

高钛钢专用低反应性连铸保护渣成分设计

王杏娟^{1,2}, 王 宇^{1,2}, 朱立光^{3*}, 邱天成^{1,2}, 靳贺斌^{1,2}, 朴占龙²

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 河北省高品质钢连铸技术创新中心, 河北 唐山 063000; 3. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050000)

摘 要:高钛钢连铸过程采用传统的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 连铸保护渣会发生剧烈的钢渣界面反应, 影响连铸顺行。为减弱钢渣界面反应, 设计了高钛钢低反应性连铸保护渣, 通过钢渣界面热力学计算, 确定 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣的可行性, 使用 Factsage 热力学软件计算低反应性保护渣成分范围, 对拟定的三组保护渣采用旋转黏度测试仪和全自动炉渣熔点熔速测定仪测量其黏度和熔点, 并对新开发的适合连铸生产的保护渣采用 VSgr-60-2000 型真空气氛压力烧结炉进行钢渣界面反应试验。结果表明, 开发的高钛钢专用 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系低反应性保护渣中 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为 1.1, 配加 10% CaF_2 、7% MgO 、5% Na_2O 、3% K_2O 、13% B_2O_3 以及 5% SiO_2 , 黏度为 0.413 Pa·s, 熔点为 1 106 °C, 钢渣界面反应试验后, 钢中 Ti 含量降低 0.03 个百分点, 保护渣中 TiO_2 含量增加 0.002 个百分点, 界面反应微弱。新开发的保护渣极大程度抑制了钢渣界面反应的进行。

关键词:连铸; 高钛钢; 低反应性保护渣; 界面反应; Factsage 热力学计算; 界面性能

中图分类号: TF777

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)04-0134-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.021

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Composition design of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ series low reactivity continuous casting molding flux for high titanium steel

Wang Xingjuan^{1,2}, Wang Yu^{1,2}, Zhu Liguang^{3*}, Di Tiancheng^{1,2}, Jin Hebin^{1,2}, Piao Zhanlong²

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. Hebei High Quality Steel Continuous Casting Technology Innovation Center, Tangshan 063000, Hebei, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, Hebei, China)

Abstract: In the continuous casting process of high-titanium steel, the traditional $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mold slag will produce a violent steel/slag interface reaction, which will affect the continuous casting process stability. In order to weaken the interface reaction of steel/slag, a low reactivity mold flux for casting high titanium steel had been designed and the feasibility of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ based mold flux had been determined through the thermodynamic calculation of the steel slag interface by using Factsage thermodynamic software to calculate the composition range of the low reactivity mold flux. The viscosity and melting point of the three groups of mold slag were measured by rotary viscosity tester and automatic slag melting point and melting rate tester, and the newly developed mold slag suitable for continuous casting production was tested by VSgr-60-2000 vacuum atmosphere pressure sintering furnace. The

收稿日期: 2022-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(51974133); 河北省自然科学基金(E2019209543)。

作者简介: 王杏娟(1978—), 女, 河北邢台人, 博士, 教授, 长期从事冶金工程及连铸方面的基础研究工作, E-mail: wxingjuan@ncst.edu.cn; * 通讯作者: 朱立光(1965—), 男, 河北唐山人, 博士, 教授, 长期从事冶金工程领域研究工作, E-mail: zhuliguang@ncst.edu.cn。

CaO/Al₂O₃ in newly developed mold flux at 1.1, with addition of 10%CaF₂, 7%MgO, 5%Na₂O, 3%K₂O, 13%B₂O₃ and 5%SiO₂, its viscosity measured by viscometer is 0.413 Pa·s, and the melting point is 1106 °C. After the steel/slag interface reaction test, the Ti content in the steel decreases by 0.03%, and the TiO₂ content in the mold slag increases by 0.002%, and the interface reaction is weak. The newly developed mold slag can extremely suppress the progress of the interfacial reaction of steel/slag.

Key words: continuous casting, high titanium steel, low reactivity mold flux, interface reaction, Factsage thermodynamics calculation, interface properties

0 引言

高钛钢作为一种特殊高合金钢种,近年来在航空航天、生物医药、化工等领域越来越广泛,高钛钢具有耐腐蚀性能好、低温性能好、强度高、导热系数小等特点^[1-6]。连铸过程中,高钛钢中[Ti]容易与保护渣中其他元素发生化学反应,生成高熔点物质,致使形成结鱼物,影响连铸顺行,恶化铸坯表面质量^[7-9]。

陈卓^[10]等探究高钛合金钢中存在的TiN夹杂物和TiO₂含量在碱度不同时对保护渣影响规律。研究发现,随着TiN的添加,CaO-Al₂O₃基系的保护渣黏度、结晶率及凝固温度均有所提高,TiN高于5%时的熔点上升最快;TiO₂低于4%时,CaO-Al₂O₃基渣的黏度及凝固温度均有降低的趋势;当TiO₂超过10%时,渣的矿相结构以钙钛矿为主,会使渣的性能恶化、润滑效果降低,从而影响连铸顺行。

