

铁酸钙与TiO₂的扩散反应特征

曹晓舟, 邵胜琦, 岳宏瑞

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 钒钛磁铁矿烧结过程中, TiO₂会与Fe₂O₃竞争CaO, 抑制铁酸钙(C_xF)的形成, 进而影响烧结矿品质. 通过制备C_xF/TiO₂扩散偶的方法, 直观地研究CaO-Fe₂O₃-TiO₂体系的扩散反应. 运用电子探针和X射线衍射分析仪等手段对反应界面不同位置处的生成物进行分析和表征, 研究了在扩散温度为900~1 050 °C, 时间为1~4 h的条件下C_xF与TiO₂界面的反应特征; 分析了温度及时间对生成相的种类、分布及形貌特征的影响. 结果表明, 从C_xF一侧到TiO₂一侧, 主要的物相有C_xF, CF, Fe₂O₃, CaTiO₃, TiO₂, 其中钙钛矿(CaTiO₃)是主要的生成产物. 随温度从900 °C升高至1 050 °C, CaTiO₃的厚度从8.1 μm增大至90.2 μm; 随时间从1 h延长至4 h, CaTiO₃的厚度从47.4 μm增大至121.4 μm. 同时, CaTiO₃的扩散厚度与扩散时间的平方根呈良好的线性关系, 这表明CaTiO₃的生成受扩散过程控制. 进一步地, 使用空位扩散机理解释了CaTiO₃在CaO-Fe₂O₃-TiO₂体系的生成过程.

关键词: 铁酸钙; TiO₂; 扩散偶; 扩散厚度; 空位扩散机理

中图分类号: TF 1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2024)02-0193-08

Diffusion Reaction Characteristics of Calcium Ferrite and TiO₂

CAO Xiao-zhou, SHAO Sheng-qi, YUE Hong-rui

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YUE Hong-rui, E-mail: yuehongrui@mail.neu.edu.cn)

Abstract: During sintering the vanadium titanomagnetite, TiO₂ competes with Fe₂O₃ for CaO, which inhibits the formation of calcium ferrite (C_xF) and affects the sinter quality. In this paper, the diffusion reaction of CaO-Fe₂O₃-TiO₂ system is intuitively studied by preparing C_xF/TiO₂ diffusion couple. Electron probe and X-ray diffractometer are used to analyze and characterize the products at different positions of the reaction interface. The reaction characteristics of C_xF/TiO₂ interface are studied at the diffusion temperature of 900~1050 °C and the time of 1~4 h. The effects of temperature and time on the types, distribution and morphology of the generated phases are discussed. The results show that the main phases are C_xF, CaO·Fe₂O₃(CF), Fe₂O₃, CaTiO₃ and TiO₂ from the C_xF- to TiO₂-layer, among which perovskite (CaTiO₃) is the main product. The thickness of CaTiO₃ increases from 8.1 μm to 90.2 μm with the temperature increasing from 900 °C to 1 050 °C; it increases from 47.4 μm to 121.4 μm with the time increasing from 1 h to 4 h. Meanwhile, the diffusion thickness of CaTiO₃ has a good linear relationship with the square root of diffusion time, which indicates that the formation of CaTiO₃ is controlled by diffusion process. Furthermore, the formation process of CaTiO₃ in CaO-Fe₂O₃-TiO₂ system is explained by vacancy-mediated diffusion mechanism.

Key words: calcium ferrite; TiO₂; diffusion couple; diffusion thickness; vacancy-mediated diffusion mechanism

收稿日期: 2022-10-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52104296); 中国博士后科学基金资助项目(2022M710640).

作者简介: 曹晓舟(1979-), 男, 山东单县人, 东北大学副教授.

烧结矿是高炉炉料的重要组成部分之一,其性能的提高有利于高炉顺行、节约生产成本、延长高炉寿命. 在烧结过程中,铁矿石烧结矿要经过固相反应、液相形成、结晶等一系列反应. 烧结矿的整体质量主要依赖于该反应过程中产生的液相黏结相,黏结相的液相量和液相成分决定了烧结矿的强度和冶金性能^[1-4]. 钒钛磁铁矿(vanadium titanomagnetite, VTM)储量十分丰富,是铁、钛、钒等金属的主要来源. 目前我国主流处理VTM的途径是先烧结、后高炉冶炼的流程. 与传统的烧结矿相比,VTM烧结矿常出现转鼓强度较低、混合料透气性差、低温还原粉化严重等问题^[5]. 铁酸钙作为烧结矿中的主要液相黏结相,具有较低的液相线温度以及较高的强度和还原性^[6]. 但是与 Fe_2O_3 相比,CaO更易与 TiO_2 结合生成钙钛矿. 由于 CaTiO_3 自身的骨架和树枝状结构的特殊性,使得烧结矿更易产生裂纹^[7],进而导致VTM烧结矿强度变差. 研究 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系的动力学,有助于理解 Fe_2O_3 和 TiO_2 对CaO的竞争关系,进而对提高烧结矿品质起到启示作用.

