DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.11.023

硅铁应用研究进展

王新蕊,王　乐,李　慧,严红燕
(华北理工大学 冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室,河北 唐山 063210)

摘　要:硅铁凭借其良好的亲氧性、亲硫性、还原性等性能成为目前应用广泛的材料。主要从应用角度综述了硅铁合金在炼钢、铸造、金属及铁合金生产等领域的应用研究。炼钢领域中主要用作脱氧剂;铸造工业中用作孕育剂,也在一些铁合金及金属镁的生产中用作还原剂,其他领域中硅铁也用于生产光伏硅、电极材料等。最后展望了硅铁的应用发展趋势。

关键词:硅铁;合金;耐火材料;光伏硅

中图分类号:TF645　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)11-1102-03

Research Progress in the Application of Ferrosilicon

WANG Xinrui, WANG Le, LI Hui, YAN Hongyan
(Department of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Key Laboratory of Modern Metallurgical Technology Ministry of Education, Tangshan 063210, China)

Abstract: Ferrosilicon has become a widely used material by virtue of its good properties such as oxytropism, sulphophilicity and reducibility. The applications of ferrosilicon alloy in steelmaking, casting, metal and ferroalloy production are reviewed. It is mainly used as deoxidizer in steelmaking field. It is used as inoculant in casting industry, reducing agent in the production of some ferroalloys and magnesium, and ferrosilicon in other fields is also used in the production of photovoltaic silicon, electrode materials and so on. Finally, the development trend of ferrosilicon application is prospected.

Key words: ferrosilicon; alloy; refractory; photovoltaic silicon

1810 年伯齐厄斯第一个制取了硅铁，把铁屑、石英和松木炭黑置于锻工炉中冶炼,获得含硅 2.2%~9.3%的低品位硅铁[1]。

我国是世界上最大的铁合金生产国,其中硅铁是最重要、产量最大的铁合金种类,也是满足国内需要和出口最优势的铁合金产品[2]。硅铁在炼钢、铸造、有色金属及其他工业生产中被广泛应用,它们是硅铁的最大用户,共消耗 90%以上的硅铁。硅与氧之间的化学亲和力大，硅铁具有较强的还原性,且能够促进铁液中形成石墨晶核,提高耐火材料的性能,因此在脱氧、还原、孕育球化、添加剂等方面有广泛应用,本文主要研究了硅铁在脱氧剂、金属氧化物的还原剂、孕育剂、耐火材料添加剂以及光伏硅、电极材料等其他方面的应用。

收稿日期:2018-20-26
基金项目:国家自然科学基金(NO. 51674120);河北省高等学校科学技术研究项目(NO.BJ2017050);河北省自然科学基金项目(NO.E2016209163)
作者简介:王新蕊(1997-),女,河北唐山人,本科.研究方向:冶金物理化学.电话:13292519902,
E-mail:wangxinruiokok@163.com

1　硅铁的应用

1.1　用作脱氧剂

硅铁脱氧是基于熔化到钢水中的硅元素与氧气反应生成不熔钢水的二氧化硅,其密度比钢水小,会上浮到钢包顶渣中与顶渣中的氧化钙反应生成低熔点(1 400 ℃左右)的硅酸盐,脱氧反应生成 SiO_2 的同时会放出大量的热,有利于提高钢水温度。其化学反应式如下:

$$[Si]+2[O]\rightarrow(SiO_2) \quad (1)$$

$$SiO_2+CaO\rightarrow CaSiO_3 \quad (2)$$

稀土硅铁冶炼渣中含有硅铁元素和少量的氟化钙,氟化钙在高温下有一定搅拌作用,利于钢铁溶液的流动性。河南淅川金泰特种合金厂最先将稀土硅铁冶炼渣配入炼钢脱氧剂中,脱氧效果明显,被广泛应用到实际生产[3]。顾毅等[4]将硅铁脱氧应用在水雾化铁铜 40 粉末生产中,脱氧效果明显,当加入硅铁中硅的质量分数小于 1.5%时,能够大幅度降低半成品中氧的质量分数;当硅铁用量继续增加时,产品的硬度和抗弯强度逐渐降低。目前的转炉炼钢一般采用铝铁脱氧，先通过硅铁进行预脱氧处理后采用铝