王伟^[11]等人针对441含钛铁素体不锈钢浇铸过程中出现的铸坯表面裂纹,分析了保护渣性能对铸坯质量的影响规律。在含钛不锈钢连铸中,加入TiO₂的质量分数为2.3%~11.4%时,保护渣熔化温度从1124 °C升高至1240 °C,黏度升高至0.431 Pa·s。通过控制易氧化元素(如钛、铝)的含量、提高钢液洁净度、防止二次氧化等措施,在含钛铁素体不锈钢浇铸过程中,保护渣稳定性明显提高,表面纵裂发生率由1.5%降至0.32%。

王珍^[12]等人分别向保护渣中加入了0.5%和10%的TiO₂,并减少相应SiO₂的质量分数,采用XRD、DTA等分析手段,研究了组分取代对保护渣结晶的影响。XRD研究发现,TiO₂能促进系统在结晶过程中析出钙钛矿。通过DTA试验,采用Matusita-Sakka公式,发现在保护渣中添加TiO₂后,晶粒的活化能增大,对玻璃渣的晶粒形成不利影响,从而削弱了系统的结晶性能。

以上研究发现,通过向保护渣中适量加入TiO₂,

可以有效抑制钢渣界面反应,让连铸过程顺行。笔者通过Factsage热力学计算确定低反应性高钛钢保护渣成分范围,对开发出的低反应性保护渣进行冶金性能测试,并对开发出的保护渣进行钢渣界面反应试验,对比钢渣界面反应后的高钛钢和保护渣成分,通过成分对比来反映高钛钢与保护渣间的反应性。

1 高钛钢钢渣界面热力学计算

在连铸结晶器内,钢渣界面上应尽可能地控制钢渣界面反应或使其向有益的方向进行反应。保护渣中常见氧化物的氧势如图1所示。

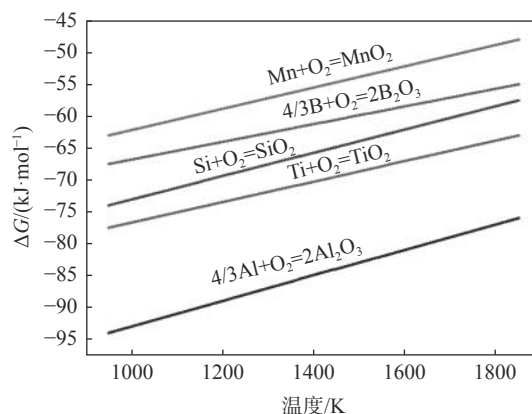


图1 保护渣中常见氧化物标准吉布斯自由能随温度的变化
Fig.1 Variation of standard Gibbs free energy of common oxides in mold slag with temperature changing

从氧势图可以看出Al比Ti的氧势低,说明生成的氧化物Al₂O₃更稳定,不易被Ti和其他元素还原。Si比Ti的氧势高,说明钢液中[Ti]等活性较大的元素与保护渣中SiO₂接触,会在钢-渣界面发生氧化还原反应,导致钢液中钛类夹杂物增多^[13]。钛与氧的反应,与体系内的反应温度和反应物的质量变化有关,钛含量低时最可能的生成物是Ti₃O₅,随着钛含量增高会出现TiO₂、Ti₂O₃等^[14]。与钛相比,铝与氧的结合能力更强,在钢液中1600 °C,Al含量达到0.02%~0.05%时,钛不会与氧发生反应^[15]。

钢液中Ti与保护渣中SiO₂可能存在的反应:



上述反应的吉布斯自由能为:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{\text{TiO}_2}^2 a_{\text{Si}}^x}{a_{\text{SiO}_2}^x a_{\text{Ti}}^2} \quad (2)$$



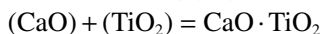
$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{Ti}}} \quad (4)$$

$$K_{\text{Ti}} = \frac{a_{\text{Si}} a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{Ti}} a_{\text{SiO}_2}} = \frac{f_{\text{Si}} [\% \text{Si}] \gamma_{\text{TiO}_2} w(\text{TiO}_2)}{f_{\text{Ti}} [\% \text{Ti}] \gamma_{\text{SiO}_2} w(\text{SiO}_2)} \quad (5)$$

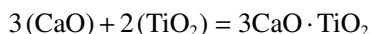
$$\Delta G^\theta = -101\,050 + 7.3T \text{ J/mol} \quad (6)$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能, J/mol; ΔG^θ 为标准吉布斯自由能, J/mol; R 为范德华常数; T 为温度, K; a 为活度。