针对改善VTM烧结矿性能,学者们已经做了大量研究. Yang等^[8]研究发现在铁酸钙与 TiO_2 反应过程中,大量的钙钛矿固体颗粒沉淀在熔渣中,使液相体积减少,熔渣黏度增加从而抑制 TiO_2 的扩散以及 CaTiO_3 和 Fe_2O_3 的迁移. Yang等^[5]研究了碱度对钒钛磁铁矿烧结成矿过程的影响. 发现在烧结过程中同等接触条件下,CaO优先与 TiO_2 反应生成 CaTiO_3 ,导致烧结矿的液相总含量较少;当碱度在1.9~2.7范围内时,随着碱度的提高,烧结矿中的 CaTiO_3 含量提高, CaTiO_3 含量先小幅增加后快速升高,烧结矿的冶金性能得到明显改善. Ding等^[9]通过非等温分析计算动力学参数,以及利用升温速率对VTM固结能力的影响,控制烧结过程中 CaTiO_3 的生成,从而提高VTM烧结矿的强度和产量.

由上述内容可知,文献[8-10]通过粉末混合的方式证明在烧结过程中产生的 CaTiO_3 是影响烧结矿强度及冶金性能的主要原因. 在研究固态关系中,与粉末混合的方法相比,扩散偶法可以直接地观察到反应界面的特征. 本文采用扩散偶法研究了 TiO_2 与铁酸钙反应特征. 运用电子探针和X射线衍射仪分析和表征了生成物的种类和分布规律. 研究了扩散温度和时间对反应界面附近生成相的影响规律;探究了不同扩散条件与扩散厚度的关系;使用空位扩散机理解释了 CaTiO_3 的生成.

1 实验材料与实验方法

1.1 材料

本文所用材料由阿拉丁试剂有限公司提供,包括 CaCO_3 (99.99%), Fe_2O_3 (99.9%), TiO_2 (99.99%),氮化硼纯试剂.

1.2 铁酸钙(C_xF)制备

将 Fe_2O_3 和 CaCO_3 按摩尔比2:1与玛瑙球混料12 h. 取10 g混合均匀的样品,用压块机在5 MPa的压力下压制成圆柱状片体. 然后将样品放入焙烧炉中,随炉体升温至1200 °C,并在1200 °C下保温10 h. 焙烧结束后,取出样品,研磨,得到粉体试样. 之后利用XRD对其进行物相分析,图1为合成铁酸钙的XRD图谱. 由文献[10-11]可知,在烧结过程中,铁酸钙会以铁酸二钙 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (C_2F)、铁酸一钙 CaFe_2O_4 (CF)和铁酸半钙 CaFe_4O_7 ($\text{C}_{0.5}\text{F}$)等形式存在. 对比标准图谱,本实验所制备的铁酸钙中含有 CF , C_2F ,下文用 C_xF 代表所制备的铁酸钙.

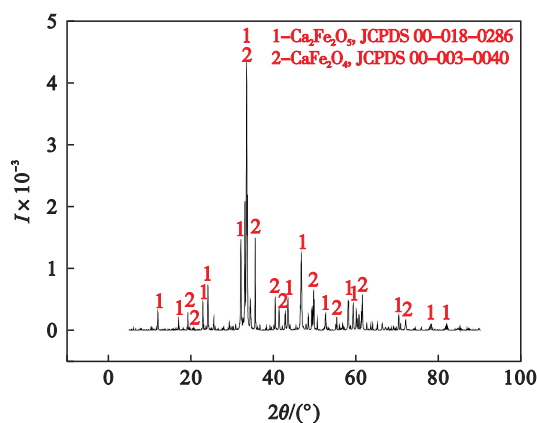


图1 合成铁酸钙的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the synthesized calcium ferrite

1.3 $\text{C}_x\text{F}/\text{TiO}_2$ 扩散偶制备

图2为 $\text{C}_x\text{F}/\text{TiO}_2$ 扩散偶的制备流程图. 本文采用真空热压法制备扩散偶. 分别称取10 g C_xF 和 TiO_2 粉末,先将10 g C_xF 放入不锈钢模具中,在压片机5 MPa的压力下压2 min,再放入 TiO_2 粉末,以相同压力将两种粉末压成直径30 mm的片体. 称取两次8 g氮化硼(BN)粉末,放入模具中,在压片机3 MPa的压力下压2 min,得到两个氮化硼片体,备用.

将两个氮化硼片体放在常温压制的 $\text{C}_x\text{F}/\text{TiO}_2$ 片体上下端,一起放入石墨模具中,在石墨模具表面均匀涂抹一层氮化硼,用以防止渗碳. 将真空热压炉的真空度抽到低于10 Pa后开始升温,

达到预设温度(900~1050 °C),将压力调至 1766 N 并恒温 90 min. 待恒温结束,撤去压力降温后结束实验. 将烧制的片体切割,用环氧树脂加固剂 3:1 比例混合进行镶样,打磨抛光后进行后续实验.

