atmospheric corrosion resistance of RE in high tension weathering steel. *Chin Rare Earths*, 2008, 29(1): 63 (林勤, 李军, 张路明. 高强度耐大气腐蚀钢中稀土提高耐蚀机理研究. 稀土, 2008, 29(1): 63)
- [2] Zhang Q C, Wu J S, Yang X F, et al. Investigation of accelerated laboratory tests for weathering steel. *Mater Prat*, 2002, 35(3): 21 (张全成, 吴建生, 杨晓芳, 等. 耐大气腐蚀用钢实验室加速腐蚀的研究. 材料保护, 2002, 35(3): 21)
- [3] Liu C J, Liu H L. Effects of RE on atmospheric corrosion resistance of B450NbRE steel. *Chin Rare Earths*, 2008, 29(1): 81 (刘承军, 刘宏亮. 稀土对 B450NbRE 钢耐大气腐蚀性能的影响. 稀土, 2008, 29(1): 81)
- [4] Zhang Q C, Wu J S. The electrochemical characteristics of rust layer formed on the weathering steel in cyclic dry/wet laboratory test. *Mater Mech Eng*, 2002, 26(8): 22 (张全成, 吴建生. 周浸加速循环腐蚀实验中耐候钢锈层的电化学特征. 机械工程材料, 2002, 26(8): 22)
- [5] Ishikawa T, Kumagai M, Yasukawa A. Fluences of metal ions on the formation of γ -FeOOH and magnetite rusts. *Corros Sci*, 2002, 44: 1073
- [6] Asami K, Kikuchi M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal industrial atmosphere for 17 years. *Corros Sci*, 2003, 45(11): 2671
- [7] Wang J J, Guo X D. Analysis of the corrosion rust on weathering steel and carbon steel exposed in marine atmosphere for three years. *Corros Prot*, 2002, 23(7): 288 (王建军, 郭小丹. 海洋大气暴露 3 年的碳钢与耐候钢表面锈层分析. 腐蚀与防护, 2002, 23(7): 288)
- [8] Chen Y Y, Teng H J, Wei L I, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of low-alloy steels in atmospheric conditions containing chloride. *Mater Sci Eng*, 2005, 398: 47
- [9] Mizoguchi T, Ishiia Y, Okada T, et al. Magnetic property based characterization of rust on weathering steels. *Corros Sci*, 2005, 47: 2477
- [10] Yue L J, Wang L M, Piao X Y, et al. Weather resistance and its mechanism for 10PCuRE steel. *J Iron Steel Res*, 2006, 18(1): 34 (岳丽杰, 王龙妹, 朴秀玉, 等. 10PCuRE 钢的耐大气腐蚀性及其耐蚀机理. 钢铁研究学报, 2006, 18(1): 34)