

用超纯铁精矿生产锶铁氧体预烧料 及其焙烧动力学

张清岑, 肖 奇

(中南大学 矿物工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 锶铁氧体是应用最广的永磁铁氧体, 当前其生产原料主要是铁红和铁鳞, 但这2种原料来源有限, 且价格昂贵, 因此寻找质优价廉的锶铁氧体原料已成为当务之急. 作者采用分散与选择性聚团磁选新工艺制备出 $w(\text{Fe}) = 71.88\%$, $w(\text{SiO}_2) < 0.5\%$ 的超纯铁精矿. 锶铁氧体预烧生产工艺是: 采用超纯铁精矿氧化和铁氧体生成反应, 在配比 n 为 5.6, 精矿粒度低于 $2\ \mu\text{m}$, 预烧温度为 $1553\ \text{K}$, 保温时间超过 $1\ \text{h}$ 和添加剂适量的工艺条件下, 制备出比饱和磁化强度 $\sigma_s > 71.5\ \text{A}/(\text{m}^2 \cdot \text{kg})$ 的优质锶铁氧体预烧料. 用缺陷化学理论和焙烧动力学进行分析, 结果表明: Fe^{3+} 和 Sr^{2+} 通过 O^{2-} 晶格互相扩散并以 Sr^{2+} 扩散为主, 在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - Fe_2O_3 , SrO - $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 界面发生固相反应, 生成锶铁氧体.

关键词: 超纯铁精矿; 锶铁氧体; 缺陷化学; 焙烧动力学

中图分类号: TF125.8; TM272

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2001)01-0025-04

永磁铁氧体被普遍应用于工、农、医、军事等人类生活的各个领域, 而锶铁氧体又是应用最广、产量最高和历史最久的永磁铁氧体. 我国永磁铁氧体市场需求量逐年增加^[1], 当前生产锶铁氧体预烧料采用的原料主要为铁红和铁鳞, 但这2种原料来源有限, 此外铁红的价格昂贵, 故寻找生产锶铁氧体的廉价原料已成为当务之急. 为此, 作者采用分散与选择性聚团磁选新工艺, 以制备高品位的超纯铁精矿并生产锶铁氧体预烧料.

1 实验原料与研究方法

1.1 实验原料

主要原料为磁铁精矿、分析纯 SrCO_3 及相关添加剂. 磁铁精矿的性能如表 1~3 所示.

表 1 磁铁精矿物相分析 $w/\%$

磁铁矿	黄铁矿	褐铁矿	硅酸盐矿物	碳酸盐矿物
94.00	0.60	0.40	4.00	1.00

表 2 试样中矿物的解离度 $\eta/\%$

磁铁矿	黄铁矿	赤褐铁矿	脉石矿物
91.40	50.30	-	18.50

表 3 磁铁精矿成分分析 $w/\%$

TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
66.05	28.14	4.62	0.91	0.36	0.31	0.026	0.03

由表 1 可知, 磁铁精矿以磁铁矿物为主, 其质量分数为 94%, 黄铁矿和褐铁矿只占 1%, 脉石以硅酸盐矿物为主(4%), 且主要以与磁铁矿连生体形式进入精矿, 作为单体磁铁矿大多为磁铁矿连生体, 少量为磁铁矿包裹的 $20\ \mu\text{m}$ 以上的脉石矿物, 未发现脉石矿物包裹的微细粒($2\sim 5\ \mu\text{m}$) 磁铁矿.

1.2 研究方法

磁铁精矿经再磨再选, 得到高纯铁精矿并用于制备永磁铁氧体预烧料, 各种原料经配制并充分研磨混匀后进行压型和预烧, 其制备锶铁氧体预烧料的流程如图 1 所示.

收稿日期: 2000-05-16

作者简介: 张清岑(1945-), 男, 中南大学教授.