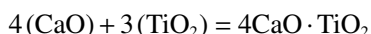
渣中 TiO_2 与保护渣中 CaO 可能发生的反应, 通过生成的钙钛矿来控制结晶器内的传热, 反应如下:



$$\Delta G^\theta = -79\,900 - 3.35T \text{ J/mol} \quad (7)$$

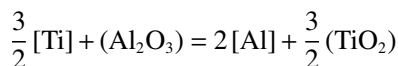


$$\Delta G^\theta = -207\,100 - 11.51T \text{ J/mol} \quad (8)$$



$$\Delta G^\theta = -292\,900 - 17.57T \text{ J/mol} \quad (9)$$

钢中 Ti 与保护渣中其他各组分纯物质的反应方程式如下^[16]:



$$\Delta G^\theta = 189\,408.3 - 50.6T \text{ J/mol} \quad (10)$$

从热力学计算的角度来看, 高钛钢连铸浇注过程中, 可以利用铝钛之间竞争氧化的关系来调节钢种的浇注, 确保钢种质量, 高铝钢中所采用的低反应性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系保护渣在高钛钢中能够实现类似的效果, 高钛钢相应的保护渣也可以考虑设计为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系, Al_2O_3 为饱和状态, 从而抑制钢种 Ti 的氧化。熔剂可选取 CaF_2 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 以及 BaO 等成分^[17-20]。

2 试验方法

2.1 冶金性能测试

保护渣熔点测试采用全自动炉渣熔点熔速测定仪测试。应用试样变形法测定试样变形量与温度的关系, 其中试样开始变形时即试样高度降为原高度的 5/6 时的温度定为初始熔化温度, 试样高度降为原高度的 1/2 呈半球形时的温度定为半球点温度, 即保护渣的熔化温度, 试样全部变为液体时, 即渣柱高度降为原高度的 1/3 时的温度定为流动温度。测量时室温为 27 °C。

保护渣黏度测试采用 Brookfield 旋转黏度计对保护渣 1 300 °C 时的定温黏度进行检测。试验步骤为: 将保护渣放入马弗炉中, 温度升至 800 °C, 恒温保持 10 h, 去除保护渣中的碳; 设定旋转黏度计升温机制, 启动加热炉, 将温度升至 1 300 °C, 称量去碳保护渣 300 g, 将已准备好的试验渣加入石墨坩埚中并放置在刚玉炉管中间, 待渣样熔化后恒温 10 min; 将吊挂装置缓慢地放入高温炉内, 并严格控制吊挂装置旋转稳定, 不能与任何除液渣外的物体接触, 保证转头与坩埚同心, 保持温度为 1 300 °C, 测试保护渣黏度。

2.2 界面反应试验

界面反应采用的试验仪器为 VSgr-60-2000 型真空气氛压力烧结炉, 压力烧结炉及原理如图 2 所示。试验过程: 将称量的高钛钢约 1 500 g 和保护渣约 500 g 放入刚玉坩埚内; 将烧结炉的“水”和“电”设定好, 开炉设置冶炼压力和温度控制参数; 开启炉盖取出隔热屏, 放入钢渣后盖上隔热屏, 炉盖紧锁抽取真空; 当真空达到要求后开启补气阀, 向烧结炉内通入 99.99% 的高纯氩气进行保护烧结; 按照设定好的加热制度进行加热烧结。

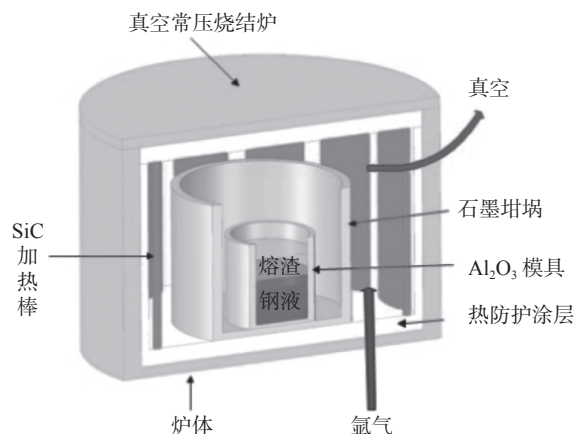


图2 真空气氛压力烧结炉原理

Fig. 2 Schematic diagram of vacuum atmosphere pressure sintering furnace

3 试验结果及讨论

3.1 高钛钢保护渣基础成分确定

由图 3 可见, SiO_2 含量设定在 5%, 具有最小的液相线温度 1 400 °C 时, 作一条等含量线且将 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 控制在 1.1 ~ 1.4 范围内。由于该保护渣使用在高钛钢连铸中, 所以可将 Al_2O_3 含量尽量调至最大, 从而控制钢渣界面反应。故将 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 拟定为 1.1。

