

硅质耐火材料中矿化剂氮化硅铁和碳酸钙的作用机理

张秀华¹, 马晨红¹, 钱 雨², 杨 竞², 孙 洋², 李 勇¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中冶检测认证有限公司, 北京 100088)

摘 要: 硅砖使用石灰土加铁鳞的组合矿化剂是早期国内生产条件限制下的无奈选择, 随着生产条件的提升, 探寻新型矿化剂以实现硅砖性能的进一步突破是切实可行且十分必要的。本工作分别以氮化硅铁和碳酸钙替代传统石灰乳加铁鳞的复合矿化剂制备硅砖。制备的新型硅砖性能良好, 添加 2% (质量分数) 氮化硅铁和碳酸钙的硅砖中鳞石英含量分别达到 62% 和 65%。结果表明: 以氮化硅铁作为矿化剂的硅砖内, 海胆结构氮化硅铁中柱状 Si_3N_4 相互交织构成的 Si_3N_4 网络, 通过自身的氧化反应对其中心位置的 Fe 和 Fe_3Si 起到了保护作用, 于高温下实现了 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系中更高的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比, 并同时降低了液相的生成温度。借由氮化硅铁中 Fe、 Fe_3Si 、 Si_3N_4 的还原性, $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元液相形成后, 其中的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比呈现波动变化, 进而通过改变饱和液相中鳞石英溶解度, 促进液相中石英的溶解-析晶作用。以碳酸钙作为硅砖的矿化剂时, 砖内液相的生成温度提升至 1436 °C, 在此之前砖内发生的反应主要为碳酸钙的分解以及 β -石英至 α -石英至亚稳态 α -方石英的转变。液相生成温度的提升并没有降低成品砖内的鳞石英含量, 并且较添加铁质矿化剂硅砖其成品砖内玻璃相含量更少。

关键词: 硅砖; 矿化剂; 氮化硅铁; 碳酸钙

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0594-08

网络出版时间: 2023-02-08



Reaction Mechanism of Mineralizers Ferrosilicon Nitride and Calcium Carbonate in Silica Bricks

ZHANG Xiuhua¹, MA Chenhong¹, QIAN Yu², YANG Jing², SUN Yang², LI Yong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Inspection and Certification Co., MCC Group, Beijing 100088, China)

Abstract: Silica bricks only used the combined mineralizer of calcium hydroxide and iron scale in the early domestic production. It is feasible and necessary to explore novel mineralizers to improve the performance of silica bricks. In this paper, novel silica bricks were prepared with ferrosilicon nitride and calcium carbonate as mineralizers instead of calcium hydroxide and iron scale. The prepared silica bricks have good properties, and the content of tridymite with 2% ferrosilicon nitride and calcium carbonate added reaches 62% and 65%, respectively. The effects of ferrosilicon nitride and calcium carbonate on the formation of tridymite in silica bricks were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that in the silica brick with ferrosilicon nitride as mineralizer, Si_3N_4 network formed by the intertwined columnar Si_3N_4 in the sea urchin-like structure ferrosilicon nitride protects Fe and Fe_3Si through its oxidation reaction, thereby achieving a higher $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio and a lower liquid formation temperature in the $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary phase. The $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio in the liquid phase fluctuates at a high temperature, and then the constant change of the solubility of tridymite in the saturated liquid phase promotes the crystallization of tridymite due to the reducibility of Fe, Fe_3Si and Si_3N_4 . When calcium carbonate is used as a mineralizer of silicon brick, the formation temperature of the liquid phase in the brick is increased to 1436 °C. Before that, the reactions in the bricks are mainly the decomposition of calcium carbonate and the transformation from β -quartz to α -quartz and to metastable α -cristobalite. The increase of the formation temperature of the liquid phase does not reduce the content of tridymite in the brick, and the content of glass phase in the brick is less than that in the brick with iron mineralizer.

收稿日期: 2022-10-11。 修订日期: 2022-11-02。

基金项目: 科技部重点研发计划(2021YFB3701400)。

第一作者: 张秀华(1978—)女, 博士研究生。

通信作者: 马晨红(1991—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-10-11. Revised date: 2022-11-02.

First author: ZHANG Xiuhua (1978—), female, Doctorial candidate.

E-mail: zhangxiuhua@163.com

Correspondent author: MA Chenhong (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: machenhong1993@163.com

Keywords: silica bricks; mineralizers; ferrosilicon nitride; calcium carbonate

硅砖因具有优异的高温体积稳定性而被广泛应用于焦炉、热风炉和玻璃窑炉等领域^[1]。矿化剂是硅砖的重要组成部分^[2]。硅砖要求其所用矿化剂满足既能够在高温下形成液相, 又不对 SiO_2 构成强熔剂, 如此方能促进硅砖的鳞石英化, 并同时缓解硅砖制备过程中因石英相变所产生的的体积效应。