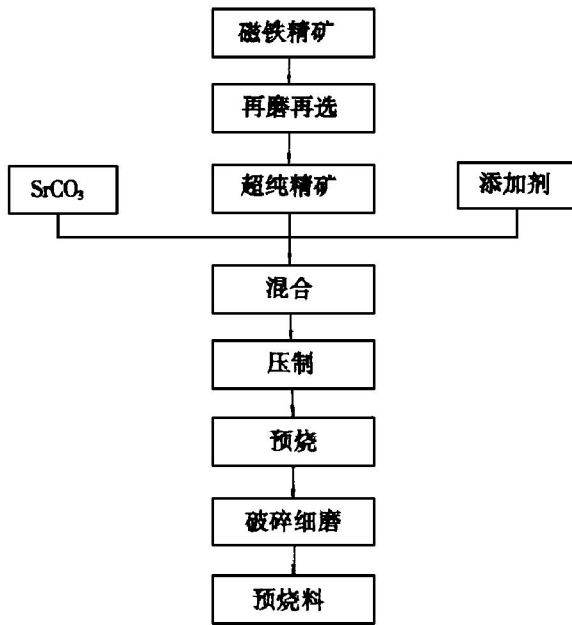


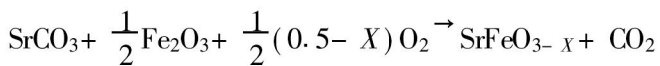
图 1 磁铁精矿制备锶铁氧体预烧料流程图

2 焙烧动力学分析与实验结果

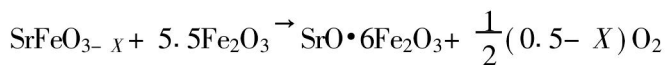
2.1 焙烧动力学分析

Vogel 等^[2]研究了六角锶铁氧体的形成过程,发现了 A 和 B 2 个反应阶段.

A 阶段:



B 阶段:



其中: A 阶段的反应为强吸热反应; B 阶段的反应为弱吸热反应. Jandy 根据扩散的观点推导的公式能很好地表达该固相反应^[3]:

$$P = \left[1 - \sqrt[3]{\frac{100 - X}{100}} \right]^2 = \frac{2K_0 e^{E/(kT)} \cdot t}{R^2} \quad (1)$$

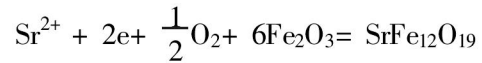
式中: P 为参加固相反应的反应物的体积分数, %; X 为反应生成物的体积分数, %; K_0 表示热力学温度为零时固相反应速率常数; k 为波尔兹曼常数; E 为离子扩散激活能, J; T 为烧结温度, K; t 为保温时间, min; R 为颗粒半径, mm.

由式(1)可知,在固相反应完全($P = 1$)时,要使反应时间短,则必须是参加反应的物质颗粒半径小,离子扩散激活能小,而常数 K_0 大,烧结温度 T 高.

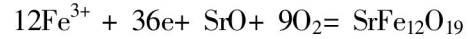
SrO 和 Fe_2O_3 反应生成锶铁氧体的过程是按照扩散耦方式进行的,其反应与扩散途径有 5 种:

a. 在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面进行. 氧气溶于晶格

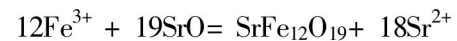
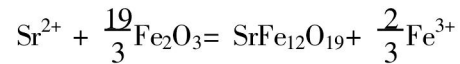
中,与通过产物扩散层进来的 Sr^{2+} 及电子在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面上进行反应:



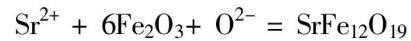
b. 在 $\text{SrO-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 界面进行. 氧气溶于晶格中,与通过产物层扩散来的 Fe^{3+} 及电子在 $\text{SrO-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 界面上进行反应.



