



## 不同高钛钢保护渣对 TiN 吸收行为的研究

王时松<sup>1</sup>, 代明杰<sup>2</sup>, 陈守杰<sup>3</sup>, 张旭彬<sup>2</sup>, 何生平<sup>2</sup>, 王强强<sup>2</sup>

(1 青岛特殊钢铁有限公司研究院, 青岛 266400; 2 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044;

3 河南通宇冶材集团有限公司技术中心, 南阳 474500)

**摘要:** 针对高钛钢连铸过程中 TiN 夹杂物引起的结鱼问题, 设计了五种潜在的高钛钢保护渣, 通过原位观察、旋转圆柱法及热力学计算相结合的方法, 研究了各类保护渣对 TiN 的吸收行为, 并揭示了其对 TiN 的吸收机理。原位观察结果表明, 五种保护渣均会与 TiN 反应产生气泡, 而 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CSA) 基保护渣的反应最为剧烈, 其次为 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO (CSAB) 基保护渣。旋转柱实验结果表明, 各保护渣吸收 TiN 的速率均较慢, 1 520 °C 时 CSA 保护渣的吸收速率最快为 3.00×10<sup>-3</sup> mm/min, 其次 CSAB 渣为 2.46×10<sup>-3</sup> mm/min。这与原位观察的规律一致。反应界面的电镜观察、热力学计算和吸收前后成分变化表明, 保护渣对 TiN 的吸收速率与反应的边界层厚度呈负相关关系。TiN 主要与渣中的氧化性组分 Na<sub>2</sub>O 发生了反应, Na<sub>2</sub>O 活度最高的 CSA 吸收 TiN 能力最强。其吸收机理为: TiN 与渣中氧化性组分反应生成 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 通过扩散溶解进入保护渣中。因此, 可以通过提高保护渣中氧化性组分的活度, 氧化 TiN 后将其吸收去除。

**关键词:** 高钛钢; TiN 夹杂; 保护渣; 吸收行为

DOI:10.20057/j.1003-8620.2025-00061 中图分类号: TF777

## Absorption Behavior of TiN by Different Mold Slags of High Titanium Steel

Wang Shisong<sup>1</sup>, Dai Mingjie<sup>2</sup>, Chen Shoujie<sup>3</sup>, Zhang Xubin<sup>2</sup>, He Shengping<sup>2</sup>, Wang Qiangqiang<sup>2</sup>

(1 Research Institute, Qingdao Special Steel Co., Ltd., Qingdao 266400, China; 2 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3 Technical Center, Henan Tongyu Metallurgy Materials Group, Nanyang 474500, China)

**Abstract:** To address fish-like substances caused by TiN inclusions during high-Ti steel continuous casting process, five potential mold slags for high titanium steel were designed. The TiN absorption behaviors and mechanisms by various mold slags were investigated through integrated in-situ observation, rotating cylinder tests, and thermodynamic calculations. In-situ observations revealed that the above five types of mold slags would react with TiN to produce bubbles, with CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CSA)-based slag showing the strongest reactivity, followed by CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO (CSAB)-based slag. Rotating cylinder tests demonstrated slowed TiN absorption rates of each mold slag was slow, where CSA mold slag achieved the fastest rate of 3.00×10<sup>-3</sup> mm/min at 1 520 °C, followed by CSAB mold slag (2.46×10<sup>-3</sup> mm/min). This was consistent with the rules of in situ observation. Electron microscope observation, thermodynamic calculation and composition change before and after absorption of the reaction interface showed that the absorption rate of TiN by the protective slag was negatively correlated with the thickness of the boundary layer of the reaction. TiN primarily reacted with Na<sub>2</sub>O oxidizer in slags, with CSA slag exhibiting the highest Na<sub>2</sub>O activity and optimal absorption capacity. Its absorption mechanism is as follows: TiN reacts with the oxidizing components in the slag to generate TiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> enters the mold slag through diffusion dissolution. Therefore, the activity of the oxidizing components in the mold slag can be increased to absorb and remove TiN after oxidation.

**Key Words:** High Titanium Steel; TiN Inclusions; Mold Slag; Absorption Behavior

钛作为钢铁新材料开发的关键元素, 其高含量合金化已成为军民工程与机械结构用钢的重要发展方向<sup>[1-3]</sup>。然而, 在高钛钢连铸生产过程中, 由于钢液中钛较活泼和质量分数较高, 易与钢液中的氮

反应生成 TiN 夹杂物。这类夹杂物在结晶器内上浮至钢渣界面区域时, 部分被连铸保护渣同化吸收, 而无法被吸收的 TiN 夹杂物则会聚集在钢-渣界面处。由于 TiN 与铁素体的晶格结构较为接近, 容易

基金项目: 国家自然科学基金(52274317); 河南省中央引导地方科技发展资金项目(Z20241471091)

作者简介: 王时松(1980—), 男, 硕士, 高级工程师; E-mail: wangshisong@163.com; 收稿日期: 2025-03-08

通信作者: 张旭彬(1990—), 男, 博士, 副教授; E-mail: zhangxubin@cqu.edu.cn;

