

引文格式:裴德健, 华绍广, 邱金山, 等. 利用电炉钢渣制备软磁陶瓷试验研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(5): 137–143.
PEI Dejian, HUA Shaoguang, QIU Quanshan, et al. Preparation of soft magnetic ceramics by electric furnace steel slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 137–143.

利用电炉钢渣制备软磁陶瓷试验研究

裴德健^{1,2,3,4}, 华绍广^{1,3,4}, 邱金山², 倪云¹

(1. 中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000;

2. 马鞍山钢铁股份有限公司, 安徽 马鞍山 243003;

3. 金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心, 安徽 马鞍山 243000;

4. 金属矿山开采安全与灾害防治全国重点实验室, 安徽 马鞍山 243000)

[摘 要] 针对钢渣的增值资源化利用问题, 本文以低铁电炉钢渣、高密土和滑石为原料, Fe_2O_3 为添加剂, 分别在空气气氛和 N_2 气氛下制备 SiO_2 – CaO – MgO (15%)– Al_2O_3 体系陶瓷, 重点研究铁在该体系中的赋存状态及磁性性能表现, 考察利用钢渣制备具有软磁特性功能陶瓷的可行性, 以期避免软磁陶瓷材料制备过程中加入硬磁、Y 型铁氧体、 NiZnCu 铁氧体等原料, 导致成本增加。试验结果表明, 利用电炉钢渣在 N_2 气氛、1 150 $^{\circ}\text{C}$ 的烧制条件下, 可制备出单位质量饱和和磁化强度为 6.38 emu/g 的软磁功能性陶瓷; 铁在辉石体系陶瓷中有三种赋存状态, 固溶 Fe^{2+} 的辉石相、磁铁矿相和赤铁矿相; 铁元素在空气烧制过程中的变化过程为在 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 前赤铁矿已发生分解反应, 在 1 150 ~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 区间生成的部分磁铁矿与已生成的辉石发生共熔, 促进陶瓷的致密化, 至 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 分解反应结束, 赤铁矿转化为具有磁性的磁铁矿相; 部分烧制后的试样出现赤铁矿, 原因是试样在空气气氛冷却过程中, 高温生成的磁铁矿被氧化所致; N_2 气氛烧制试样的磁性能显著优于空气气氛烧制试样, 且磁性能与试样中磁铁矿相含量呈正相关, TiO 在 N_2 气氛下 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 烧制而成试样的磁性能参数最优, M_s 和 M_r 分别为 6.38 emu/g、1.38 emu/g。本研究制备试样与等离子烧结成的 MnZn 铁氧体层状复合陶瓷的 M_s 值 (33.05 emu/g) 存在一定差距, 但结果可为后续钢渣制备软磁陶瓷材料提供参考。

[关键词] 电炉钢渣; 软磁陶瓷; 赤铁矿; 磁铁矿; N_2 气氛; 磁性能; 资源化利用

[中图分类号] TF741; X757 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0137-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.015

0 引言

随着工业的不断发展, 大量冶金固废堆积, 不仅占用大量土地, 还严重污染环境, 其中钢渣问题尤为突出。在陶瓷生产领域, 随着优质自然资源的日益匮乏, 将冶金固废有效掺入, 不仅能有效节约自然资源的开采, 还将有力推动冶金固废的消纳进程, 同时

提升固废利用的附加值, 并强化固废中重金属离子的固溶封存效果。董明堂等^[1]通过优化钢渣和菱镁矿的组成配方, 采用高温发泡法制备出兼具高强度和低热导率的 Ca – Mg – Al – Si 系高性能泡沫陶瓷, 实验结果指出, 当样品中加入质量比 11% 钢渣、7 t% 菱镁矿时综合性能最佳, 此时抗折强度为 11.15 MPa, 热导率为 0.091 W/($\text{m}\cdot\text{K}$), 总气孔率为 61.02%, 闭口气孔率为 55.30%, 体积密度为 0.944 g/ cm^3 。李海楠^[2]研究了以钢渣为主的蓄热材料, 采用湿法混料、半干压制成型、无压烧结制备出 Ca – Al – Si – Fe 和 Ca – Mg – Si – Fe 两种体系蓄热陶瓷, 经导热性能、微观结构对比, 指出 Ca – Mg – Si – Fe 性能更佳。陈宏贵等^[3]以钢渣作为主原料(掺量为

[收稿日期] 2024-12-30 [修订日期] 2025-01-31

[录用日期] 2025-02-05 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 裴德健 (1990—), 安徽马鞍山人, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为工业固废资源化利用。