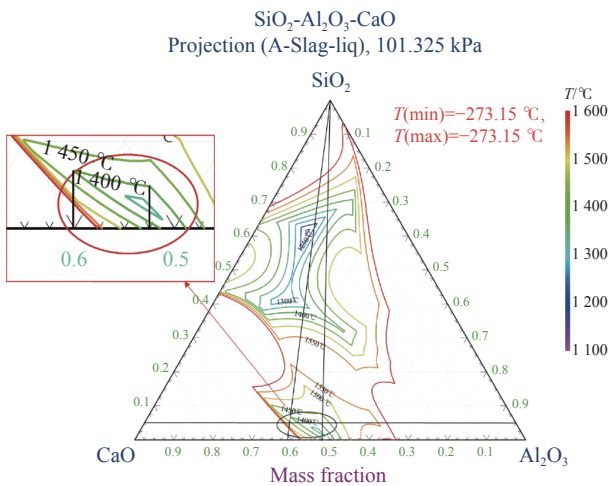


图3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图
Fig. 3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ternary phase diagram

图4为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 四元渣系的等温线相图。当 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为1.1时,随着 CaF_2 含量的增加等温线一直降低,沿该点做等含量线可以看出图中圈内为温度最低值1400 °C,故可以将 CaF_2 含量控制在25%以下,过多的 CaF_2 会对仪器设备、环境以及人身造成危害,故应减少使用 CaF_2 。

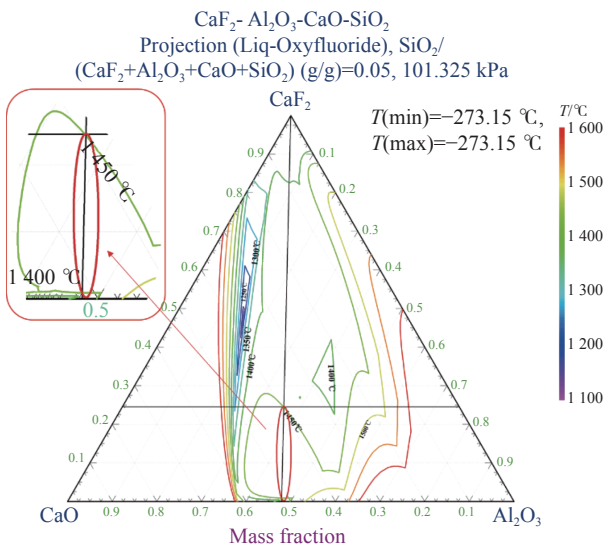


图4 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 四元相图
Fig. 4 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ quaternary phase diagram

图5为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO}$ 四元渣系的等温线相图。当 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为1.1时,随着 BaO 含量的增加等温线在增加。 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为1.1时等温线最低值1400 °C,并从该点作等含量线确定 BaO 的含量,拟定 BaO 含量低于16%。

图6为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 四元渣系的等温线相图。当 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为1.1时,随着 MgO 含量的增加,等温线增加。该渣系仅有极小区域的等温线,

从两条等含量线的交点可以看出,当 MgO 含量为7%时,有最小等温线温度1400 °C。

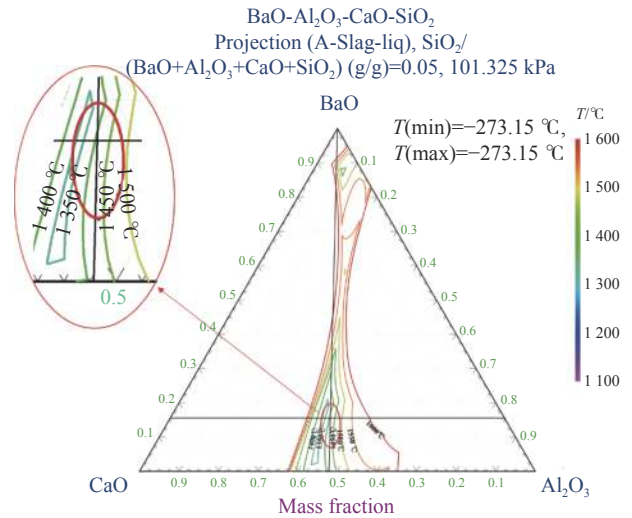


图5 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO}$ 四元相图
Fig. 5 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO}$ quaternary phase diagram

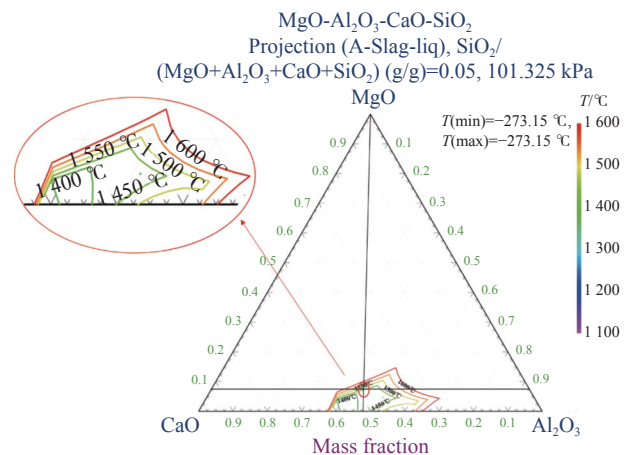


图6 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 四元相图
Fig. 6 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ quaternary phase diagram