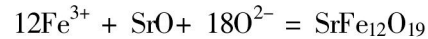
c. 在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 界面进行. 2 类离子互相扩散,两界面反应式分别为



d. 在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面进行. Sr^{2+} 和 O^{2-} 扩散到该界面进行反应:



e. 在 $\text{SrO-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 界面进行. Fe^{3+} 和 O^{2-} 扩散到该界面进行反应:



锶铁氧体形成的快慢程度可能受 O^{2-} , Sr^{2+} , Fe^{3+} 扩散速度、迁移速度、氧气扩散控制,或受在相界面发生的界面反应所控制. 在锶铁氧体形成的过程中,由于 O^{2-} 半径较大(13.2 nm),若仍然处于结点位置上,扩散离子主要为离子半径较小的 Sr^{2+} (11.8 nm) 和 Fe^{3+} (6.7 nm). 在上述 5 种情况中,第 3 种可能性最大,即在铁氧体生成的固相反应中由 Sr^{2+} 和 Fe^{3+} 通过几乎是刚性的 O^{2-} 晶格中相互扩散, SrO 和六方晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 反应生成六方晶 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 拓扑反应机制说明 SrO 为主要扩散成分^[4].

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 超纯精矿的制取

用于永磁铁氧体的原料对杂质含量要求十分严格,原料的纯度对磁体性能影响很大. 在用磁铁精矿制取超纯精矿时,在磁铁精矿中加入 S 型分散剂并磨至细度低于 30 μm 所占比例为 98%,然后加入 P 型有机添加剂,经短时间搅拌后进行磁选,即可得到全铁质量分数为 71.88%, SiO_2 质量分数为 0.26% 的超纯磁铁精矿. 这种超纯磁铁精矿可代替铁红或铁磷来生产锶铁氧体材料^[5],也可以作为生产高纯铁粉的优质原料^[6,7].

在超纯精矿制取过程中加入的 S 型分散剂能有效地克服颗粒间的互凝作用,使颗粒处于高度分散状态,从而改善分选效果^[8]. 而加入适量的 P 型有机添加剂能选择性地吸附在磁铁矿粒子的表面,靠“桥联作用”形成较大的絮凝体^[9],在磁场中能有效地减

少非磁性杂质, 从而提高超纯磁铁精矿的品位.

超纯精矿的粒度与铁氧体预烧料比饱和磁化强度 σ_s 的关系如图 2 所示. 可见, 精矿粒度对预烧料质量影响很大. 这是因为粒度越细, 表面积越大, 反应物之间的接触面积越大, 加速了固相反应进程, 铁氧体化程度提高, 使预烧料性能越好. 反之, 原料粒度较粗时, 固相反应越不完全, 铁氧体化程度越低, 预烧料往往存在局部富锶区, 二次超细粉磨时易出现“饱锶”现象, 制品烧成后, 表面往往有花斑, 充磁时易开裂^[10].

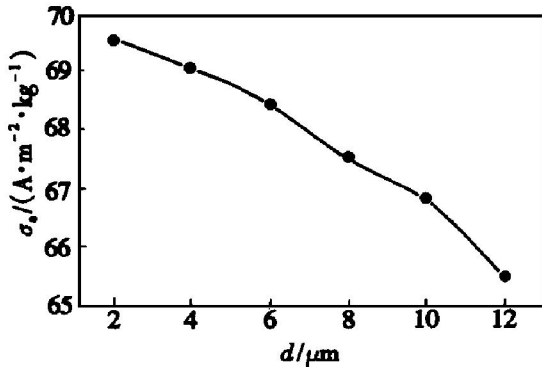


图 2 超纯精矿粒度与预烧料 σ_s 之间的关系

2.2.2 配比 (n 值) 对预烧料 σ_s 的影响

锶铁氧体中希望得到的相结构为 M 型, 其分子式为 $\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, 但在实际生产中, 总是按某一值进行配料, 即按分子式 $\text{SrO}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配方, n 值通常小于 6. 采用这种配方就会使 SrO 过剩, 这是因为^[11]:

- a. 预烧料要进行 2 次球磨, 在 2 次球磨过程中还会掺入一定数量的铁;
- b. 稍微增加 SrO 会使晶格中产生空位, 这些空位的存在有利于离子迁移, 从而有利于固相反应的发生, 使制品密度增加, 磁性能提高.

本研究中, 配比 n 值与 σ_s 的关系如图 3 所示. 可见, 最佳配方为 $n = 5.6$, 即 Fe_2O_3 和 SrO 的量比为 5.6:1.