[基金项目] 安徽省自然科学基金项目 (2408085QE168); 2025 年度安徽省博士后研究人员科研项目资助项目 (163)。

30% ~ 60%) ,通过添加钙质和硅质固废,可成功制备钢渣全固废陶瓷,其抗折强度最高为 58 MPa、吸水率为 0. 6% ,性能远优于国家标准;该陶瓷烧结的适宜温度区间为 1 180 ~ 1 200 ℃ ,制备出以辉石为主晶相,石英和赤铁矿为次晶相的陶瓷。王维等^[4]用转炉钢渣为主要原料,通过添加滑石和高岭土,制备出抗弯强度约为 103. 05 MPa 的建筑陶瓷地砖,钢渣中铬的固化率首次达到 99. 4% ,实现了转炉钢渣中 Cr⁶⁺ 的有效解毒,为转炉钢渣无害化处理提供了参考依据。朱法银^[5]、徐旭^[6] 等研究指出,陶瓷原料中铁元素的存在对陶瓷力学性能有很大影响,一定含量的铁可以促进烧结,提高力学性能。沈铭科^[7] 研究发现,利用硅酸盐体系制备陶瓷材料时,钙长石、透辉石、磁铁矿会发生剧烈的低温共熔反应,降低材料的烧制温度,促进烧制的致密化过程,利于提高陶瓷材料的力学性能。

以钢渣作为陶瓷制备的主要原料,相较于传统陶瓷在 Ca、Fe 组分上的限制,艾仙斌^[8] 首次提出了不同于传统 Si-Al 体系的 Si-Ca 新型钢渣陶瓷,通过大量掺入钢渣,发现其力学性能显著提升,抗折强度超过 80 MPa。经机理分析,发现其主要得益于烧制过程中生成较多的辉石相,以及先析晶后致密的烧制特性所形成的结构。赵立华等^[9-10] 在此基础上不断完善,建立了 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 为组成的钢渣陶瓷体系,并尝试以 CaO-MgO-SiO₂ 体系配方为基体陶瓷,分别在其中掺加磁学性能优异的硬磁(BaFe₁₂O₁₉)、Y 型铁氧体(BaFe₁₂O₁₉) 和 NiZnCu 铁氧体(NiO₂ZnO₆CuO₂Fe₂O₄) 进行复合,制备出的铁氧体复合陶瓷具有导磁功能。铁氧体复合陶瓷的试验结果表明,铁氧体与钢渣陶瓷基体复合可以使陶瓷产生磁性,成为软磁材料,但其磁学性能不强;铁氧体的掺加降低了陶瓷的烧结温度,使陶瓷的失重率、吸水率、收缩率降低,致密度提高。为进一步提高冶金固废(钢渣)的附加值,本文以 Si-Ca 基新型钢渣陶瓷作为基体陶瓷,通过铁组分和烧制工艺的耦合与控制,研究直接利用钢渣制备具有软磁特性功能陶瓷的可行性,避免因掺入硬磁、Y 型铁氧体、NiZnCu 铁氧体等材料导致成本增加,且影响烧结性能。研究对象选取电炉低铁钢渣,通过外掺铁组分,重点研究了铁在该体系中的赋存状态及其磁性能表现。该研究对于广泛应用于不同铁含量钢渣的情况具有一定普适性,若能实现钢渣软磁陶瓷

材料的制备,将具有重要意义。

1 试验介绍

1.1 材料及设备

试验原料主要包括山东某钢厂的电炉钢渣,山东某企业的高密土和滑石,化学组分见表 1。试验用到的试剂包括 Fe₂O₃ 分析纯试剂(分析纯 AR 99% ,福晨(天津)化学试剂有限公司)。设备主要包括研磨、烘干、烧制工艺过程的行星球磨机(XQM-4,长沙天创粉末技术有限公司)、智能恒温干燥箱(101-3A,绍兴市景迈仪器设备有限公司)、管式炉(ASGL-1400,郑州安晟科学仪器有限公司)。

表 1 原料化学成分(质量比)
Table 1 Chemical composition of raw materials
(mass percent) %

原料	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	其他
电炉钢渣	0. 47	53. 38	27. 46	0. 83	6. 77	11. 00
高密土	1. 77	0. 15	69. 15	20. 05	0. 24	8. 64
滑石	0. 16	0. 13	64. 07	1. 34	30. 44	3. 86

