

H₂/CO 条件下氧化钛-氧化铁对莫来石质耐火材料稳定性的影响

柯文丽¹, 廖 宁¹, 顾付博¹, 李亚伟¹, 蔡国庆², 秦建涛²

(1. 武汉科技大学, 先进耐火材料全国重点实验室, 武汉 430081; 2. 山东耐材集团鲁耐窑业有限公司, 山东 淄博 255200)

摘 要: 针对氢基竖炉炉衬在强还原环境下的安全长寿服役需求, 重点研究了氧化铁-氧化钛赋存形态对莫来石质耐火材料还原稳定性的影响机制。通过构建 H₂/CO(体积比 5:2)强还原环境, 考察了不同预处理工艺对材料结构稳定性的作用规律。结果表明: 不预烧的氧化钛-氧化铁复合试样在 950 °C 处理后呈现显著结构劣化, 表现为基质中形成大量微米级孔隙及骨料-基质界面结合弱化, 导致耐压强度峰值仅 38.6 MPa, 强度衰减率高达 17.3%~26.5%。预烧处理的氧化钛-氧化铁复合试样在 1050 °C 还原后保持良好结构完整性, 当 TiO₂ 与 Fe₂O₃ 质量比>2.0 时, 材料耐压强度最低值仍达 71.9 MPa, 显微结构分析显示试样未出现明显裂隙, 强度衰减率控制在 10%以内。作用机理在于: 不预烧复合物引入试样中形成的 Al₂TiO₅ 与 Fe₂O₃ 复合相难以有效抑制 Fe₂O₃ 还原反应, 导致金属铁析出和体积收缩; 而预烧形成的 Fe₂TiO₅ 在还原过程中优先转化为亚铁化合物 FeTiO₃ 相, 通过构建 Fe—O—Ti 协同稳定结构, 显著提升材料抗 H₂/CO 还原侵蚀能力, 为开发高稳定性氢基竖炉耐火材料提供了理论依据。

关键词: 氢基竖炉; 氢气/一氧化碳气氛; 氧化钛-氧化铁复合氧化物; 莫来石质耐火材料; 还原稳定性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2586-11

网络出版时间: 2025-08-12



为应对全球气候变暖的严峻挑战, 中国提出二氧化碳排放力争 2030 年前达峰、2060 年前实现碳中和的“双碳”战略目标^[1]。作为碳排放大户, 中国钢铁工业碳排放量约占全国总量的 15%, 其中, 炼铁工序贡献度高达 70%, 已成为工业领域降碳攻坚的关键环节^[2-3]。当前钢铁行业正通过多维度脱碳路径推进绿色转型: 包括优化高炉综合能效、部署碳捕集利用与封存技术、提升电弧炉废钢比, 以及氢冶金技术应用等^[4], 其中, 氢能作为零碳 2 次能源载体, 在炼铁工艺中替代碳基还原剂展现出显著减排潜力。全球范围内已形成不同氢冶金技术路线: 氢等离子熔融还原、氢闪速炼铁、富氢高炉、氢基竖炉直接还原等^[5], 其中, 氢基竖炉直接还原工艺因无需焦炭、流程紧凑且碳排放强度低的优势, 被视为最具工业化前景的低碳冶金方案^[6]。相较于传统高炉, 氢基竖炉服役环境更为严苛: 其炉衬需承受 1050 °C 以下高温、0.5~1.0 MPa 高压氢气氛、周期性热冲击及金属料摩擦磨损等多重耦合作用^[7]。

铝硅质耐火材料凭借其优异的高温强度、抗热震性及化学稳定性, 已成为国际公认的氢基竖炉内衬优选材料^[8]。然而在富氢还原工况下, 该材料仍面临显著侵蚀风险: 当温度超过 1200 °C 时, H₂ 与 SiO₂ 反应生成气态 SiO, 同时引发硅酸盐玻璃相解离^[9], 伴随体积收缩产生的热应力将诱发微裂纹网络^[10]。Henn 等^[11]通过 1400 °C 纯 H₂ 气氛 200 h 加速实验证实, 莫来石基耐火材料会逐步分解为刚玉相, 基质中钙长石则转化为六铝酸钙。在 ≤1050 °C 及以下工况下, 虽然刚玉-莫来石系材料保持相对稳定^[12], 但原料中不可避免引入 Fe₂O₃ 杂质(常规含量 0.5%~2.0%, 质量分数)在 H₂/CO 混合气氛中会发生 Fe³⁺→Fe²⁺→Fe⁰ 的阶梯式还原^[13], 引发体积膨胀并导致结构劣化^[14]。特别是形成的单质 Fe 作为催化剂可加速 CO 歧化反应(Boudouard 反应), 使材料表面碳沉积速率提升^[15], 形成侵蚀-析碳的恶性循环。

针对上述挑战, 本课题组前期研究发现: 当氧化铁(Fe₂O₃)与氧化钛(TiO₂)共存于磷酸盐结合刚玉

收稿日期: 2025-02-12。 修订日期: 2025-03-04。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U22A20127)。

第一作者: 柯文丽(2001), 女, 硕士研究生。

通信作者: 廖 宁(1988), 男, 副教授。

Received date: 2025-02-12. Revised date: 2025-03-04.

First author: KE Wenli (2001-), female, Master Candidate.

E-mail: 2893520757@qq.com

Correspondent author: LIAO Ning (1988-), male, Master Candidate.

E-mail: liaoning@wust.edu.cn

-莫来石体系时,材料在 H_2/CO 气氛下的强度衰减率较单一 Fe_2O_3 体系显著降低^[16]。此现象与钒钛磁铁矿氢还原机理存在显著关联:当 Fe_2O_3 以 $\gamma-(Fe,Ti)_2O_3$ 固溶体形式存在时,还原路径可能为 $\gamma-(Fe,Ti)_2O_3 \rightarrow Fe_2TiO_5 \rightarrow Fe_2TiO_4 \rightarrow FeTiO_3$ 的多相演变过程,能够有效抑制 Fe^{3+} 的直接还原^[17],这表明,调控 Fe_2O_3 的化学赋存形态可能是提升材料氢稳定性的关键突破口,但仍缺乏系统的研究。

基于此,本工作聚焦氢基竖炉典型工况,系统探究氧化铁-氧化钛复合氧化物的物相构建对莫来石质耐火材料抗 H_2/CO 还原性能的影响规律。通过模拟体积比 $V(H_2):V(CO)=5:2$ 的还原气氛,分析物理性能、物相组成、显微结构和力学性能变化,建

立 $Fe-Ti-O$ 复合相演变与材料宏观性能的构效关系,阐明 Fe_2O_3 选择性还原抑制机制,为开发高稳定性氢基竖炉内衬材料提供理论支撑。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 原材料 采用高纯电熔莫来石 [Al_2O_3 含量 70%(质量分数), 3~1 mm、1~0 mm 和 200 mesh], 板状刚玉 [Al_2O_3 含量 99.5%(质量分数), 325 μm], $\alpha-Al_2O_3$ (Al_2O_3 含量 99.5%, 2~5 μm), Fe_2O_3 、 TiO_2 粉体(分析纯), 硅微粉(2 μm), 高黏黄糊精(200 μm)。不同粒度莫来石原料的主要化学组成如表 1 所示。

表 1 不同粒度莫来石原料的主要化学组成

Particle diameter	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SiO_2
3~1 mm	73.84	0.05	0.01			0.06	0.17	25.86
1~0 mm	75.20	0.05	0.01			0.05	0.26	24.45
200 mesh	76.00	0.07	0.01			0.05	0.19	23.34

w is mass fraction.