目前, 国内生产硅砖广泛采用 CaO-FeO 系矿化剂。其中, FeO 主要以含 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}>90\%$ 的轧钢皮(铁鳞)的形式引入; 氧化钙因极易水化, 难以在大气中保存, 以石灰乳(氢氧化钙溶液)的形式引入^[3-5]。不同于国外单独使用钙质矿化剂生产硅砖, 国内铁质矿化剂的引入主要是由于早期国内硅砖的烧成温度达不到要求: CaO-SiO_2 二元系的最低共熔点为 $1\,436\text{ }^\circ\text{C}$, 而当时的硅砖烧成温度仅能达到 $1\,430\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。烧成温度不足导致当时生产的硅砖内残余石英含量难以控制, 进而影响硅砖产品的膨胀、高温蠕变性能等多项性能指标。国内铁质矿化剂的引入在硅砖中构建 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系, 将砖内的液相生成温度降低至最低 $1\,140\text{ }^\circ\text{C}$, 较低的液相生成温度使砖内的石英相能够在烧成过程中更加充分的通过溶解-析晶过程转变为鳞石英相, 进而有效降低成品砖内的残余石英含量。硅砖的生产工艺发展至今, 虽然天然气的广泛使用已经使得隧道窑的烧成温度能够达到 $1\,460\text{ }^\circ\text{C}$, 但仍沿用着石灰乳+铁鳞的矿化剂组合, 目前的硅砖产品已经鲜有残余石英含量超标的现象发生。

然而, 随着对硅砖产品的质量要求不断提高, 石灰乳+铁鳞矿化剂组合的缺点逐渐显露。首先, 微量的铁鳞细粉难以在硅砖中分散均匀, 石灰乳溶液则容易絮凝, 不易分散, 而矿化剂的聚集会导致高温下砖中局部液相量增大, 进而在烧后成品砖中出现“铁斑”、“钙洞”等缺陷。国产硅砖中铁质矿化剂的引入还提升了砖内非晶相含量, 这部分非晶相虽然对成品砖的性能指标没有产生显著的影响, 但在长久的使用过程中低熔相的流动、聚集轻则影响硅砖热效率, 严重还会造成材料的损毁。同时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水分解过程只能够在硅砖的烧成过程中进行^[6] ($450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$), 对于热风炉热风出口组合砖、玻璃炉拱脚和弦砖以及焦炉跨顶砖等体积、单重和厚度均大于正常制品的硅砖, 硅砖烧成过程中水蒸气的排出极易导致砖坯产生裂纹, 进而使得硅砖的整个烧成过程极难控制。

研究人员对于硅砖用新型矿化剂的尝试从未停止^[7-10]。如以 1% (质量分数)的萤石粉代替 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以期减少烧成裂纹产生, 提高产品的合格率, 以及选用“石灰乳+锰矿尾矿”, “石灰石细粉+黄铁矿渣+工业木素硝酸盐”, “ TiO_2 纳米粒子”等作为新型矿化剂制备硅砖, 但结果显示各类矿化剂均存在组成复杂, 与硅石颗粒分散程度不够以及成本较高等问题, 这一定程度上影响了硅砖制品的性能。除矿化剂种类, 也有研究表明矿化剂的粒度以及在硅砖中的分散性与矿化效果成正比: 粒度越细, 分布越均匀, 则矿化效果越好^[11-12]。

本工作将硅砖矿化剂中的钙质矿化剂和铁质矿化剂分离, 分别以铁质矿化剂氮化硅铁和钙质矿化剂碳酸钙作为硅砖矿化剂, 在砖中构建最低共熔点分别为 $1\,436\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CaO-SiO_2 二元系和 $1\,140\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系。利用 XRD、SEM 等检测手段分析了隧道窑中 $1\,460\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成后 2 组硅砖中新型矿化剂的作用机理, 并构建了反应过程模型。

1 实验

1.1 样品制备

以氮化硅铁和碳酸钙替代传统硅砖中的石灰乳和铁鳞制备 4 组硅砖试样, 矿化剂添加量分别为 1% (质量分数)氮化硅铁、 2% 氮化硅铁、 2% 碳酸钙和 4% 碳酸钙。经混炼、成型、干燥后于隧道窑内进行烧成, 窑内最高温度 $1\,460\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 24 h 。

1.2 样品表征

成品硅砖按照标准 GB/T 5071—2013《耐火材料 真密度试验方法》规定检测真密度。按照标准 GB/T 2997—2015《致密定型耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》规定检测显气孔率。标准 GB/T 5072—2008《耐火材料 常温耐压强度试验方法》规定检测耐压强度。按照标准 YB/T 370—2016《耐火材料 荷重软化温度试验方法》规定检测荷重软化温度。按照标准 GB/T 21114—2019《耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》规定进行化学分析。用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(工作电压 40 kV , 扫描角度为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $20(^\circ)/\text{min}$, Ni 滤波片 1 维探测器)表征试样的物相组成。用 Highscore 软件对其 X 射线衍射图谱进行半定量分析。用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(工作电压 20 kV)观察硅砖微观形貌, 并结合

INCA250 型能谱仪分析样品中各元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 以氮化硅铁和碳酸钙为矿化剂制备的硅砖物相、结构与性能