图7为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 四元渣系的等温线相图。当 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为1.1时,随着 K_2O 含量的增加,等温线先增加后降低。 K_2O 在保护渣中常作为助熔剂,使用少量即可。因此选择在下半区,最小等温线1350 °C,从该点作一条辅助线确定 K_2O 的含量为3%。故拟定 K_2O 含量低于3%。

图8为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 四元渣系的等温线相图。当 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 为1.1时,随着 B_2O_3 含量的增加,等温线降低。选择等温线在1100 ~ 1400 °C,从交点作两条等含量线,确定 B_2O_3 含量在12% ~ 17%。专利^[21]曾提出将高钛不锈钢保护渣中的 B_2O_3 含量控制在5% ~ 15%,故笔者拟定 B_2O_3 含量在12% ~ 17%。

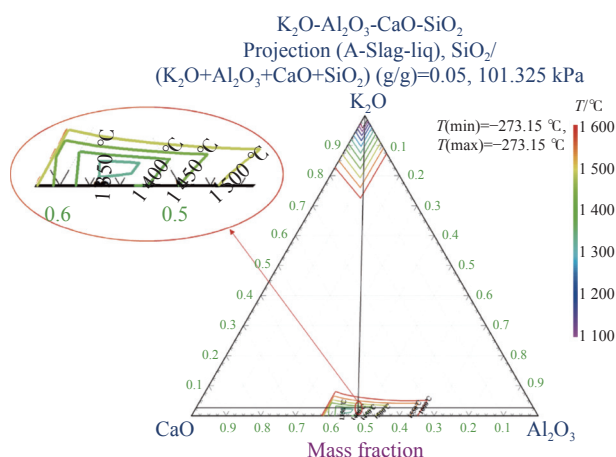


图7 CaO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O 四元相图
Fig. 7 CaO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O quaternary phase diagram

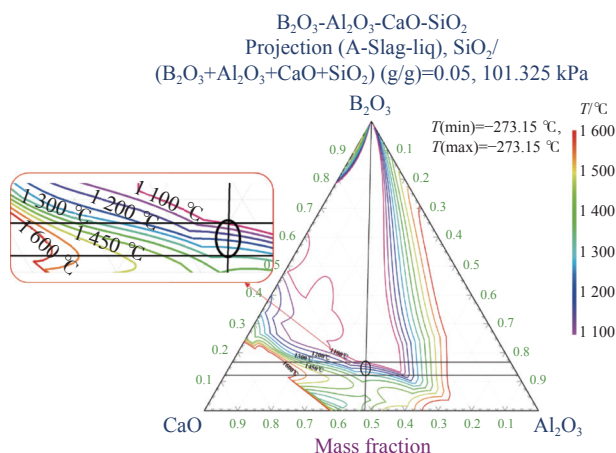


图8 CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ 四元相图
Fig. 8 CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ quaternary phase diagram

图9为CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O四元渣系的等温线相图。当CaO/Al₂O₃为1.1时,随着Na₂O含量的增加,等温线先降低再增大后减小。选择等温线在1400℃,从交点作一条等含量线,确定Na₂O含量在5%以下。

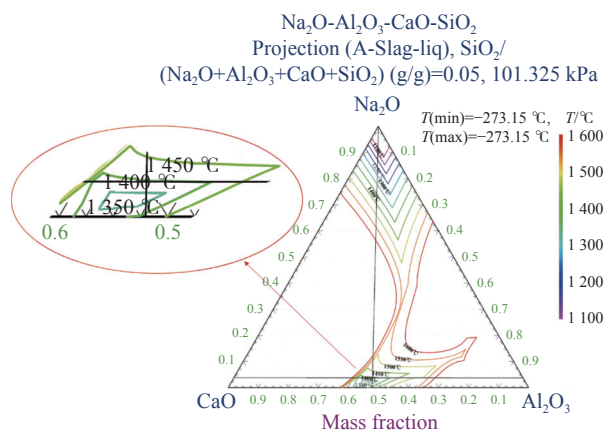


图9 CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O 四元相图
Fig. 9 CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O quaternary phase diagram

综上,通过FactSage热力学软件相图计算得到保护渣的等温线,拟定保护渣的成分范围,开发高钛钢专用CaO-Al₂O₃系低反应性保护渣,拟定成分可选取范围如表1所示。

3.2 低反应性保护渣冶金性能

设计三组高钛钢专用CaO-Al₂O₃系低反应性保护渣,其成分如表2所示。实验室采用化学纯试剂配置保护渣,试验渣中Na₂O与K₂O分别用Na₂CO₃和K₂CO₃代替。

表1 高钛钢专用保护渣成分可选取范围

Table 1 The selectable composition range of special mold flux for high titanium steel

