

X 荧光熔融分析镁质耐材及辅料方法探讨

郑建道 杜建民 王志国 张玲芝 王学云
(安阳钢铁股份有限公司)

摘要 通过试验选择最佳条件 ,并根据熔融样片的质量及分析总量对应关系 ,对主要成分 MgO 的含量进行校正 ,实现了镁质耐材的 X 荧光熔融分析 ,取得了较好的效果。

关键词 镁质耐材 辅料 X 荧光 熔融

ANALYSIS OF MAGNESITE REFRACTORY AND AUXILIARY MATERIAL BY X - RAY FUSION METHOD

Zheng Jiandao Du Jianmin Wang Zhiguo Zhang Lingzhi Wang Xueyun
(Anyang Iron and Steel Stock Co. ,Ltd)

ABSTRACT MgO content is corrected according to the optimum conditions chosen by experiments and the correspondence relation between the quality and analysis total amount of fused samples. X - ray fusion analysis of magnesite refractory is implemented and better effect achieved.

KEY WORDS magnesite refractory auxiliary material X - ray fusion

0 前言

镁质耐材及辅料主要有镁砂、镁砖、镁硅砖、镁铝砖、镁碳砖以及镁球、镁粉、镁质耐火泥、终渣改质剂等。由于有的含有一定量未分解的碳酸盐、游离碳等 ,造成熔融出来的样片同样量的含量稀释的体积不一致 ,给 X 荧光熔融分析带来很大的难度 ,其主要成分 MgO 出现较大的偏差 ,目前 ,大多采用化学分析。为了消除镁质耐材及辅料中的烧减量给 X 荧光熔融分析带来的影响 ,本文进行了深入的研究和探讨 ,采用扣除烧减后的标样含量绘制 X 荧光工作曲线 ,对含有烧减的样品 ,根据熔融样片的质量及分析总量对应关系 ,对主要成分 MgO 的含量进行校

正。同时 ,对熔剂的选择 ;熔剂的比例 ;熔样温度、脱模剂的选择等进行试验 ,选择最佳条件 ,取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

岛津 MXF - 2400X 射线荧光光谱仪 ; TK - 4200Bead Fuse - Sampler 熔融炉 ; 无水四硼酸锂—偏硼酸锂—氟化锂混合溶剂(13 + 5 + 2) ; 碘化铵。

1.2 仪器工作条件

TK - 4200Bead Fuse - Sampler 熔融炉工作条件 : 自动三档 ,静熔 300 s ,转动 240 s。MXF - 2400X 射线荧光光谱仪工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

成分	电压 / kV	电流 / mA	晶体	检测器	PHA	测量时间 / s
Fe ₂ O ₃	40	70	LiF	Ar Multitron	10 ~ 105	40
SiO ₂	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25 ~ 130	40
Al ₂ O ₃	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25 ~ 110	40
CaO	40	70	LiF	Ar Multitron	35 ~ 135	40
MgO	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	35 ~ 150	40
MnO	40	70	LiF	Ar Multitron	35 ~ 110	40
P ₂ O ₅	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	35 ~ 125	40
S	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25 ~ 170	40

1.3 试验方法

准确称取 0. 7000 g 试样于预先盛有 7. 000 g 四硼酸锂—偏硼酸锂—氟化锂混合熔剂(13 + 5 + 2) 的 50 mL 小烧杯中(注 : 镁碳砖、终渣改质剂准确称

取 0. 7000 g 试样于方舟中 ,在 900 °C 箱式电阻炉内灼烧 2 h ,冷却后移置预先盛有 7. 000 g 四硼酸锂—偏硼酸锂—氟化锂混合熔剂(13 + 5 + 2) 的 50 mL 小烧杯中) ,用小勺把烧杯中的试样和熔剂搅拌均匀

匀后,倒入铂金坩埚中,用毛刷把烧杯清洗干净后,加入 0.10 g ~ 0.15 g 碘化铵作脱膜剂,盖好坩埚盖。

打开熔融炉炉盖,用坩埚钳把铂-黄金坩埚放入支架上,盖上坩埚盖,980 °C 静熔 5 min 转动 4 min。

取下熔好样品充分摇动,冷却后倒出,用无水乙醇棉球擦熔片底面,放在 X 荧光样品盒内,按照 MXF-2400X 射线荧光光谱仪设定的工作条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