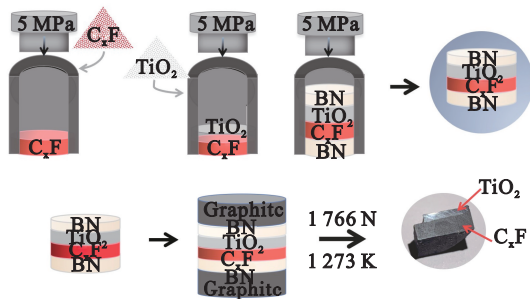


图 2 C_xF/TiO₂扩散偶制备流程图

Fig. 2 Diagram of preparation of C_xF/TiO₂ diffusion couple

1.4 分析与表征

实验物相分析所用设备为X射线衍射仪(XRD, SmartLab, Rigaku), Cu 靶, 扫描面积 0.5 mm×0.5 mm, 扫描速率 5°·min⁻¹. 扩散表面微观结构表征所用的设备为电子探针(EPMA, JXA-8530F, JEOL), 加速电压为 15 kV.

2 结果与讨论

2.1 C_xF/TiO₂界面生成相物相的XRD分析

图 3a 为 C_xF/TiO₂ 反应界面截面图, 对图中红色边框内进行 XRD 分析, 得到图 3b 不同温度下 C_xF/TiO₂ 扩散偶 XRD 衍射峰. 首先在扫描区域内观测到未反应的 C₂F (JCPDS 00-018-0286) 和 TiO₂ (JCPDS 01-071-0650) 衍射峰. 同时, 在温度为 900~950 °C, 2θ 角为 35.80° 及 49.71° 处观测到较弱的 CF 峰, 当温度上升超过 950 °C 时, 可以观察到 35.80° 处 CF 衍射峰消失了. 由文献[12]可知, C_xF 与 TiO₂ 发生反应时, 其产物有 CaTiO₃ 和 Fe₂O₃. 在 900 °C 时, 观测到 Fe₂O₃ 衍射峰 (JCPDS 00-002-1165), 温度达到 950 °C 后, 开始出现 CaTiO₃ (JCPDS 01-075-2100) 衍射峰, 随着温度从 950 °C 升到 1 050 °C, CaTiO₃ 的衍射峰明显增多.

2.2 C_xF/TiO₂界面生成相物相的EDS分析

将 C_xF/TiO₂ 扩散偶置于 950 °C 温度下进行真空焙烧 1 h 后, 使用 EPMA 的 EDS 功能对反应截面进行观察和分析. 图 4a 为二次电子像条件下 C_xF/TiO₂ 界面, 图 4b 为背散射条件下 C_xF/TiO₂ 界面以及点 1~5 处的 EDS 图. 在图 4b 中, 将反应

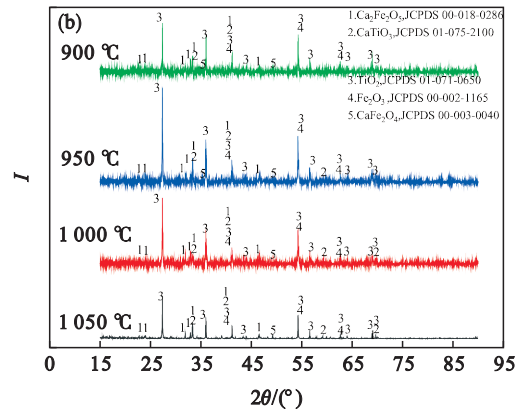
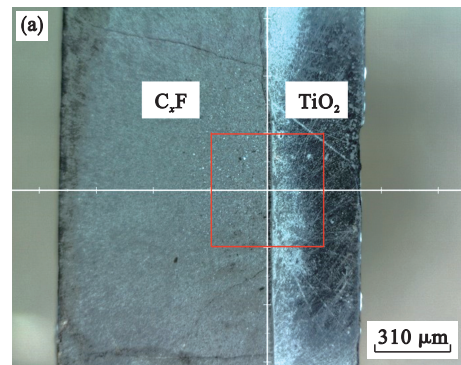


图 3 900~1 050 °C 温度下 C_xF/TiO₂ 反应界面的截面图和 XRD 图

Fig. 3 Cross-sectional view and XRD pattern of the C_xF/TiO₂ interface at 900~1 050 °C
(a)—截面; (b)—XRD.

界面区域分成 3 个区域, 即区域 I, II, III. 点 1 处物相主要含有 O, Ca, Fe 三种元素, 其中 O 为 30.29%, Ca 为 29.42%, Fe 为 40.29%, 可以推断其为 C_xF. 点 2 处由 O, Ca, Fe, Ti 元素组成, 并且 Ca/Fe 的原子数比为 1:3, 推断其可能为 CF 和 Fe₂O₃ 的混合相. 点 3 处物相主要含有 35.48% 的 O, 28.41% 的 Ca 和 31.24% 的 Ti 元素, 以及少量的 Fe 元素, 根据 O/Ca/Ti 原子数比为 3:1:1, 推断该点处物相为 CaTiO₃. 点 4 处物相含有 26.63% 的 O, 11.97% 的 Ca, 48.30% 的 Fe 以及 13.1% 的 Ti 元素, 由于 Ca 的含量与 Ti 的含量相近, 且原子数比为 1:1, 则可认为反应过程中 Ca 元素全部反应生成 CaTiO₃. 同时, 由上述 XRD 分析结果可知, Fe 元素以氧化铁的形式均匀分布, 因此可以推断点 4 处为 Fe₂O₃ 和 CaTiO₃ 的混合相. 点 5 处物相由 38.21% 的 O 和 61.78% 的 Ti 组成, 且仅含有 O, Ti 两种元素, 该区域为 TiO₂. 根据 EDS 的结果, 整个扩散过程新生成的物相有 CF, Fe₂O₃ 以及 CaTiO₃.