1.2 试样制备

基于硅钙体系陶瓷的优越性能和相图 SiO₂-CaO-MgO(15%)-Al₂O₃^[11] 分析,采用低铁配方配制试样(干分比例,电炉钢渣:高密土:滑石=32:20:48),且每 100 g 钢渣分别外掺 5 g、10 g 的 Fe₂O₃,分别记为 T5 与 T10 配方。低铁配方、T5 配方及 T10 配方的组成见表 2。

表 2 配方化学成分(质量比)
Table 2 Chemical composition of the formula
(mass percent) %

配方	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	其他
低铁配方	0. 58	17. 17	53. 37	4. 92	16. 83	7. 13
T5 配方	5. 31	16. 35	50. 83	4. 68	16. 03	6. 80
T10 配方	9. 62	15. 61	48. 52	4. 47	15. 30	6. 48

按照表 2 三种原料配比方案进行配制,掺入原料质量 50% 的水,置于行星球磨机进行湿法研磨,研磨时长为 20 min;研磨后过 80 目(0. 198 mm) 标准筛,取筛下浆体在 105 ℃ 智能恒温干燥箱中充分干燥 24 h;将干燥后的块状样破碎至粉状,同时配加

6% ~ 10% 的水均匀混合,过 20 目(0.833 mm)标准筛,取筛下粉体颗粒陈化 12 h;将陈化后的粉体在 25 MPa 压力下压制成宽 100 mm × 50 mm、厚度为 6 ~ 8 mm 的生坯,放置在 105 ℃ 智能恒温干燥箱内干燥 2 h,取出后切割成长宽 20 mm × 50 mm、厚度 6 ~ 8 mm 的坯体备用;烧制过程使用管式炉,分别在空气和 N₂ 气氛(质子流量计控制同期速率 60SCCM)中进行烧结,烧结温度设置为 1 100 ℃、1 150 ℃、1 200 ℃、1 250 ℃,升温速率 5 ℃/min,达到最高烧结温度后保温 1 h,冷却后完成试样的制备。

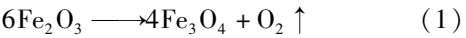
1.3 分析方法

试样破碎研磨制粉至 200 目(0.074 mm)以下,进行 XRD(日本,Rigaku Corporation Mac M21)测试;试样破碎研磨制粉至 325 目(0.047 mm)以下,采用振动样品强磁计(美国,LakeShore 8600)进行磁性能测试。试样截面经打磨、抛光、腐蚀(0.5% HF 室温下浸泡 100 s)、烘干和喷金,用于 SEM-EDS(德国,Carl Zeiss EVO18)测试与分析。

2 结果与讨论

2.1 铁元素在 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 体系中的赋存形式

在空气气氛、不同烧结温度下烧结 T5、T10 试样,其物相组成如图 1 所示。可以观察到,1 100 ℃ 时生成以辉石族[普通辉石(Augite (Mg, Fe, Ti, Al)(Ca, Mg, Al)(Si, Al)₂O₆)、透辉石(Diopside CaMgSi₂O₆)、钙铁辉石(Diopside ferroan (Mg, Fe)(Ca, Mg, Fe)(Si₂O₆)]为主晶相的陶瓷,还有少量赤铁矿(Hematite Fe₂O₃)和磁铁矿(Magnetite Fe₃O₄),随着温度升高,赤铁矿的衍射峰逐渐减弱,磁铁矿的衍射峰增强,1 200 ℃ 时,赤铁矿衍射峰完全消失;T10 配方样品在 1 150 ~ 1 200 ℃ 区间赤铁矿衍射峰也逐渐消失,因此在 1 150 ~ 1 200 ℃ 区间,赤铁矿中铁元素部分发生反应生成磁铁矿,见式(1)。



陈建华等^[12]研究指出,微晶玻璃中也存在该反应,在 1 315 ℃ 时反应达到平衡,并且当气氛变为低氧/无氧气氛时,更有利于该反应的发生;在空气气氛中烧结时,因陶瓷坯体是经压制后的块状试样进行烧制,会因氧气传质的影响,部分内部仍为无氧或低氧区域,因此在低温时(低于 1 200 ℃)即可发生

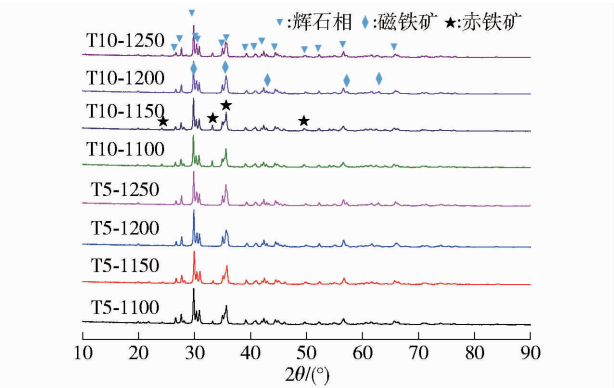


图 1 空气气氛下 T5、T10 不同烧结温度试样的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of T5, T10 different sintering temperature samples under air atmosphere