镁质耐材及辅料中主要成分是 MgO,次要成分是 SiO₂、Al₂O₃、CaO,有的含有一定量的碳酸盐、游离碳,另外含有少量的磷酸盐、硫酸盐、Fe₂O₃、MnO、TiO₂ 等成分。根据酸碱中和原理,应选择酸性或中性熔剂,选择 Li₂B₄O₇、Li₂B₄O₇-Li₂CO₃、Li₂B₄O₇-LiBO₂、Li₂B₄O₇-LiBO₂-LiF 等熔剂试验,因 Li₂B₄O₇ 的熔点较高(917 °C),熔融状态流动性差,这样,高温熔样对设备、对 S 的测定都有一定的影响;Li₂B₄O₇-Li₂CO₃,因有大量的碳酸盐,熔融后,样片中含有一定量的气泡,影响 X 荧光分析;Li₂B₄O₇-LiBO₂,熔点有所降低,但熔融效果没有 Li₂B₄O₇-LiBO₂-LiF 效果好, Li₂B₄O₇-LiBO₂-LiF 熔点最低,加入少量的 LiF,熔融状态流动性好。为此,选用 Li₂B₄O₇-LiBO₂-LiF 混合熔剂,经试验,选用 Li₂B₄O₇-LiBO₂-LiF(13+5+2) 效果较好。

2.2 熔样温度

分析 S 成分的试样,熔样温度不宜过高,否则 S 易挥发,同时,混合熔剂熔点较低,过高的熔样温度促使脱模剂的挥发,影响脱模效果,经试验:温度在 950 °C ~ 1000 °C 较好,因此选用 980 °C 作为熔样温度。

2.3 脱模剂的选择

常用的脱模剂有:KBr、KI、NH₄Br、NH₄I 等,因镁质耐材及辅料中含有一定量的 CaO、Al₂O₃,经试验:Br 对 Al 的测定有影响;K 对 Ca 的测定有影响,笔

者选用 NH₄I,经过对脱模剂的用量进行试验,0.10 g ~ 0.15 g 脱模效果较好。

2.4 工作曲线的绘制

镁质耐材及辅料品种多,含量范围宽,其 CaO、MgO 易吸收水分或 CO₂,使得镁砂、镁铝砖等标样在放置过程中,成分不稳定,易结块。为了消除标准样品带来的不利影响,采用成分有变动镁砂标准样品、镁石标准样品高温灼烧后,复原到扣除烧减的成分和基准碳酸钙配制成系列,熔融后,用 X 荧光测定各成分的 X 荧光强度及对应的含量绘制各成分的工作曲线,MgO: 60% ~ 95%; Al₂O₃: 0.5% ~ 8%; SiO₂: 2% ~ 12%; CaO: 1% ~ 15%; Fe₂O₃: 0.5% ~ 12%。基本覆盖了镁质耐材及辅料的成分范围。

2.5 分析结果的校正

镁质耐材及辅料,有的含有游离碳,有的含有碳酸盐等,高温熔融后挥发,造成熔融后的样片的质量不一样,同样的含量因稀释的体积不一致,有烧减的样品分析结果偏高,而且,烧减越高偏差越大。为消除其影响,需对主成分的分析结果进行校正。经过多次试验:依据无烧减样片的质量为基数,主成分 MgO 的含量与测定各成分的总量和,分别计算不同烧减下 MgO 偏高值与成分总量和的对应关系,利用二元一次方程,计算出分析总量与主成分 MgO 偏高的线性关系,利用 X 荧光计算机软件对主要成分 MgO 进行校正,达到了较好的效果。

2.6 含有游离碳样品的处理

镁碳砖、终渣改质剂等品种都含有一定的游离碳,熔融时,对铂-黄坩埚有腐蚀,同时影响熔样效果,经试验:采用和其他品种一样,称取 0.7000 g 样品于测定灰分的方舟中,900 °C 灼烧 2 h 以上,使游离碳充分氧化,冷却后,用混合熔剂熔融,X 荧光测定,消除了游离碳对坩埚、对测定结果的影响。

2.7 精密度试验

选择三个样品,按照试验方法,在同样条件下,分别熔融 6 个样片作精密度试验,结果见表 2。

表 2 精密度试验

%

项目	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S
镁砂分析结果	0.71	3.25	1.01	2.29	93.26	0.0460	0.102	0.000
S(n=6)	0.01	0.03	0.04	0.01	0.28	0.0005	0.010	
C.V	1.49	1.08	3.66	0.50	0.30	1.1200	0.600	
镁球分析结果	0.97	5.88	1.26	1.22	71.19	0.0200	0.055	0.058
S(n=6)	0.01	0.13	0.11	0.01	0.29	0.0011	0.0010	0.002
C.V	0.70	2.20	8.90	0.49	0.40	5.3500	1.370	4.300
终渣改质剂分析结果	1.53	6.41	2.01	1.63	70.72	0.0700	0.083	0.052
S(n=6)	0.01	0.04	0.02	0.01	0.23	0.0007	0.001	0.005
C.V	0.70	0.68	0.94	0.60	0.33	0.9900	1.420	8.860