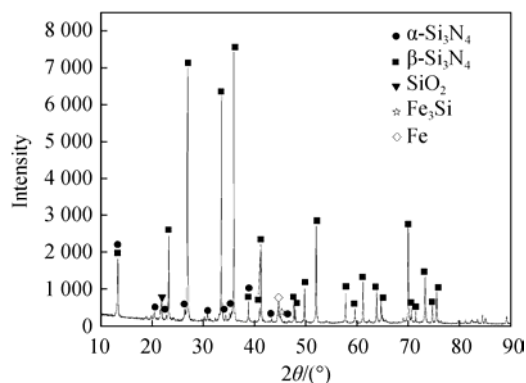
图 1 为氮化硅铁原料 XRD 谱及 SEM 照片。由图 1 可以看出, 氮化硅铁的组成包括 β - Si_3N_4 、 α - Si_3N_4 、 SiO_2 、 Fe_3Si 和 Fe , 同时氮化硅铁的微观形貌呈柱状氮化硅包裹、围绕金属相(Fe 、 Fe_3Si)的海胆状结构。

图 2 和图 3 分别为以氮化硅铁和碳酸钙作为矿化剂所生产硅砖的 XRD 谱及其中石英相衍射峰的放大图。由图 2 和图 3 可以看出, 2 种新型矿化剂均能够实现硅砖内石英相的彻底转化, 石英相位置均无明显衍射峰出现; 除鳞石英与方石英外, 以氮化硅铁为矿化剂的硅砖内还检测到了 Fe_2SiO_4 , 以碳酸钙为矿化剂的硅砖内还检测到了 CaSiO_3 。

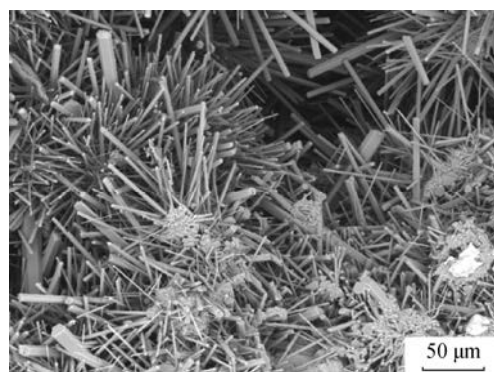
图 4 和图 5 分别为以氮化硅铁和碳酸钙作为矿化剂所生产硅砖的 SEM 照片。由图 4 和图 5 可以看出, 光片下鳞石英的贝壳状纹路, 颗粒周围灰白色区域为矿化剂反应形成的低熔相, 但以氮化硅铁和碳酸钙为矿化剂生产的硅砖内部组织结构略有不同: 在相同视野范围内以碳酸钙为矿化剂的硅砖内气孔较以氮化硅铁作为矿化剂的硅砖更加细小和分散(图 4a 和图 5a); 以碳酸钙作为矿化剂的硅砖中矿化剂形成的低熔相呈零星状的点式分布, 而以氮化硅铁为矿化剂的硅砖内则形成了连续的低熔相。

以氮化硅铁和碳酸钙作为矿化剂制备硅砖制品

的各项性能检测结果以及利用半定量法计算 XRD 谱中的鳞石英含量见表 1。由表 1 可以看出, 以氮化硅铁和碳酸钙为矿化剂的硅砖各项性能良好, 添加 2% 氮化硅铁和 2% 碳酸钙的硅砖内鳞石英含量均达到了 60% 以上, 但添加氮化硅铁的硅砖中玻璃相含量明显高于添加碳酸钙的硅砖。



(a) XRD pattern



(b) SEM image

图 1 氮化硅铁原料 XRD 谱及 SEM 照片
Fig. 1 XRD pattern and SEM image of ferrosilicon nitride

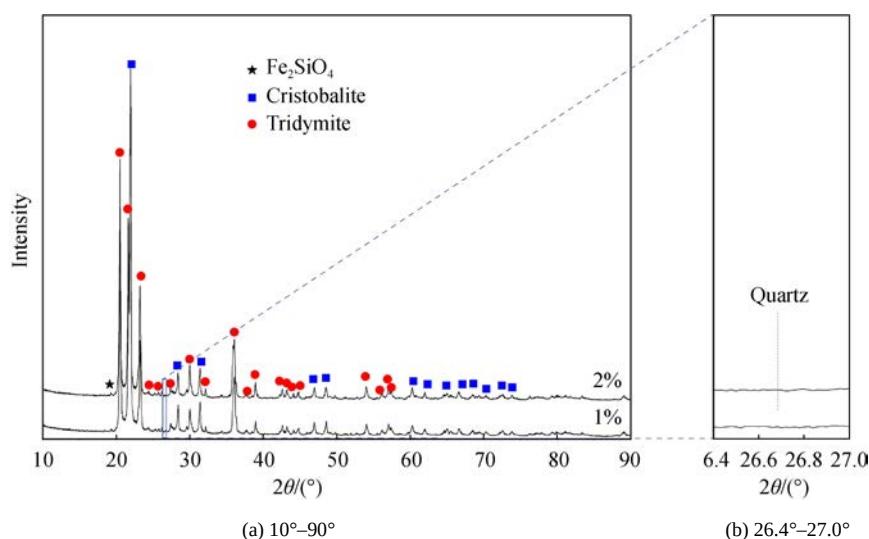


图 2 添加氮化硅铁硅砖的 XRD 谱

Fig. 2 XRD diffraction patterns of silica brick with ferrosilicon nitride as mineralizer