该反应。

观察图 1 还可以发现,T5 与 T10 试样在 1 100 ℃ 时可以形成以辉石为主晶相的辉石体系陶瓷,并且在 2θ 为 36° 与 33° 附近有明显的赤铁矿主峰与次峰。随着温度提高,辉石峰发生轻微偏移,经分析,该现象与辉石体系中铁氧化物与硅氧化物反应生成钙铁辉石有关^[13]。T10 与 T5 试样的主要差异体现在 1 250 ℃ 时,T10 试样的赤铁矿次峰强度发生反增。经试样致密度分析,初步推测其与试样烧结冷却过程有关,而试样致密度通过吸水率可间接反映。

图 2 为空气气氛下,低铁配方、T5、T10 经不同温度烧结所制试样的吸水率。吸水率急速降低是陶瓷材料制备的常态过程,其本质是材料在高温段开始产生液相,填充孔隙,促使材料致密化,吸水率指标数值降低幅度可间接反映致密化程度。

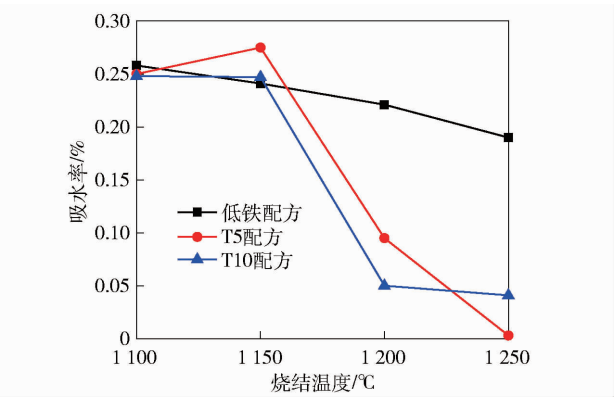


图 2 空气气氛下所制备的试样吸水率
Fig. 2 Water absorption of the samples prepared in air atmosphere

一般来说,对于不同组分、不同原料的陶瓷烧制过程的致密化过程,烧结温度范围存在明显差异^[14-16]。测试结果表明,T5、T10 试样在 1 150 ~ 1 200 °C 吸水率显著降低,发生材料的致密化过程,而在高铁配方所制试样上未观察到明显的现象。因此,在空气气氛下,T5 与 T10 试样在 1 150 ~ 1 200 °C 之间发生赤铁矿的分解反应,生成的磁铁矿与辉石发生剧烈的低温共熔反应,在产生更多液相的同时降低液相生成温度,有利于促进陶瓷致密化过程,该结论与文献[7]报道相一致。

三种配方的原料,在 1 250 °C 空气气氛下烧制

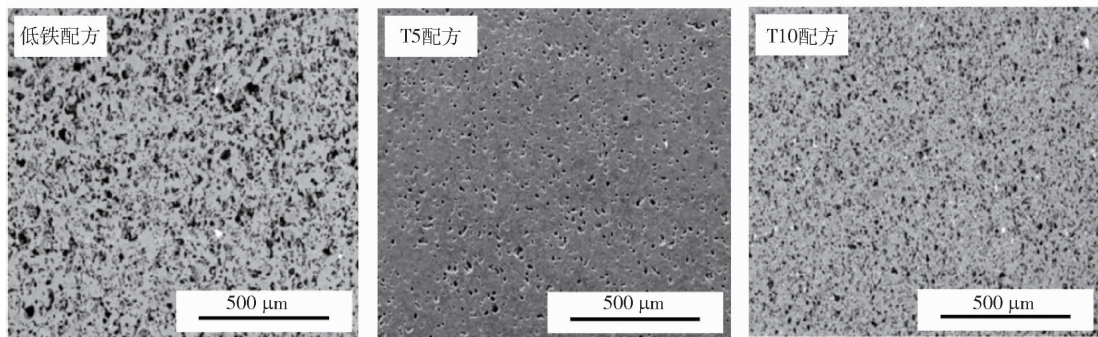


图3 空气气氛下烧结各配方最佳烧结温度电镜微观形貌(200 ×)

Fig.3 Optimal sintering temperature of each formula under air atmosphere; SEM micrograph (200 ×)