1.1.2 氧化钛-氧化铁复合氧化物制备 将 Fe_2O_3 、 TiO_2 粉体按照质量比 $m(TiO_2):m(Fe_2O_3)=0.5$ 、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 质量比进行配料,按照 $m(\text{锆球}):m(\text{水}):m(\text{混合粉体})=2:1:1$ 的球料比例依次放入球磨罐中;再放入行星球磨机中,转速调至 300 r/min,球磨时间 3 h。球磨结束,取出浆料放入 110 $^{\circ}C$ 的烘箱中干燥 24 h;取出样品进行研磨粉碎后过 200 目筛,得到不预烧氧化钛-氧化铁复合氧化物。取部分上述过筛粉末在 100 MPa 压力下制成 $\phi 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样,在空气气氛下随炉升温至 1300 $^{\circ}C$,并保温 3 h;冷却至室温后用上述方法研磨粉碎后过 200 目筛,得到预烧氧化钛-氧化铁复合氧化物。

1.1.3 氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料制备 莫来石质耐火材料配方如表 2 所示。按照糊精与温水质量比为 1:1 配制糊精水溶液,混合料于室温 25 $^{\circ}C$ 困料 12 h,在压力机下以 150 MPa 成型为 $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的圆柱试样,并在 110 $^{\circ}C$ 的烘箱中干燥 24 h 以上;最后将干燥后的试样在空气气氛下随炉升温至 1600 $^{\circ}C$,升温制度为:0~1000 $^{\circ}C$ 为 5 $^{\circ}C/\text{min}$,1000~1400 $^{\circ}C$ 为 3 $^{\circ}C/\text{min}$,1400~1600 $^{\circ}C$ 为 2 $^{\circ}C/\text{min}$,保温 3 h 后,可得到氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料。

1.2 H_2/CO 还原实验

将预烧、不预烧氧化钛-氧化铁复合物及烧成

表 2 莫来石质耐火材料试样配方

Ingredients	Granularity	w/%
Mullite	3~1 mm	
	1~0 mm	74.7
	200 mesh	
Tabular alumina	325 mesh	9.5
$\alpha-Al_2O_3$	2~5 μm	7.6
Microsilica powder	2 μm	2.8
Pre-sintered/non-pre-sintered titanium-iron oxide composites	200 mesh	5.5
Dextrin aqueous solution		+4

+ is in addition.

莫来石质耐火材料置于 H_2/CO 箱式气氛炉中并完成密封,将体积比 $V(H_2):V(CO)=5:2$ 混合气氛连接至供气系统。用低真空机组和氩气配合进行腔体清洗;清洗过程重复 3 遍确保无残余空气;随后,关闭氩气洗气模式,打开还原气洗气模式,打开气体探测报警器,检查确保气管接口、气瓶接口、管式炉密封性;再将混合还原气流速调至 300 mL/min(每分钟加入的气体体积至少为处理试样体积的 3 倍及以上),管箱式炉从 25 $^{\circ}C$ 室温以 10 $^{\circ}C/\text{min}$ 的升温速度加热至设定温度并保温 3 h;保温结束后打开氩气使其自然冷却。

1.3 样品表征

按照 GB/T 2997—2015《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》，采用 XQK-04 型显气孔率测定仪测试致密定形耐火制品的显气孔率与体积密度，测试介质为水。按照 GB/T 5072—2023《耐火材料常温耐压强度试验方法》用耐压测试仪在 1 MPa/s 的加载速率下测试样品的常温耐压强度。用 ARL-9900 型荧光分析仪分析铝硅质耐火材料的化学成分。用荷兰 X'Pert pro 型 X 射线衍射仪检测不同样品的物相组成，测试条件：Cu 靶， K_{α} 射线，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描范围(2θ)为 10° ~ 90° 。用 Noova 400 Nano 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微形貌。

2 结果与讨论

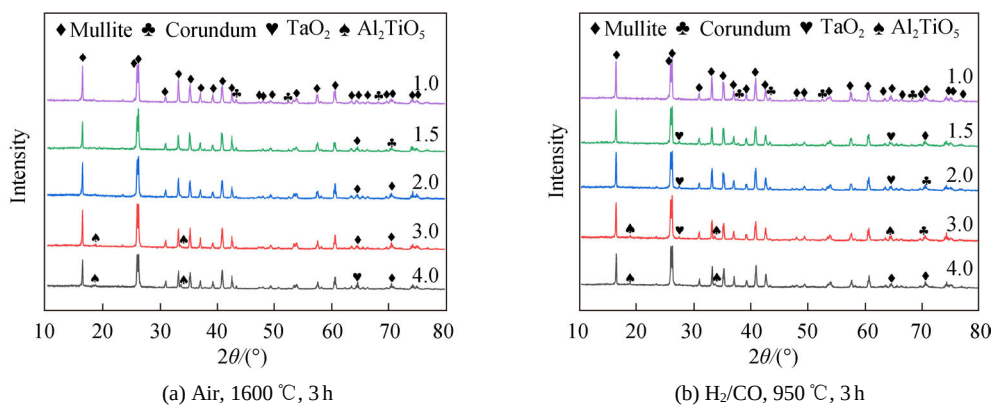
2.1 不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料

图 1 为添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料的物相组成。由图 1 可见，在高温烧成的试样中，当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比小于 3.0 时，物相中仅有刚玉和莫来石衍射峰；当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 3.0 和 4.0 时，试样中还检测到较弱的钛酸铝(Al_2TiO_5)相的衍射峰，这是由氧化钛与基质中刚玉反应生成；而对于还原气氛处理试样，物相组成并没有明显的变化。还原前后的试样中均并未检测到氧化铁的衍射峰，这主要是由于一部分氧化铁固溶到莫来石中；另一部分氧化铁与氧化钛形成少量钛酸铁(Fe_2TiO_5)复合物。

图 2 为添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料的显微结构。由图 2 可见，在空气气氛烧成的莫来石质耐火材料基质中存在较多的微米级孔隙，且随着 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比的增加，孔隙数量进一步增多，当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 3.0 和 4.0 时，骨料与基质界面处还出现明显裂隙，这是由于

更多的 Al_2TiO_5 形成热失配导致。同样在还原气氛处理后试样中也观察到大量微米孔隙，与空气气氛烧成试样相比，孔隙有所增加，且随着 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比的增大孔隙尺寸进一步增大，当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比大于 1.0 时，骨料与基质界面处的裂隙更加明显。另外，从能谱(EDS)结果发现，尽管 Fe_2O_3 和 TiO_2 分布位置接近，然而 Fe_2O_3 周围却富集不同程度的 Al_2O_3 和 TiO_2 ，主要原因是形成的少量 Fe_2TiO_5 及大量的 Al_2TiO_5 并非致密镶嵌结构，尤其是 Al_2TiO_5 的形成弱化了还原条件下对氧化铁的稳定作用，从而还原气氛处理后形成更多的孔隙和裂隙。