2.3 C_xF/TiO₂界面生成相物相的面扫分析

将 C_xF/TiO₂ 扩散偶置于 1 000 °C 下进行真空焙烧 3 h 后, 使用 EPMA 的面扫功能对反应截面

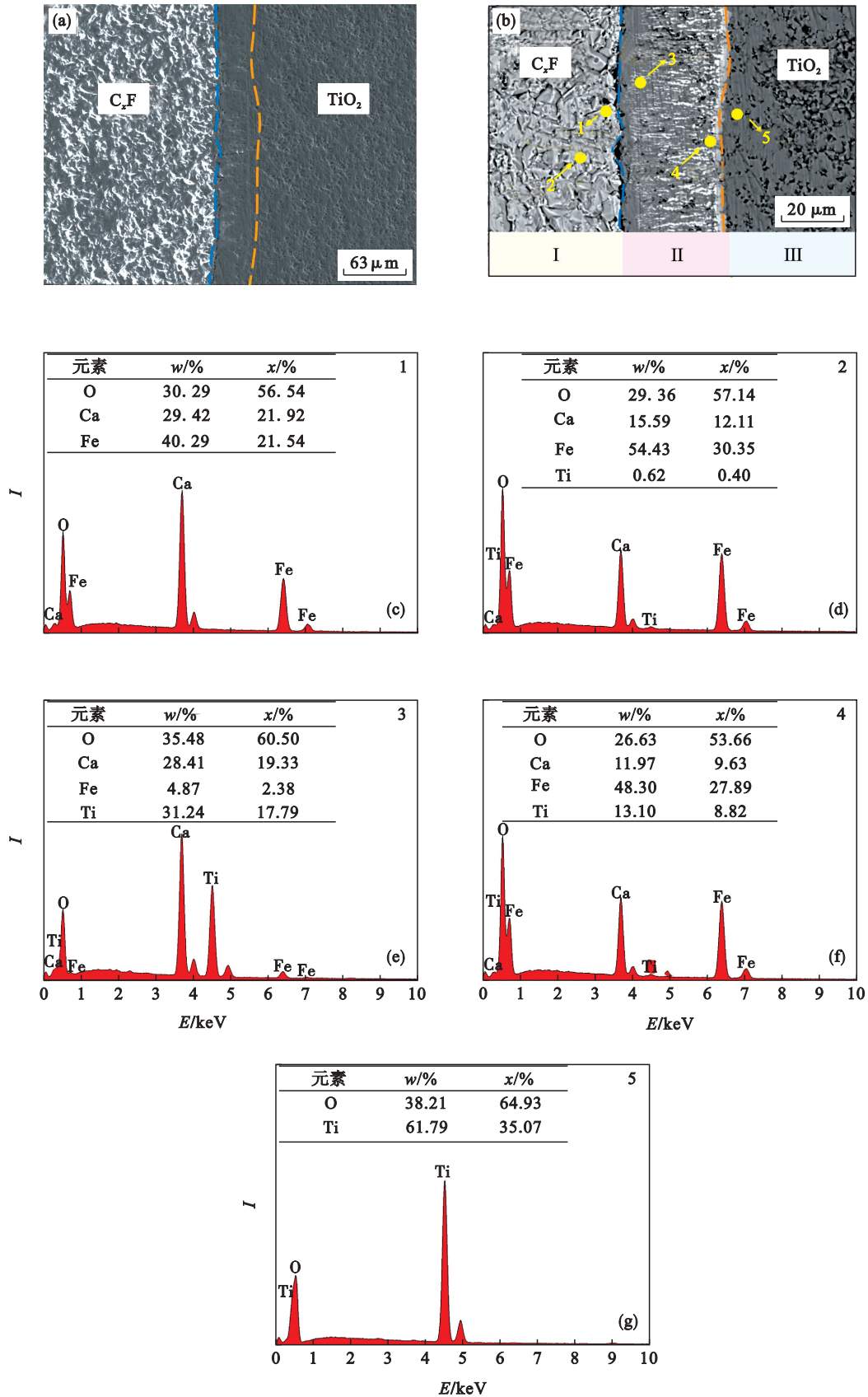


图4 C_xF/TiO_2 反应界面的EDS截面图和成分质量分数

Fig. 4 Cross-sectional view with EDS analysis of the C_xF/TiO_2 interface and the mass fraction
(a)二次电子像;(b)一局部背散射;(c)~(g)一点1~5处的EDS衍射峰和成分质量分数.