为了探究试样内部物相分布情况,将 T5-1250 °C 试样进行 EDS 能谱分析,结果如图 4 所示。对 SEM 图片(2 000 ×)中较暗与较明亮两个位置进行点采集,结合 XRD 结果分析,指出较暗处应以辉石为主晶相(该微区化学组分中显示含有一定的铁元素),在试样中广泛分布;而较亮处则以磁铁矿为主晶相,在试样中零散分布。

2.2 N₂气氛磁性陶瓷试样磁性能

对空气气氛所烧制的试样进行磁性能测试,结果如表 3 所示,单位质量饱和磁化强度(M_s)、剩余磁化强度(M_r)均偏低,主要是在缓冷过程中磁铁矿会被空气氧化为赤铁矿,磁铁矿留存含量偏低,通过分析铁在该体系中的赋存形式,发现 1 150 °C 时存在大量铁元素生成的低温共熔液相。此外,T5 试样的磁性能略优于 T10 试样,表明磁性与其磁铁矿组分含量正相关,即 T5 烧制后磁铁矿留存含量多于 T10。但整体较低的磁性能表现,论证了在空气条件下无法烧制成具有软磁特性的材料。空气条件下,1 392 °C 左右,Fe₂O₃ 发生分解反应形成 Fe₃O₄;降低氧分压可以使反应温度降低,当氧分压为

所得试样的微观形貌如图 3 所示,含铁配方(T5、T10)均比高铁配方试样更为致密,进一步证明了铁组分的存在有利于生成更多的液相。观察 T5 与 T10 试样,可以发现 T10 具有更多微小孔隙,分析指出铁的存在可使坯体中参与分解反应的赤铁矿增多,在液相生成阶段,分解出的 O₂ 气体通过液相填充,溢出坯体时留下微孔。因此,即便 T10 试样中参与分解反应的赤铁矿较多,但在高温冷却降温过程中,气孔会提供氧气扩散通道,使其生成的磁铁矿在氧气条件下被氧化成赤铁矿,XRD 结果也显示,T10 在烧结温度 1 250 °C 时重新出现赤铁矿衍射峰。

101.3 × 10⁻⁷ kPa 时,1 000 °C 左右就可以发生该反应^[17],因此采用控氧气氛进行烧结可抑制液相反应和固溶反应的发生,同时促进分解反应,生成更多磁性铁氧化物。

在 N₂ 气氛条件下,烧成温度显著降低,在 1 000 °C 左右时便可发生分解反应,部分二价铁与其他矿相反应生成低温共熔液相,降低了致密化温度。1 200 °C 和 1 250 °C 下的 T5、T10 试样均发生过烧过熔,因此该条件下选择 1 150 °C 试样进行性能对比,其物相组分如图 5 所示,T5 和 T10 试样仅有辉石相和磁铁矿相,且 T10 的磁铁矿相含量明显较 T5 试样多。所制备的试样表现出较强的宏观磁性,经磁性能测试,单位质量饱和磁化强度(M_s)、剩余磁化强度(M_r)结果如表 3 所示。图 5 和表 3 数据表明:N₂ 气氛烧制试样的磁性参数显著提高;不同铁含量的试样,磁性参数存在显著差异,其中 T10 的磁性参数最优,M_s 和 M_r 分别为 6.38 emu/g、1.38 emu/g。虽然本研究所制备试样与等离子烧结成的 MnZn 铁氧体层状复合陶瓷的 M_s 值(33.05 emu/g)^[18] 存在一定差距,但结果可为后续钢渣制备软磁陶瓷材料提

