

熔渣与耐火材料高温润湿研究进展

李亚格, 刘雪枫, 李 杭, 蔡伟杰, 吕俊毅, 段红娟, 张海军

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室 武汉 430081)

摘 要: 熔渣的侵蚀是导致耐火材料损毁的主要原因之一, 主要表现形式是耐火材料在渣中的熔解及熔渣向耐火材料中的渗透, 这 2 个方面都与熔渣在高温下与耐火材料的润湿性有关, 耐火材料的高温润湿性能可以通过熔渣在其表面的张力、黏附功和铺展系数等参数加以表征。改变耐火材料的组成及粗糙度等可以降低熔渣在耐火材料表面的润湿, 进而提高耐火材料的服役寿命。本文从熔渣组成、耐火材料组成及表面微观效应等方面综述了耐火材料表面熔渣高温润湿性的影响因素, 同时也展望了该领域未来研究发展方向。

关键词: 熔渣; 耐火材料; 高温润湿; 表面张力; 黏附功

中图分类号: TQ175.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0677-10

网络出版时间: 2023-02-08



Research Progress on High-Temperature Wetting Behavior Between Slag and Refractory

LI Yage, LIU Xuefeng, LI Hang, CAI Weijie, LV Junyi, DUAN Hongjuan, ZHANG Haijun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The melting of refractory in slag and the penetration of slag into refractory are the main reasons for the damage of refractory. These two aspects are related to the wettability between slag and refractory at a high temperature, and the wettability can be evaluated by the surface tension, adhesion work and spreading coefficient of slag on the refractory surface. The wettability of slag and refractory can be inhibited by changing the composition and roughness of the refractory, thus resulting in the improved service life of the refractory. This review represented the factors affecting the high-temperature wettability between refractories and slag based on the aspects of slag composition, refractory composition and surface microstructure effect. In addition, the future research direction in this field was also prospected.

Keywords: slag; refractory; high-temperature wetting; surface tension; work of adhesion

在高温熔体存在的情况下, 耐火材料的损毁经常是化学侵蚀、机械作用和热应力作用的综合结果^[1-3]。化学侵蚀的表现形式主要为高温熔体向耐火材料中的渗透与耐火材料的熔解。熔渣通过气孔向耐火材料基质中的渗透速率最快, 其侵入速率可用式(1)表示^[4]:

$$V_t = A^2 \sqrt{\varepsilon^2 \gamma / 2} \cdot \sqrt{(\sigma \cos \theta) / \eta} \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

式中: V_t 为熔渣侵入量; A 为截面积; ε 为开口孔隙

率; γ 为气孔半径; σ 为熔渣表面张力; θ 为熔渣在耐火材料上的接触角; η 为熔渣黏度; t 为时间。由式(1)可知, 熔渣的侵入量(渗透深度)与熔渣黏度和表面张力以及耐火材料的开口孔隙率、孔隙大小等密切相关, 因此调控熔渣的组成或改变耐火材料的组成结构可以降低熔渣对耐火材料的润湿程度, 阻止熔渣向耐火材料中的渗透。熔渣向耐火材料中渗透的驱动力可以通过静压力 F_p 以及毛细管力 F_c 进行表示。

收稿日期: 2022-09-22。 修订日期: 2022-11-02。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072274 和 52272021); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602); 湖北自然科学基金创新群体项目(2017CFA004)。

第一作者: 李亚格(1994—), 男, 博士。

通信作者: 张海军(1970—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-22. Revised date: 2022-11-02.

First author: LI Yage (1994—), male, Ph.D.

E-mail: 542631572@qq.com

Correspondent author: ZHANG Haijun (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn

静压力计算公式为:

$$F_p = \pi r^2 \left[\frac{1 - \sin \theta}{1 + \sin \theta} \right] \cdot (\rho g h + 0.101\ 325) \quad (2)$$

毛细管力计算公式为:

$$F_c = 2\pi r \sigma \cos \theta \quad (3)$$

其中: θ 为熔渣与耐火材料接触角; ρ 为熔渣密度; g 为重力常数; h 为熔渣高度。

由式(2)和式(3)可知, 熔渣向耐火材料中的渗透程度除了与耐火材料的接触角有关之外, 还与耐火材料的气孔孔径有着重要关系。随着气孔孔径的增大, 熔渣驱动力随之增大, 表明熔渣向耐火材料的渗透程度更深。

熔解又包括单纯熔解、反应熔解及侵入变质熔解。单纯熔解是指耐火材料中低熔点物相或由低熔点物相结合的高熔点相直接在熔渣中融化或被分散在熔渣中; 反应熔解是指参加化学反应的物质首先在界面处富集, 当富集的总量达到某一个极限值时, 耐火材料与熔渣发生物理化学反应, 生成新的物质; 侵入变质熔解是指熔渣通过耐火材料的气孔、晶界进入其内部或在其中发生固相扩散进入到耐火材料内部。

润湿性是指1种液体在1种固体表面上铺展的能力或倾向性。两相之间的界面润湿性大小可由接触角来衡量。根据Young方程[式(4), 图1a]^[5], 在固、液及气三相交界处, 3个张力都力图让自身的界面积缩小。当 γ_{SL} 很大, 液滴趋向于成球状; 当 γ_{SA} 很大, 则液体趋向于铺展在固体表面上。研究人员发现可以通过提升固体表面的粗糙度来改变其润湿性, 因此提出了Wenzel^[6]模型及Cassie^[7]模型, 分别如图1b~图1c所示。

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (4)$$

其中: γ_{SA} 、 γ_{SL} 和 γ_{LA} 分别为固-气、固-液及液-气的表面张力; θ_e 为本征接触角。

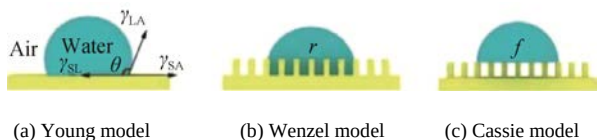


图1 固体表面液滴的接触角示意图

Fig. 1 Schematic illustration of contact angle of a liquid drop on a solid surface

引入粗糙结构后 Young 方程可转化为 Wenzel 方程:

$$\cos \theta_{app} = \frac{r(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LA}} = r \cos \theta_e \quad (5)$$

其中: r 为粗糙因子, 是固-液界面的实际接触面积与表观接触面积的比值, 且 r 恒大于 1; θ_{app} 为表观接触角。由式(5)可知: 如果本征接触角小于 90° , 则表观接触角随粗糙度的增加而减小, 而当本征接触角大于 90° 时, 则表观接触角随粗糙度的增加而增大。