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

在低温区以 TiN 为核心诱导铁素体的凝固,并混入液态保护渣中,从而形成钢液表面的“结鱼物”<sup>[4-6]</sup>。“结鱼”为以冷钢为主并在局部混有保护渣、TiN 和钙钛矿及气孔的复合块状物。其生成不仅会造成连铸坯表面凹陷、夹渣等质量缺陷,较大体积的结鱼物甚至会引发渣道堵塞,最终导致黏结漏钢等严重连铸事故<sup>[7-10]</sup>。因此,研究高钛钢保护渣吸收 TiN 夹杂以减少钢液中结鱼物的产生非常重要。Michelic 等<sup>[11]</sup>通过研究 TiN 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物与 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 渣系的接触行为,发现 TiN 在含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较高的渣中溶解速率较慢,而在含 SiO<sub>2</sub> 较高的渣中溶解速率较快,且 TiN 在溶解过程中会与熔渣反应生成 N<sub>2</sub>。王时松等<sup>[12]</sup>通过热力学计算发现,CaO-SiO<sub>2</sub> 保护渣中的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均能与 TiN 发生反应,且 SiO<sub>2</sub> 与 TiN 的反应能力更强。旋转圆柱法实验表明,TiN 能够被保护渣氧化吸收。然而,目前研究保护渣对 TiN 对夹杂物的吸收主要集中在 CaO-SiO<sub>2</sub> 渣系和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 渣系,不同类型保护渣对 TiN 的吸收差异仍缺乏系统研究。

设计了五种不同组分的高钛钢连铸保护渣。通过原位观察方法研究了各保护渣对 TiN 夹杂物吸收行为,采用旋转圆柱法明确了各保护渣吸收 TiN 夹杂物的速率差异,借助扫描电镜-能谱仪 (SEM-EDS) 对 TiN 试样与保护渣的界面进行分析,结合热力学计算和吸收 TiN 后渣中成分变化,揭示了 TiN 夹杂物在各保护渣中的溶解机理。为减少结鱼的发生、提高高钛钢的可浇性提供了理论基础。

## 1 研究方法

### 1.1 保护渣成分设计

为了研究不同保护渣对 TiN 夹杂物吸收行为的差异,本文在已有高钛钢保护渣研究的基础上,设计了五种不同的高钛钢保护渣,成分见表 1。(1)低碱度 CaO-SiO<sub>2</sub> 保护渣 (LCS) 二元碱度 0.60;(2)高碱度 CaO-SiO<sub>2</sub> 保护渣 (HCS) 二元碱度 1.16;(3)在 HCS 渣基础上使用 BaO 代替部分 CaO 的 CaO-SiO<sub>2</sub>-BaO 保护渣 (CSB);(4)在 HCS 渣基础上使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替部分 SiO<sub>2</sub> 的 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护渣 (CSA);(5)在 HCS 渣基础上分别使用 BaO 代替部分 CaO 和使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替部分 SiO<sub>2</sub> 的 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO 保护渣 (CSAB)。实验所用渣样均使用实验室购置的化学药品配置而成。

表 1 设计的保护渣的化学组分(质量分数)

编号	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	BaO
LCS	43	26	3	6	8	10	4
HCS	32	37	3	6	8	10	4
CSB	32	21	3	6	8	10	20
CSA	18	37	3	20	8	10	4
CSAB	18	21	3	20	8	10	20

### 1.2 原位观察研究方法

本次实验采用了改进的全视场高温共聚焦显微镜,如图 1 所示,来研究不同保护渣对 TiN 夹杂物的吸收行为。原位观察实验步骤如下:(1)在铂金坩埚中装入 0.07 g 保护渣,在 1 300 °C 下保温 90 s 预融化使成分均匀。随后取出坩埚加入 0.005 g TiN 样品后再放入设备中,进行抽真空处理,并持续通入流量为 0.4 L/min 的氩气。同时铂金坩埚上部盖上石英玻璃片以降低成分挥发的影响。(2)原位观察:按照控温曲线对坩埚和样品进行加热,如图 2 所示,并在 900 °C 时开始拍照记录。CCD 摄像机记录下频率为 1 张/s,观察坩埚中的反应情况,实验结束后取出样品并称量。(3)换取样品重复实验。

### 1.3 旋转圆柱实验方法

采用了旋转圆柱法来定量对比不同保护渣对 TiN 夹杂物的吸收行为,实验装置由高温硅钼炉和旋转电机等装置组成(如图 3 所示)。实验使用的是购买的纯度大于 99.7% 的 TiN 烧结棒,直径 10 mm,长度 20 mm。实验步骤如下:1)在石墨坩埚中盛放 250 g 保护渣,送入高温硅钼炉后以 15 °C/min 的速率升温至 1 520 °C,并保温 30 min 使成分稳定。2)在炉中通入流量 0.2 L/min 的氩气,将 TiN 圆柱试样装配在设备上,随后送入距离保护渣一定高度预热 10 min。3)将 TiN 试样垂直下降完全浸入渣中,开启旋转电机,转速稳定为 100 r/min,旋转时间 120 min。4)实验结束后取出试样观察记录保护渣对 TiN 烧结棒的侵蚀情况,随后将实验后的样品放入 1:1 盐酸溶液中浸泡以去除表面附着的保护渣,烘干 1 h,测量并记录实验后 TiN 烧结棒的平均直径。