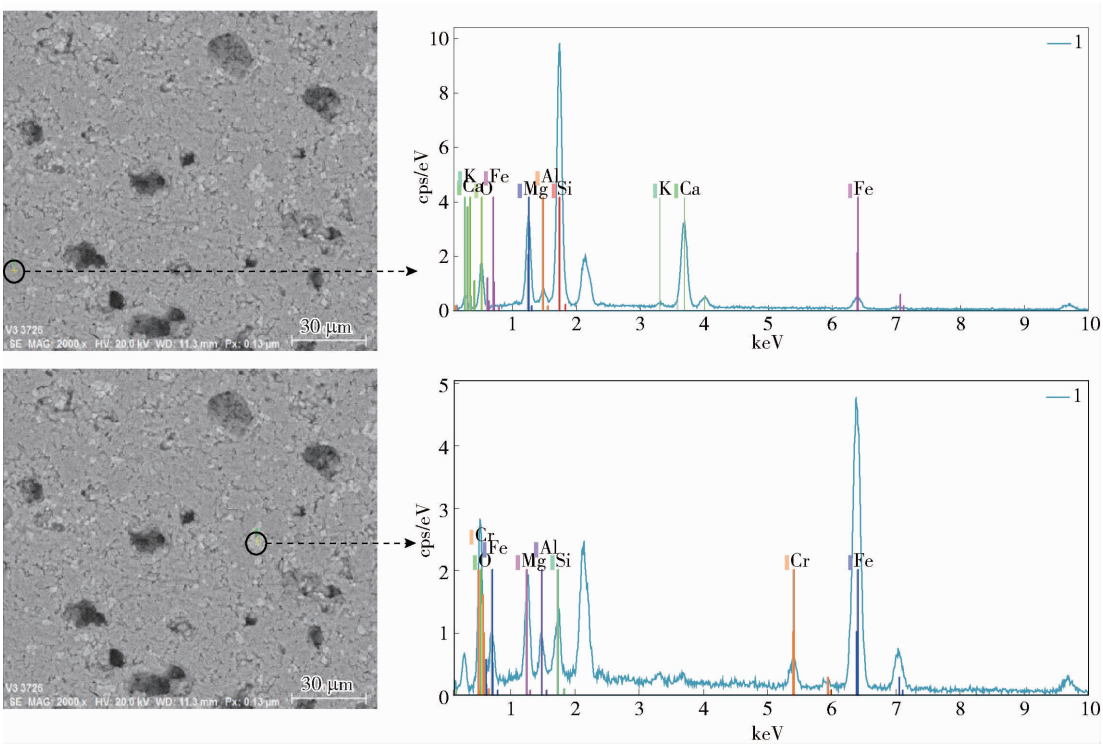


图 4 空气气氛下 T5-1250 °C 试样点的 SEM-EDS 分析(2 000 ×)

Fig. 4 SEM-EDS analysis (2 000 ×) of T5-1250°C sample under air atmosphere

供参考。以钢渣取代高纯原料(分析纯氧化铁、分析纯氧化锌、99% 一氧化锰、99% 氧化镍)^[18],可大幅降低软磁陶瓷材料的原料成本。

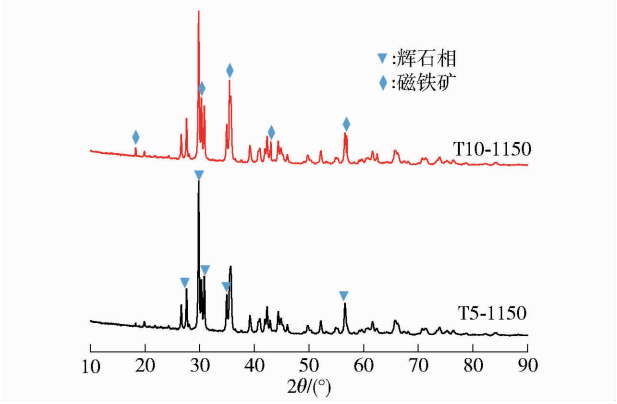


图 5 N₂气氛下 T5、T10 在 1 150 °C 烧制试样的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of T5, T10 samples sintered at 1 150 °C in N₂ atmosphere

3 结论

针对钢渣的增值资源化利用问题,本文以低铁

表 3 陶瓷试样的磁性能参数

Table 3 Magnetic performance parameters of ceramic samples

试样	烧制温度/°C	气氛	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)
低铁配方	1 250	空气	0. 03	0. 01
	1 150	N ₂	0. 13	0. 03
T5 配方	1 250	空气	0. 28	0. 07
	1 150	N ₂	2. 15	0. 51
T10 配方	1 250	空气	0. 21	0. 05
	1 150	N ₂	6. 38	1. 38

电炉钢渣、高密土和滑石为原料,Fe₂O₃为添加试剂,分别在空气气氛和 N₂ 气氛下制备 SiO₂-CaO-MgO (15%)-Al₂O₃体系陶瓷,重点研究铁在该体系中的赋存状态及磁性性能表现,考察利用钢渣制备具有软磁特性功能陶瓷的可行性。

1) 在空气气氛下,赤铁矿于 1 150 °C 前已发生了分解反应,在 1 150 ~ 1 200 °C 区间反应达到终点,生成了具有磁性的磁铁矿相,其中一部分磁铁矿与辉石在 1 150 ~ 1 200 °C 之间会发生剧烈低温共熔现象,生成液相,促进陶瓷烧结致密化。