Cassie等^[7]发现液体与固体表面接触后, 无法将其粗糙表面完全填满, 故在接触面上形成液-气和固-液界面, 如图1c所示。因此, 可以通过控制材料的化学组成和表面微观形貌来改变其润湿性。从热力学角度考虑, 平衡时, 粗糙表面的表观接触角 θ_{app} 为光滑表面本征接触角 θ_e 和气液接触角的复合作用下的结果。表观接触角与本征接触角的关系可用式(6)表示:

$$\cos \theta_{app} = f_s(1 + \cos \theta_e) - 1 \quad (6)$$

其中: f_s 为复合接触面中凸起固体面积与表观接触面积之比。

对于1个不润湿的体系, Wenzel和Cassie模型都认为固体表面的粗糙度可以增大两者之间的接触角, 但两者的机制却明显不同。Wenzel模型中, 粗糙的表面增大了固液接触面积而使表观接触角增大, 固液间接接触面积越大, 接触角越大。在Cassie模型中, 粗糙的表面减小了固液接触面积而使表观接触角增大, 固液间接接触面积越小, 接触角越大。

目前的界面润湿性研究基本都是在常温下以水等为介质进行的, 高温下熔渣与耐火材料的接触角实验表征仍然是一个重大挑战, 同时尚没有用于高温接触角测量的ASTM国际标准。熔渣的侵蚀是引起耐火材料损毁的重要原因, 该过程与耐火材料-熔渣之间的润湿性密切相关, 深入研究耐火材料-熔渣之间的润湿性具有重要的理论与实际意义。

本文综述了熔渣与耐火材料的高温润湿研究现状, 以期冶金工业的顺利生产及耐火材料抗渣性能的提升提供参考。

1 熔渣对耐火材料的润湿行为及高温接触角测试

1.1 耐火材料-熔渣润湿理论

高温熔体的润湿行为是一个相对复杂的物理化学反应, 对高温熔体润湿过程的研究一直是耐火材料研究人员关注的焦点。熔渣对耐火材料的润湿性好, 说明两者的亲和力较大, 熔渣易与耐火材料反应, 使耐火材料受到化学侵蚀。耐火材料的孔隙率相对较高, 若熔渣对耐火材料的润湿性好, 熔渣就

极易通过耐火材料的气孔和裂隙等通道渗入耐火材料内部。当熔渣与耐火材料组成物相晶粒间的二面角为零时, 熔渣还会沿晶界渗入扩散, 肢解耐火材料骨料。渗入内部的熔渣与耐火材料相互作用, 会形成与原来材料结构和性质不同的变质层。当温度发生剧烈波动时, 变质层会发生崩裂脱落, 这种崩裂脱落被称为结构脱落。结构剥落不像熔解和冲蚀只是对耐火材料表面的一步步侵蚀, 而是几毫米甚至是几十毫米的大面积剥落损毁, 对高温窑炉的炉衬寿命危害非常大。熔渣与耐火材料的润湿性越好, 渗透也越深, 变质层就越厚, 结构剥落的危害也就越严重。因此, 如何调控熔渣与耐火材料间的润湿性极为重要。

熔渣由多种复杂的金属氧化物组成, 其对耐火材料的润湿可以通过表面张力、黏附功和接触角进行进一步的描述^[8]。

除接触角外, 熔体对固体的润湿性或润湿程度还可以从其对固体的黏附功来表示。

黏附功计算公式为:

$$W = \gamma_{LA} + \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

其中: W 为黏附功; γ_{SL} 、 γ_{LA} 和 γ_{SA} 分别为固-液、液-气和固-气的表面张力或者界面张力。将式(4)代入可得:

$$W = \gamma_{LA}(1 + \cos\theta) \quad (8)$$

其中: γ_{SL} 越小, W 越大, 熔体在固体上的黏结也越好, 其对固体的润湿性越好。在高温熔融状态下, 熔渣与耐火材料会发生复杂的相互作用, 导致耐火材料被熔渣润湿、熔解甚至是侵蚀。不同组成的耐火材料其表面张力以及固液界面张力均不相同, 从而导致接触角的不同。由 Wenzel 和 Cassie 模型理论可以看出, 当熔渣与耐火材料不润湿时, 提升材料表面的粗糙度, 或降低耐火材料孔隙率, 均可提高熔渣与耐火材料的接触角, 阻止熔渣对耐火材料的进一步渗透和侵蚀。

通过增大熔渣黏度、降低熔渣表面张力、引入与熔渣不润湿的组元、减小耐火材料气孔或气孔半径和增大耐火材料对熔渣的接触角都可以减小熔渣对耐火材料的润湿, 从而降低熔渣对耐火材料的侵蚀, 延长耐火材料的服役寿命。

1.2 高温接触角测试方法

接触角可分为本征接触角、表观接触角、初始接触角、平衡接触角、前进和后退接触角等。其中, 本征接触角(即由 Young 方程所确定的接触角)仅由界面张力控制, 是固体和液体间最本质物理性质的

表现与衡量。在某一温度下, 三相接触点处界面张力均为定值, 固液之间的本征接触角也应为定值; 但在实际测定中很难测得高温下熔渣与耐火材料的本征接触角, 现阶段高温下测得的接触角一般都是表观接触角。

初始接触角一般是指在初始短时间内的接触角, 是指样品刚形成球形液滴时在基片上的接触角。在形成初始接触角的短暂时间内, 液体和固体之间应该没有发生化学反应、熔解及渗透等现象, 这种情况下的初始接触角接近于固体-熔体间的本征接触角。随着时间的延长, 接触角由于固体-熔体之间的反应、熔解和渗透等现象的发生, 接触角往往呈现先下降后稳定不变的趋势, 该稳定值被称为平衡接触角。

耐火材料-熔渣间的接触角对表面能和材料形貌的局部变化极为敏感, 在高温情况下, 可能发生局部扩散或熔液沉积, 并在固-液-气相交处三重线处形成脊状结构(图 2)^[9], 以平衡表面张力的垂直分量; 因此, 会出现接触角滞后的现象^[10](如图 3^[11]所示), 该现象是由表面粗糙度、多相化学组成和亚稳表面能量态等共同造成的。实际测得的接触角可能为最大接触角(即前进接触角 θ_a)和最小接触角(即后退接触角 θ_r)之间的任一值。

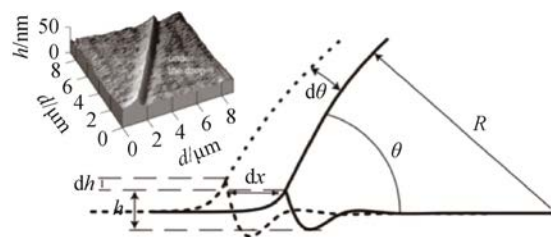
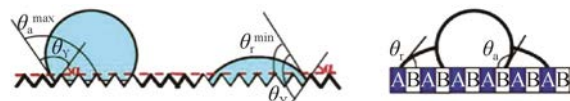


图 2 材料表面三重线脊形成示意图^[9]

Fig. 2 Schematic diagram of the formation of a triple line ridge^[9]



(a) Substrate surface roughness (b) Chemical heterogeneity of substrate surface

图 3 接触角滞后示意图^[11]

