

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2020.04.010

CaF₂ 对 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 熔体结构影响的分子动力学研究

张晓博, 刘承军, 姜茂发

(东北大学 多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用分子动力学的方法研究了不同 CaF₂ 含量下 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 三元渣系熔体结构的变化规律, 包括熔渣的短程结构、中程结构和键角的变化。结果表明: Ca—F, Al—F, Ca—O, Al—O 的平均键长分别为 0.234 5, 0.189 5, 0.232 5, 0.174 5 nm。随着 CaF₂ 的加入, Ca²⁺ 与配位的阴离子(O²⁻, F⁻) 存在动态平衡现象, 总配位数维持在 6~7 之间。研究体系中 Al—O 四面体结构存在由复杂(Q⁴ 和 Q³) 向简单(Q² 和 Q¹) 的转变, 同时还会发生 Al—O 四面体[AlO₄]⁵⁻ 向[AlO₃F]⁴⁻ 结构的转变, 两种转变的综合作用使熔体的网络结构解聚, 为 CaF₂ 改善 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 熔渣的流动性提供了合理的微观解释。键角分析表明 F⁻ 在体系中更多的是替换原来 O²⁻ 的位置, 以 Al³⁺ 为核心的网络结构依然为四面体结构, 没有引起大规模的原子重新排列。

关键词: CaO - Al₂O₃ - CaF₂; 熔体结构; 分子动力学; 键长; 键角

中图分类号: TF 703.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2020)04-0510-06

Molecular Dynamics Study on Effect of CaF₂ on Melt Structure of CaO-Al₂O₃-CaF₂

ZHANG Xiao-bo, LIU Cheng-jun, JIANG Mao-fa

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Cheng-jun, E-mail: liucj@smm.neu.edu.cn)

Abstract: In CaO-Al₂O₃-CaF₂ ternary slag system, the variations of the melt structures including the short-range and medium-range structure, and bond-angle change of the slag with different CaF₂ content were studied using molecular dynamics(MD) method. The results showed that the average bond lengths of Ca—F, Al—F, Ca—O and Al—O are 0.234 5, 0.189 5, 0.232 5 and 0.174 5 nm, respectively. With the addition of CaF₂, there is a dynamic equilibrium between Ca²⁺ and the coordination anions(O²⁻ and F⁻), and the total coordination number(CN) is maintained between 6 and 7. The Al—O tetrahedral structure in the system can be transformed from the complex(Q⁴ and Q³) to simple(Q² and Q¹) structure and from the Al—O tetrahedral[AlO₄]⁵⁻ to [AlO₃F]⁴⁻ structure, resulted to depolymerize the network structure of the melt. These observations from atomic scale well explain that the addition of CaF₂ can improve the fluidity of CaO-Al₂O₃-CaF₂ slag. The bond angle analysis indicates that the F⁻ in the system is more likely to replace the original O²⁻ position and the network structure with the Al³⁺ core has still be a tetrahedral structure, which does not cause a large-scale atomic rearrangement.

Key words: CaO-Al₂O₃-CaF₂; melt structure; molecular dynamics; bond length; bond angle

近年来,高品质的 TRIP 钢、稀土钢等由于具有更好的力学性能受到广泛关注,但在生产过程中传统的 CaO - SiO₂ 基熔渣会与这些钢发生反

应,导致熔渣的性能极不稳定,甚至无法实现多炉连续浇注^[1-2]. 为了解决渣 - 钢之间的反应问题,低反应性熔渣成为冶金行业的研究热点之一,以

收稿日期: 2019-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874082, 51774087).

作者简介: 张晓博(1989-),男,辽宁鞍山人,东北大学博士研究生; 刘承军(1974-),男,河南获嘉人,东北大学教授,博士生导师; 姜茂发(1955-),男,山东栖霞人,东北大学教授,博士生导师.