(下转第 44 页)

保证铌细化晶粒的作用,但会遗传原始坯料的偏析,阻碍碳在奥氏体中的扩散,使成品组织中出现带状组织。

因此,制定合理的加热制度,是细化晶粒,消除魏氏组织,保证成品具有良好低温冲击性能的一个重要手段。因此,将加热温度控制在 1200℃~1280℃,出钢前进行必要的保温。开坯温度控制在 980℃~1180℃之间,保证前一、二道有足够的道次变形量,有助于增加奥氏体晶粒中的滑移带和位错密度,增加有效晶界面积,增加铁素体形核部位,为精轧进行再结晶轧制提供更多的形核位置。一般含铌微合金的钢再结晶温度在 910℃~950℃之间,因此,万能轧机开轧温度控制在 920℃~980℃之间,并完成 40%~60%变形量,以确保发生完全再结晶。

优化加热制度和轧制工艺后,铌微合金化 H 型钢成品中的魏氏组织基本消除,组织均匀,晶粒度达 8.5 级,冲击功数值和稳定性也都有所提高,D 级钢 -20℃冲击功不小于 44 J。

5 结语

1) 莱钢生产的 Q345 级别铌微合金化 H 型钢属

低合金高强度结构钢,其在传统的 16Mn 钢种的基础上增加适量的铌,形成了具有较高强度和良好冲击性能的钢种。该产品具有生产成本低,综合性能稳定等优点。

2) 总结了铌微合金化 H 型钢钢种生产中的成分设计、重点工艺控制等问题的解决方案。

3) 在铌微合金化 H 型钢的生产中,对连铸异型坯腹板纵裂、低温冲击性能产生波动等质量缺陷进行了问题分析和试验分析,积累了生产过程中对钢种成分控制、加热制度制定和轧制工艺优化等方面的经验和技巧。

4) 莱钢生产的铌微合金化 H 型钢强度高、塑性好、低温冲击性能稳定,已经在高层民用建筑等领域大量使用,具有较高的经济效益。

6 参考文献

[1] 潘艳华,陈登福,董凌燕,等. 20CrMo 连铸坯高温力学性能和热物理性能分析[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2006,26(9):68-71.
[2] 王志刚,余驰斌,鲍思前,等. Q345C 连铸坯高温热塑性的研究[J]. 南方金属,2010(5):22-25.
[3] 王桂玲,赵孝章. 低碳含铌微合金钢板表面微裂纹的控制[J]. 现代冶金,2011,39(2):5-8.

(上接第 27 页)

3 样品分析

分别选择镁砂、镁砖、镁铝砖、镁矿四个标样,按

照 1.3 试验方法分别制成四个玻璃样片,采用 X 射线荧光熔融分析方法和标准含量进行比对。其结果

见表 3。

表 3 分析结果比对

%

Table with 10 columns: 标样名称, 项目, Fe2O3, SiO2, Al2O3, CaO, MgO, MnO, P2O5, 烧失量. Rows include 镁砂(425 标样), 镁砖(BH117-2), 镁铝砖(423 标样), 镁矿(BH0116-1) and their respective analysis results.

由表 3 可以看出, X 射线荧光熔融分析方法具有较好的准确度。

4 结语

通过对镁质耐材及辅料 X 荧光熔融分析的研究,解决了因存在游离碳或碳酸盐等高温挥发物所带来的影响,同时,也解决了标准样品长时间放置而失效带来的不良后果。采用混合熔剂熔样,降低了熔点,熔融状态流动性较好,改善了熔样效果。此方

法操作简便、快速,提高了分析结果的准确度和精密程度,为公司进厂镁质耐材及辅料的产品质量严格把关,提供了依据。

5 参考文献

[1] Fernand Claisse, Jimmy S. Blanchette[加]著. 卓尚军译. 硼酸盐熔融的物理与化学. 上海:华东理工大学出版社,2006:5,27-28,52.
[2] 梅小平. 镁质耐火材料的 X-射线荧光光谱分析,《天津冶金》2009. 第 2 期 41-43