铁进行深脱氧，大大降低了脱氧成本[5]。韦世通等[6]在攀钢半钢炼钢条件下，采用 Fe-Si-Al 复合脱氧剂，以铝块量的 1.00~1.15 倍代替铝对钢液进行脱氧，含硅量为 20%的 Fe-Si-Al 较含硅量 35%的效果更好，采用复合脱氧剂脱氧，铝使用量量减少了 40%~50%，仍能保证钢中[O]降至与铝块脱氧时的相当范围，且氧化物夹杂含量降低，塑性及冲击韧性有所改善，其他指标均达到标准要求。Patil B. V 等[7]分别利用普通硅铁、铝酸钙和硅酸钙助熔剂硅铁对低碳铁熔体进行脱氧。在 1 978 K 以下，含硅酸钙或铝酸钙助熔剂的硅铁加热与普通硅铁加热相比，稳态总氧值较低，且在较低的淬火温度下差异更明显。加入助熔剂的硅铁更易消除氧化夹杂物，在实验室条件下，铝酸钙和硅酸钙熔剂硅铁对氧化夹杂物的去除性能基本相同。

1.2　用作还原剂

硅铁还原利用硅铁的还原性，与金属氧化物反应，还原出所需要金属。与镁、铝、铝硅合金相比具有成本低的优点[8]。高枫等[9]利用硅铁还原了菱镁矿成功获得金属镁，硅铁还原 MgO 的反应方程式为：

$$2MgO(s)+Si(s)=2Mg(s)+SiO_2(s) \quad (3)$$

其造渣反应和真空条件可使临界反应温度由 3 846 K 降低到 1 358 K，当还原温度为 1 473 K，真空度 10.73 Pa，还原时间 1 h，及 CaO 与 MgO 的摩尔比为 1.4 时，镁还原率达到 94.42%，纯度达到 98.36%，均高于彭建平等[10]利用碳化钙真空还原镁的还原效率，具有非常好的还原效果。YaronAviezer 等[11]提出了一种从海水中生产金属镁的新工艺，从树脂吸附提取的镁与 CaO 反应并沉淀在细硅铁悬浮液的表面上，产生 $Mg(OH)_2$-$Ca(OH)_2$-FeSi 固体滤饼，经过进一步洗涤和倾析后，得到原料，固体滤饼中 $Mg(OH)_2$ 与 FeSi 的密切接触，最大限度地减少了传热和传质问题，并无需单独煅烧、成型和还原。可行性脱水和还原试验获得镁的纯度为 99.0%~99.5%，当海水为唯一提取镁的原资源时用硅铁代替白云石是完全可行的。Liao X F 等[12]通过添加硅铁进行碳热还原，从钛铁矿砂中制备焊接电极的涂层材料。添加硅铁粉末后增强了钛铁矿砂的碳热还原，且放热的硅热还原反应释放的热量提高了邻近区域的温度，促进了吸热气化反应的快速进行并最终加速了还原速率。

1.3　用作孕育剂

孕育剂的作用机理是促进铁液中形核基质周围形成碳原子活化微区，高活度碳原子摆脱与铁原子形成化合物的倾向，转移到形核物质表面，从而形成有效石墨晶核。加入孕育剂后能够促进共晶转变，增加石墨球数，降低铁液过冷倾向，避免产生白口组织，使复杂铸件断面获得比较均匀的显微组织，从而改善力学性能[13]。姜镇崧[14]等研究了稀土硅铁、钒铁、钛铁的不同加入量对高铬合金白口铸铁性能的影响，与钒铁、钛铁相比较，加入稀土硅铁时力学性能最好，当稀土硅铁的加入量为 1.2%~1.5%时，冲击韧度达到最大值，硬度也有提高。稀土硅铁孕育可以显著改善碳化物的形态和分布，细化基体组织，当稀土硅铁加入量为 0.9%~1.5%时，大部分碳化物断网，呈孤立状态分布，减少了它对基体的割裂作用，达到提高韧性的目的。Eun H K 等[15]用硅铁孕育剂制备增强相的核心颗粒，该增强相在铸造工业中通常用于改善碳的晶体生长并限制渗碳体的形成。玻璃相的无机粘结剂将碳化钛颗粒涂覆在孕育剂表面上。通过 Ni^{2+} 和 TiC 颗粒之间的吸引力，再次用 Ni 相涂覆 TiC 涂覆的硅铁孕育剂。通过双涂层工艺成功地制备了增强相，分散性得到改善，预期基质的机械性能明显增强。