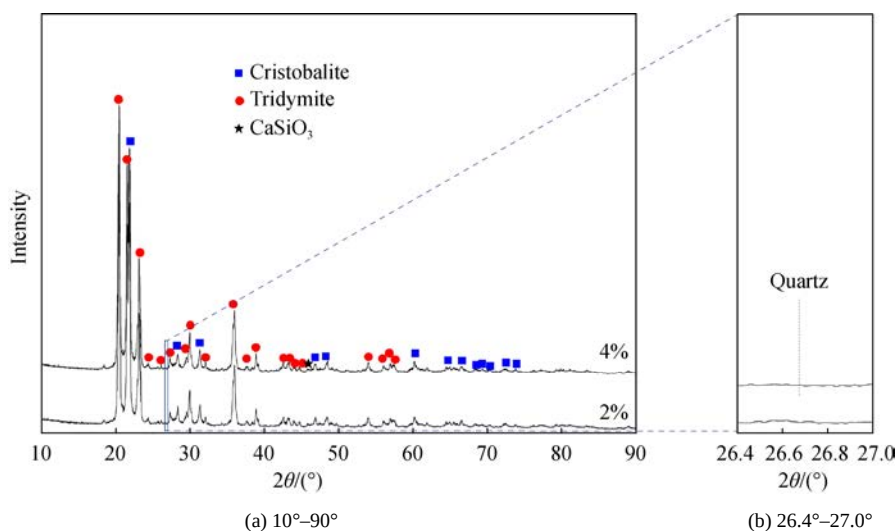
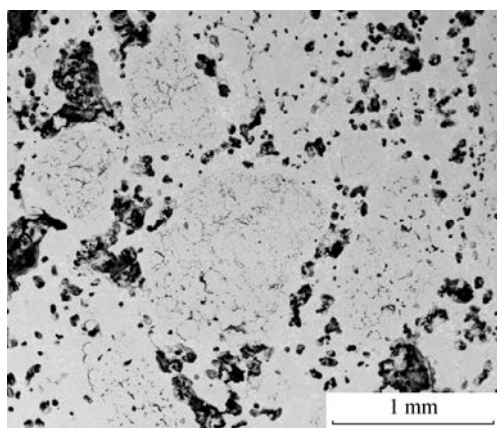
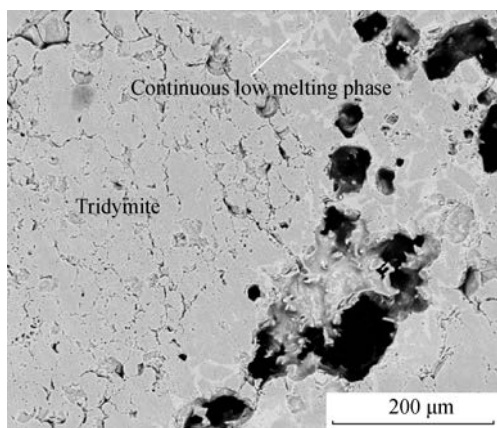


图 3 添加碳酸钙硅砖的 XRD 谱

Fig. 3 XRD diffraction patterns of silica brick with calcium carbonate as mineralizer



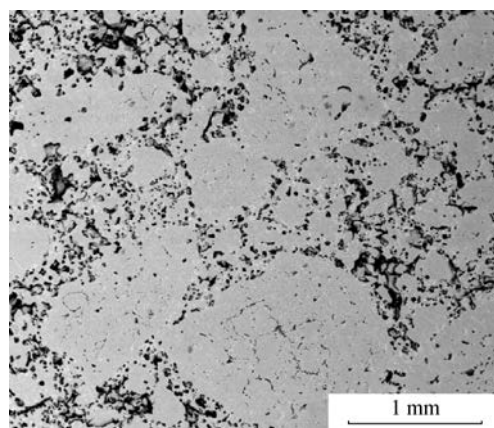
(a) Low multiple



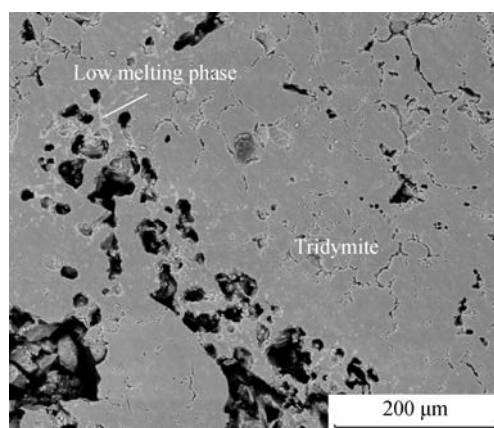
(b) High multiple

图 4 以氮化硅铁为矿化剂制备硅砖的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of silica brick with ferrosilicon nitride as mineralizer