CaO - Al₂O₃ 基渣系为代表的低反应性保护渣被广泛开发应用^[3-4]. 为了满足冶金生产工艺的要求,熔渣基体中还要添加其他成分以调节熔渣的综合理化性能. CaF₂ 作为传统的助熔剂,被普遍应用于降低熔渣的熔点和改善熔渣的流动性^[5].

国内外学者对 CaF₂ 在熔体结构中的作用机理进行了一些研究^[6-11], 其中对 F⁻ 的作用主要有三种观点: ①作为网络修饰体; ②以游离 F⁻ 的形式存在; ③与 Ca²⁺ 等网络修饰体结合. 在高 Al₂O₃ 含量条件下, 含 F⁻ 的 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ 渣系研究表明, F⁻ 会以 Al—F 共价键和 Ca—F 离子键的形式存在^[6-7], F⁻ 在研究体系中起到促进网络形成作用还是破坏网络作用尚不确定. 王哲等^[8] 在 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - CaF₂ 体系的结构研究中提出, 随着 CaF₂ 含量的增加, F⁻ 将从网络外体破网作用转化为有一定的成网作用; 陆东旭^[9] 研究电场对电渣重熔渣系 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 熔体结构的影响时指出, 随着 CaF₂ 含量的增加, 体系中将出现 F⁻ 富集成分区域; Sasaki^[10] 在研究 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - CaF₂ 体系时指出, 在体系中 Ca²⁺, Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 含量不变时, 用 CaF₂ 替换 CaO, 体系中会因作为网络修饰体的 Ca²⁺ 含量的减少而出现硅氧四面体单元的聚合度增加及铝氧四面体单元聚合度降低的现象. Park 等^[11] 通过光谱研究 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 的熔体结构时指出 F⁻ 会解聚体系的网络结构, 体系中还会存在 [AlO_nF_{4-n}] 结构. 然而, 由于硅铝酸盐中 Al₂O₃ 两性氧化物作用的复杂性, CaF₂ 在熔体结构中的存在状态仍然存在争论.

为了确定 CaF₂ 在 CaO - Al₂O₃ 基渣系中的作用机理, 本研究以 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 三元渣系为研究对象, 采用分子动力学的方法, 对不同 CaF₂ 含量下 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 三元渣系的熔体结构进行全面解析, 旨在从熔体微观结构变化的角度揭示 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 渣系宏观性质变化的内因, 为 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 基渣系的设计

提供理论指导.

1 计算方法

采用的势能函数为 Buckingham 势, 它被广泛应用于硅酸盐和铝酸盐的玻璃态和熔体的微观结构研究中^[12-13]. 具体计算式为

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

式中: 第一项是库仑力势; 第二项是短程排斥力势; 第三项是范德华力势; r_{ij} 为粒子 i 与 j 之间的距离; q_i 和 q_j 为粒子的实际电荷数; A_{ij} , ρ_{ij} 为排斥项势参数; C_{ij} 为范德华力参数. 本模拟中采用的各粒子间的相互作用势参数见表 1.

表 1 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 中粒子对的 Buckingham 势参数

Table 1 Buckingham potential parameters for CaO - Al₂O₃ - CaF₂ system

粒子 1	粒子 2	A_{ij}/eV	ρ_{ij}/nm	$C_{ij}/(\text{eV} \cdot \text{nm}^6)$
Al	Al	4 142. 149	0. 016	0. 0
Al	Ca	36 918. 57	0. 016	0. 0
Al	O	86 057. 58	0. 0165	0. 0
Al	F	59 481. 584	0. 0165	0. 0
Ca	Ca	329 051. 6	0. 016	0. 435 5
Ca	O	717 827. 0	0. 0165	0. 867
Ca	F	496 191. 5	0. 0165	0. 867
O	O	1 497 049. 0	0. 017	1. 734
O	F	1 046 135. 4	0. 017	1. 734
F	F	730 722. 8	0. 017	1. 734

根据 CaO - Al₂O₃ - CaF₂ 三元相图^[14] 确定了研究体系在 1 873 K 温度下的熔融态组分范围, 设定分子动力学模拟原胞中的粒子总数为 2 000 左右, 熔渣密度参考文献^[15] 中测定的数据, 原胞形状为正方体盒子, 盒子的边长依据粒子总数和密度确定. 研究体系的组成、粒子数、密度和盒子边长见表 2.