表 3 为添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料物理性能。由表 3 可知，空气气氛和还原气氛下材料的物理性能变化规律一致，随着 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比的增加，莫来石质耐火材料显气孔率均呈现不同程度的增加，相应地材料体积密度逐渐减小，这是由于 TiO_2 含量增加导致 Al_2TiO_5 形成过程中难以致密化引起的。为了更直观显示力学性能变化，将添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料常温耐压强度及耐压强度衰减率作图(见图 3)。经空气气氛处理后，不引入复合物试样的耐压强度为 78.1 MPa；而添加不同 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比的莫来石质耐火材料常温耐压强度为 39.4~51.6 MPa，这主要归因于 Al_2TiO_5 形成时伴随着大量微米孔隙不利于致密化。经过 H_2/CO 气氛处理后，不引入复合物试样的耐压强度仍达到 77.5 MPa，强度衰减率仅为 0.6%，说明在测试条件下高纯电熔莫来石具有较强的稳定性；然而，添加钛铁复合物试样强度仅为 32.2~38.6 MPa，呈现明显下降趋势，衰减率高达 17.3%~26.5%，证实 Fe_2O_3 的还原使得材料显气孔率增加及结构失稳，最终导致力学性能的快速劣化，这与上述结果中材料的孔隙率增加和难以形成致密包裹的 Fe_2TiO_5 有关。



(a) Air, 1600 °C, 3 h (b) H_2/CO , 950 °C, 3 h

图 1 添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料的物相组成

Fig. 1 Phase composition of non-pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories

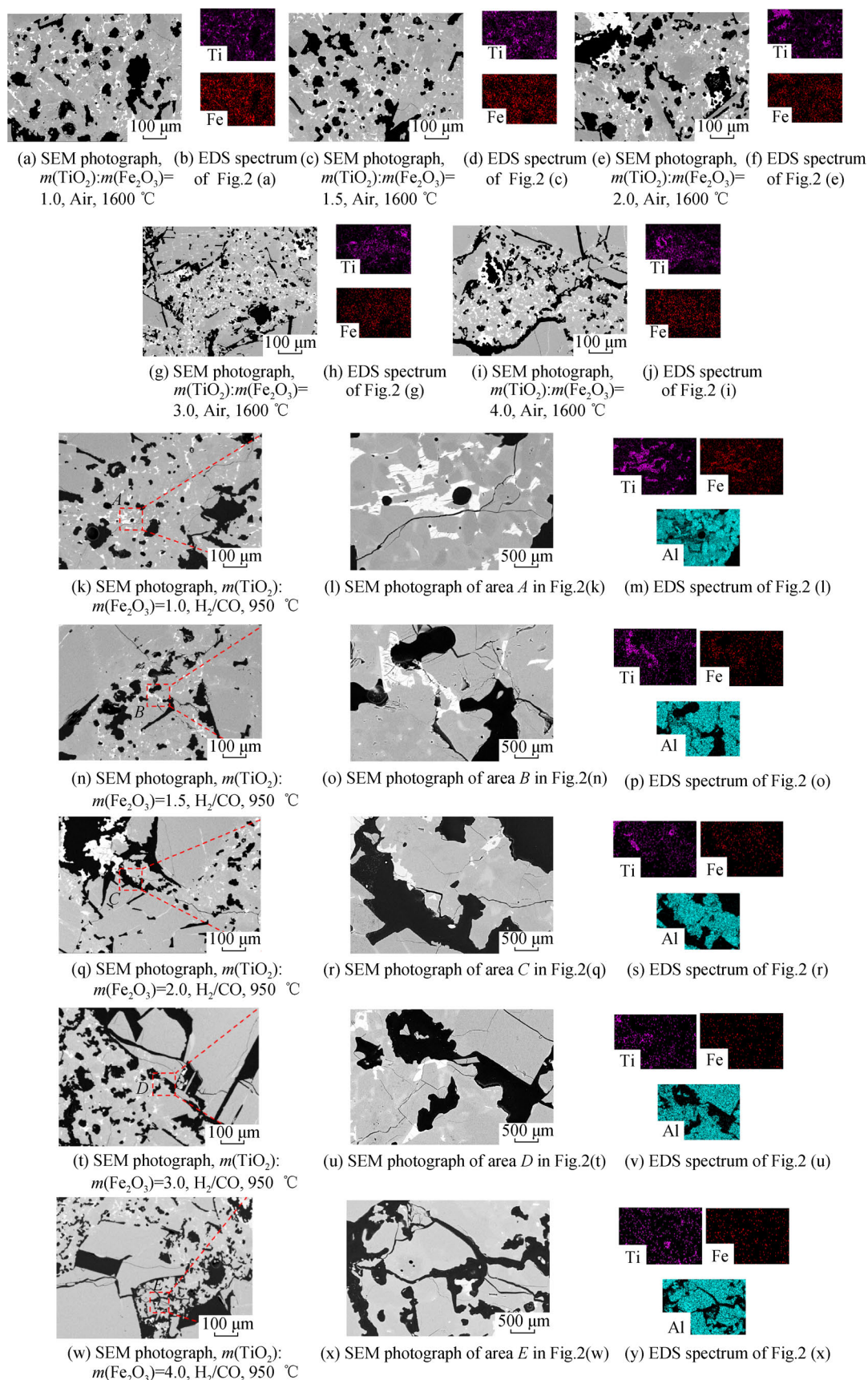


图 2 添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料在 H_2/CO 气氛 950 °C 保温 3 h 前后的微观结构

Fig. 2 Microstructure of non-pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories before and after holding at 950 °C within H_2/CO atmosphere for 3 h

表 3 添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料物理性能

Table 3 Physical and mechanical properties of non-pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories

$m(\text{TiO}_2)/m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	Heat treatment condition	Apparent porosity/%	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Cold compressive strength/MPa
0.0	Air, 1600 °C, 3 h	15.7±0.20	2.66±0.00	78.1±2.6
	H ₂ /CO, 950 °C, 3 h	16.0±0.14	2.66±0.00	77.5±4.5
1.0	Air, 1600 °C, 3 h	16.4±0.24	2.66±0.00	49.4±0.8
	H ₂ /CO, 950 °C, 3 h	16.9±0.23	2.66±0.01	38.6±2.0
1.5	Air, 1600 °C, 3 h	16.7±0.06	2.65±0.00	51.6±3.3
	H ₂ /CO, 950 °C, 3 h	17.7±0.15	2.65±0.00	38.4±2.8
2.0	Air, 1600 °C, 3 h	17.2±0.09	2.64±0.00	43.8±1.4
	H ₂ /CO, 950 °C, 3 h	17.5±0.26	2.64±0.01	32.2±1.4
3.0	Air, 1600 °C, 3 h	17.4±0.08	2.63±0.00	39.4±5.3
	H ₂ /CO, 950 °C, 3 h	17.6±0.10	2.63±0.00	32.6±3.2
4.0	Air, 1600 °C, 3 h	18.0±0.08	2.61±0.00	42.8±4.4
	H ₂ /CO, 950 °C, 3 h	18.1±0.18	2.61±0.00	34.8±1.5

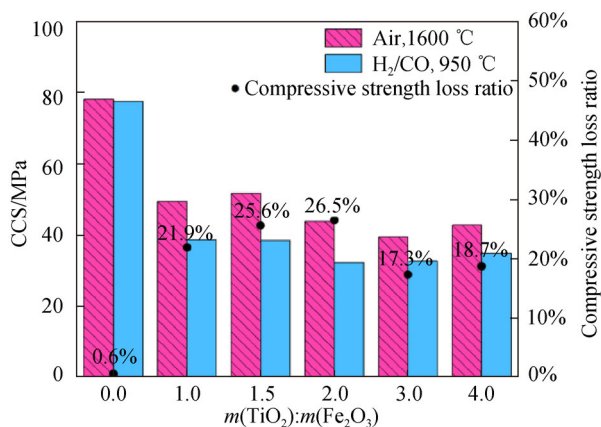


图 3 添加不预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料常温耐压强度及耐压强度衰减率

Fig. 3 Cold compressive strength (CCS) and its loss ratio of non-pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories

2.2 预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料

图 4 为添加预烧氧化钛-氧化铁复合氧化物莫

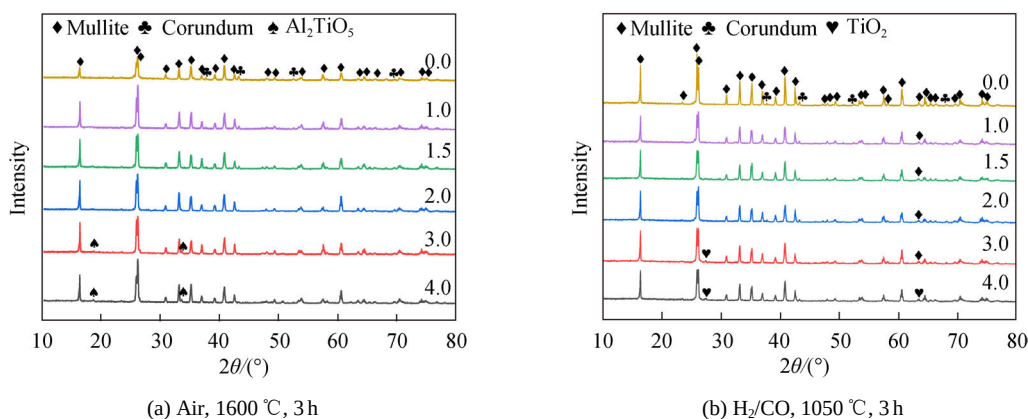


图 4 添加预烧氧化钛-氧化铁复合氧化物莫来石质耐火材料的物相组成

Fig. 4 Phase composition of pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories

来石质耐火材料的物相组成, 0.0 号为不添加氧化钛-氧化铁复合物的对照组, 由图 4 可见, 尽管引入了不同的添加剂, 经空气气氛烧成后, TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比小于 3.0 试样中仅检测到莫来石和刚玉相, TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比对物相组成影响较小。同样还原气氛下, TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比小于 3.0 的试样中也只检测到莫来石相和刚玉相的衍射峰; 但当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比大于 3.0 时出现 TiO_2 的衍射峰, 表明预烧后的氧化钛-氧化铁在空气气氛下与基质中氧化铝反应活性较低, 并且在还原气氛中也并未检测到明显的 FeTiO_5 被还原后形成的 TiO_2 衍射峰。

图 5 为添加预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料在 H_2/CO 气氛 1050 °C 保温 3 h 前后的微观结构。由图 5 可见, 对于参照组, 其骨料和基质结合紧密并无明显裂隙, 引入的 TiO_2 和 Fe_2O_3 均匀分布且处于伴生的状态。经 H_2/CO 气氛侵蚀后试样中微米孔隙增加, TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 1.0、1.5、

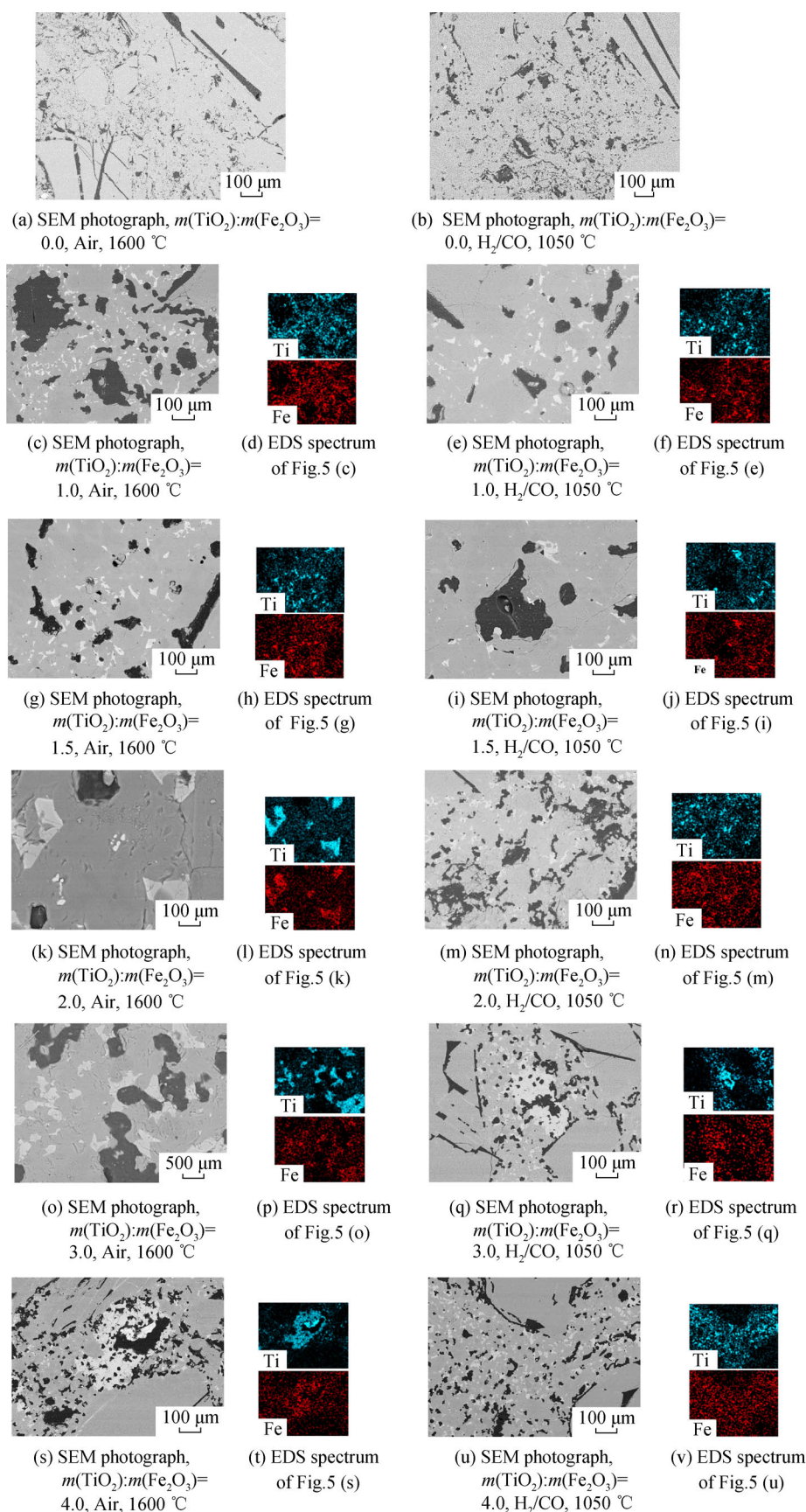


图 5 添加预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料在 H_2/CO 气氛 1050 °C 保温 3 h 前后的微观结构

Fig. 5 Microstructure of pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories before and after holding at 1050 °C within H_2/CO atmosphere for 3 h