2) 5% Fe_2O_3 含量试样铁组分主要赋存于辉石相和磁铁矿相中; 10% Fe_2O_3 含量试样铁组分主要赋存于辉石相、磁铁矿相和赤铁矿相, 赤铁矿相的形成是由于升温过程中, 过量的赤铁矿分解产生了大量气孔, 随后在空气气氛冷却时, 由高温生成的磁铁矿被氧化所致。

3) N_2 气氛或者控氧气氛可以促进烧结过程中赤铁矿向磁铁矿的转变, 在 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下即可完全分解。控氧气氛一方面可降低烧制温度, 另一方面也降低铁组分参与辉石发生共熔的程度, 保留更多的磁铁矿相。

4) 对比不同气氛、不同 Fe_2O_3 含量的试样, 发现 N_2 气氛烧制试样的磁性能显著优于空气气氛烧制试样, 且磁性能与试样中磁铁矿相含量呈正相关, 其中 T10 在 N_2 气氛下 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 烧制而成试样的磁性能参数最优, 该试样的 M_s 和 M_r 分别为 6.38 emu/g、1.38 emu/g。

5) 本研究所制备试样与等离子烧结成的 MnZn 铁氧体层状复合陶瓷的 M_s 值 (33.05 emu/g) 存在一定差距, 但结果可为后续钢渣制备软磁陶瓷材料提供参考; 以钢渣取代制备软磁陶瓷采用的高纯原料 (分析纯氧化铁、分析纯氧化锌、99% 一氧化锰、99% 氧化镍), 可大幅降低成本。

[参考文献]

- [1] 董明堂, 戚芳, 刘方波, 等. Ca-Mg-Al-Si 系高性能泡沫陶瓷的制备[J]. 中国陶瓷, 2024, 60(2): 36-44.
DONG M T, QIN F, LIU W F, et al. Preparation of Ca-Mg-Al-Si high performance foam ceramics[J]. China Ceramics, 2024, 60(2): 36-44.
- [2] 李海楠. 钢渣制备蓄热陶瓷及其性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
LI H N. Study on preparation and properties of regenerative ceramics from steel slag[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023.
- [3] 陈宏贵, 王玮, 李彪, 等. 以某钢渣为主要原料制备全固废陶瓷试验研究[J]. 现代矿业, 2021, 37(12): 48-49, 52.
CHEN H G, WANG W, LI B, et al. Experimental study on preparation of all-solid waste ceramics with a steel slag as main raw material[J]. Modern Mining, 2021, 37(12): 48-49, 52.
- [4] 王维, 董翰琼, 王标, 等. 转炉钢渣制备陶瓷材料的烧结机理[J]. 化工学报, 2014(9): 3732-3737.
WANG W, DONG H Q, WANG B, et al. Sintering mechanism of ceramics prepared from BOF slag[J]. CIESC Journal, 2014(9): 3732-3737.
- [5] 朱法银, 康德飞, 毕舒, 等. Fe_2O_3 对陶瓷墙地砖吸水率和力

学性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2008(6): 11-12.

- ZHU F Y, KANG D F, BI S, et al. Influence of Fe_2O_3 on the water absorption and the mechanical properties of ceramic tiles[J]. China Ceramics, 2008(6): 11-12.
- [6] 徐旭, 张杰. 金属铁对利用锰渣和铝质岩制备的陶瓷管性能影响研究[J]. 中国陶瓷, 2015(8): 66-72.
XU X, ZHANG J. Research on the effects of metal iron upon ceramic tube made with manganese slag and aluminum rock[J]. China Ceramics, 2015(8): 66-72.
- [7] 沈铭科. 准东煤中钠的固定及灰熔融特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
SHENG M K. Research on sodium retention and ash fusion characteristics of Zhundong coal[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [8] 艾仙斌. 利用钢渣为原料的钙-硅体系陶瓷研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2013.
AI X B. Study on calcium-silicon system ceramics using steel slag as raw material[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2013.
- [9] 赵立华, 苍大强, 刘璞, 等. CaO-MgO-SiO₂ 体系钢渣陶瓷材料制备与微观结构分析[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(8): 995-1000.
ZHAO L H, CANG D Q, LIU P, et al. Preparation and microstructure analysis of CaO-MgO-SiO₂ steel-slag ceramics[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(8): 995-1000.
- [10] 赵立华, 李宇, 王婷, 等. 添加铁氧体对钢渣陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014(5): 1150-1154.
ZHAO L H, LI Y, WANG T, et al. Effect of ferrite addition on the properties of steel slag ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014(5): 1150-1154.
- [11] EISENHÜTTENLEUTE V D. Slag atlas[M]. Germany: Verlag Stahleisen, 1995.
- [12] 陈建华, 吴勇, 李玉华, 等. 钙铁硅铁磁体微晶玻璃热处理气氛的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(3): 43-46.
CHEN J H, WU Y, LI Y H, et al. Study on heat-treatment atmosphere of calcium iron silicate ferromagnetic glass-ceramics[J]. Glass & Enamel, 2001, 29(3): 43-46.
- [13] 张雷, 李寒旭. 铁系助熔剂对煤灰熔融特性影响的研究[J]. 广东化工, 2010, 37(2): 28-29.
ZHANG L, LI H X. Study of the effect of ferrum-based flux on ash fusion characteristics[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(2): 28-29.
- [14] ZHAO L H, LI Y, ZHOU Y Y, et al. Preparation of novel ceramics with high CaO content from steel slag[J]. Materials and Design, 2014, 64, 608-613.
- [15] ZHAO L H, LI Y, ZHANG L L, et al. Effects of CaO and Fe_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of SiO₂-CaO-MgO- Fe_2O_3 ceramics from steel slag[J]. ISIJ International, 2017, 57, 15-22.