采用公式(1)<sup>[13]</sup>计算圆柱试样在保护渣中的溶解速率  $v$  (mm/min)。

$$v = \frac{d_2 - d_1}{2t} = \frac{\Delta r}{t} \quad (1)$$

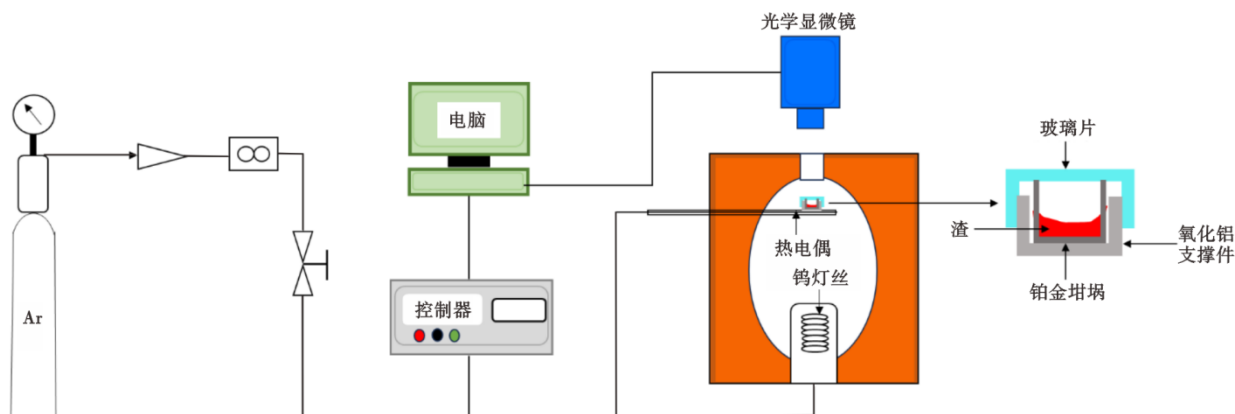


图 1 改进的共聚焦显微镜原理图

Fig. 1 Schematics of improved confocal microscope

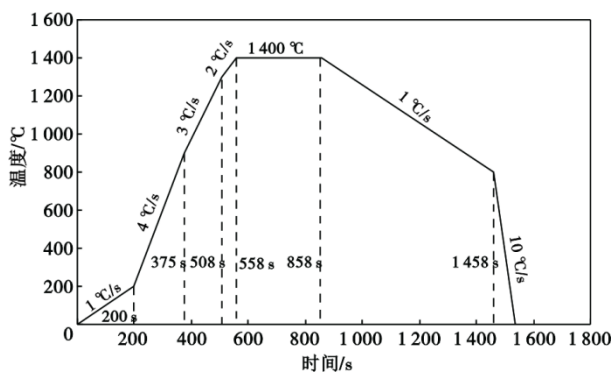


图 2 实验温度变化曲线

Fig. 2 Curves of temperature variation during the experiment

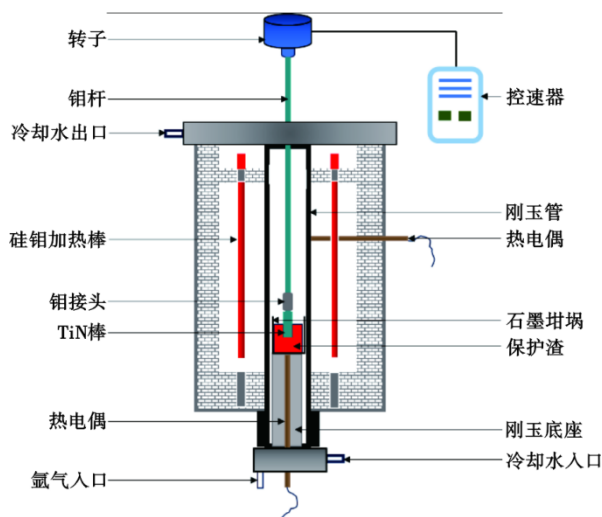


图 3 保护渣吸收 TiN 的实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of apparatus for dissolution of TiN into mold slags

式中,  $t$  为圆柱试样在保护渣中溶解的时间, min;  $d_1$  为圆柱试样溶解后的直径, mm;  $d_2$  为圆柱试样溶解前的直径, mm;  $\Delta r$  为圆柱试样溶解前后的半径变化量, mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原位观察实验结果