表 2 不同试样在 1 873 K 温度下的组成、粒子数、密度和盒子边长

Table 2 Composition, atomic number, density and simulation box length of different samples at 1 873 K

组号	质量分数/%			粒子数					密度	盒子边长
	CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Ca	Al	O	F	总数	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	nm
1	40	40	20	466	378	910	246	2 000	2. 76	3. 07
2	35	35	30	490	334	804	374	2 002	2. 71	3. 10
3	30	30	40	514	288	695	502	1 999	2. 65	3. 13
4	25	25	50	538	242	584	634	1 998	2. 60	3. 16
5	20	20	60	562	196	472	768	1 998	2. 56	3. 19

分子动力学模拟在 LAMMPS 软件中进行, 初始构象为随机构象, 将 2 000 个粒子随机地放到立方体模拟单元中, 采用周期性边界条件形成周期映像, 选择 NVT 系综保持立方体的稳定性. 通过 leap - frog 算法求解体系的运动方程, 步长设置为 1 fs, 每 100 步保存一次数据. 采用 Ewald 求和算法计算体系中的长程库仑力, 短程排斥力的截断半径设置为 1 nm. 温度和压力控制分别采用 Nose-Hoover 方法和 Parrinello-Rahman 方法.

每组试样的分子动力学模拟过程设定为: 首先在 4 273 K 温度下运行 20 000 步使体系充分混合以消除粒子的初始分布状态, 然后通过 95 000 步使温度降低到 1 873 K, 最后在 1 873 K 继续驰豫 60 000 步, 并在此阶段统计分析体系的偏径向分布函数、配位数、O—Al—O 键角等结构信息.

2 结果与讨论

2.1 短程结构

在 1 873 K 下, 当 CaF_2 的质量分数为 40% 时, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 Ca—F, Al—F, Ca—O, Al—O 的偏径向分布函数如图 1 所示. 从图 1 可以看出, $g_{\text{Ca-F}}(r)$, $g_{\text{Al-F}}(r)$, $g_{\text{Ca-O}}(r)$, $g_{\text{Al-O}}(r)$ 的第一峰值对应的横坐标分别为 0.234 5, 0.189 5, 0.232 5 和 0.174 5 nm, 即 Ca—F, Al—F, Ca—O, Al—O 的平均键长分别为 0.234 5, 0.189 5, 0.232 5 和 0.174 5 nm, 与文献报道值吻合良好^[10,16]. 从各个峰的强度可以看出, 体系中 Al—O 键最稳定, Ca—F 键的强度略高于 Ca—O, Al—F 键的稳定性最弱.

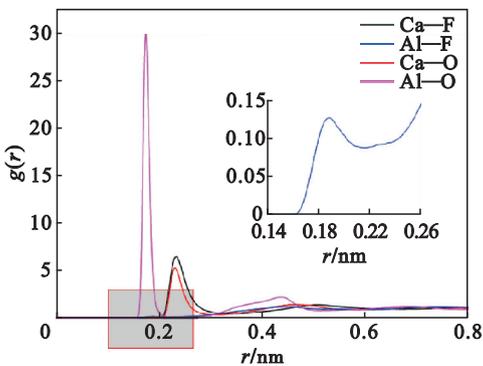


图 1 $w(\text{CaF}_2)$ 为 40% 时 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系的偏径向分布函数曲线

Fig. 1 Radical distribution function (RDF) curves of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ system when $w(\text{CaF}_2)$ is 40%

2.1.1 CaF_2 对 Al^{3+} 周围结构的影响

由图 2 和图 3 可知, CaF_2 含量的变化对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 Al—O, Al—F 的键长