进行分析. 图5a为反应界面截面图,蓝色虚线为Ca和Fe元素扩散终止线,红色虚线为Ti元素扩

散终止线,图5b~5d为对应元素分布图. 将整个截面区域分为6个部分,结合图5b~5d可知,红

色虚线右侧 Fe 和 Ca 元素均匀分布,无 Ti 元素. 蓝色虚线左侧区域仅有 Ti 元素. 因此,可以确定红色虚线右侧,即较亮区域为 C_xF 区,蓝色虚线左侧较暗区域为 TiO₂ 区,这一结果与上述 EDS 分析结果一致. 在第 I, II 层中,Fe,Ca 和 Ti 3 种元素均匀分布,根据 EDS 检测结果,确定该区域为 CaTiO₃ 和 Fe₂O₃. 第 III 层中,根据 EDS 检测结果,Fe 元素含量极少,而 Ca 元素和 Ti 元素累积,则该区域为 CaTiO₃. 在 IV 层内,随着 CaTiO₃ 的生成,Ca 元素浓度逐渐降低,剩余大量 Fe 元素富集在扩散层中,无 Ti 元素存在,根据 EDS 检测结

果,判断该区域为 CF 和 Fe₂O₃. 根据 EDS 结果分析,Ti 元素唯一的反应产物为 CaTiO₃. Ca 元素分布在 I, II, III, IV 层中,由于产生的 CaTiO₃ 逐渐增多,Ca 元素浓度逐渐降低,在第 IV 层中 Ca 元素浓度明显低于其他层. Fe 元素在反应过程中主要以 CF 和 Fe₂O₃ 的形式存在.

综上所述,结合 XRD,EDS 和元素分布可确定各区域物相依次为:TiO₂相区; I, II 区域内为 Fe₂O₃ 和 CaTiO₃ 的混合相区; III 区域内为 CaTiO₃ 相区; IV 区域内为 CF 和 Fe₂O₃ 混合相区; C_xF 相区.

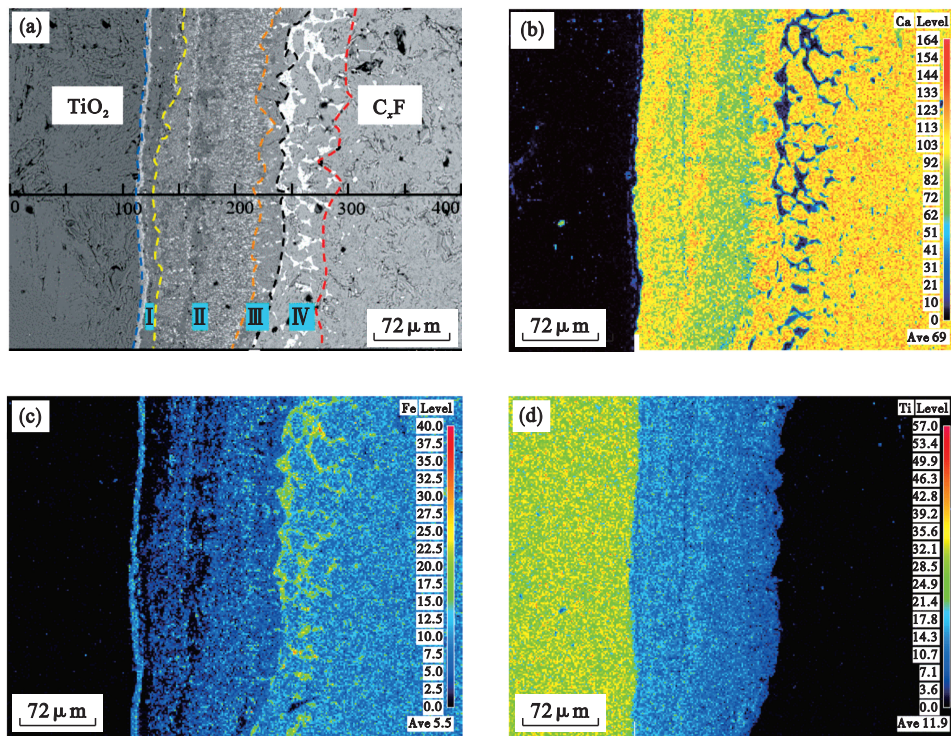


图 5 C_xF/TiO₂ 样品反应界面 EPMA 面分布图

Fig. 5 Cross-sectional view with EPMA analysis of the C_xF/TiO₂ interface
(a)一界面截面图;(b)—Ca 元素分布;(c)—Fe 元素分布;(d)—Ti 元素分布.

2.4 不同温度下的扩散厚度

将 C_xF/TiO₂ 扩散偶置于 900~1 050 °C 下恒温 1 h 后,使用 EPMA 观察扩散截面. 图 6 为背散射条件下界面图,图中蓝色虚线代表 Ti 元素扩散终止线,红色虚线代表 Ca 和 Fe 元素的扩散终止线. 图 6a 为 C_xF/TiO₂ 扩散偶在 900 °C 下恒温 1 h 的扩散截面,结合 XRD 结果分析,当温度为 900 °C 时,Ti,Ca 以及 Fe 元素开始发生扩散,反应界面处有新物相产生. 文献[13]提出通过扩散层面积计算出扩散层厚度的方法,本文借鉴该方法计算出该温度下 Ti,Ca 以及 Fe 元素在刻度线上的互扩散厚度约为 8.1 μm. 图 6b 为 C_xF/TiO₂ 扩散偶在

950 °C 下恒温 1 h 的扩散截面,根据各点 EDS 检测结果可知,在图中靠近 TiO₂ 层开始出现的排列紧密的新物质为 CaTiO₃,依据扩散厚度计算方法,计算出该温度下互扩散厚度约为 32.1 μm. 图 6c 为 C_xF/TiO₂ 扩散偶在温度为 1000 °C 下恒温 1 h 扩散截面,依据扩散厚度计算方法,计算出该温度下互扩散厚度约为 47.4 μm. 图 6d 为 C_xF/TiO₂ 扩散偶在 1 050 °C 下恒温 1 h 扩散截面,依据扩散厚度计算方法,计算出该温度下互扩散厚度约为 90.2 μm. 通过计算出不同温度下的扩散厚度可知,温度从 900 °C 升高到 1050 °C,扩散层厚度从 8.1 μm 增加到 90.2 μm.