Fig. 3 Schematic of the factors that cause contact angle hysteresis^[11]

高温显微镜(座滴法)常被用来测试熔渣对耐火材料的润湿行为^[12], 其主要部件包括 1 个可控制气氛的炉子、1 个照亮炉子的光源、1 个与光源相对的相机、1 台带有集成图像处理软件的计算机及热电偶; 相机前面通常有 1 个过滤器, 以减少高温下样

品辐射的影响(图 4^[13])。虽然该装置可以评估材料的润湿性、接触角和表面能。然而,高温下熔渣很快就会与耐火材料反应至饱和,组分发生变化的新熔渣的生成会导致接触角的动态变化,难以测得较为准确的接触角。因此,同一种材料,不同文献会报道不同值的接触角。

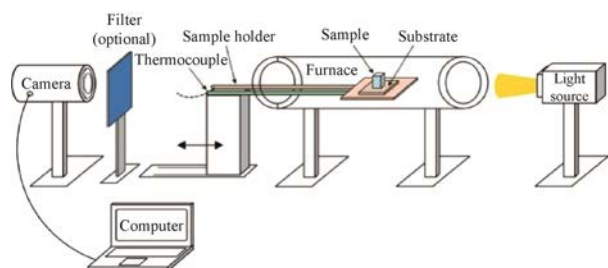


图 4 高温显微镜示意图^[13]

Fig. 4 Schematic of a hot stage microscope^[13]

基于高温显微镜原理,研究人员开发出约束性固定液滴实验法和分配式液滴实验法^[14–15]。约束性固定液滴试验法,可以对液滴的大小进行测定,改变液体和基体之间的角度便于接触角的测量,从而降低误差。分配式液滴实验法则是在目标实验温度将一滴液滴在基体上,测量液滴与基体的润湿情况。由图 5b 可以看出,分配式液滴实验法可防止基体与腐蚀性介质在熔化前发生固态反应,对于研究可熔解在熔体中材料的接触角的演变具有重要意义。

高温熔渣润湿行为的测定对实验条件较为敏感,重现性较差,此外耐火材料–熔渣间复杂的反应还会导致接触角滞后等现象的发生。因此,研发高温润湿测试新方法以减小测试方面带来的误差至关重要。总之,高温熔体的润湿行为是极为复杂的过程,熔渣的组分、材料的组成及实验方法均对接触角的表征有着较大影响。因此,为了在高温实验中得到准确的实验数据,应选择合适的测试方法进行细致的实验。

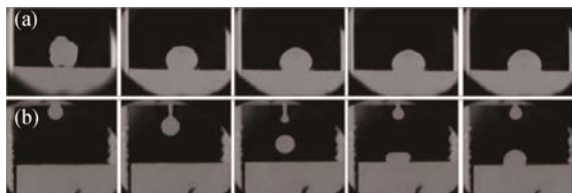


图 5 传统固定液滴试验法(a)分配式液滴试验法(b)图像对比^[14]

Fig. 5 Sequential images of slag droplet in (a) conventional and (b) new sessile drop technique methods^[14]

1.3 熔渣组成对熔渣–耐火材料润湿行为的影响

熔渣的碱度、饱和度以及黏度都会影响熔渣–

耐火材料间接角的大小。熔渣的高度随着其在基体中的扩散而降低,在目前的研究中,半球点温度通常被认为是熔渣的熔点,熔渣初始高度的五分之一和三分之一的温度范围被认为是熔化温度范围^[16]。

对于炼钢系统的熔渣,Shen 等研究了不同碱度的熔渣在镁钙质耐火材料表面接触角的变化,如图 6 所示^[17]。结果表明:低碱度的熔渣在较低温度下便开始润湿耐火材料,在较窄的温度范围内接触角快速下降。所有熔渣最终的平衡接触角之间没有太大的差异,都大约为 5°。低碱度渣与镁钙质耐火材料之间较强的反应是接触角迅速下降的原因之一。耐火材料中的 MgO 颗粒较为稳定,而 CaO 则会熔解进入渣中或与熔渣反应,加剧了熔渣的润湿及渗透。低碱度渣对 CaO 的吸收容量更高,对耐火材料的渗透深度也更大。

王莹^[18]采用座滴法研究了不同碱度的 CaO–SiO₂–MnO–Al₂O₃–MgO–FeO 渣与 MgO–C 耐火材料的润湿行为。结果表明,随着熔渣碱度的增加,熔渣的流动温度、黏度以及熔化温度等均不同程度地增加。原因是熔渣中 CaO 含量的增多,导致硅酸盐 2CaO·SiO₂(熔点 2 130 °C)和游离氧化钙 CaO(熔点 2 600 °C)含量的不断增多所致。随着熔渣碱度的不断增大,熔渣–耐火材料间的平衡接触角从 29.6°增加至 52.5°,原因是熔渣碱度的增大导致其黏度增大,流动性变差,阻止了熔渣向耐火材料内部的渗透。

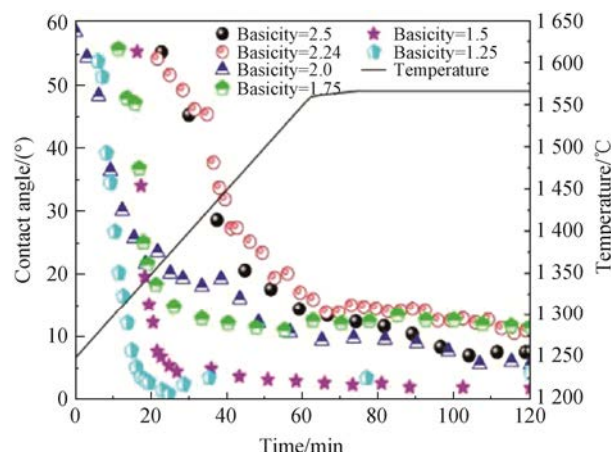


图 6 耐火材料与不同碱度熔渣间的接触角^[17]

Fig. 6 Contact angles between refractory and slags with different basicities^[17]

Choi 等^[19]在 1 600 °C 采用座滴法研究了 CaO–Al₂O₃–SiO₂ 渣与 Al₂O₃ 致密陶瓷间的润湿行为,测定了几种熔渣与 Al₂O₃ 陶瓷之间的平衡接触角,并建立了 1 个模型以描述接触角与时间相互关

系,认为平衡接触角受熔渣成分的影响较大,界面张力是影响平衡接触角的主要因素, SiO_2 含量较低但 CaO 含量较高的熔渣具有较小的接触角。对于 CaO/SiO_2 比一定的熔渣, Al_2O_3 含量的增加会导致接触角也相应增大。