没有影响, 如图 2a, 图 3a 所示, 但 Al—O 的平均

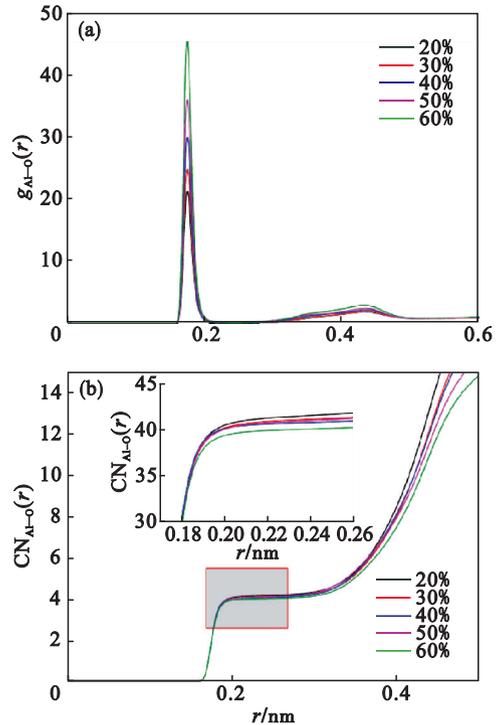


图 2 CaF_2 对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 Al—O 的偏径向分布函数和配位数的影响

Fig. 2 Effect of CaF_2 on radial distribution function and coordination number of Al—O in $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ system

(a)—偏径向分布函数; (b)—配位数.

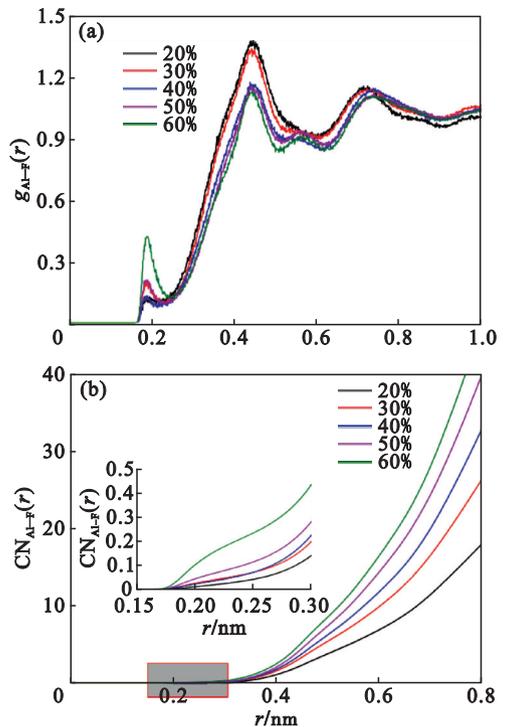


图 3 CaF_2 对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 Al—F 的偏径向分布函数和配位数的影响

Fig. 3 Effect of CaF_2 on radial distribution function and coordination number of Al—F in $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ system

(a)—偏径向分布函数; (b)—配位数.

配位数会随着 CaF_2 含量的增加由 4.15 降至 4.00, $\text{Al}-\text{F}$ 的平均配位数则由 0.04 增至 0.24, 表明 F^- 可以取代一个 O^{2-} , 在局部存在 $\text{Al}-\text{F}$ 配位形成 $[\text{AlO}_3\text{F}]^{4-}$ 结构. $\text{Al}-\text{F}$ 的平均配位数小于 1 表明并不是所有的四面体都存在 $\text{Al}-\text{F}$ 结构, 与实验研究^[6-7]一致.

由图 4 可以看出, $\text{Al}-\text{Al}$ 的平均配位数随着 CaF_2 含量的增加而下降, 表明体系中以 Al^{3+} 为核心的网络结构变得松散, 即 CaF_2 对 $\text{Al}-\text{O}$ 网络结构有解聚作用.