CaO/Al ₂ O ₃	w/%						
	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaF ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	BaO
1.1	5	0~7	0~5	0~25	12~17	0~3	0~16

表2 保护渣的拟定成分

Table 2 The composition designs of mold flux

编号	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaF ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	BaO
N0	21	20	5	7	5	10	13	3	16
N1	31	28	5	7	2	5	13	1	8
N2	20	18	5	4	2	18	17	1	16

分别采用全自动炉渣熔点熔速测定仪和 Brookfield 旋转黏度仪器对三组保护渣熔化温度和黏度进行测试,结果如表3所示。

通过保护渣熔点和黏度测试发现,保护渣 N0 的冶金性能更适合实际的连铸过程。

表 3 保护渣熔点、黏度测试结果
Table 3 Mold melting point and viscosity test results

编号	熔点/℃		黏度/(Pa·s)	
	试验值	平均	试验值	平均
N0	1 098, 1 108, 1 112	1 106	0.415, 0.410, 0.413	0.413
N1	1 207, 1 201, 1 212	1 207	0.605, 0.610, 0.608	0.608
N2	1 199, 1 187, 1 192	1 193	0.796, 0.808, 0.803	0.802

3.3 高钛钢保护渣界面反应试验

对开发出的保护渣进行钢渣界面试验。试验中选用钛含量为 Ti=2.02% 高钛钢 S4 钢样, 保护渣选用开发出的保护渣 N0。

图 10 为新型保护渣与高钛钢(Ti=2.02%)的钢渣界面反应后的宏观照片。从图 10 可以看出, Ti=2.02% 时 S4 高钛钢(Ti=2.02%)的钢渣界面存在少量气泡是由于保护渣中碳酸盐分解造成的, 从渣样表面看出表面没有明显夹渣现象, 且钢渣易分离。

由表 4 和表 5 的结果可知, 高钛钢 S4 界面反

应前后钢中 Als 和 Ti 含量的变化来看, 该保护渣极大程度抑制了钢渣界面反应的进行。

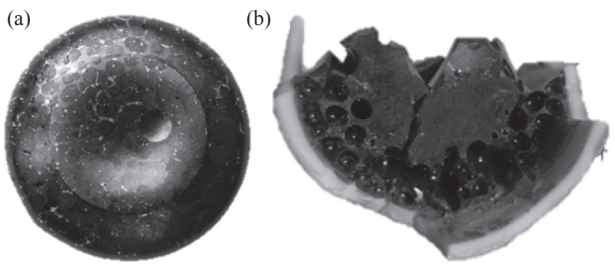


图 10 Ti=2.02% 的钢渣界面反应宏观形貌
Fig. 10 Microphotographs of interface reaction of steel/slag with Ti=2.02%

表 4 界面反应前后钢种 S4 的成分分析
Table 4 Composition analysis of S4 steel after interfacial reaction

	C	Mn	Si	Als	Cr	Ni	Mo	Ti	%
反应前	0.11	2.62	1.60	1.23	0.41	1.43	0.34	2.02	
反应后	0.11	2.54	1.58	1.01	0.40	1.36	0.34	1.99	

表 5 界面反应前后 N0 保护渣的成分分析
Table 5 Composition analysis of N0 mold flux after interface reaction

编号	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaF ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	BaO	%
N0	21	20	5	7	5	10	13	3	—	16	
反应后	19.87	21.3	4.98	6.89	4.16	—	15.68	10.25	0.002	15.58	

表 4 为高钛钢 Ti=2.02% 时钢渣界面反应后钢种成分分析。由表 4 可知, 高钛钢钢样 S4 界面反应后钢中 Ti 降低量仅有 0.03 个百分点, 而钢中 Si 的含量减少主要是由于钢渣界面反应后元素不规则分布造成的, 钢中 Als 和 Ti 含量的减少, 主要是与少量的 SiO₂ 和 B₂O₃ 发生氧化还原反应引起的。

表 5 为高钛钢 Ti=2.02% 时钢渣界面反应后保护渣成分分析。由表 5 可知, SiO₂ 含量降低了 0.02 个百分点, 而 TiO₂ 含量增加量为 0.002 个百分点。可见界面反应很微弱, 该保护渣很大程度抑制了钢渣界面反应的进行。这种程度的界面反应对保护渣

的性能影响很微弱, 稳定的保护渣性能可以确保连铸顺利进行。

新开发的高钛钢专用低反应性连铸保护渣可以有效降低钢渣间的界面反应, 该保护渣可以有效提高铸坯质量, 增加浇铸炉次。

4 结论

1)通过高钛钢钢渣界面热力学分析计算, 高铝钢采用的 CaO-Al₂O₃ 基连铸保护渣在高钛钢连铸中具有可行性。

2)Fact Sage 热力学软件计算表明, 开发低反应

性高钛钢专用保护渣,需满足以下条件: $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 1.1,通过配加 0~25% CaF_2 、0~7% MgO 、0~5% Na_2O 、0~3% K_2O 、0~13% B_2O_3 、0~16% BaO 以及 5% SiO_2 。