(a) Low multiple



(b) Low multiple

图 5 以碳酸钙为矿化剂制备硅砖的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of silica brick with calcium carbonate as mineralizer

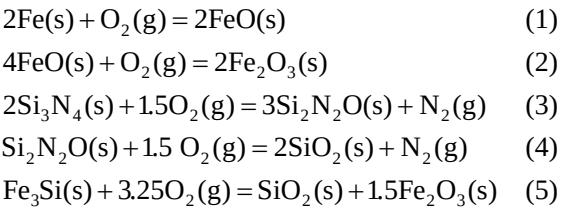
2.2 氮化硅铁和碳酸钙在硅砖烧成过程中的反应机理

图 6 为 FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 三元系相图。由图 6 可

以看出，该体系中开始出现液相的最低共熔温度在靠近 FeO 侧为 1 140 °C，而靠 Fe₂O₃ 侧达到了 1 455 °C。因此，在仅使用铁质矿化剂的硅砖中，

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比是影响液相开始出现温度的关键。

氮化硅铁主要成分包括 Si_3N_4 、Fe 和 Fe_3Si ，其在硅砖的烧成条件下可能发生的反应如下：



根据 NIST-JANAF^[13] 中热力学数据计算反应式(1)~反应式(5)达到平衡时所对应的氧分压，结果如图 7 所示。由图 7 可以看出， Si_3N_4 氧化反应达到平衡时的氧分压远低于 Fe 和 Fe_3Si 的氧化反应。同时文献[14]研究表明： Si_3N_4 的氧化反应起始于 800 ℃，至 1 000 ℃ 以上时氧化反应加剧；而 800 ℃

时 Fe_3Si 的氧化产物仅有 SiO_2 ，至 900 ℃ 时才会出现 Fe_2O_3 。因此可以认为，高温下氮化硅铁中 Si_3N_4 氧化反应的进行能够有效对 Fe 和 Fe_3Si 的氧化起到抑制作用，进而提升 $\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{Si})$ 氧化产物中的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比。而通过 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系相图(图 6)可以看出：高 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比能够实现 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系中更低的液相生成温度，三元系中开始出现液相的低共熔温度在靠近 FeO 侧为 1 140 ℃，而靠 Fe_2O_3 侧则达到了 1 455 ℃。因此，在单独使用铁质矿化剂氮化硅铁的硅砖中，氮化硅铁的海胆状结构单元相互交织构成的网状结构氮化硅能够通过自身的氧化反应抑制 Fe 和 Fe_3Si 的氧化，进而提升金属铁氧化产物中 FeO 占比，降低 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系中液相的生成温度。

表 1 以氮化硅铁和碳酸钙作为矿化剂制备硅砖的物理性能
Table 1 Physical properties of silica brick with ferrosilicon nitride and calcium carbonate as mineralizer

Mineralizer	w/%	Cold compressive strength/MPa	Refractoriness under load/℃	Chemical composition (w)/%						w(Tridymite)/%	w(Glassphase)/%
				Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O		
Ferrosilicon nitride	1	47.9	1 662	0.79	96.80	1.06	0.71	0.22	0.055	51	7
Ferrosilicon nitride	2	44.3	1 664	0.78	96.66	1.04	0.82	0.22	0.055	62	12
Calcium carbonate	2	55.7	1 663	0.74	95.88	2.11	0.41	0.20	0.051	65	3
Calcium carbonate	2	60.0	1 670	0.83	95.29	2.64	0.42	0.21	0.069	66	3

w—Mass fraction.

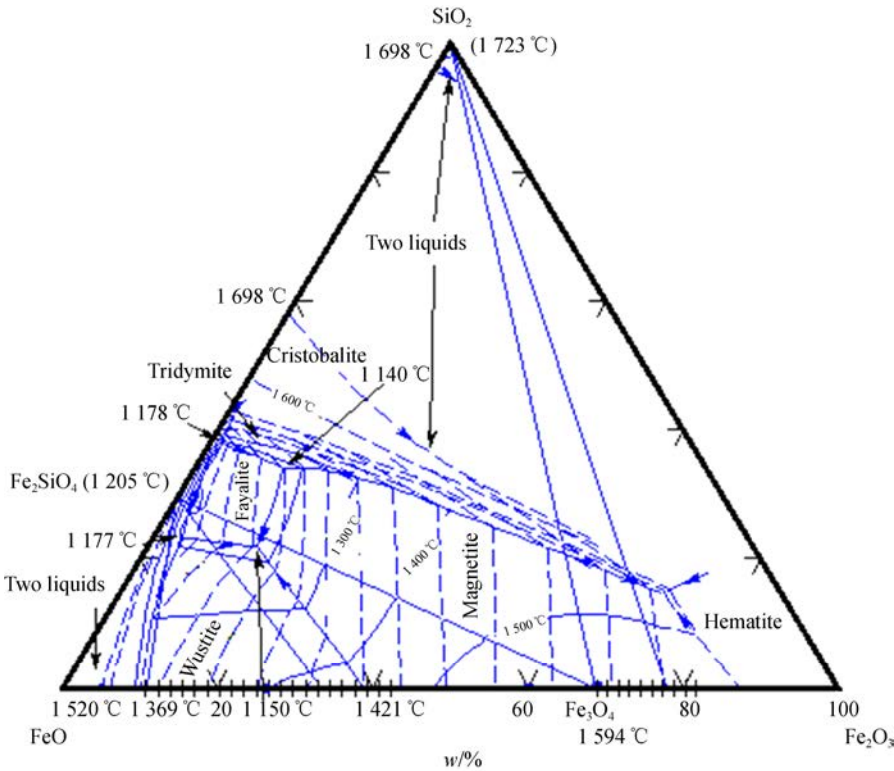


图 6 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系相图
Fig. 6 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary phase diagram