Monaghan 等^[20]研究了不同成分的熔渣在 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基体表面上的动态润湿行为。结果表明,所有熔渣-耐火材料间的接触角都在前 10 s 迅速下降,而后趋于稳定;碱性钢包渣的接触角与熔渣的组成无关,而酸性渣的接触角则随碱度的增加而减小。熔渣与基体间接触角的小到大依次为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 和 Al_2O_3 。

Abdeyazdan 等^[21]利用座滴法研究了 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 渣在尖晶石上的动态润湿行为。结果表明:熔渣的接触角在前 10 s 内迅速降低,并随时间的延长达到平衡值;对于碱度($\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$)分别为 0.98、1.25 和 1.55 的熔渣,其接触角随着熔渣碱度的增加而减小,30 s 实验结束后,接触角为 18.2° 。此外,Abdeyazdan 等^[22]还利用分配式液滴法在 $1\,500\,^\circ\text{C}$ 的氩气氛下对酸性中间包渣和碱性钢包渣液滴在 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 以及 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷材料上的接触角进行了研究。实验对基体材料进行了抛光,以排除粗糙度对接触角的影响,且采用特殊方法使熔渣与基体在目标温度($1\,500\,^\circ\text{C}$)下接触。研究表明:酸性渣与 3 种基体材料的润湿性随着熔渣碱度的提高而有所改善,碱性渣与 3 种基体材料的界面张力随着碱度值的升高而降低; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 6 种渣的界面张力都是最小的, Al_2O_3 与 6 种渣的界面张力都是最大的,表明其最难被吸附;因此精炼过程中可向钢液中加入 Ca 将 Al_2O_3 改性为铝酸钙系夹杂物,进而提高夹杂物的去除效率。

影响熔渣与耐火材料润湿性的另外一个重要参数是熔渣黏度,熔渣黏度的高低直接影响其与耐火材料间的反应,进而影响耐火材料的使用寿命^[23-28]。对于炼铁系统的熔渣,Zuo 等^[29]研究了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 渣的黏度对耐火材料润湿行为的影响,分析了 MnO 对熔渣黏度的影响机制。结果表明:当 MnO 质量分数从 0 增加到 2% 时,熔渣的熔融温度和黏度同时降低,其润湿性逐渐增大; MnO 的加入使 Si-O 键的不对称性增加,导致熔渣黏度的降低,对耐火材料的高温润湿性增大,加剧熔渣对耐火材料的侵蚀。而对于有色冶炼的熔渣,Xu 等^[30]研究了 MnO 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 渣黏度的影响,分析

了熔渣对高炉炉缸用碳复合耐火材料的侵蚀机理。结果表明:随着 MnO 含量从 0 增加到 3%,熔渣黏度逐渐降低,其熔点从 $1\,382\,^\circ\text{C}$ 降低到 $1\,359\,^\circ\text{C}$;熔渣对碳复合耐火材料的侵蚀是渗透、熔解和熔渣/耐火材料反应的结果。Park 等^[31]研究了 CaO-SiO_2 渣和 MgO 耐火材料之间的初始接触角和扩散动力学。发现熔渣在不到 1 s 的时间内铺展在 MgO 上,铺展行为符合非反应黏性模型,表明熔渣最初熔解阶段不会显著影响其铺展行为。

熔渣的饱和度对其与耐火材料的润湿性也有着明显的影响。对于炼钢系统的熔渣,Kim 等^[32]使用座滴法研究了 $1\,550\,^\circ\text{C}$ 时饱和与非饱和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣和 Al_2O_3 陶瓷之间的润湿和铺展行为,结果表明:在 0~3 s 范围内,2 种渣的表现接触角相近,都在 1 s 内迅速下降到约 20° 。3 s 后,饱和熔体的表现接触角缓慢稳定在 17° ,而非饱和熔渣则下降到 17° 以下,因此认为熔渣的润湿和铺展行为受熔解反应的影响,反应的发生使非饱和渣的铺展速度比饱和渣的快。对于饱和熔渣, Al_2O_3 基体和熔渣之间的界面是平滑的;但非饱和熔渣与 Al_2O_3 间的熔解反应会形成凹坑,使得非饱和渣的表现接触角比饱和渣的低。Yoon 等^[33]分别使用不饱和渣和饱和渣研究了熔渣与 MgAl_2O_4 耐火材料的接触角、熔体半径与熔体高度的变化。结果表明:在 $1\,650\,^\circ\text{C}$ 时,饱和渣的接触角在 0.5 s 内急剧下降到 15° ,然后基本保持不变;非饱和渣的接触角虽然也在 0.5 s 内迅速减小,但在达到 15° 后继续减小,低于饱和渣的接触角;对比熔体的半径大小可以看出,非饱和熔渣的扩散速度略快于饱和熔渣,原因可能是尖晶石在非饱和熔渣中熔解引起的对流作用;非饱和渣与尖晶石发生熔解反应,在界面处形成了凹坑,使得非饱和渣熔体的高度低于饱和渣;采用球冠模型(见图 7)分析了熔渣与基体接触时表观体积的变化,结果表明非饱和熔渣的扩散速率与 De-Gennes 理论模型^[34]吻合较好。

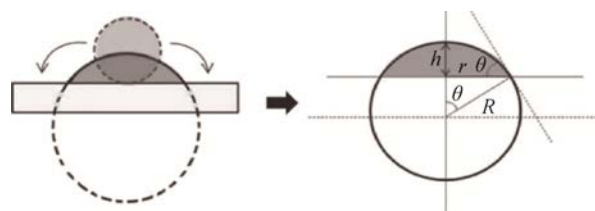


图 7 熔体表观体积球冠模型示意图^[33]

Fig. 7 Geometry of the spherical cap used to calculate the apparent droplet volume^[33]

总之,熔渣碱度对熔渣-耐火材料间润湿行为的

影响较大,低碱度的熔渣在较低温度下即可润湿耐火材料,对耐火材料基体的渗透深度也更深。熔渣碱度的增加,还会不同程度地导致熔渣流动温度以及熔化温度的增加。熔渣黏度同样对其润湿行为有着重要影响,较低黏度的熔渣不仅会加剧熔渣的润湿流动,而且由于熔渣在耐火材料表面的不断更新而破坏两者间的化学平衡,导致窑炉使用寿命的缩短;因此,增加熔渣黏度可阻止熔渣向耐火材料中的进一步渗透。非饱和熔渣可与耐火材料发生相对强烈的反应而形成凹坑,使得其表观接触角低于饱和熔渣。因此,在实验过程中需控制熔渣的酸碱度、黏度和饱和度来调控熔渣与耐火材料的润湿行为。

2 耐火材料组成及表面微观效应对耐火材料-熔渣间润湿行为的影响

2.1 耐火材料组成对耐火材料-熔渣润湿行为的影响

耐火材料的组成也显著影响其与熔渣的润湿行为^[35–38]。YOON 等^[33]研究了 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 四元熔渣在富镁尖晶石耐火材料与富铝尖晶石耐火材料上的润湿行为。结果表明:熔渣在富镁尖晶石上的接触角比富铝尖晶石上的减小更快,其在富镁尖晶石上的表观高度也低于在富铝尖晶石上的;随着尖晶石中氧化镁含量的增加,熔渣的渗透性也增加;随着尖晶石中氧化铝含量的增加,耐火材料