图 4 为不同保护渣对 TiN 的吸收过程及其伴随的反应现象。实验开始时, 保护渣随着温度升高到一定时开始熔化, 到达 1 300 °C 时, 保温 90s 使得保护渣熔清, 并尽量消除气泡, 取出坩埚冷却后加入 TiN 样品, 在设备抽真空后, 重新开始升温。实验结果表明, 保护渣对 TiN 的吸收过程是一个动态过程, 且吸收过程中会不断产生气泡。从图 4 中可知, 各保护渣随着温度升高逐渐熔化变为液渣, 与 TiN 样品接触后开始产生新的气泡。随着反应的进行, 气泡产生量逐渐增大, 并在 1 351 °C 时达到较为剧烈的程度, 随后气泡产生量逐渐下降。实验观察中发现 CSA 保护渣吸收 TiN 过程中产生的气泡体积较大, 反

应最为剧烈。其次为 HCS 和 CSAB 渣, 而 LCS 渣与 TiN 样品的反应程度相对最弱。实验结束后, 五种保护渣都未完全吸收 TiN 样品, 对坩埚和样品的称量结果显示, LCS 和 CSB 保护渣的质量变化 0.000 6 g, 而 HCS、CSA 和 CSAB 保护渣的质量变化 0.000 7 g。

### 2.2 旋转圆柱实验结果

图 5 为 TiN 圆柱试样在保护渣中浸入旋转前后的形貌。对比其形貌发现, 实验前的 TiN 烧结棒为金黄色, 而旋转实验后的 TiN 棒颜色略变黑。且实验后 TiN 烧结棒外侧被一层保护渣所覆盖, 其直径在旋转实验后有所减小。

#### 2.2.1 保护渣对 TiN 的吸收速率

TiN 圆柱试样在五种保护渣中被吸收后的平均直径分别为 9.96、9.53、9.81、9.28、9.41 mm。根据公式 (1) 计算吸收速率, 结果如图 6 所示。TiN 棒在