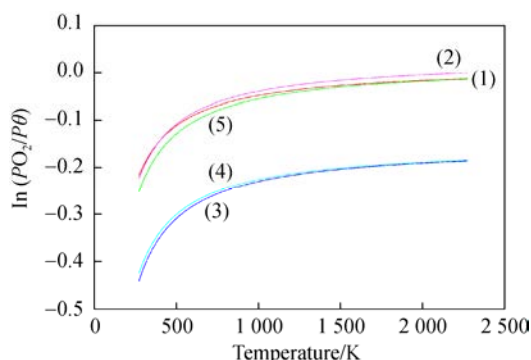
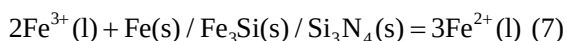
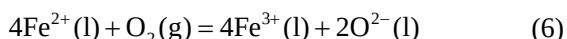


图 7 反应式(1)~(5)达到平衡时对应氧分压

Fig. 7 Oxygen partial pressure at equilibrium for reactions (1)~(5)

烧成温度超过 1140°C , Si_3N_4 、 Fe_3Si 和 Fe 的氧化产物形成 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元液相后。借助于液相的流动传质以及剩余 Fe 、 Fe_3Si 、 Si_3N_4 等物质的还原性, 三元液相中铁离子的氧化和还原反应能够同时持续进行, 相关反应如下:



随着反应 6 和 7 的持续进行, 液相中的

$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比不断呈波动变化, 其对饱和液相中磷石英的溶解度的不断影响最终促进了液相中石英相的溶解-析晶作用。

以氮化硅铁作为矿化剂替代传统铁鳞+石灰乳组合优化了硅砖内铁质矿化剂的使用效率: 首先, 氮化硅铁的海胆状结构单元在硅砖内相互交织构成氮化硅网状结构, 含 $\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{Si})$ 物相均匀分布在网络结构中(图 8d); 氮化硅网络状结构分布有效的提升了其高温下的氧化效率, 随着烧成温度的升高, 氮化硅首先发生氧化反应, 依次转变为 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和 SiO_2 并同时消耗砖内的氧气(图 8a~图 8b); 氮化硅对体系中氧气的消耗提升了 Fe 和 Fe_3Si 氧化产物中的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比, 使 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系的液相形成温度降低, 液相形成后砖内石英和亚稳态方石英开始通过液相中的溶解-析晶过程开始向磷石英转变(图 8b~图 8c); 随着反应的进行, $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元液相中铁离子的氧化和还原反应同时进行, 进而液相中 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比的不断波动有效促进了磷石英的析晶作用。氮化硅铁在硅砖中反应机理示意图如图 8 所示。

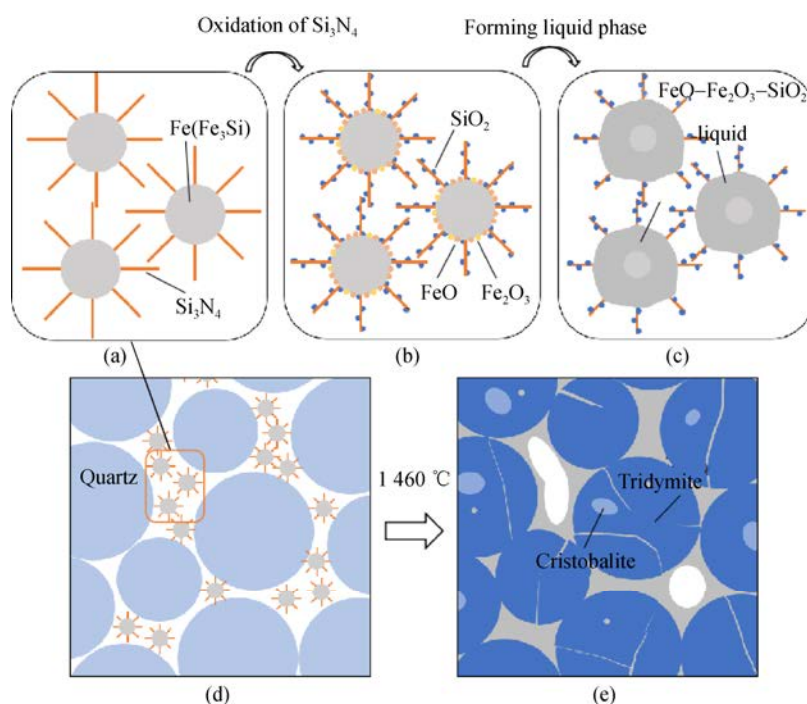


图 8 氮化硅铁在硅砖中反应机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the reaction mechanism of ferrosilicon nitride in silica bricks