3) 设计保护渣中 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 1.1,配加 10% CaF_2 、7% MgO 、5% Na_2O 、3% K_2O 、13% B_2O_3 以及 5% SiO_2 ,黏度仪测试黏度为 0.413 Pa·s,熔点为 1 106 °C,符合连铸过程生产的需求。

4) 钢渣界面反应试验后,钢中 Ti 含量降低 0.03 个百分点,保护渣中 TiO_2 含量增加 0.002 个百分点,界面反应微弱,新开发的保护渣极大程度抑制了钢渣界面反应的进行。

5) 新开发的高钛钢专用低反应性连铸保护渣可以有效降低钢渣间界面反应,该保护渣可以有效提高铸坯质量,增加浇铸炉次。

参考文献

- [1] Mudali U K, Dayal R K, Gnanamoorthy J B. Corrosion studies on materials of construction for spent nuclear fuel reprocessing plant equipment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 203(1): 73–82.
- [2] Zha Yongjin, Hu Shijie, Zhuo Lubin, *et al.* Research on the application prospect of titanium alloy oil pipe[J]. *Drilling and Production Technology*, 2017, 40(4): 1–3.
(查永进, 胡世杰, 卓鲁斌, 等. 钛合金石油管材应用前景研究[J]. *钻采工艺*, 2017, 40(4): 1–3.)
- [3] Pressouyre G M, Bernstein I M. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1981, 12(5): 835–844.
- [4] Xie Hui, Zhang Yuqin, Meng Zengdong, *et al.* Characteristics of β -titanium alloy and its application status and research progress in the field of orthopedics[J]. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*, 2013, 10(6): 29–32.
(谢辉, 张玉勤, 孟增东, 等. β 钛合金特性及其在骨科领域的应用现状和研究进展[J]. *生物骨科材料与临床研究*, 2013, 10(6): 29–32.)
- [5] Zhu Jiang. Optimization of rolling process of wire rod containing Ti[J]. *Bengang Technology*, 2015, (2): 4.
(朱江. 含Ti焊丝盘条轧制工艺的优化[J]. *本钢技术*, 2015, (2): 4.)
- [6] Li X, Li F, Cui Y, *et al.* The effect of manganese content on mechanical properties of high titanium microalloyed steels[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 677: 340–348.
- [7] Hao Zhanquan, Chen Weiqing, Carsten L, *et al.* Effect of titanium oxide on properties of titanium-containing stainless steel continuous casting mold[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(3): 514–519.
(郝占全, 陈伟庆, Carsten L, 等. 氧化钛对含钛不锈钢连铸保护渣性能的影响[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 514–519.)
- [8] Jin Hebin, Ji Junde, Wang Shisong, *et al.* Influence of steel slag reaction on physicochemical properties of high titanium steel mold slag[J]. *Continuous Casting*, 2021, (6): 59–64.
(靳贺斌, 吉俊德, 王时松, 等. 钢渣反应对高钛钢保护渣物化特性的影响[J]. *连铸*, 2021, (6): 59–64.)
- [9] Kenneth B, Yin H B, Skoczylas G, *et al.* Development and evaluation of silicon-calcium and aluminum-calcium mold powder for high-alumina transformation-induced plasticity steel[J]. *World Iron and Steel*, 2013, 13(3): 8–17.
(Kenneth B, Yin H B, Skoczylas G, 等. 高铝相变诱导塑性钢用硅钙和铝钙结晶器保护渣的开发评估[J]. *世界钢铁*, 2013, 13(3): 8–17.)
- [10] Chen Zhuo, Zheng Ruiqi, Wang Qian. Effect of titanium inclusions on performance of mold flux during continuous casting of Ti-bearing steel[J]. *Continuous Casting*, 2021, (2): 33–37.
(陈卓, 郑睿琦, 王谦. 含钛夹杂物对连铸保护渣性能的影响[J]. *连铸*, 2021, (2): 33–37.)
- [11] Wang Wei, Qi Jie, Zhai Jun, *et al.* Effect of property evolution of mold slag on slab quality during continuous casting of titanium-containing ferritic stainless steel[J]. *Steelmaking*, 2021, 37(5): 76–79, 84.
(王伟, 亓捷, 翟俊, 等. 含钛铁素体不锈钢连铸过程保护渣性能演变对铸坯质量的影响[J]. *炼钢*, 2021, 37(5): 76–79, 84.)
- [12] Wang Zhen, Su Qifeng, Zhou Guozhi. Effect of TiO_2 substituting SiO_2 in titanium-containing stainless steel molding slag on crystallization properties of slag[C]//2012 National Metallurgical Physical Chemistry Academic Conference Album (Volume 2). Kunming: The Nonferrous Metals Society of China, 2012: 208–214.
(王珍, 束奇峰, 周国治. TiO_2 替代含钛不锈钢保护渣中 SiO_2 对渣系结晶性能的影响[C]//2012年全国冶金物理化学学术会议专辑(下册). 昆明: 中国有色金属学会, 2012: 208–214.)