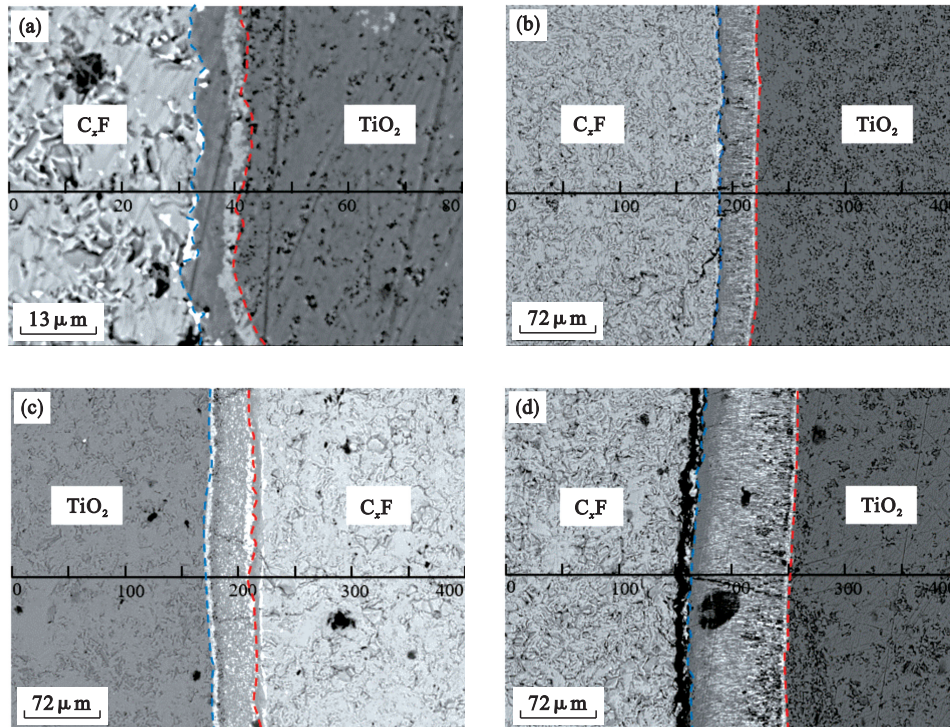


图 6 $C_x/F/TiO_2$ 反应界面 EDS 截面图

Fig. 6 Cross-sectional view with EDS analysis of the $C_x/F/TiO_2$ interface
(a)—900 °C; (b)—950 °C; (c)—1 000 °C; (d)—1 050 °C.