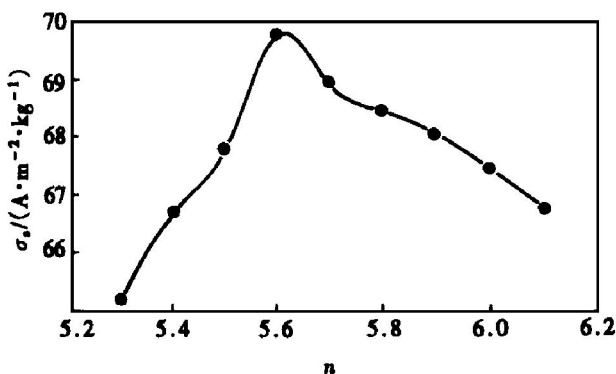
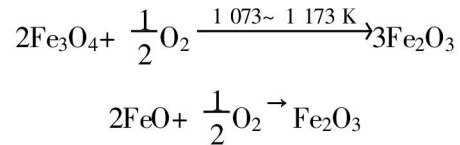


图 3 n 值与预烧料 σ_s 之间的关系

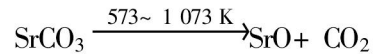
2.2.3 预烧温度与保温时间对预烧料 σ_s 的影响

本研究采用的是磁铁矿氧化、 SrCO_3 分解及高温下的固相反应在预烧阶段同时完成的新工艺. 其预烧过程的主要反应如下.

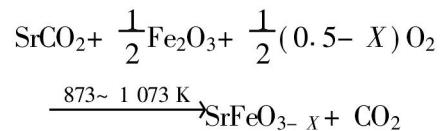
a. 磁铁矿的氧化:



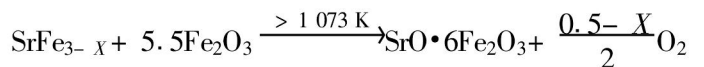
b. SrCO_3 的分解:



c. 形成过渡产物的中间反应:



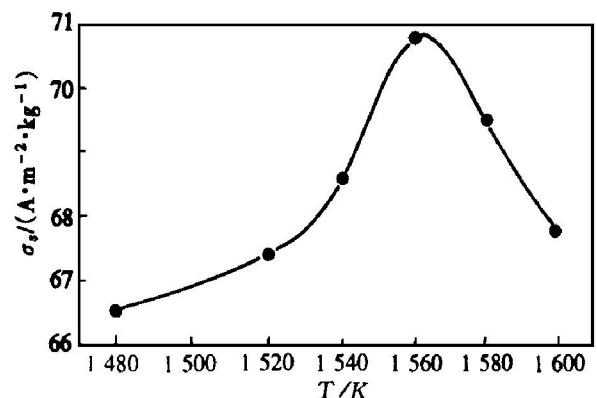
d. 磁铅石结构形成反应:



由上述反应可知, 在预烧过程中控制预烧温度和保温时间是十分重要的.

预烧温度是决定预烧料质量的重要因素, 预烧温度过高, 不仅会使预烧料的硬度增大, 增加预烧料超细粉磨工艺的难度, 使料浆粒度范围分布广, “跑锶”现象增多, 而且使生产能耗增大. 尤其是当温度达到 1653 K 时, 会出现一些杂相 (如 W 相), 从而使预烧料质量下降. 但预烧温度过低时, 铁氧体化速度慢, 造成反应不完全, 制品的烧结过程难以控制, 影响制品磁性能. 不同预烧温度对预烧料 σ_s 的影响如图 4 所示, 可见, 在保温时间为 3 h 时, 最佳预烧温度为 1553 K.

足够的保温时间是保证粉料充分反应的必要条件. 保温时间对预烧料 σ_s 的影响如图 5 所示. 可见, 在 1553 K 的预烧温度下, 保温时间为 1 h 时便可得到质量良好的预烧料.