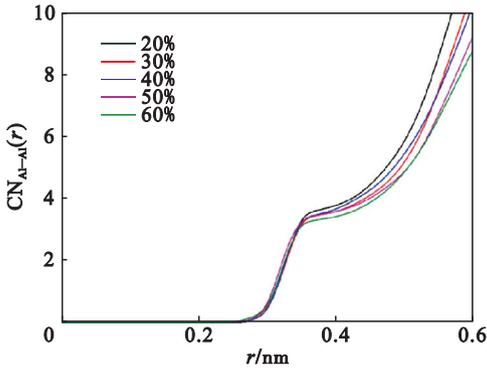


图 4 CaF_2 对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Al}-\text{Al}$ 配位数的影响

Fig. 4 Effect of CaF_2 on coordination number of $\text{Al}-\text{Al}$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

2.1.2 CaF_2 对 Ca^{2+} 周围结构的影响

研究发现, CaF_2 含量的变化对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Ca}-\text{O}$, $\text{Ca}-\text{F}$ 的键长几乎没有影响, 如图 5a, 图 6a 所示, 但是 $\text{Ca}-\text{O}$, $\text{Ca}-\text{F}$ 的平均配位数变化明显, CaF_2 的质量分数由 20% 增加至 60%, $\text{Ca}-\text{O}$ 的平均配位数分别为 4.33, 3.62, 2.98, 2.41, 1.87, $\text{Ca}-\text{F}$ 的平均配位数分别为 1.97, 2.83, 3.59, 4.28 和 4.95. Ca^{2+} 与配位的阴离子 (O^{2-} , F^-) 存在动态平衡现象, 当 O^{2-} 的数量减少时, F^- 的数量对应增加, 总配位数始终维持在 6~7 之间, 表明 CaF_2 含量增加时, 加入的 F^- 取代了原来与 Ca^{2+} 配位的 O^{2-} 的位置.

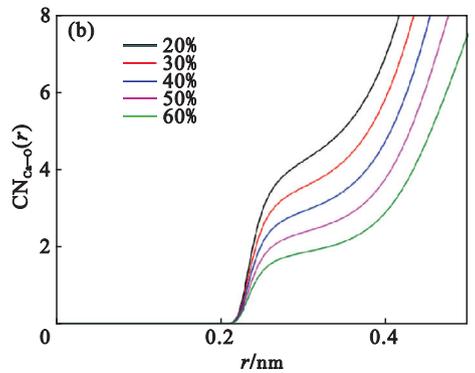
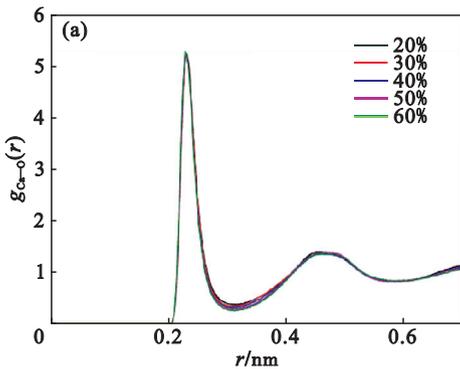


图 5 CaF_2 对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Ca}-\text{O}$ 的偏径向分布函数和配位数的影响

Fig. 5 Effect of CaF_2 on radial distribution function and coordination number of $\text{Ca}-\text{O}$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

(a)—偏径向分布函数; (b)—配位数.

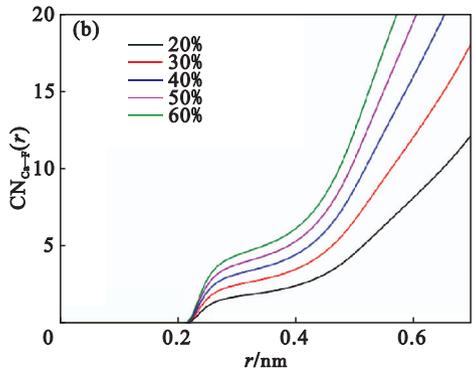
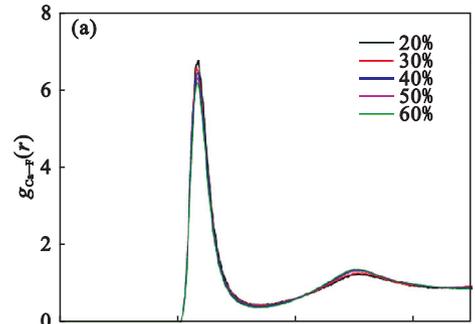