1.4　用作耐火材料的添加剂

在耐火材料的加工过程中，开发低成本的方法和简化现有的耐火材料生产工艺一直是人们追求的目标。Karamian 等[16]在 Al_2O_3-SiO_2-SiC-C 整体耐火材料中加入硅和硅铁添加剂，在 200 ℃的低温回火后，硅和硅铁有助于在所得结构中形成更强的交联，并提供高达 65 MPa 的冷压强度。高温烧结后，在 1 400 ℃时，由于 Si 和 $FeSi_2$ 的存在，形成了纳米尺寸直径的 SiC 晶须，与未添加添加剂的材料相比，含 6%金属硅铁的样品中耐火材料的冷压强度值提高了 3~4 倍。Chen J F 等[17]采用石墨床热处理结合硅铁烧结添加剂制备自反应碳化硅耐火材料。研究了硅铁(0~5%)对组织演化和力学性能的影响。一方面，碳化硅聚集体边界之间出现了硅铁，说明硅铁在材料致密化中起着主导作用。另一方面，硅铁的存在促进了具有尖端的 Si_3N_4 晶须的形成，说明了硅铁通过气液固相机制对 Si_3N_4 晶须的形成有催化作用。此外，当硅铁含量增加到 2.5%，冷脆模量随之增加，在进一步添加后，强度略有下降。

1.5　其他其用途

昂贵的半导体硅被用于制造电池，将太阳能转化为电能，与来自传统源的电相比，导致了光伏电的高成本。廉价的硅铁是生产光伏硅的潜在经济的精炼途径。Bilenko D I 等[18]研究了介孔硅钝化铁结构的光电和光伏特性。其性质很大程度上取决于铁的浓度，用 0.1at%~0.2at%介孔硅钝化铁不仅稳定了电

学性能，而且稳定了结构的光电和光伏特性，结构表现出了高灵敏度低级照明，在 2 mW/cm^2 辐照下，开路电压为 16 mV，铁浓度继续增加时会出现铁和硅的氧化物的出现，导致性能的不稳定性。陈继刚等[19]成功通过添加稀土硅铁细化了高铬铸铁堆焊合金组织，随着稀土硅铁的加入，高铬铸铁型合金的耐磨性先增强后降低，当加入量达到 1%时耐磨性最高，因此可通过加入硅铁改善堆焊合金的耐磨性。李聿军等[20]成功将氮化硅铁应用到生产含钒的 HRB400 钢中，可节约 55%左右的钒钛，改善后 HRB400 钢的屈服强度和抗拉强度较之前升高 68 MPa，且当氮含量增加后，促进了钒中 C、N 的析出并使相尺寸明显减少，钒的沉淀强化和晶粒细化明显增强。Goutam K D 等[21]成功得到 600 ℃温度下在硅衬底上生长 α 相 FeSi(Al)，低温生长的 α 相 FeSi (Al)适用于电极材料。硅铁还具有脱硫性能且具有比重大，穿透力强等优点，硅铁合金的脱硫率通过气态中间体 SiS 和 S 的形成来控制，并且与真空中的脱硫相同[22]。在不锈钢制造过程中，硫含量较低的 Fe-Cr-Ni 可以通过减少压块来从不锈钢粉尘(SSD)中回收。Zhang H N 等[23]对轴承碳 SSD 压块还原工艺的脱硫效率进行研究。成功通过控制碱度、CaF_2、硅铁和碳量提高脱硫率和硫分配率。同时添加铁锭和 SSD 压块时，与在 SSD 压块之前添加铁锭相比，进料模式具有更高的脱硫率和更好的金属 / 炉渣分离，脱硫率在 55%~70%，硫分布比在 2~10。

2 结语

随着科学技术和材料工业的发展，我国对高纯硅铁的要求也越来越高，因此，我国应加大对硅铁的研发力度，提高高纯硅铁、特种硅铁、硅基合金及硅基复合物的精度；我国缺少在利用硅铁生产光伏硅、电极材料等方面的研究，应用程度与国外相比仍有较大差距；生产硅铁在追求精度的同时要考虑硅铁生产过程中的能源消耗，而硅铁原料的氧化物熔点较高，在冶炼过程中所消耗的能量占铁合金消耗总量的 60%左右，此外，硅铁生产烟气中也含有大量的热能，相当于总输入量的 50%左右，节能降耗以余热的利用有着广阔的前景。

参考文献：

[1] 曹忠萍. 硅铁合金生产工艺[J]. 江西冶金, 1997(5):15-17, 41.