2.0 的试样经 H_2/CO 气氛侵蚀后有单质 Fe 生成, 且生成单质 Fe 的数量与 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比呈现负相关性; 但在 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 3.0 和 4.0 的试样中难以观察到单质 Fe 的形成, TiO_2 和 Fe_2O_3 依然处于伴生的状态并没有观察到明显裂隙, 其主要原因是大量的 TiO_2 包裹 Fe_2TiO_5 复合物, 在刚玉–莫来石基质中形成致密镶嵌结构, 当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比高于 2.0 时, 可有效抑制 Fe_2O_3 直接还原为单质 Fe 的进程。

基于上述结果可知, 预烧处理的氧化钛–氧化铁引入具有显著区别的组成和显微结构, 势必将影响材料的性能。表 4 为添加预烧氧化钛–氧化铁复合莫来石质耐火材料物理力学性能。由表 4 可知, 在空气气氛下, 当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比小于 3.0 时, 材料的致密程度有所提高, 更高 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比引入时可增加显气孔率; 体积密度呈现相应的变化趋势。在还原气氛下, 显气孔率和体积密度的变化规律与空气气氛下基本一致, 还原处理后显气孔率增加幅度较非预烧处理试样更小, 也间接说明还原程度有所降低。

图 6 为预烧氧化钛–氧化铁复合莫来石质耐火材料的常温耐压强度及耐压强度衰减率。由图 6 可见, 在空气气氛下, 材料的常温耐压强度呈现先增加后减小的趋势, 变化范围为 78.1~88.9 MPa, 材料中形成的 Fe_2TiO_5 复合氧化物嵌入到基质相中, 堵塞了部分气孔从而降低材料的显气孔率有助于提升

强度, 而过多的游离 TiO_2 对致密化不利强度降低。在还原气氛下 950 °C 处理时, 添加不同 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比的莫来石质耐火材料常温耐压强度在 75.1~85.9 MPa 之间均呈现小幅度的衰减, 衰减率为 3.4%~8.5%, 显著低于非预烧氧化钛–氧化铁复合莫来石质耐火材料经 950 °C 的还原强度衰减。当还原温度达到 1050 °C 时, 耐压强度为 73.8~84.5 MPa, 强度衰减率达 2.6%~19.8%, 其中, TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比大于 2.0 的试样强度衰减率均低于 10%, 基于前期研究结果, 可知其满足氢基竖炉的服役要求, 尤其 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 3.0 时, 强度衰减率只有 2.6%, 说明该试样的还原稳定性最好。

2.3 讨论

首先借助 FactSage8.1 软件对氧化钛–氧化铁二元相图和钛酸铁的还原过程进行了热力学计算。图 7 为 Fe_2O_3 – TiO_2 – O_2 三元相图和 Fe_2TiO_5 – H_2 – CO 还原平衡图。由图 7a 可见, 选择的钛铁质量比都在铁板钛矿和铁板钛矿–金红石复合物之间, 选择 1300 °C 进行预处理是为了实现固溶体的良好发育和镶嵌结构。由图 7b 可以看出, 在 H_2+CO 气氛中, Fe_2TiO_5 逐渐被还原成 Fe_2TiO_4 , 同时存在少量单质 Fe, 随着 H_2 和 CO 浓度升高, Fe_2TiO_4 逐渐被还原为 $FeTiO_3$, 单质 Fe 增加, 随这还原气氛增加, $FeTiO_3$ 被还原为单质 Fe 和 TiO_2 。上述计算结果表明, 在富氢还原环境中 Fe_2TiO_5 相较于 Fe_2O_3 , 仍然具有难以被直接还原为单质 Fe 的抑制能力。

表 4 添加预烧氧化钛–氧化铁复合莫来石质耐火材料物理力学性能

Table 4 Physical and mechanical properties of pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories

$m(TiO_2)/m(Fe_2O_3)$	Heat treatment condition	Apparent porosity/%	Bulk density/($g \cdot cm^{-3}$)	Cold compressive strength/MPa
0.0	Air, 1600 °C, 3 h	15.7±0.20	2.66±0.00	78.1±2.6
	H_2/CO , 950 °C, 3 h	16.0±0.14	2.66±0.00	77.5±4.5
	H_2/CO , 1050 °C, 3 h	16.1±0.09	2.65±0.01	75.2±3.4
1.0	Air, 1600 °C, 3 h	14.7±0.18	2.71±0.00	88.9±1.2
	H_2/CO , 950 °C, 3 h	14.9±0.32	2.70±0.00	85.9±4.3
	H_2/CO , 1050 °C, 3 h	14.9±0.18	2.70±0.01	73.8±4.6
1.5	Air, 1600 °C, 3 h	14.6±0.23	2.70±0.00	92.4±5.2
	H_2/CO , 950 °C, 3 h	15.4±0.32	2.68±0.00	84.5±2.6
	H_2/CO , 1050 °C, 3 h	15.7±0.25	2.70±0.00	74.1±2.0
2.0	Air, 1600 °C, 3 h	15.0±0.06	2.70±0.02	82.6±3.3
	H_2/CO , 950 °C, 3 h	15.1±0.06	2.69±0.00	79.2±2.8
	H_2/CO , 1050 °C, 3 h	15.5±0.54	2.72±0.02	78.5±2.8
3.0	Air, 1600 °C, 3 h	15.7±0.24	2.67±0.01	86.8±5.2
	H_2/CO , 950 °C, 3 h	15.7±0.04	2.66±0.00	82.9±2.3
	H_2/CO , 1050 °C, 3 h	15.8±0.01	2.66±0.00	84.5±1.1
4.0	Air, 1600 °C, 3 h	15.8±0.04	2.67±0.00	78.9±3.7
	H_2/CO , 950 °C, 3 h	16.3±0.03	2.65±0.00	75.1±1.1
	H_2/CO , 1050 °C, 3 h	16.4±0.27	2.68±0.00	74.3±3.8