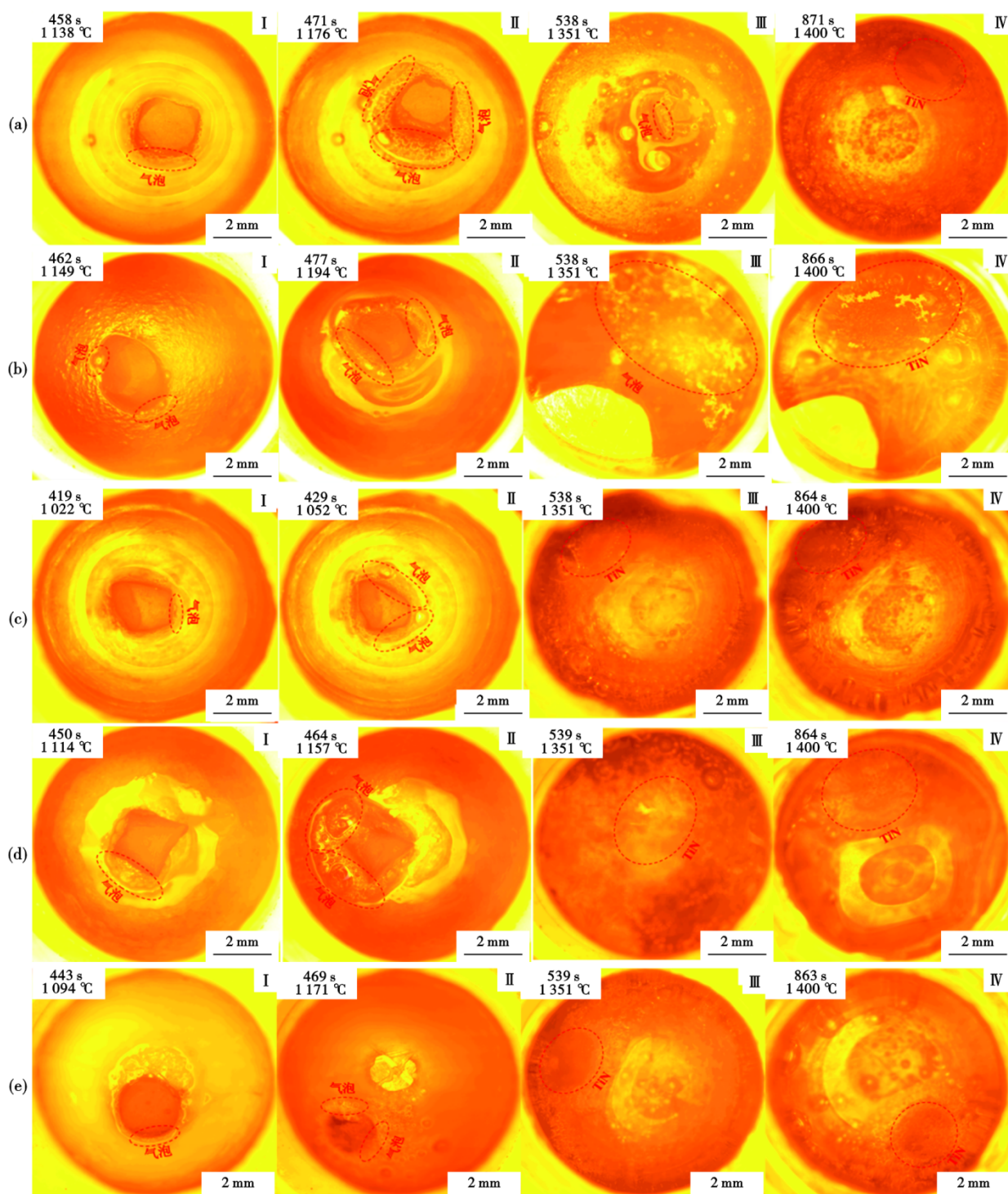


图 4 不同保护渣对 TiN 样品的吸收过程: (a)LCS, (b)HCS, (c)CSB, (d)CSA, (e)CSAB

Fig. 4 Absorption process of TiN sample by different mold slags : (a)LCS, (b)HCS, (c)CSB, (d)CSA, (e)CSAB

CSA 渣被吸收的速率最大,为  $3.00 \times 10^{-3}$  mm/min。其余渣的吸收速率由 CSAB、HCS、CSB 到 LCS 渣依次减小,其速率分别为  $2.46 \times 10^{-3}$ 、 $1.96 \times 10^{-3}$ 、 $0.79 \times 10^{-3}$  和  $0.17 \times 10^{-3}$  mm/min。这与原位观察的反应剧烈程度规律一致。以上保护渣对 TiN 吸收速率的差异受其反应强弱的影响。表 2 为检测的不同保护渣吸收

TiN 试样前后的成分对比,从表 2 中可知,保护渣吸收 TiN 后,渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量出现明显下降,而渣中的  $\text{TiO}_2$  有所增加。各渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  的变化量如图 7 所示。从图 7 中可知,CSA 渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  的变化量最大,为 0.57% 和 6.53%。其次是 HCS 和 CSAB 渣,分别是 0.41%、4.82%、0.43% 和 5.83%。LCS 和

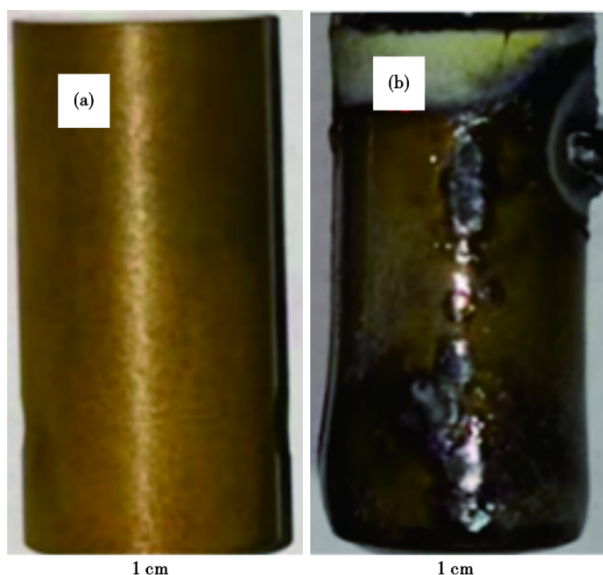


图 5 实验前与实验后的 TiN 试样形貌:(a)实验前,(b)实验后

Fig. 5 Morphology of TiN samples before and after experiment : (a) before the experiment , (b) after the experiment

CSB 渣变化量最低分别为 0.09%、3.10%、0.22% 和 5.83%。这与图 6 中各保护渣对 TiN 的吸收速率变化规律一致。以上结果表明,在旋转实验中,TiN 样品与保护渣中的  $\text{Na}_2\text{O}$  反应生成  $\text{TiO}_2$  后被液渣吸收。

为了对比各保护渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  与 TiN 的反应性差异,采用 FactSage 软件分别对五种保护渣各组分活度进行了热力学计算,其结果见表 3。提高碱度和使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代替  $\text{SiO}_2$  使得保护渣氧化物活度上升,而使用 BaO 代替 CaO 使得部分氧化物活度下降。因此,CSA 渣中氧化物活度较高,且其内  $\text{Na}_2\text{O}$  的活度显著高于其他保护渣,其更容易氧化 TiN。这与实验中 CSA 渣对 TiN 的吸收速率最高相符合。同时,采用 Factsage 直接计算了各保护渣与 TiN 反应的热力学平衡结果见表 4。结果表明,TiN 主要与保护渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  反应生成了  $\text{TiO}_x$ 、 $\text{Na}(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 。而 CSA 渣中形成的  $\text{TiO}_x$  最多,CSAB、HCS 和 CSB 依次降低。而计算发现 LCS 渣与 TiN 不反应。由此可知,讨论的 CSA 保护渣与 TiN 的反应性最强,而 CSAB 和 HCS