图 6 CaF_2 对 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Ca}-\text{F}$ 的偏径向分布函数和配位数的影响

Fig. 6 Effect of CaF_2 on radial distribution function and coordination number of $\text{Ca}-\text{F}$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

(a)—偏径向分布函数; (b)—配位数.

统计发现, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Ca}-\text{Ca}$ 的距离会随着 CaF_2 含量增加而变长, 如图 7 所示. 因为 $\text{Ca}-\text{F}$ 键长大于 $\text{Ca}-\text{O}$ 键长, 所以这种现象与体系中 $\text{Ca}-\text{O}$ 结构被 $\text{Ca}-\text{F}$ 结构替代有关.

2.2 中程结构

在铝酸盐熔体中, 通常会根据氧离子两端连接粒子种类的不同, 将氧离子区分为桥氧、非桥氧

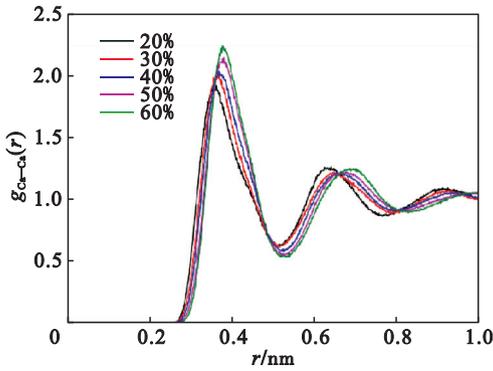


图 7 CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Ca}-\text{Ca}$ 的偏径向分布函数的影响

Fig. 7 Effect of CaF_2 on radial distribution function of $\text{Ca}-\text{Ca}$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

和自由氧. 文献[17]指出, 铝酸盐体系中还存在特殊的三配位氧结构. 采用 Matlab 软件对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系平衡态结构的坐标进行统计分析, 可以得到研究体系中不同种类氧的分布信息和不同种类 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体 Q^n 的分布信息.

从图 8 可以看出, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中只存在微量的三配位氧结构, 氧离子主要以桥氧、非桥氧和自由氧的形式存在. 随着 $w(\text{CaF}_2)$ 的增加, 体系中参与网络结构形成的桥氧的质量分数下降, 非桥氧和自由氧的质量分数提升, 表明 CaF_2 可以使复杂的网络结构变得简单.

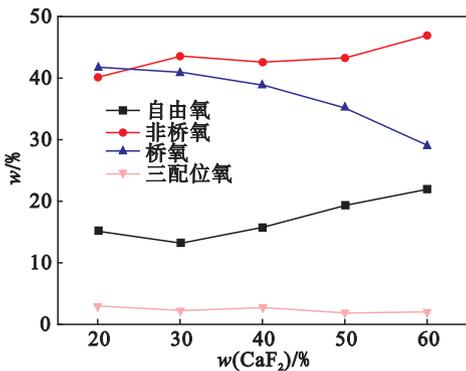


图 8 CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中氧存在形态的影响

Fig. 8 Effect of CaF_2 on oxygen distribution in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

从图 9 可以看出, 随着 $w(\text{CaF}_2)$ 含量的增加, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体结构存在由复杂(Q^4 和 Q^3)向简单(Q^2 和 Q^1)的转变. 同时发生的还有 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 向 $\text{Al}-\text{O}$ 三配位的 $[\text{AlO}_3\text{F}]^{4-}$ 结构的转变, 两种转变的综合作用使熔体的网络结构解聚, 如图 10 所示. 这种现象为 CaF_2 改善 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 熔

渣流动性提供了合理的微观解释.