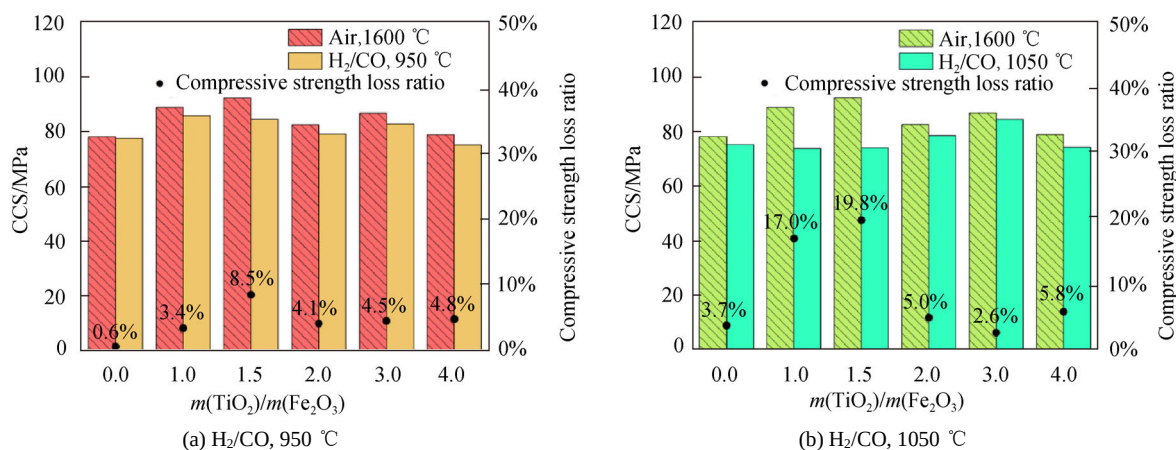
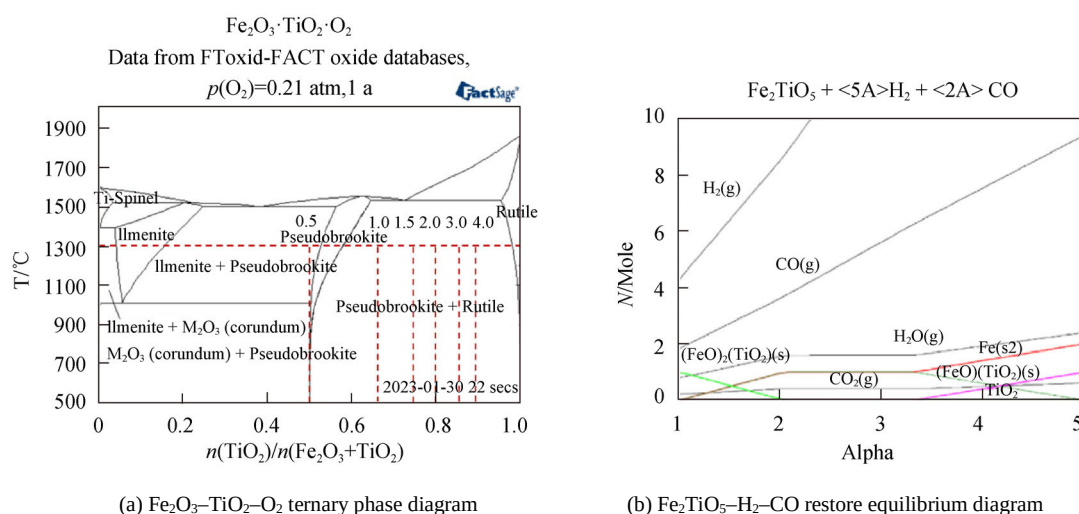


图 6 添加预烧氧化钛-氧化铁复合莫来石质耐火材料常温耐压强度及耐压强度衰减率

Fig. 6 Cold compressive strength (CCS) and its loss ratio of pre-sintered titanium-iron oxide composites containing mullite-based refractories

(a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-O}_2$ ternary phase diagram(b) $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-H}_2\text{-CO}$ restore equilibrium diagram

n—mole.

图 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-O}_2$ 三元相图和 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-H}_2\text{-CO}$ 还原平衡图Fig. 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-O}_2$ ternary phase diagram and $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-H}_2\text{-CO}$ restore equilibrium diagram

图 8 为不同 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比复合物在空气气氛和 H_2/CO 气氛下热处理后的物相组成。由图 8a 可见, 当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 0.5 时, 物相中仅有 Fe_2TiO_5 的形成, 不含 TiO_2 和 Fe_2O_3 组分, 因此, 在空气气氛下, 1300 °C 保温 3 h 可将 TiO_2 和 Fe_2O_3 完全形成固溶体; 当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 1.0 时, 出现了 TiO_2 组分, 说明在此比例下, TiO_2 与 Fe_2O_3 已足够完全形成固溶体, 并存在富余的 TiO_2 没有参与反应; 随着 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比的增加, TiO_2 衍射峰强度逐渐增加, 且在 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 1.5 时, TiO_2 与 Fe_2TiO_5 衍射峰强度相当。由图 8b 可见, 在不同氧化钛-氧化铁比还原过程中, 主要是 Fe_2TiO_5 被还原为钛酸亚铁(FeTiO_3), 其中, TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比在 0.5、1.0、1.5 和 2.0 时存在单质 Fe 的衍射峰, 说明在 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比较低时,

Fe_2TiO_5 抗 H_2/CO 还原气氛能力较弱; 但在 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比为 4.0 时出现 Fe_2TiO_5 的衍射峰, 说明存在部分 Fe_2TiO_5 没有被 H_2/CO 气氛还原, 因此, 保持良好的抗还原能力。

图 9 为不同 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比复合氧化物在 H_2/CO 气氛 1050 °C 保温 3 h 下微观结构。由图 9 可见, TiO_2 均匀地分布在材料中, 当 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比小于 3.0 时, 还原后氧化物显微结构中均有一定量的单质 Fe 存在, 且形成的单质 Fe 的数量和大小与 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比呈现负相关性; 相比之下, 在 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比大于 3.0 时, 显微结构中并未发现有单质 Fe 生成, 说明形成致密镶嵌的钛酸铁-氧化钛具有抑制 Fe_2O_3 被还原的能力, 这为上述材料不同的抗还原气侵蚀行为提供了明确解释, 也为进一步开发高抗还原侵蚀的内衬材料提供一条新的思路。

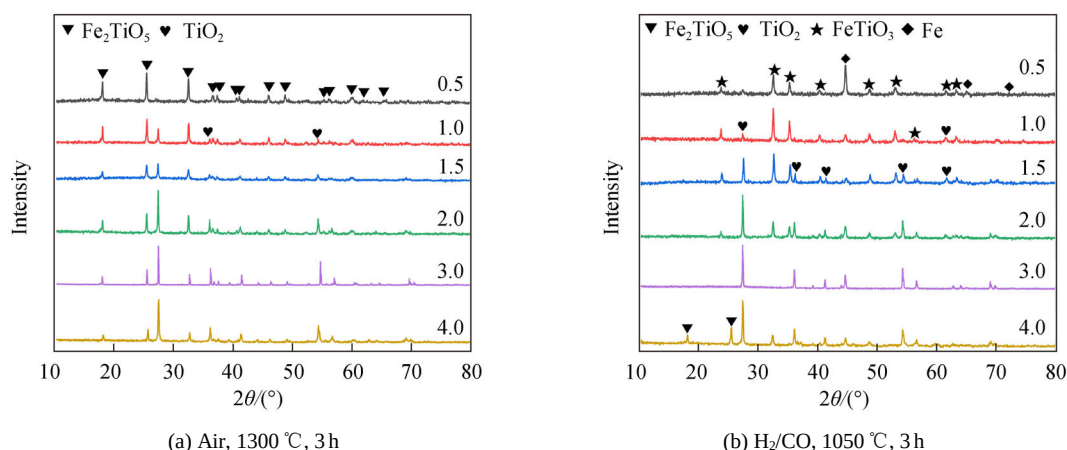


图 8 不同 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比复合氧化物在不同条件保温 3 h 的物相组成

Fig. 8 Phase composition of different mass ratio of TiO_2 and Fe_2O_3 mixtures held for 3 h within different atmosphere