- [13] Liu Liang, Zhang Jiongmeng, Wang Wei. Analysis of factors affecting the change of titanium content in refining and continuous casting of titanium-containing stainless steel[J]. *Foundry Technology*, 2016, (10): 2169–2172.
(刘亮, 张炯明, 王伟. 含钛不锈钢精炼连铸中钛含量变化影响因素分析[J]. *铸造技术*, 2016, (10): 2169–2172.)
- [14] Chen Tao. Research on quality control of titanium microalloyed welding steel[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
(陈涛. 钛微合金化焊接用钢质量控制研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.)
- [15] Kim W Y, Jo J O, Lee C O, *et al.* Thermodynamic relation between aluminum and titanium in liquid iron[J]. *ISIJ International*, 2008, 48(1): 17–22.
- [16] Chen Z, Xu K P, He S P, *et al.* Thermodynamic calculation on the reactivity between slag and Ti-stabilized stainless steel[C]//8th International Symposium on High-temperature Metallurgical Processing. United states: 2017: 169–176.
- [17] Pan Weijie, Li Min, Zhu Lilong, *et al.* Effect of Na_2O on properties of ultra-basicity continuous casting molding powder[J]. *Iron and Steel*, 2022, 57(1): 93–101.
(潘伟杰, 李民, 朱礼龙, 等. Na_2O 对超高碱度连铸保护渣性能的影响[J]. *钢铁*, 2022, 57(1): 93–101.)
- [18] Zhu Liguang, Zhang Xiaoshi, Wang Xingjuan, *et al.* Analysis of melting characteristics of special mold flux based on $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ for high titanium welding wire steel[J]. *China Metallurgy*, 2020, 30(10): 9–16.
(朱立光, 张晓仕, 王杏娟, 等. 高钛焊丝钢 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基专用保护渣熔化特性分析[J]. *中国冶金*, 2020, 30(10): 9–16.)
- [19] Liu Ke, Han Yihua, Yang Fan, *et al.* Effect of MgO on microstructure of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -based quaternary molding slag[J]. *Iron and Steel*, 2020, 55(5): 52–58.
(刘克, 韩毅华, 杨帆, 等. MgO 对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基四元系保护渣熔渣微结构的影响[J]. *钢铁*, 2020, 55(5): 52–58.)
- [20] Wang Xingjuan, Jin Hebin, Zhu Liguang, *et al.* Influence of B_2O_3 on properties and structure of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -based continuous casting molding flux[J]. *Materials Review*, 2019, 33(8): 1395–1400.
(王杏娟, 靳贺斌, 朱立光, 等. B_2O_3 对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基连铸保护渣性能及结构的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(8): 1395–1400.)
- [21] Xixia Longcheng Metallurgical Materials Co., Ltd.. Continuous casting mold powder for stainless steel slab containing titanium and its production process: China, CN200710193114.2[P]. 2008-07-16.
(西峡龙成冶金材料有限公司. 含钛板坯不锈钢专用连铸结晶器保护渣及其生产工艺: 中国, CN200710193114.2[P]. 2008-07-16.)

编辑 杨冬梅

(上接第 133 页)

- [16] Zhang Minhua, Qu Yinhu, Liang Tao. Simulation of filling and solidification processes of faucet cover by procast[J]. *Foundry Technology*, 2015, 36(4): 1055–1062.
(张敏华, 屈银虎, 梁涛. ProCAST在水龙头罩铸造模拟过程中的应用[J]. *铸造技术*, 2015, 36(4): 1055–1062.)
- [17] Li Qingchun. Theoretical basis of casting formation[M]. Beijing: China Machine Press, 1982.
(李庆春. 铸件形成理论基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982.)
- [18] Guo Jianting. Materials science and engineering for superalloy (application basic theory)[M]. Beijing, Science Press, 2008.
(郭建亭. 高温合金材料科学(应用基础理论)[M]. 北京, 科学出版社, 2008.)
- [19] Wang Jiaqi, Fu Paixian, Liu Hongwei, *et al.* Shrinkage porosity criteria and optimized design of a 100-ton 30Cr2Ni4MoV forging ingot[J]. *Materials and Design*, 2012, 35: 446–456.
- [20] Carlson K D, Beckermann C. Prediction of shrinkage pore volume fraction using a dimensionless Niyama criterion[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40(1): 163–175.
- [21] Riedler M, Michelic S, Bernhard C. Formation of shrinkage porosity during solidification of steel: Numerical simulation and experimental validation[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016, 143(1): 012035.

编辑 杨冬梅