2.5 不同时间的扩散厚度

图 7a~7c 为 $C_x/F/TiO_2$ 在 1 000 °C 温度下焙烧

不同时间后的界面截面图. 可观察到, 随着焙烧时间的延长, 反应界面的扩散厚度越来越宽. 当

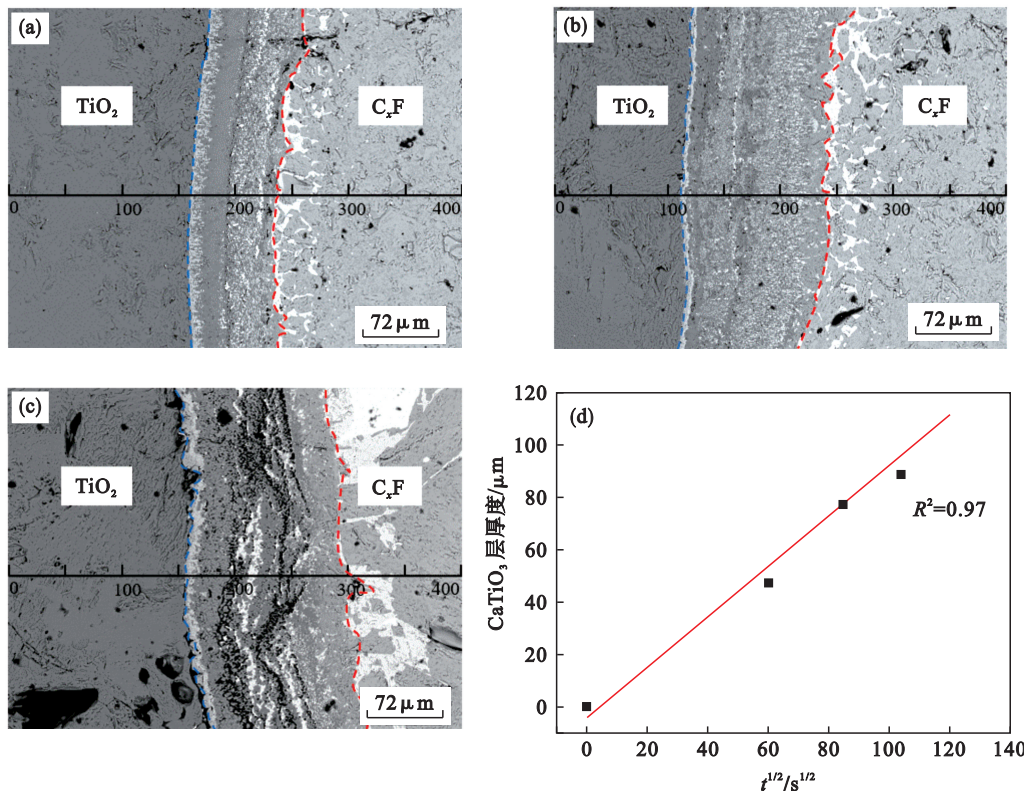


图 7 $C_x/F/TiO_2$ 截面放大图和 $CaTiO_3$ 层扩散厚度与时间的关系图

Fig. 7 Cross-sectional view of the $C_x/F/TiO_2$ interface and relationship between the diffusion thickness of $CaTiO_3$ and time

(a)—焙烧时间 2 h; (b)—焙烧时间 3 h; (c)—焙烧时间 4 h; (d)—扩散层厚度与时间平方根的关系曲线.

焙烧时间分别为2, 3, 4 h时, 扩散厚度依次为77.3, 88.9, 121.4 μm. 由图7d可知, 1 000 °C下CaTiO₃层厚度与扩散时间的平方根呈线性关系(拟合系数 $R^2=0.97$), 这表明CaTiO₃相的生长速率由扩散过程控制.

2.6 CaTiO₃的形成机理

在900~1 050 °C下铁酸钙与TiO₂的反应属于固相反应, 冶金过程通常使用空位扩散机制解释固相反应扩散过程^[14]. 在本文中同样使用空位扩散机理解释界面处CaTiO₃的形成过程. 空位扩散机制是指纯金属或固溶体中产生扩散, 参与置换的原子进入空位位置, 使原来所占据的位置产生空位, 以此实现不同原子之间不断扩散迁移^[15-16]. 在铁酸钙与TiO₂的扩散反应过程中, 温度升高到达设定的扩散温度, 铁酸钙与TiO₂之间的扩散反应为^[9, 17]

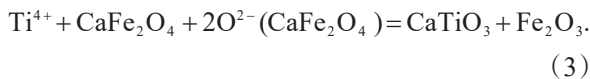
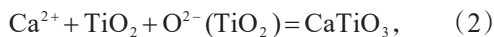


图8为CaTiO₃形成过程的示意图. 如图8所示, 铁酸钙与TiO₂的反应过程主要是通过Ca²⁺和Ti⁴⁺的迁移扩散完成的. 同时, 在扩散过程中, 由于氧离子的半径大于一些金属离子, 扩散速率也比Ca²⁺等阳离子小几个数量级, 所以这里忽略氧离子的扩散迁移^[18]. 式(2)表示Ca²⁺向TiO₂区域的扩散过程, 在Fe₂O₃与CF区域内, CF反应产生Ca²⁺, Ca²⁺首先向界面2扩散, 到达CaTiO₃区的空位中; 之后沿着CaTiO₃区中的空位继续向界面3扩散, 到达CaTiO₃与Fe₂O₃区, 最后向界面4继续扩散迁移到达TiO₂区域, 与TiO₂中的氧离子反应, 扩散结束. 式(3)表示Ti⁴⁺向C_xF区扩散迁移过程, 首先Ti⁴⁺向界面4迁移到达CaTiO₃与Fe₂O₃区中的空位, 之后再向界面3迁移到CaTiO₃区中, 最后向界面2迁移到CF与Fe₂O₃区的空位, 与CF中的氧离子反应生成了CaTiO₃, 扩散结束.

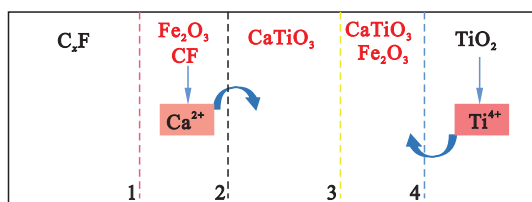


图8 C_xF/TiO₂反应界面示意图

Fig. 8 Schematic diagram of C_xF/TiO₂ reaction interface

3 结 论

1) 以摩尔比2:1混合Fe₂O₃和CaCO₃制备了铁酸钙, 利用XRD检测, 证明所制备的铁酸钙含有CF, C₂F. 之后使用真空热压法制备C_xF/TiO₂扩散偶.

2) 利用XRD, EDS, 元素分布等分析手段, 确定了扩散偶反应界面处生成物的总类、不同位置处各点成分质量分数和原子比以及不同位置处对应的元素分布, 由此可得出结论, 该反应过程中所含物相为CF, Fe₂O₃, CaTiO₃, TiO₂. 从TiO₂相区到C_xF相区, 各区域物相依次为: TiO₂相区、Fe₂O₃和CaTiO₃的混合相区、CaTiO₃相区、CF和Fe₂O₃混合相区、C_xF相区.