的抗渣侵蚀能力也增强。Yang 等^[39]研究了 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 时铁酸钙渣在 TiO_2 陶瓷表面的润湿行为,发现 $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 体系的润湿过程可分为 4 个动态阶段:即物理扩散、缓慢线性铺展、快速线性铺展以及平衡阶段;第 3 阶段的铺展比第 2 阶段的要快,向熔渣中添加 MgO 会减缓第 3 阶段的铺展。Shen 等^[17]研究了不同温度下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaF}_2$ 熔渣对白云石质耐火材料的润湿行为。结果表明:碱度为 2.24 的熔渣的熔化温度范围较宽。随着熔渣在耐火材料表面的缓慢铺展,其接触角逐渐减小;在 $1566\text{ }^\circ\text{C}$ 时,熔渣与耐火材料间的接触角约为 5° ;随着保温时间从 1 h 延长至 3 h,熔渣与耐火材料的接触角从 10.5° 减小到 5.0° ,熔渣的侵蚀深度从 55 mm 增加到 100 mm。单晓伟等^[40]研究了熔融煤灰在不同耐火材料表面的润湿行为。结果表明, $1200\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,熔融煤灰在耐火材料上的润湿性与温度成正比,其在不同耐火材料表面上的润湿性也不同,润湿性强弱由大到小依次为高铝砖-铝砖、碳化硅砖、镁铬砖及刚玉砖。

石墨具有热膨胀系数低且与熔渣润湿性差的特点,对碳复合耐火材料的热震稳定性与抗渣侵蚀性能的提高起着重要的作用^[41–44]。由表 1 可以看出, $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 CO 气氛中, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 熔渣在石墨的接触角约为 130° 左右,呈现出与熔渣不润湿的状态^[45]。

表 1 在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO 气氛中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 熔渣与石墨间的接触角^[45]
Table 1 Contact angles between $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ slag and graphite at $1550\text{ }^\circ\text{C}$ in CO atmosphere^[45]

w/%					Contact angle/ $^\circ$					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	5	10	15	20	30	40(min)
46.3	36.7	12.0	5.0	0	134	133	132	132	134	134
41.3	36.7	12.0	10.0	0	133	132	132	131	134	133
36.3	36.7	12.0	15.0	0	131	130	130	130	131	130
44.2	33.8	12.0	10.0	0	134	133	136	133	136	136
38.4	34.6	12.0	10.0	5.0	80	72	71	72	70	69.5

Liu 等^[46]采用座滴法研究了熔渣在 MgO 致密陶瓷和 MgO-C 耐火材料表面的润湿和扩散行为,并计算了相关润湿扩散参数。结果表明:熔渣与 MgO 致密陶瓷的接触角在前 80 s 内从 115.0° 急剧减小到 34.6° ,在随后的 60 s 内基本保持不变;熔渣与 MgO-C 耐火材料的接触角在前 80 s 从 116.3° 急剧下降到 63.4° ,在随后的 60 s 内逐渐下降到 55.1° ;随着熔渣向基体的扩散,熔渣的高度降低,渣滴的直径相应增大;在润湿和铺展过程中,熔渣通过 MgO

熔解形成的孔洞、晶界和孔隙进入 MgO 陶瓷和 MgO-C 耐火材料内部。Yuan 等^[47]研究了熔渣与 MgO-C 耐火材料之间的润湿过程,发现熔渣在 237 s 内快速铺展在 MgO-C 耐火材料表面;而在 300~500 s 间,熔渣的高度和直径基本不再变化,达到平衡状态;在熔渣与 MgO-C 耐火材料界面可发现有被石墨还原的 Fe 颗粒的存在, FeO 与石墨间的氧化还原反应影响了熔渣在 MgO-C 耐火材料表面的润湿过程;耐火材料表面脱碳后,熔渣通过基质孔隙

渗入其内部。

文献[14]采用座滴法,在 H_2 -Ar 气氛下,对比研究了 $CaO-SiO_2$ 渣与 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 渣在 $MgO-C$ 耐火材料表面的动态润湿情况(图 8),结果表明:4 s 后, $CaO-SiO_2$ 渣与 $MgO-C$ 耐火材料的接触角稳定在 92° ,而 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 渣的接触角则为 50° ,原因是 SiO_2 和 Al_2O_3 加快了 Mg^{2+} 的扩散,促进了熔渣在 $MgO-C$ 耐火材料表面的润湿。他们还研究了 $CaO-SiO_2$ 渣在不同碳含量的 $MgO-C$ 耐火材料表面的润湿情况^[14]。结果表明:随着碳含量的增加,熔渣在耐火材料表面的铺展受阻;当碳含量超过 17% 时,熔渣与 $MgO-C$ 耐火材料之间不再润湿;耐火材料中的石墨通过排开熔渣和减缓 Mg^{2+} 的扩散,有效抑制了熔渣的侵蚀。

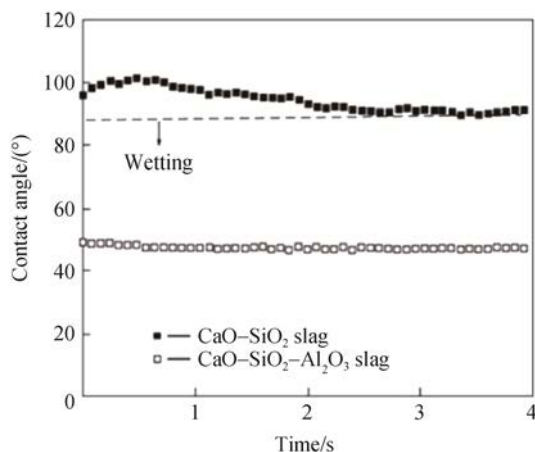


图 8 $CaO-SiO_2$ 以及 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 渣在 $MgO-7\%C$ 耐火材料表面的接触角^[14]

Fig. 8 Initial contact angle for $CaO-SiO_2$ and $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slags on $MgO-17\%C$ refractory^[14]

Liu 等^[48]研究了钒钛渣在碳含量不同的 $MgO-C$ 耐火材料表面的润湿性。结果表明:前 60 s 内,接触角随时间的变化趋势与表观体积的变化趋势一致;随着碳含量的增加, $MgO-C$ 耐火材料与熔渣的接触角变大,大的接触角减小了熔渣的侵蚀。沈平等^[49]研究了钢包精炼渣与 $MgO-C$ 耐火材料间的润湿性,研究发现:当温度低于 $1460^\circ C$ 时, $MgO-C$ 耐火材料与熔渣之间的润湿性较差,不容易被熔渣浸湿;当温度高于 $1470^\circ C$, $MgO-C$ 耐火材料中的 MgO 和石墨反应生成 $Mg(g)$ 和 $CO(g)$,该反应导致耐火材料含碳量的减少,熔渣对耐火材料的接触角迅速下降,最终呈完全润湿状态;当熔渣与 $MgO-C$ 耐火材料间的接触角小于 90° 时,熔渣会对耐火材料产生明显的渗透侵蚀; MgO 与碳反应形成的孔隙成为熔渣渗透的主要通道;当熔渣渗透到 $MgO-C$