保护渣的反应性相对较弱。低碱度的 LCS 和高 BaO 的 CSB 保护渣反应性最弱。这一结论与原位观察实验和旋转圆柱实验的结果相一致。

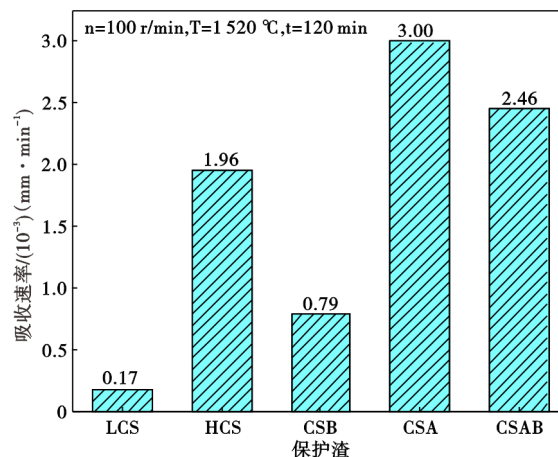


图 6 TiN 试样在不同保护渣对 TiN 试样的吸收速率

Fig. 6 Dissolution rate of TiN sample in different mold slags

表 2 不同保护渣吸收 TiN 试样前后的成分对比(质量分数)  
Table 2 Comparison of slags compositions before and after dissolution of TiN sample %

编号	状态	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaF}_2$	BaO	$\text{TiO}_2$
LCS	吸收前	42.98	28.84	2.98	5.89	7.68	7.85	3.78	-
	吸收后	44.64	29.57	3.06	6.27	4.58	7.63	4.15	0.09
HCS	吸收前	32.75	38.58	2.90	6.16	7.92	7.97	3.72	-
	吸收后	34.13	40.49	3.09	7.34	3.10	7.67	3.78	0.41
CSB	吸收前	31.98	23.52	2.89	5.90	8.01	7.95	19.74	-
	吸收后	33.73	24.83	2.95	6.23	3.75	7.43	20.87	0.22
CSA	吸收前	18.98	40.08	3.13	18.74	7.69	6.92	4.47	-
	吸收后	20.09	44.00	3.34	20.21	1.16	6.19	4.45	0.57
CSAB	吸收前	18.09	23.90	2.92	18.92	8.09	8.33	19.74	-
	吸收后	19.22	24.87	3.12	20.43	2.26	8.45	21.22	0.43

### 2.3 保护渣对 TiN 夹杂的吸收机理

采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对旋转圆柱实验后 TiN 试样的横截面进行了线性扫描分析,结果如图 8 所示。通过分析线扫区域内特征元素 Ti、Ca、Si 的含量变化规律可知。TiN 试样在

表 3 1520 °C 时熔渣组分的活度

Table 3 Activity of components in mold slags at 1520 °C

编号	$a_{\text{SiO}_2}$	$a_{\text{CaO}}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{Na}_2\text{O}}$	$a_{\text{CaF}_2}$	$a_{\text{BaO}}$	$a_{\text{TiO}_2}$
LCS	$9.61 \times 10^{-2}$	$1.53 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$8.57 \times 10^{-8}$	$1.02 \times 10^{-1}$	$2.10 \times 10^{-6}$	$6.50 \times 10^{-5}$
HCS	$6.36 \times 10^{-3}$	$9.66 \times 10^{-3}$	$6.02 \times 10^{-4}$	$1.95 \times 10^{-6}$	$8.72 \times 10^{-2}$	$7.56 \times 10^{-6}$	$2.82 \times 10^{-5}$
CSB	$2.68 \times 10^{-2}$	$3.04 \times 10^{-3}$	$3.83 \times 10^{-4}$	$5.01 \times 10^{-7}$	$9.50 \times 10^{-2}$	$2.66 \times 10^{-5}$	$8.01 \times 10^{-5}$
CSA	$1.82 \times 10^{-4}$	$4.74 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-3}$	$1.28 \times 10^{-5}$	$8.62 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-5}$	$2.36 \times 10^{-6}$
CSAB	$8.49 \times 10^{-4}$	$1.54 \times 10^{-2}$	$6.68 \times 10^{-3}$	$4.97 \times 10^{-6}$	$9.22 \times 10^{-2}$	$7.28 \times 10^{-5}$	$2.32 \times 10^{-5}$

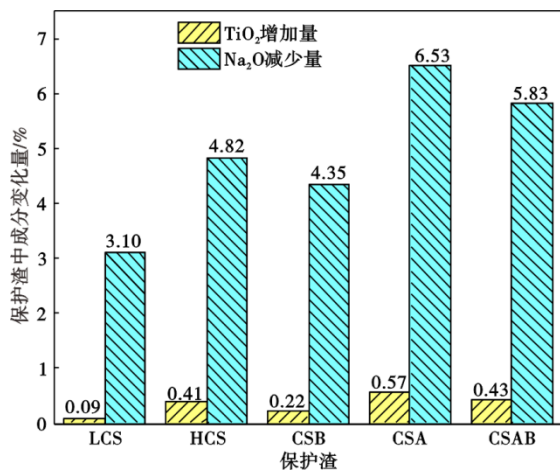


图 7 保护渣吸收试样后不同成分的变化量

Fig. 7 Variation in the composition of the mold slag after absorption of the sample

表 4 不同保护渣与 TiN 反应的热力学计算结果 (质量分数)  
Table 4 Thermodynamic calculation results of TiN reaction with different slags %