保温时间 $t = 3\text{ h}$

图 4 预烧温度对预烧料 σ_s 的影响

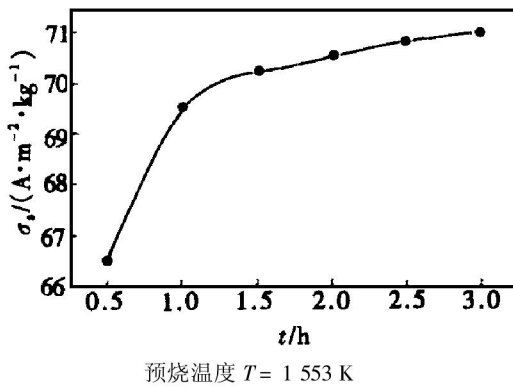


图 5 保温时间对预烧料 α_s 的影响

3 结 论

a. 当参加反应的物质颗粒半径小、离子扩散激活能小、预烧温度较高时,固相反应的途径是 Fe^{3+} 和 Sr^{2+} 通过 O^{2-} 晶格互相扩散并以 Sr^{2+} 扩散为主。

b. 在添加 S 型分散剂和 P 型有机添加剂时,可得到 Fe 品位为 71.88%, SiO_2 含量为 0.26% 的超纯磁铁精矿,这种超纯磁铁精矿可用作锶铁氧体原料。

c. 超纯磁铁精矿的粒度应在 2 μm 左右,锶铁氧体配方中以最适宜的配比 $n = 5.6$ 为宜,最佳预

烧温度为 1 553 K, 适宜保温时间 $t \geq 1$ h.

参考文献:

- [1] 黄 刚. 我国永磁铁氧体的生产及 2000 年预测[J]. 电子材料, 1993, 11: 6-8.
- [2] Vogel R H, Evans B J. Solid state and magneto chemistry of the SrO- Fe_2O_3 system[J]. J Magn Magn Mat, 1979, 13(3): 294-300.
- [3] 叶瑞伦. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑出版社, 1984.
- [4] 郑宗瑜. 利用应力取向“拓扑”效应制备各向异性(晶粒取向)铁氧体[J]. 磁性材料及器件, 1980, 4: 1-4.
- [5] 肖 奇, 邱冠周. 磁性材料用超纯铁精矿生产工艺研究[J]. 金属矿山, 1999, (7): 25-27.
- [6] 张清岑, 邱冠周, 李贵奇, 等. 用煤基直接还原法生产高纯铁粉[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(1): 18-21.
- [7] 张清岑, 邱冠周, 肖 奇. 煤种对低品位铁矿煤基直接还原的影响[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(2): 126-129.
- [8] 方启学. 微细矿粒分选与选择性聚团及分选的关系[J]. 矿产综合利用, 1997, 3: 24-26.
- [9] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987.
- [10] 吴冬元, 苏家驹. 关于锶铁氧体生产中锶化合物的析出问题[J]. 磁性材料及器件, 1985, 18(3): 24-26.
- [11] 黄永杰. 磁性材料[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994.

Preparation of strontium ferrite powder by iron concentrate and its sintering dynamics

ZHANG Qing-cen, XIAO Qi

(Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Strontium ferrite has been used widely. Nowadays, the main raw materials for strontium ferrite are Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , which are expensive and limited. So it is necessary to find new kinds of raw materials. Magnetite separation has been adopted to pretreat raw materials, and the superpure iron concentrate of $w(Fe) = 71.88\%$, $w(SiO_2) < 0.5\%$ can be obtained. In the process of the preparation of strontium ferrite powders, the oxidation of the magnetite and the formation of strontium ferrite have been finished at the same time by using novel technique. Under the following condition, that is, molar ratio n is 5.6, size of concentrate is less than 2 μm , sintering temperature is 1 553 K, sintering time is more than one hour and proper reagents, the strontium ferrite powder with good results such as $\alpha_s > 71.5 A / (m^2 \cdot kg)$ has been got. The study of the dynamics and the analysis of defect chemical theory on the reaction of the formation of strontium hexaferrites phase expresses that Fe^{3+} and Sr^{2+} mutually diffuse through the crystal lattice of O^{2-} , especially Sr^{2+} diffusion is primary, the solid reaction for the appearance of strontium ferrite take places in the interfaces of $SrFe_{12}O_{19}$ - Fe_2O_3 and SrO - $SrFe_{12}O_{19}$ respectively.

Key words: superpure iron concentrate; strontium ferrite; defect chemistry; sintering dynamics