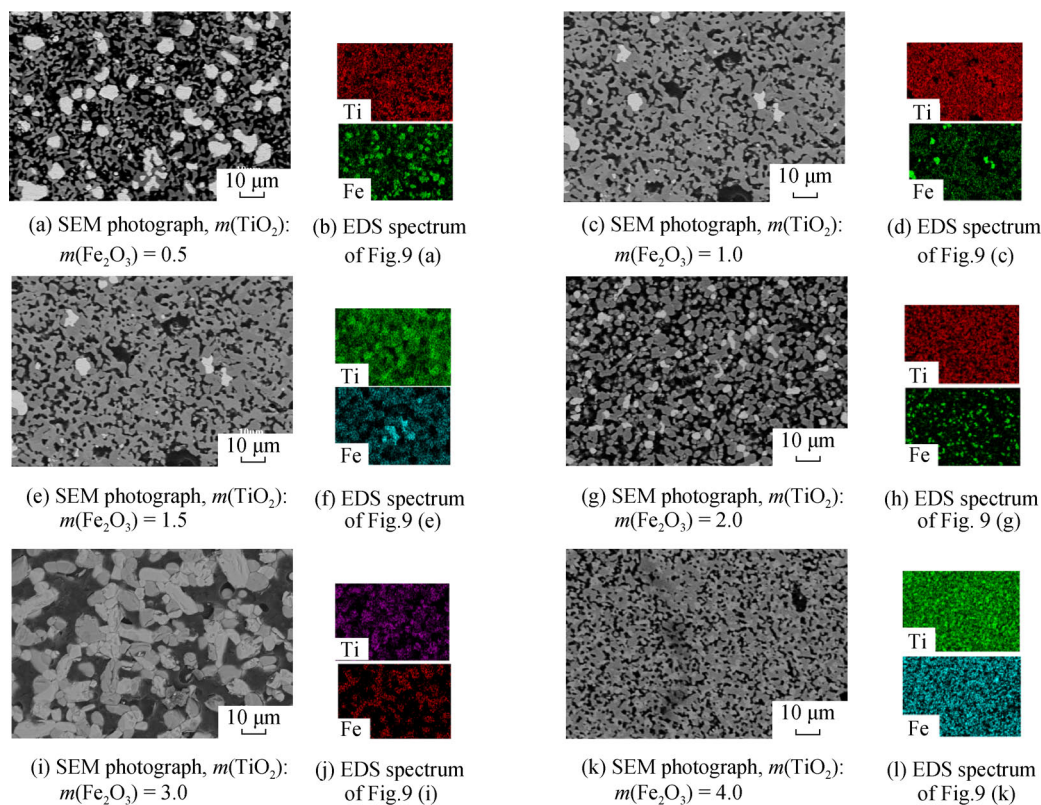


图 9 不同 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比复合氧化物在 H_2/CO 气氛 1050 °C 保温 3 h 下微观结构

Fig. 9 Microstructure of different mass ratio of TiO_2 and Fe_2O_3 composites treated within H_2/CO atmosphere at 1050 °C for 3 h

3 结论

通过构建氧化钛-氧化铁复合体系调控莫来石质耐火材料抗 H_2/CO 还原稳定性, 揭示了钛铁复合氧化物赋存形态对材料性能的关键作用机制, 研究发现钛铁复合物预处理工艺对材料抗还原性能影响差异显著, 主要结论如下:

1) 引入不预烧钛铁复合粉体在莫来石质耐火

材料中形成大量的 Al_2TiO_5 和少量的 Fe_2TiO_5 并非致密镶嵌结构, 尤其 Al_2TiO_5 形成过程中的气孔率升高, 弱化了还原条件下对 Fe_2O_3 的保护作用, 导致还原气氛处理后形成更多的孔隙和裂隙, 即使提高 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比也无法显著改善稳定性, 还原后试样耐压仅为 32.2~38.6 MPa, 呈现明显下降趋势, 衰减率高达 17.3%~26.5%。

2) 1300 °C 预烧粉体中形成的 Fe_2TiO_5 固溶体,

大量的 TiO_2 包裹 Fe_2TiO_5 复合物, 在刚玉-莫来石基质中形成致密镶嵌结构, 在还原过程中 Fe_2TiO_5 先形成亚铁化合物 FeTiO_3 的渐进还原, 大幅抑制氧化铁的还原, 从而显著提高材料的抗还原稳定性。当添加预烧钛铁复合物 TiO_2 与 Fe_2O_3 质量比大于 2.0 时, 莫来石质耐火材料抗还原稳定性显著提高, 还原温度 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 时耐压强度仍保持 $74.3\sim 84.5\text{ MPa}$, 常温耐压强度衰减率仅为 $2.6\%\sim 5.8\%$ 。

参考文献:

- [1] 秦雪, 李玮, 於燕青, 等. “双碳”背景下我国钢铁领域碳减排路径研究[J]. 科技风, 2024(27): 78–80.
QIN Xue, LI Wei, YU Yanqing, et al. Technol Wind, 2024(27): 78–80.
- [2] 王新东, 上官方钦, 邢奕, 等. “双碳”目标下钢铁企业低碳发展的技术路径[J]. 工程科学学报, 2023, 45(5): 853–862.
WANG Xindong, SHANGGUAN Fangqin, XING Yi, et al. Chin J Eng, 2023, 45(5): 853–862.
- [3] TANG C M, GUO Z Q, PAN J, et al. Current situation of carbon emissions and countermeasures in China's ironmaking industry[J]. Int J Miner Metall Mater, 2023, 30(9): 1633–1650.
- [4] SUN M M, PANG K L, BARATI M, et al. Hydrogen-based reduction technologies in low-carbon sustainable ironmaking and steelmaking: A review[J]. J Sustain Metall, 2024, 10(1): 10–25.
- [5] WANG R R, ZHAO Y Q, BABICH A, et al. Hydrogen direct reduction (H-DR) in steel industry: An overview of challenges and opportunities[J]. J Clean Prod, 2021, 329: 129797.
- [6] 张建良, 巨世峰, 刘征建, 等. 氢基直接还原炼铁工艺的创新与实践[J]. 钢铁, 2023, 58(8): 25–31.
ZHANG Jianliang, JU Shifeng, LIU Zhengjian, et al. Iron Steel, 2023, 58(8): 25–31.
- [7] 于国瀚, 崔竞文, 赵飞, 等. 氢基竖炉用耐火材料服役环境模拟及设计[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(3): 619–627.
YU Guohan, CUI Jingwen, ZHAO Fei, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(3): 619–627.
- [8] WANG Y F, ZHANG J L, WANG C, et al. The corrosion behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ refractory in reducing atmosphere[J]. Ceram Int, 2024, 50(23): 51550–51559.
- [9] SANGBAE C, RAEHYEONG P, GIDEOK Y, et al. Investigation of Refractory Bricks and Oxide Materials Heated in Hydrogen Reduction Conditions[J]. China's Refract, 2024, 33(2): 22–26.
- [10] RIBEIRO GOMES M, LEBER T, TILLMANN T, et al. Towards H_2 implementation in the iron-and steelmaking industry: State of the art, requirements, and challenges for refractory materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(3): 1307–1334.
- [11] HENN Isabelle, SAX Almuth. Hydrogen induced attack of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ refractories—application of SEM techniques and thermodynamics[C]. // 18th Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Höhr-Grenzhausen Germany, European Centre for Refractories (ECREF), 2023: 889.
- [12] LI S F, ZHANG H J, ZOU Y S, et al. Microstructural evolution during H_2 corrosion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ based refractory aggregates[J]. Ceram Int, 2023, 49(17): 27788–27795.
- [13] YU J W, OU Y, SUN Y S, et al. Hydrogen reduction behaviors and mechanisms of vanadium titanomagnetite ore under fluidized bed conditions[J]. Powder Technol, 2022, 402: 117340.
- [14] 曹枫, 龙世刚, 孟庆民, 等. 溶胶-凝胶结合耐火浇注料抗 CO 侵蚀性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增刊 2): 362–365.
CAO Feng, LONG Shigang, MENG Qingmin, et al. Rare Met Mater Eng, 2007, 36(Suppl 2): 362–365.
- [15] Jacques Poirier. Hydrogen: An issue and a new challenge for the durability of refractories[C]. // UNITECR 2023, European Centre for Refractories gGmbH (ECREF), University of Orléans, France Orléans, 2023: 863–866.
- [16] 颀付博, 李亚伟, 廖宁, 等. 模拟氢基竖炉工况条件下铝硅质耐火材料的结构与性能演变[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(3): 1133–1142.
XIE Fubo, LI Yawei, LIAO Ning, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2024, 43(3): 1133–1142.
- [17] YU J W, OU Y, SUN Y S, et al. Hydrogen reduction behaviors and mechanisms of vanadium titanomagnetite ore under fluidized bed conditions[J]. Powder Technol, 2022, 402: 117340.