编号	状态	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	BaO	TiO <sub>x</sub>	TiN
LCS	前	43	26	3	6	8	10	4	-	2
	后	43	26	3	6	8	10	4	0	2
HCS	前	32	37	3	6	8	10	4	-	2
	后	32	37	3	6	7.57	10	4	0.31	1.73
CSB	前	32	21	3	6	8	10	20	-	2
	后	32	21	3	6	7.98	10	20	0.01	1.99
CSA	前	18	37	3	20	8	10	4	-	2
	后	18	37	3	20	5.14	10	4	1.97	0.28
CSAB	前	18	21	3	20	8	10	20	-	2
	后	18	21	3	20	6.83	10	20	0.8	1.27

LCS、HCS、CSB、CSA、CSAB 保护渣中被吸收时均形成了明显的过渡层,其厚度分别为 15、11、13、8、10 μm。且过渡层厚度与图 6 所示的吸收速率呈负相关关系,即过渡层越薄,吸收速率越大。根据文献可知<sup>[14]</sup>,吸收过程中的元素或组分传质越快。过渡层处各元素浓度梯度的差异越小,过渡层厚度越小。同时,传质越快则吸收 TiN 的速率也越快。因此,较薄的过渡层有利于促进保护渣吸收 TiN。

通过保护渣与 TiN 界面处成分的分析,保护渣吸收 TiN 的机理<sup>[15]</sup>为:TiN 与保护渣中氧化性组分发生界面化学反应生成 TiO<sub>2</sub>,随后 TiO<sub>2</sub>通过扩散进入保护渣中。保护渣吸收 TiN 主要与渣中氧化性组分与 TiN 的反应性有关,其次与生成物的传质速率有关。随着保护渣中氧化性组分与 TiN 反应,会引起局部生成的 TiO<sub>2</sub>浓度升高。这会抑制界面化

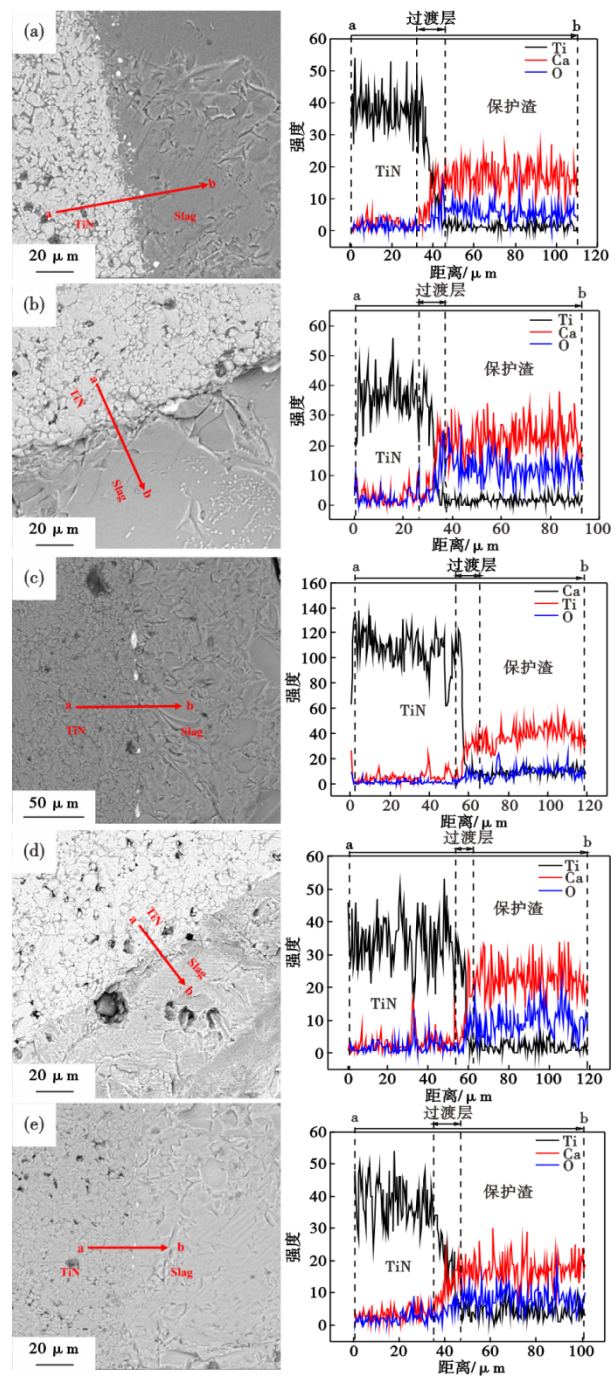


图 8 不同保护渣与 TiN 试样界面处的线扫描:(a)LCS,(b)HCS,(c)CSB,(d)CSA,(e)CSAB

Fig. 8 Line scanning results at the interface of different mold slags and TiN samples : (a) LCS, (b) HCS, (c) CSB, (d) CSA, (e) CSAB