3) 探究了反应温度及反应时间对扩散过程的影响. 在温度从900 °C升高到1 050 °C时, 扩散层厚度依次为8.1, 32.1, 47.4, 90.2 μm. 退火时间从2 h延长到4 h时, 扩散层厚度变化依次为77.3, 88.9和121.4 μm. 根据扩散厚度与时间曲线可知, 扩散厚度与时间的平方根呈线性关系, 这也表明了CaTiO₃相的生长速率是由离子扩散过程控制的.

4) 利用空位扩散机制来解释CaTiO₃的形成机理. 铁酸钙与TiO₂的反应过程主要是通过Ca²⁺和Ti⁴⁺的迁移完成的, Ti⁴⁺与Ca²⁺分别沿着各区域中的空位向C_xF区以及TiO₂中进行扩散, 并且分别与CF中的氧离子以及TiO₂中的氧离子反应生成了CaTiO₃.

参考文献:

- [1] Umadevi T, Sah R, Mahapatra P C. Influence of sinter basicity (CaO/SiO₂) on low and high alumina iron ore sinter quality [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2014, 123(2): 75-85.
- [2] Detkova T V, Malysheva T Y, Pavlov R M. Sinter at Cherepovets Metallurgical Works (basicity1.0-3.0) [J]. *Steel in Translation*, 2013, 43(7): 409-414.
- [3] 孙艳芹, 杨松陶, 吕庆, 等. 钒钛磁铁矿分流程制粒烧结中碱度的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(9): 1269-1273.
(Sun Yan-qin, Yang Song-tao, Lü Qing, et al. Influence of basicity on separated granulating sintering of vanadium titanium magnetite [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2011, 32(9): 1269-1273.)
- [4] 李素英, 宋秀臣. 改善烧结矿质量降低高炉炼铁燃耗的措施分析[J]. 冶金与材料, 2021, 41(2): 17-18.
(Li Su-ying, Song Xiu-cheng. Analysis on measures to improve sinter quality and reduce blast furnace ironmaking fuel consumption [J]. *Metallurgy and Materials*, 2021, 41(2): 17-18.)
- [5] Yang S T, Zhou M, Jiang T, et al. Effect of basicity on sintering behavior of low-titanium vanadium-titanium magnetite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of*

- China, 2015, 25(6):2087-2094.
- [6] Ding C Y, Lyu X W, Chen Y, et al. Crystallization kinetics of 2CaO center dot Fe_2O_3 and CaO center dot Fe_2O_3 in the $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system [J]. *ISIJ International*, 2016, 56 (7) : 1157-1163.
- [7] Wang M, Zhang L N, Zhang L, et al. Selective enrichment of TiO_2 and precipitation behavior of perovskite phase in titania bearing slag [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(2):421-425.
- [8] Yang M R, Lyu X W, Wei R R, et al. Wetting behavior of TiO_2 by calcium ferrite slag at 1523K [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(5):2667-2680.
- [9] Ding C Y, Lyu X W, Chen Y, et al. Reaction sequence and formation kinetics of perovskite by calcium ferrite - titania reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789 (15):537-546.
- [10] Tassel C, Pruneda J M, Hayashi N, et al. CaFeO_2 : a new type of layered structure with iron in a distorted square planar coordination [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(1):221-229.
- [11] Murakami T, Kodaira T, Kasai E. Effect of the reduction of calcium ferrite on disintegration behavior of sinter under high hydrogen atmosphere [J]. *ISIJ International*, 2015, 55 (6):1197-1205.
- [12] Yang M R, Xiang J Y, Bai C G, et al. Solidstate reaction and diffusion behaviors of CaFe_2O_4 and TiO_2 at 1373 K to 1473 K [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2021, 52 (3):1436-1449.
- [13] Fukuyama H, Hossain K, Nagata K. Solid-state reaction kinetics of the system $\text{CaO}-\text{FeO}$ [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2002, 33(2):257-264.
- [14] 任中山, 胡晓军, 郑建超, 等. $\text{Fe}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ 体系的固相反应 [J]. *工程科学学报*, 2015, 37(7):867-872.
(Ren Zhong-shan, Hu Xiao-jun, Zheng Jian-chao, et al. Solid state reactions mechanism of the $\text{Fe}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ system [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2015, 37(7):867-872.)
- [15] 赵凯, 宣益民, 李强. 基于格子 Boltzmann 方法的复杂多孔介质内双扩散效应的对流传热传质机理研究 [J]. *科学通报*, 2010, 55(1):94-102.
(Zhao Kai, Xuan Yi-min, Li Qiang. Study on convective heat and mass transfer mechanism of double diffusion effect in complex porous media based on lattice Boltzmann method [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(1):94-102.)
- [16] Mehrer H, Galler R. Vacancy - mediated diffusion in quasicrystalline alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 342(1/2):296-301.
- [17] Murakami T, Kodaira T, Kasai E. Effect of the reduction of calcium ferrite on disintegration behavior of sinter under high hydrogen atmosphere [J]. *ISIJ International*, 2015, 55 (6):1197-1205.
- [18] Ren Z S, Hu X J, Li S Y, et al. Interdiffusion in the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20(3):273-278.