[2] 罗凯. 对我国硅铁生产现状分析及发展的思考 [J]. 冶金管理, 2009(8):39-41.

[3] 王仲山，方星伯. 稀土硅铁合金冶炼渣的再利用 [J]. 四川稀土, 2009(1):22-23.

[4] 顾毅，李辉，蒋鑫，等. 硅铁在水雾化铁铜 40 粉末生产中的脱氧应用研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2016, 36(3): 69-71, 75.

[5] 王甲贵. 含硅钢种采用硅铁替代部分铝铁脱氧工艺研究 [J]. 本钢技术, 2015(2):16-17, 29.

[6] 韦世通，杨素波，谭红星. 铝硅铁复合脱氧剂在半钢炼钢上的应用研究[J]. 钢铁钒钛, 1991(2):40-48.

[7] Patil B V, Pal U B. Fundamental studies on the deoxidation of low carbon steels with ferrosilicon [J]. Metallurgical Transactions B, 1987,18(3).

[8] 狄跃忠，董维维，彭建平，等. 以硅铁为还原剂制取金属锂的工艺优化[J]. 过程工程学报, 2009, 9(5):910-915.

[9] 高枫，冯乃祥，任保轶，等. 硅铁还原菱镁矿制镁的热力学分析与实验研究[J]. 过程工程学报, 2009, 9(6):1137-1141.

[10] 彭建平，冯乃祥，陈世栋，等. 碳化钙真空还原镁热力学分析及试验[J]. 真空, 2009, 46(3):15-17.

[11] YaronAviezer, LiatBirnhack, AviLeon, et al. A new thermal-reduction-based approach for producing Mg from seawater [J]. Hydrometallurgy, 2017,169.

[12] Liao X F, Peng J H, Zhang L B, et al. Enhanced carbothermic reduction of ilmenite placer by additional ferrosilicon [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708.

[13] 史明，徐德立，田雨，等. 铸态高镍奥氏体球墨铸铁稳定化生产[J]. 铸造, 2018, 67(1):62-65.

[14] 姜镇崧，贾文亮，张学光. 稀土硅铁孕育对高铬合金白口铸铁性能的影响[J]. 稀土, 1997(1):35-38, 42.

[15] Eun H K, Je H L, Yeon G J. Dual coating process for a high functional reinforcement phase in metal matrix composites[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 70(4).

[16] Karamian, Monshi, Siadati. The effect of additives on Al_2O_3-SiO_2-SiC-C rammingmonolithic refractories [J]. Materials at High Temperatures, 2009, 26(4).

[17] Chen J F, Li N, Wei Y W, et al. Effect of ferrosilicon additive and sintering condition on microstructural evolution and mechanical properties of reaction-bonded SiC refractories [J]. Ceramics International, 2016, 42(15).

[18] Bilenko D I, Galushka V V, Zharkova E A,et al. Photoelectric and photovoltaic properties of structures based on mesoporous silicon passivated with iron[J]. Semiconductors, 2014, 48(10).

[19] 陈继刚，周野飞，姜永文，等. 稀土硅铁添加剂细化高铬铸铁堆焊合金[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(3):35-39.

[20] 李聿军，许宁辉，李斌，等. 氮化硅铁用于生产 HRB400 的开发与应用[J]. 钢铁研究, 2008(5):45-47, 55.

[21] Goutam K D, Cheng C T, Panah S M, et al. Low temperature grown highly texture aluminum alloyed iron silicide on silicon substrate for opto-electronic applications [J]. Materials Letters, 2015,159.

[22] Fruehan R J. Desulfurization of liquid steel containing aluminum or silicon with lime[J]. Metallurgical Transactions B, 1978, 9(3).

[23] Zhang H N, Dong J H, Xiong, H H, et al. Investigation on cooperative desulfurization efficiency for bearing carbon stainless steel dust briquettes chromium and nickel recovery process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699.