学反应的发生,从而降低保护渣对 TiN 的吸收速率。因此,可以通过提高保护渣的碱度、或者用 CaO 代替 BaO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替 SiO<sub>2</sub>,提高保护渣中氧化性组分的活度和保护渣与 TiN 的反应能力,从而促进保护渣对 TiN 的吸收。

### 3 结论

通过原位观察实验和旋转圆柱实验对五种保护渣吸收TiN的吸收行为和吸收速率进行研究,得出结论如下:

1)原位观察实验结果表明:CSA保护渣对TiN的吸收能力最强,反应更为剧烈,产生气泡强度更高,其次为HCS渣。而LCS渣与TiN样品的反应相对最弱。

2)旋转圆柱实验结果表明:TiN棒在CSA渣被吸收的速率最大,为 $3.00 \times 10^{-3}$  mm/min。其余渣的吸收速率由CSAB、HCS、CSB到LCS渣依次减小,其速率分别为 $2.46 \times 10^{-3}$ 、 $1.96 \times 10^{-3}$ 、 $0.79 \times 10^{-3}$ 、 $0.17 \times 10^{-3}$  mm/min。且以上保护渣对TiN吸收速率的差异受其反应强弱的影响。并且通过热力学计算发现,提高保护渣的碱度、或者用CaO代替BaO及 $Al_2O_3$ 代

替 $SiO_2$ ,可以提高保护渣中氧化性组分的活度和保护渣与TiN的反应能力,从而促进保护渣对TiN的吸收。

3)保护渣对TiN的吸收机理为:TiN与渣中氧化性组分反应生成 $TiO_2$ , $TiO_2$ 通过扩散溶解进入保护渣中。因此,影响保护渣吸收TiN的速率主要是渣中氧化性组分与TiN的反应性。通过提高保护渣的碱度、或者使用CaO代替BaO及 $Al_2O_3$ 代替 $SiO_2$ ,可以提高保护渣中氧化性组分的活度和保护渣与TiN的反应能力,从而促进保护渣对TiN的吸收。其次是生成物对传质速率的影响。通过SEM-EDS观察发现,在TiN试样外围有明显的过渡层。而高碱度、高 $Al_2O_3$ 的CSA保护渣过渡层最薄, $TiO_2$ 传质快,有利于保护渣吸收TiN。而CSAB、HCS、LCS和CSB保护渣过渡层逐渐增厚。反应生成并堆积的 $TiO_2$ 会阻碍界面化学反应的进行,不利于保护渣吸收TiN。

#### 参考文献

- [1] 王杏娟, 曲 硕, 刘 然, 等. 高钛钢专用连铸保护渣研究现状及展望[J]. 材料导报, 2021, 35(S1): 467-472.
- [2] 谢 帆, 陈伟庆, 王艳伍, 等. 气保焊丝钢ER70S-G过冷奥氏体的连续冷却转变[J]. 金属热处理, 2016, 41(3): 100-104.
- [3] 刘占玲, 王宏斌, 李家征, 等. 高强焊丝用钢XG55的开发与生产[J]. 河北冶金, 2011(8): 27-30.
- [4] 王学友, 王云波, 王时松, 等. 高钛钢连铸结晶器内“结鱼”的形成[J]. 炼钢, 2023, 39(1): 75-82.
- [5] 王时松, 王云波, 唐 庆, 等. 高钛钢液面温度及“结鱼”形成的控制[J]. 钢铁, 2024, 59(1): 58-66+74.
- [6] Sharan A, Jimbo I, Cramb A. Fundamental aspects of the casting of titanium treated steels [J]. Iron and Steelmaker, 1994, 21: 37-41.
- [7] Bergman A. On the Formation of crusts during continuous casting of titanium-stabilized stainless steel [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1983, (12): 232-4.
- [8] Maddalena R, Rastogi R, Bassem S, et al. Nozzle deposits in titanium treated stainless steels [J]. Iron and Steelmaker, 2009, 27: 71-79.
- [9] 郑宏光, 陈伟庆, 李志恩, 等. 304和321不锈钢连铸水口结瘤的不同机理[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(6): 596-599.
- [10] Nunnington R. C, Sutcliffe N. The steelmaking and casting of 'Ti stabilized stainless steels; Proceedings of the 59 th electric furnace conference proceeding, F, 2002 [C]. New York: Springer.
- [11] Michelic S K, Bernhard C. Experimental study on the behavior of TiN and  $Ti_2O_3$  inclusions in contact with CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -MgO slags [J]. Scanning, 2017, 2017(1): 2326750.
- [12] 王时松, 张旭彬, 王云波, 等. 高钛焊丝钢保护渣吸收TiN的研究[J]. 特殊钢, 2023, 44(3): 46-52.
- [13] 李至荣. 高锰高铝钢保护渣反应性控制及熔渣基本结构性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [14] Choi J Y, Lee H G, Kim J S. Dissolution rate of  $Al_2O_3$  into molten CaO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$  slags [J]. ISIJ International, 2002, 42(8): 852-860.
- [15] 陈 卓. 高钛合金钢连铸保护渣基础研究及应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.