图 9 为 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元相图。由图 9 可以看出, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 体系在靠近 SiO_2 侧(CaO 含量 28%以下)液相的最低生成温度为 1436°C , 至 1705°C 完全转变为二液相区, 并且在这期间液相线走向趋陡。证

实 CaO 能够作为矿化剂满足硅砖在常规烧成和使用温度下生成液相的同时又不会对 SiO_2 构成强溶剂。但由相图同样可以看出 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 体系中生成的液相量与 CaO 含量正相关, 因此控制硅砖内 CaO

含量与分散性十分重要。当 CaO-SiO_2 体系中 CaO 含量为 2% 时, 1436 °C 下体系中的液相量约 5.4%。并且即使温度升至 1705 °C 液相量也不超过 7.4%, 由此表明, 2% CaO 是硅砖中较为理想的 CaO 含量。添加 2% 碳酸钙作为矿化剂生产的成品硅砖内 CaO 含量达到了 2.11%, 其在各项性能表现良好的同时鳞石英含量也达到了 65.4%

碳酸钙的分解温度起始于 825 °C, 反应方程如下所示:



工业煅烧石灰石生产石灰的最佳温度为 1000~1150 °C, 此温度下生产的石灰疏松多孔, 超过这个温度后石灰则会发生体积收缩, 气孔率下降。因此, 以碳酸钙作为矿化剂的硅砖在烧成过程中, 首先在温度 > 825 °C 开始碳酸钙的分解, 过程中产生的体积收缩为之后石英相变时产生的体积膨胀提供空间(图 10a~图 10b); 温度升至 1436 °C 后, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 体系开始生成液相, 亚稳态 α -方石英颗粒开始由外至内向鳞石英相转变(图 10b~图 10c)。碳酸钙在硅砖中反应机理示意图如图 10 所示。

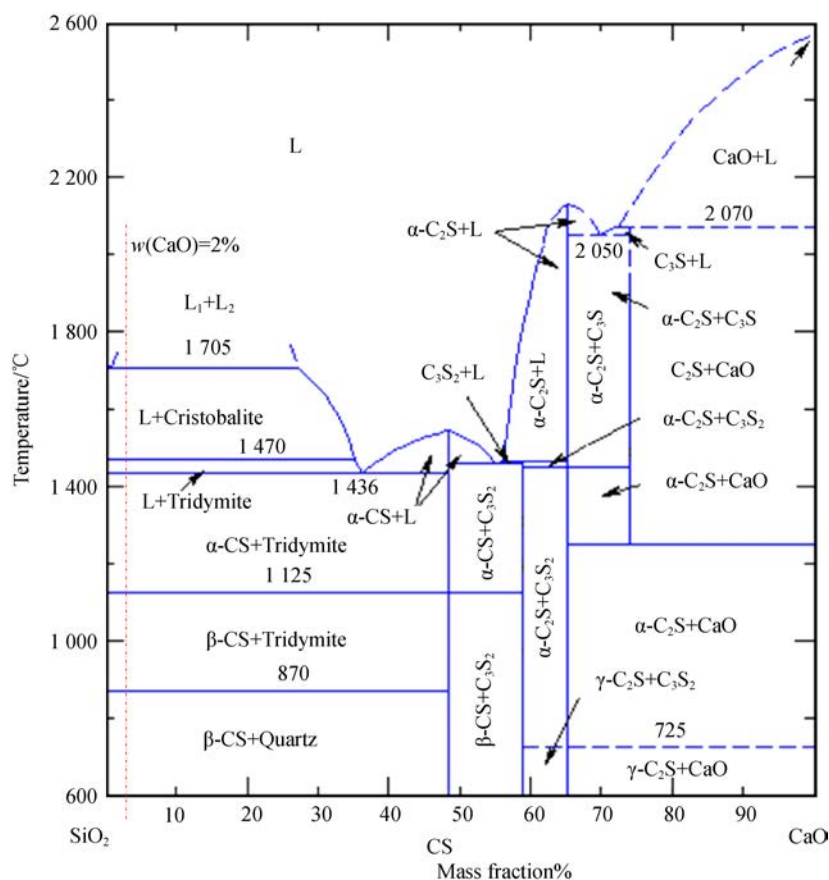


图 9 CaO-SiO_2 二元相图

Fig. 9 CaO-SiO_2 binary phase diagram

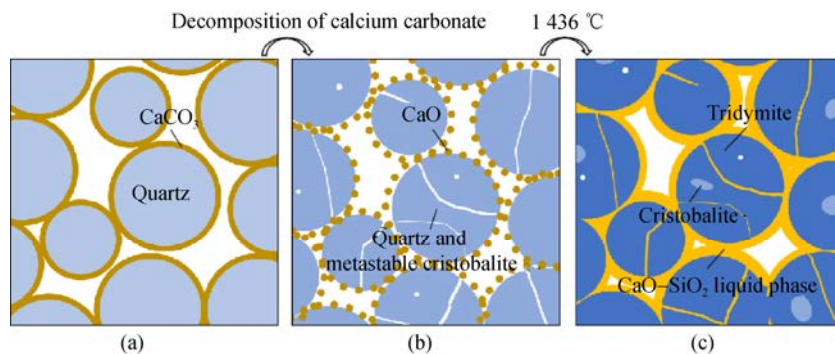


图 10 碳酸钙在硅砖中反应机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the reaction mechanism of calcium carbonate in silica bricks