[16] PEI D J, LI Y, CANG D Q. Na⁺-solidification behavior of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO (10wt%) ceramics prepared from red mud[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 16936-16942.

[17] 王自敏. 铁氧体生产工艺技术[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2013.

WANG Z M. Ferrite production technology [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2013.

[18] 聂清清. 镍锌与锰锌铁氧体层状复合陶瓷的制备及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023.

NIE Q Q. Preparation and Properties study of Ni-Zn and Mn-Zn ferrite laminated composite ceramics[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023.

Preparation of soft magnetic ceramics by electric furnace steel slag

PEI Dejian^{1,2,3,4}, HUA Shaoguang^{1,3,4}, QIU Quanshan², NI Yun¹

(1. Sinosteel Maanshan General Institute of Mining Research Co., Ltd., Maanshan 243000, China;

2. Maanshan Iron & Steel Company Ltd., Maanshan 243000, China;

3. National Engineering Research Center for Efficient Recycling of Metal Mineral Resources, Maanshan 243000, China;

4. National Key Laboratory of Mining Safety and Disaster Prevention in Metal Mines, Maanshan 243000, China)

Abstract: In response to the issue of value-added resource utilization of steel slag, this paper took low-iron electric furnace steel slag, high-density soil, and talc as raw materials, and Fe₂O₃ as additive, and prepared SiO₂-CaO-MgO(15%)-Al₂O₃ system ceramics under air atmosphere and N₂ atmosphere. It was focused on the iron distribution state and magnetic performance in this system, and examined the feasibility of using steel slag to prepare functional ceramics with soft magnetic characteristics, in order to avoid adding hard magnetic, Y-type ferrite, NiZnCu ferrite and other materials in the preparation process of soft magnetic ceramic materials, and to reduce the cost. The experimental results showed that using electric furnace steel slag, it was possible to prepare soft magnetic ceramics with a saturated magnetization intensity of 6.38 emu/g under the sintering conditions of N₂ atmosphere and 1 150 ℃. There were three iron distribution states in the pyroxene system ceramics, the pyroxene phase with solid solution Fe²⁺, the magnetite and the hematite phase. The change process of iron element in the air sintering process was that the hematite had undergone decomposition reaction before 1 150 ℃, and the part of magnetite generated in the range of 1 150 - 1 200 ℃ melted with the generated pyroxene, which promoted densification of the ceramics, and the decomposition reaction ended at 1 200 ℃, and the hematite was converted into the magnetite phase with magnetic. Some of the test samples showed hematite after sintering, which was due to the oxidation of magnetite generated at high temperature during the cooling of the test sample in air atmosphere. The magnetic properties of the samples sintered in N₂ atmosphere were significantly better than those sintered in air atmosphere, and the magnetic properties were positively correlated with the content of theite phase in the samples. The magnetic properties parameters of the test sample sintered at 1 150 ℃ in N₂ atmosphere optimal, with Ms and Mr of 6.38 emu/g and 1.38 emu/g, respectively. There was a certain gap between the Ms value of the samples prepared in this study and of the plasma sintered MnZn ferrite laminated composite ceramics (33.05 emu/g), but the results could provide reference for subsequent preparation of soft magnetic ceramic materials from steel slag.

Key words: electric furnace slag; soft magnetic ceramics; hematite; magnetite; N₂ atmosphere; magnetic properties; resource utilization