Effect of Titanium Oxide/Iron Oxide on Stability of Mullite-Based Refractories Under H_2+CO Conditions

KE Wenli¹, LIAO Ning¹, XIE Fubo¹, LI Yawei¹, CAI Guoqing², QIN Jiantao²

(1. Wuhan University of Science and Technology, State Key Laboratory of Advanced Refractories, Wuhan 430081, China;

2. Shandong Refractories Group Lunai Kiln Refractory Co., Ltd, Zibo 255200, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction The global imperative to reduce carbon emissions has catalyzed the development of hydrogen-based metallurgical technologies, with hydrogen shaft furnaces emerging as a promising low-carbon alternative for ironmaking. These reactors demand refractory linings with an exceptional stability to withstand synergistic thermal, chemical, and mechanical stresses when operating under extreme reducing environments (*i.e.*, H_2/CO atmospheres at $1050\text{ }^\circ\text{C}$, $0.5\text{--}1.0\text{ MPa}$). Conventional aluminosilicate refractories, while widely used, suffer from deleterious reactions in H_2 -rich atmospheres, including silica volatilization, carbon deposition *via* the Boudouard reaction, and structural degradation induced by iron oxide (Fe_2O_3) reduction. Recent studies highlight that co-doping Fe_2O_3 with TiO_2 can mitigate these issues, yet systematic investigations into the role of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ phase chemistry and pretreatment strategies remain scarce. This study was to elucidate the impact of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite oxides on the reduction stability of

mullite-based refractories under simulated hydrogen shaft furnace conditions (*i.e.*, $H_2/CO = 5:2$). We were to investigate the phase evolution and microstructural engineering influence resistance to H_2/CO induced degradation *via* varying the TiO_2/Fe_2O_3 molar ratio (0.5–4.0) and employing pre-sintering treatments.

Methods High purity electromelting mullite ($Al_2O_3 > 70\%$ (in mass fraction), 3–1 mm, 1–0 mm and 200 mesh), plate corundum ($Al_2O_3 > 99.5\%$, 325 μm), $\alpha-Al_2O_3$ ($Al_2O_3 > 99.5\%$, 2–5 μm), Fe_2O_3 , TiO_2 powder (analytically pure), silicon powder (2 μm), and high viscosity yellow dextrin (200 μm) were used as raw materials. Fe_2O_3 and TiO_2 powder were proportioned according to the mass ratio $m(TiO_2):m(Fe_2O_3)$ of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, and 4.0, respectively, and were placed into a planetary ball mill according to a mass ratio of $m(\text{zirconium ball}):m(\text{water}):m(\text{mixed powder})$ of 2:1:1. The ball mill was operated at 300 r/min for 3 h. After milling, the slurry was taken out and put it in an oven for drying at 110 $^{\circ}C$ for 24 h. The ground sample was screened by a sieve with 200 mesh, thus obtaining the composite oxide of titanium oxide and iron oxide without pre-burning. The sample of $\phi 50\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ was prepared with the sifted powder at 100 MPa, and then heated in air at 1300 $^{\circ}C$ for 3 h. After cooling to room temperature, pre-burned titanium-iron oxide composite oxide was obtained.

The dextrin aqueous solution was prepared according to a ratio of $m(\text{dextrin}):m(\text{warm water})$ of 1:1. The mixture was trapped at 25 $^{\circ}C$ for 12 h, and the cylindrical sample was shaped into $\phi 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ at 150 MPa, and dried in an oven at 110 $^{\circ}C$ for more than 24 h. Finally, the dried sample was heated in air to 1600 $^{\circ}C$ for 3 h, obtaining the titanium-iron oxide composite mullite refractory. The temperature increasing rates of this experiment were 5 $^{\circ}C/\text{min}$ at 0–1000 $^{\circ}C$, 3 $^{\circ}C/\text{min}$ at 1000–1400 $^{\circ}C$, and 2 $^{\circ}C/\text{min}$ at 1400–1600 $^{\circ}C$, respectively.

Results and discussion A large amount of Al_2TiO_5 and a small amount of Fe_2TiO_5 are formed in mullite refractory *via* the introduction of non-pre-fired titanite composite powder, which is not a dense Mosaic structure. In particular, the porosity increases during the formation of Al_2TiO_5 , weakening the protective effect of iron oxide under reduction conditions, and resulting in more pores and cracks formed after the reduction atmosphere treatment. The stability cannot improve as TiO_2/Fe_2O_3 ratio increases. After reduction, the compressive strength of the sample is only 32.2–38.6 MPa, showing a significant downward trend, and the attenuation rate is as high as 17.3%–26.5%.

Fe_2TiO_5 solid solution is formed in the pre-fired powder at 1300 $^{\circ}C$, and a large number of titanium oxide is coated iron titanate complex, forming a dense Mosaic structure in the corundum mullite matrix. Fe_2TiO_5 is formed during a progressive reduction of ferrous compound $FeTiO_3$, greatly inhibiting the reduction of iron oxide. Thus, the anti-reduction stability of the material is significantly improved. When the mullite refractory with $m(TiO_2):m(Fe_2O_3) > 2.0$ is added, the reduction stability is improved. The compressive strength remains 74.3–84.5 MPa at the reduction temperature of 1050 $^{\circ}C$, and the compressive strength attenuation rate at room temperature is only 2.6%–5.8%.

Conclusions The results indicated that non-pre-sintered titanium-iron oxide composite samples exhibited a significant structural degradation after being treated at 950 $^{\circ}C$. This degradation was characterized *via* the formation of numerous micron-sized pores in the matrix and a weakening of the aggregate-matrix interface, leading to a peak compressive strength of only 38.6 MPa and a strength decay rate of 17.3%–26.5%. In contrast, pre-fired titanium-iron oxide composite samples maintained a good structural integrity after reduction at 1050 $^{\circ}C$. When a molar ratio of TiO_2/Fe_2O_3 exceeded 2, the compressive strength remained at 71.9 MPa. The microstructural analysis revealed little cracks in the samples, and the strength attenuation rate was controlled within 10%. In the non-pre-sintered titanium-iron oxide composites, the composite phase of Al_2TiO_5 and Fe_2O_3 , which was introduced without pre-firing, could not effectively inhibit the reduction reaction of Fe_2O_3 . This resulted in the precipitation of metallic iron and subsequent volume shrinkage. However, in the pre-fired composites, Fe_2TiO_5 was preferentially transformed into the ferrous compound $FeTiO_3$ during the reduction process. The resistance of the material to H_2/CO reduction erosion was enhanced *via* constructing a cooperative stable structure of $Fe-O-Ti$. This finding could provide a theoretical basis for the development of high-stability refractories for hydrogen-based shaft furnaces.

Keywords hydrogen-based shaft furnace; hydrogen/carbon monoxide atmosphere; titanium-iron oxide composite oxide; mullite-based refractories; reduction stability