以上研究表明, 氮化硅铁或碳酸钙能够作为矿化剂应用于硅砖的生产中, 制备的硅砖各项性能良好, 添加 2% 氮化硅铁或碳酸钙的硅砖成品砖中鳞石英含量均达到 62% 以上。氮化硅铁作为新型硅砖矿化剂能够在高温下提供液相中更高的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比, 进而降低砖内的液相生成温度; 碳酸钙作为矿化剂能够依靠其低熔点特性在砖内实现均匀分散, 在隧道窑 1460 °C 的烧成条件下, 即使 CaO-SiO_2 体系中液相的生成温度高达 1436 °C, 成品砖中鳞石英含量依然在 62% 以上, 为产品质量提供了保障。

3 结论

1) 以氮化硅铁和碳酸钙作为矿化剂的新型硅砖在隧道窑中经 1460 °C 烧成后性能良好, 添加 2% 氮化硅铁和 2% 碳酸钙的硅砖成品砖中鳞石英含量分别达到 62% 和 65%。

2) 以氮化硅铁作为矿化剂的硅砖内, 海胆状结构氮化硅铁中柱状 Si_3N_4 相互交织构成的 Si_3N_4 网络通过自身的氧化反应保护海胆状结构中心位置的 Fe 和 Fe_3Si , 于高温下实现了 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元液相中更高的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比, 以及更低的液相生成温度。同时, 借由氮化硅铁中 Fe、 Fe_3Si 、 Si_3N_4 的还原性, $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元液相形成后其中的 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔比呈现波动变化, 进而通过不断改变饱和和液相中鳞石英溶解度促进了液相中石英相的溶解-析晶作用。

3) 以碳酸钙作为矿化剂的硅砖中液相的生成温度为 1436 °C, 在此之前砖内发生的反应主要为碳酸钙的分解以及 β -石英至 α -石英至亚稳态 α' -方石英的转变, 过程中碳酸钙的分解过程为石英相的晶型转变创造了空间。单独添加钙质矿化剂的硅砖虽然液相生成温度有所提升, 但成品砖内仍能保持

62% 以上的鳞石英含量, 并且较添加铁质矿化剂的硅砖其玻璃相含量明显降低。

参考文献:

- [1] ZHANG Zhongqi, CHU Guoshen, WANG Tiezheng, et al. Investigation on production and markets of silica bricks in China[J]. China's Refract, 2003, 12(2): 18-22.
- [2] FAN Jiahang, LI Yong, GAO Yuan, et al. Properties of both Chinese silica brick and silica raw material[J]. Ironmak Steelmak, 2022, 5: 49.
- [3] HEIMANN R. Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications[M]. Germany. Wiley-VCH, 2010: 76-81.
- [4] PRYDE A, DOVE M. On the sequence of phase transitions in tridymite, Phys[J]. Chem Miner, 1998, 26(4): 171-179.
- [5] WANG Tianyu, BAI Liangming, ZHANG Changyong, et al., Formation mechanism of iron scale in membrane capacitive deionization (MCDI) system[J]. Desalination, 2020, 495: 114636.
- [6] DANEKV N I. Phase diagram and structure of melts of the system $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ [J]. Ceram Int, 2002, 56(12): 241-246.
- [7] DAIMIA M, A study on mineralogical and physical changes in used Indian silica coke oven brick[J]. Adv Refract, 1997, 38(4): 179-188.
- [8] SHIMIZU K, YOSHITOMI J, MISHIMA M, et al. Effect of mineralizers on the phase transitions and sintering behavior of silica bricks[J]. Ceram Int, 2001, 21(2): 105-110.
- [9] MANIVASAKAN P, RAJENDRAN V, RAUTA P, et al. Effect of TiO_2 nanoparticles on properties of silica refractory[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(8): 2236-2243.
- [10] FAN Jiahang, LI Yong, ZHANG Xiuhua, et al. Performance of silica bricks with ferrosilicon nitride as the mineralizer[J]. Ceram Int, 2022, 48(18): 26791-26799.
- [11] DAPIAGGI M, PAGLIARI L, PAVESE A, et al. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: influence of grain size and mineralizing agents[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35: 4547-4555.
- [12] PAGLIARI L, DAPIAGGI M, PAVESE A, et al. A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 3403-3410.
- [13] CHASE M, NIST-JANAF. Thermochemical Tables[M]. Washington DC. Springer-Verlag, 1998.
- [14] ZHOU Qi, JIA Jiangang, ZHAO Hongshun, et al. Research on high temperature oxidation resistance of Fe_3Si intermetallic compounds[J]. J Aeronaut Mater, 2011, 2(31): 72-78.