耐火材料内部的未反应层时,由于熔渣与石墨之间的不润湿及耐火材料内部相对较低的孔隙率,熔渣的进一步渗透被抑制。王莹^[18]研究了熔渣中 MgO 含量对耐火材料-熔渣润湿行为的影响。结果表明:随着熔渣中 MgO 含量的增大, MgO 的熔解度逐渐降低,从而使熔渣与 $MgO-C$ 耐火材料的平衡接触角呈上升趋势($35.7^\circ \sim 48.0^\circ$); $1400^\circ C$ 左右, MgO 含量为 9%、10% 及 11% 的熔渣与耐火材料间的接触角依次降低,由 75.0° 降低至 68.2° 。

潘贻芳等^[50]研究了转炉渣与 MgO 质耐火材料间的润湿机制,研究表明: MgO 质耐火材料与熔渣间的接触角随温度的升高而减小,在 $1510 \sim 1527^\circ C$ 时,渣滴与耐火材料的表观接触直径快速增加,渣滴的高度也相应迅速减小。熔渣在 $MgO-C$ 耐火材料表面铺展后可观测到熔渣层、渗透层和 $MgO-C$ 原砖层,液态熔渣沿 $MgO-C$ 耐火材料表面的气孔和裂纹向其内部扩散渗透,渣中的 Fe_2O_3 与 $MgO-C$ 耐火材料中的 MgO 反应生成含高熔点的 $MgO-Fe_2O_3$ 渗透层。

研究表明^[51-56]:纯铁很容易润湿石墨,但对氧化铝的润湿要低得多。纯铁和石墨的接触角在 0° 至 66° 的范围内,而纯铁和氧化铝在 $1530 \sim 1600^\circ C$ 的氩气气氛下的接触角为 100° 至 141° 。Zhao 等^[57]通过在石墨基体上添加不同含量的氧化铝研究后者含量对液态铁($1600^\circ C$ 氩气气氛下)在石墨基体上的润湿行为。当氧化铝含量小于 16.7% 时,石墨基体与液态铁之间的润湿性较好,接触角随时间的增加而减小;当氧化铝含量大于 23.1% 时,两者间的接触角随时间的增加反而增大,原因是氧化铝抑制了固/液界面的润湿。

Kumar 等^[58]采用座滴法研究了不同碳含量的 Al_2O_3-C 耐火材料对 $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 熔渣润湿行为的影响,发现 10 min 后, $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 熔渣对碳含量为 10% 的 Al_2O_3-C 耐火材料有着明显的润湿;随着碳含量的增加,熔渣润湿 Al_2O_3-C 耐火材料所需的时间显著增加,利用光学显微镜测量了熔渣在 Al_2O_3-C 耐火材料中的侵蚀深度,发现虽然碳含量的增加使润湿熔渣所需的时间延长,但熔渣在 Al_2O_3-C 耐火材料中的渗透也变得更深,原因是耐火材料-熔渣间的润湿行为受到了 MnO/SiO_2 与石墨间反应的影响,这些反应产生了 CO/CO_2 气体,使得渣滴的形状呈现不规则的非球形,同时石墨的消耗也产生了孔隙,导致熔渣渗透率的提高。

2.2 耐火材料表面微观效应对耐火材料–熔渣间润湿行为的影响

耐火材料表面的物理特性,如粗糙度、微孔及裂纹等均可以改变熔渣在其表面的扩散和润湿行为,熔渣在侵蚀过程中会通过耐火材料表面及内部存在的缺陷进入其内部。因此调控耐火材料表面粗糙度和孔隙率等可以降低耐火材料与熔渣间的润湿性,阻碍二相界面的发生,进而提高耐火材料的使用寿命。对于炼钢系统的耐火材料,Choi 等^[19]研究了粗糙度对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣与 Al_2O_3 陶瓷间润湿行为的影响,发现由于熔渣与耐火材料的接触角小于 90° ,熔渣与 Al_2O_3 基体间的接触角随后者表面粗糙度的增加而减小。王莹^[18]采用座滴法研究了 MgO-C 耐火材料表面粗糙度对熔渣与耐火材料润湿行为的影响,发现随着耐火材料表面粗糙的不断增大,熔渣与耐火材料的接触角变化不大,说明粗糙度对接触角的影响不大。

Abdeyazdan 等^[21]研究了尖晶石陶瓷孔隙率对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 熔渣润湿行为的影响,发现当该材料的孔隙率从 6.7%变化到 1.9%时,熔渣在其表面的最终接触角均稳定在 $15^\circ\sim 20^\circ$ 之间,没有明显的差别,表明熔渣的润湿性行为与基体材料的孔隙率关系不大。YOON 等^[33]研究了熔渣在尖晶石致密陶瓷与尖晶石浇注料(孔隙率 35%)表面的润湿行为,发现熔渣在致密尖晶石和尖晶石浇注料表面的接触角均在的 0.1 s 内迅速减小到 30° ; 0.1 s 后,致密尖晶石的接触角进一步减小; 0.5 s 后达到平衡,约为 22° ; 而尖晶石浇注料的接触角则持续减小,在 1 s 内达到 8° 。因此认为熔渣在致密尖晶石和尖晶石浇注料表面润湿行为的差别来源于后者中较多的气孔,熔渣通过气孔向耐火材料内部发生了渗透。

总之,耐火材料的孔隙率以及多相组成会导致接触角发生滞后现象,从而影响其与熔渣的润湿行为。高温下,耐火材料粗糙度对熔渣润湿性的影响尚无定论。熔渣通过耐火材料的晶界、微孔以及裂纹等渗透到材料内部,对耐火材料进行侵蚀。在耐火材料中引入碳等与熔渣不润湿的组元可以大大提高其与熔渣的接触角,但加入过多的碳又会导致碳与熔渣的反应加剧,在耐火材料内部产生孔隙,不利于耐火材料抗渣性能的提高;此外,还会造成钢水增碳等负面问题。

3 结论与展望

耐火材料是冶金工业的基础材料,熔渣对耐火

材料界面的润湿以及侵蚀是限制高温窑炉服役寿命的重要因素,对冶炼生产的安全高效进行及钢铁的品质均有重要影响。本文综述了熔渣与耐火材料高温润湿行为的研究进展,得出如下结论:

1) 采用不同的测试方法可能会有不同的接触角结果。普通高温显微镜法(座滴法)可以评估熔渣与耐火材料的润湿行为、接触角和表面能等。约束性固定液滴试验法可测定熔滴的大小,有利于接触角的测量。分配式液滴实验法在目标实验温度,将熔液滴在耐火材料表面,可以更加准确地表征液滴与耐火材料间的润湿情况。

2) 低碱度渣在较低温度下即可润湿耐火材料,对其侵蚀也更剧烈。熔渣碱度的增加会使熔渣的流动温度及熔点增加,从而影响其与耐火材料的润湿性。黏度较低的熔渣不仅会加剧熔渣的润湿流动,而且由于熔渣在耐火材料表面的不断更新而破坏两者间的化学平衡,导致耐火材料使用寿命的缩短。非饱和熔渣会与耐火材料发生相对强烈的反应而形成凹坑,使得其表观接触角比饱和熔渣的低。

3) 耐火材料的表面粗糙度对熔渣与耐火材料的润湿影响尚存在分歧。在耐火材料中引入碳可以大大提高其与熔渣的接触角,但加入过多的碳会加剧碳与熔渣间的反应,产生气孔,不利于耐火材料抗渣性能的提高。

因此,基于以上结果及相关问题,认为今后耐火材料–熔渣间的高温润湿研究发展趋势应该有如下几个方面:

1) 高温熔炼时可以通过调整熔渣的组成结构及改变熔渣的碱度和黏度等来调控熔渣在耐火材料上的表面张力、流动性以及稳定性,进而改善熔渣与耐火材料的润湿性,增大其界面能,减小对耐火材料的侵蚀。

2) 在耐火材料中加入与熔渣润湿性差的耐火组元,例如,碳、石墨、碳化物或氮化物等非氧化物,开发新型含碳或含非氧化物的疏渣耐火材料,阻碍熔渣的侵蚀。研发微孔或者超细微孔耐火材料,使其中的孔隙或气孔微细化,降低熔渣的渗透。

3) 进一步阐明高温下耐火材料粗糙度对熔渣润湿行为的影响。选择合适的与熔渣不润湿的物质原位生长在耐火材料的内部和表面,降低耐火材料与熔渣的润湿性,阻碍二相间界面反应的发生。

参考文献:

- [1] 白晨, 邓承继, 李享成. 氧化铝微粉对刚玉浇注料高温性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1315–1320.

- BAI Chen, DENG Chengji, LI Xiangcheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(9): 1315–1320.
- [2] 马三宝, 鄢文, 林小丽, 等. 钢包渣对轻质方镁石-镁铝尖晶石耐火材料的侵蚀机理[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(3): 443–448.
- MA Sanbao, YAN Wen, LIN Xiaoli, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(3): 443–448.
- [3] 于振飞, 杨道媛, 原会雨, 等. Y_2O_3 对刚玉质耐火材料 3D 打印浆料及制品性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(12): 1982–1987.
- YU Zhenfei, YANG Daoyuan, YUAN Huiyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(12): 1982–1987.
- [4] LEE W E, ZHANG S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories[J]. *Int Mater Rev*, 1999, 44(3): 77–104.
- [5] YOUNG T. III. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philos Trans R Soc London*, 1805, 95: 65–87.
- [6] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8): 988–994.
- [7] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transact Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551.
- [8] EUSTATHOPOULOS N, NICHOLAS M G, DREVET B. Wettability at high temperatures[M]. New York: Pergamon, 1999.
- [9] SAIZ E, TOMSIA A P. Kinetics of high-temperature spreading[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2005, 9(4/5): 167–173.
- [10] 王晓东, 彭晓峰, 陆建峰, 等. 粗糙表面接触角滞后现象分析[J]. *热科学与技术*, 2003(3): 230–234.
- WANG Xiaodong, PENG Xiaofeng, LU Jianfeng, et al. *J Therm Sci Technol (in Chinese)*, 2003(3): 230–234.
- [11] SOBCZAK N, SINGH M, ASTHANA R. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems—some methodological issues[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2005, 9(4–5): 241–253.
- [12] SAIZ E, CANNON R M, TOMSIA A P. High-temperature wetting and the work of adhesion in metal/oxide systems[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2008, 38: 197–226.
- [13] REYNAERT C, ŚNIEŻEK E, SZCZERBA J. Corrosion tests for refractory materials intended for the steel industry—A review[J]. *Ceram Silik*, 2020, 64(3): 278–288.
- [14] SEON-HWA H, KYUYONG L, CHUNG Y. Reactive wetting phenomena of MgO-C refractories in contact with CaO-SiO₂ slag[J]. *T Nonferr Metal Soc*, 2012, 22: s870–s875.
- [15] DUCHESNE M A, HUGHES R W. Slag density and surface tension measurements by the constrained sessile drop method[J]. *Fuel*, 2017, 188: 173–181.
- [16] ZHAO Z, ZHAO J, CUI Y, et al. Feasibility of a new physicochemical property measuring method to slag with volatiles[J]. *J Min Metall Sect B*, 2020, 56(1): 51–57.
- [17] SHEN P, ZHANG L, WANG Y, et al. Wettability between molten slag and dolomitic refractory[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(14): 16040–16048.
- [18] 王莹. 多组分熔渣与耐火材料界面化学冶金反应特性研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021.
- WANG Ying. Study on Chemical Metallurgical Reaction Characteristics of Interface Between Multicomponent Slag and Refractory (in Chinese, dissertation). Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021.
- [19] CHOI J Y, LEE H G. Wetting of solid Al₂O₃ with molten CaO-Al₂O₃-SiO₂[J]. *ISIJ Int*, 2003, 43(9): 1348–1355.
- [20] MONAGHAN B J, ABDEYAZDAN H, DOGAN N, et al. Effect of slag composition on wettability of oxide inclusions[J]. *ISIJ Int*, 2015, 55: 1834–1840.
- [21] ABDEYAZDAN H, DOGAN N, RHAMDHANI M A, et al. Dynamic wetting of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO liquid oxide on MgAl₂O₄ spinel[J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(1): 208–219.
- [22] ABDEYAZDAN H, MONAGHAN B J, LONGBOTTOM R J, et al. Interfacial tension in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-(MgO) liquid slag-solid oxide systems[J]. *Metall Mater Trans B*, 2017, 48(4): 1970–1980.
- [23] XU R Z, ZHANG J L, WANG Z Y, et al. Influence of Cr₂O₃ and B₂O₃ on viscosity and structure of high alumina slag[J]. *Steel Res Int*, 2017, 88(4): 1600241.
- [24] WANG Z, SHU Q, CHOU K. Viscosity of fluoride-free mold fluxes containing B₂O₃ and TiO₂[J]. *Steel Res Int*, 2013, 84(8): 766–776.
- [25] LEE J, LE T H, CHOE J, et al. Density measurements of CaO-MnO-SiO₂ slags[J]. *ISIJ Int*, 2012, 52(12): 2145–2148.
- [26] KIM J, SOHN I. Influence of TiO₂/SiO₂ and MnO on the viscosity and structure in the TiO₂-MnO-SiO₂ welding flux system[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 2013, 379: 235–243.
- [27] DU C, YANG J, ZHAO X, et al. Viscosity and desulfurization behavior of blast furnace slag with high Al₂O₃ content[J]. *J Iron Steel Res Int*, 2013, 25(7): 19–22.
- [28] DENG Y C, WU S L, JIANG Y J, et al. Study on viscosity of the La₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ slag system[J]. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(4): 2433–2439.
- [29] ZUO H B, WANG C, XU C F, et al. Effects of MnO on slag viscosity and wetting behaviour between slag and refractory[J]. *Ironmak Steelmak*, 2016, 43(1): 56–63.
- [30] XU R, ZHANG J, FAN X, et al. Effect of MnO on high-alumina slag viscosity and corrosion behavior of refractory in slags[J]. *ISIJ Int*, 2017, 57(11): 1887–1894.
- [31] PARK J H. Structure-property correlations of CaO-SiO₂-MnO slag derived from raman spectroscopy[J]. *ISIJ Int*, 2012, 52(9): 1627–1636.
- [32] KIM S, LEE K, CHUNG Y. Dissolutive wetting and spreading phenomena between Al₂O₃ substrate and CaO-Al₂O₃ liquid slags[J]. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(2): 1209–1216.
- [33] YOON T, LEE K, LEE B, et al. Wetting, spreading and penetration phenomena of slags on MgAl₂O₄ spinel refractories[J]. *ISIJ Int*, 2017, 57(8): 1327–1333.
- [34] PROTSSENKO P, KOZLOVA O, VOYTOVYCH R, et al. Dissolutive wetting of Si by molten Cu[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(16): 5669–5671.
- [35] YAN M, LI Y, LI H, et al. Preparation and ladle slag resistance mechanism of MgAlON bonded Al₂O₃-MgAlON-Zr₂Al₃C₄-(Al₂CO)_{1-x}(AlN)_x refractories[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 346–353.
- [36] MA C, LI Y, ZHANG L, et al. Wear mechanism of a novel Al-Si-MgAl₂O₄-Al₂O₃ composite used in the low vessel of an RH secondary refining furnace[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 11275–11280.
- [37] JIA R, DENG L, YUN F, et al. Effects of SiO₂/CaO ratio on viscosity, structure, and mechanical properties of blast furnace slag glass ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 233: 155–162.
- [38] CHEN W, WANG B, LIU L, et al. Preparation and slag erosion resistance mechanism of MgAlON based composite refractories synthesized from solid waste[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 26035–26043.
- [39] YANG M, LV X, WEI R, et al. Wetting behavior of TiO₂ by calcium ferrite slag at 1523 K[J]. *Metall Mater Trans B*, 2018, 49(5): 2667–2680.
- [40] 单晓伟. 煤灰对耐火材料表面的润湿性与侵蚀性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- SHAN Xiaowei. Study on wettability and corrosion of coal ash on the surface of different refractories (in Chinese, dissertation). Taiyuan:

Taiyuan University of Technology, 2012.

- [41] ZHU T, LI Y, SANG S, et al. Improved thermal shock resistance of magnesite-graphite refractories by the addition of MgO–C pellets[J]. *Mater Des*, 2017, 124: 16–23.
- [42] ZHU T, LI Y, SANG S, et al. Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO–C refractories[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(3): 4333–4340.
- [43] HU S, ZHU R, LIU R, et al. Decarburisation behaviour of high-carbon MgO–C refractories in O₂–CO₂ oxidising atmospheres[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 20641–20647.
- [44] CHEN J, LI N, HUBÁLKOVÁ J, et al. Elucidating the role of Ti₃AlC₂ in low carbon MgO–C refractories: antioxidant or alternative carbon source?[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3387–3394.
- [45] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [46] LIU Z, YUAN L, JIN E, et al. Wetting, spreading and corrosion behavior of molten slag on dense MgO and MgO–C refractory[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 718–724.
- [47] YUAN Z, WU Y, ZHAO H, et al. Wettability between molten slag and MgO–C refractories for the slag splashing process[J]. *ISIJ Int*, 2013, 53(4): 598–602.
- [48] LIU Z, YU J, YANG X, et al. Oxidation resistance and wetting behavior of MgO–C refractories: Effect of carbon content[J]. *Mater*, 2018, 11(6): 883.
- [49] 沈平, 张立峰, 杨文, 等. LF 精炼渣对镁碳质基片的润湿性和渗透性[J]. 钢铁, 2016, 51(12): 31–40.
- SHEN Ping, ZHANG Lifeng, YANG Wen, et al. Iron Steel (in Chinese), 2016, 51(12): 31–40.
- [50] 潘贻芳, 赵宏欣, 吴燕, 等. 转炉渣与镁质耐火材料的润湿机制[J]. 钢铁, 2013, 48(5): 35–40.
- PAN Yifang ZHAO Hongxin, WU Yan, et al. Iron Steel (in Chinese), 2013, 48(5): 35–40.
- [51] WU C, SAHAJWALLA C. Influence of melt carbon and sulfur on the wetting of solid graphite by Fe–CS melts[J]. *Metall Mater Trans B*, 1998, 29(2): 471–477.
- [52] SUN H, MORI K, SAHAJWALLA V, et al. Carbon solution in liquid iron and iron alloys[J]. *High Temp Mater Processes*, 1998, 17(4): 257–270.
- [53] KAPILASHRAMI E, JAKOBSSON A, SEETHARAMAN S, et al. Studies of the wetting characteristics of liquid iron on dense alumina by the X-ray sessile drop technique[J]. *Metall Mater Trans B*, 2003, 34(2): 193–199.
- [54] HUMENIK JR M, KINGERY W D. Metal–ceramic interactions: III, Surface tension and wettability of metal–ceramic systems[J]. *J Am Ceram Soc*, 1954, 37(1): 18–23.
- [55] ALLEN B, KINGERY WJT, ENGINEERS M. Surface tension and contact angles in some liquid metal–solid ceramic systems at elevated temperatures[J]. *Trans Am Inst Min Metall Eng*, 1959, 215(1): 30–37.
- [56] SANGIORGI R, MUOLO M L, CHATAIN D, et al. Wettability and work of adhesion of nonreactive liquid metals on silica[J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(9): 742–748.
- [57] ZHAO L, SAHAJWALLA V. Interfacial phenomena during wetting of graphite/alumina mixtures by liquid iron[J]. *ISIJ Int*, 2003, 43(1): 1–6.
- [58] KUMAR A, KHANNA R, IKRAM-UL-HAQ M, et al. Corrosion behavior of Al₂O₃–C refractories with casting mould meniscus slags at 1 550 °C[J]. *Steel Res Int*, 2016, 87(1): 46–56.