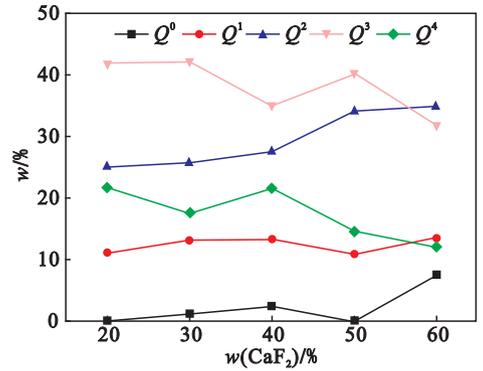


图 9 CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体分布影响

Fig. 9 Effect of CaF_2 on distribution of $\text{Al}-\text{O}$ tetrahedral structures in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

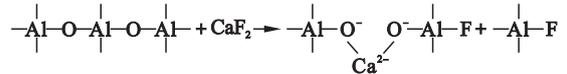


图 10 CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中网络结构的解聚作用示意图

Fig. 10 Schematic of depolymerization of network structure in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system by CaF_2

2.3 键角分布

从图 11 可以看出, CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角的分布影响很小, 当 CaF_2 的质量分数由 20% 增加至 60% 时, 体系中的 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角平均值分别为 108.65° , 108.67° , 109.13° , 108.83° , 108.54° , 与四面体的理论值 109.5° 非常接近. 键角的分布规律表明 F^- 在 $\text{Al}-\text{O}$ 结构中更多的是替换原来 O^{2-} 的位置, 以 Al^{3+} 为核心的网络结构依然为四面体结构, 而没有引起大规模的原子重新排列.

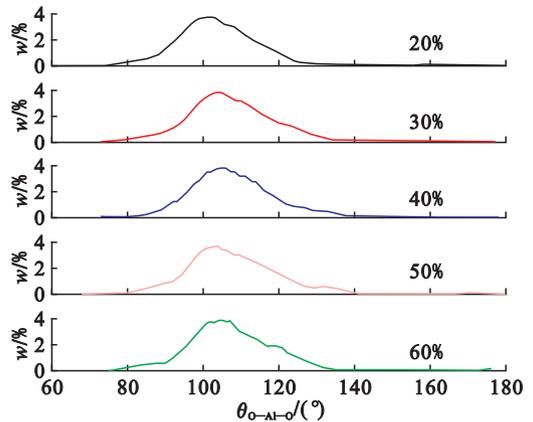


图 11 CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角的影响

Fig. 11 Effect of CaF_2 on distribution of $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ bond angle in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ system

3 结 论

1) 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 熔渣中, $\text{Ca}-\text{F}$, $\text{Al}-\text{F}$, $\text{Ca}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}$ 的平均键长分别为 0.234 5, 0.189 5, 0.232 5 和 0.174 5 nm.

2) 随着 CaF_2 的加入, 与 Ca^{2+} 配位的阴离子 (O^{2-} , F^-) 存在动态平衡现象, 加入的 F^- 将逐渐取代原来与 Ca^{2+} 配位的 O^{2-} 的位置.

3) 随着 $w(\text{CaF}_2)$ 的增加, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系存在 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 向 $\text{Al}-\text{O}$ 三配位的 $[\text{AlO}_3\text{F}]^{4-}$ 结构的转变; 复杂结构的 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体 (Q^4 和 Q^3) 向简单结构 (Q^2 和 Q^1) 转变. 两种转变综合作用, 使熔体的网络结构解聚, 从而改善 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 熔渣的流动性.

4) CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 体系中 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角的影响很小, 体系中 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角与四面体的理论值 109.5° 非常接近, F^- 在 $\text{Al}-\text{O}$ 结构中更多的是替换原来 O^{2-} 的位置, 以 Al^{3+} 为核心的网络结构依然为四面体结构, 没有发生大规模的原子重新排列.

参考文献:

[1] Moon K H, Park M S, Yoo S, et al. Molten mold flux technology for continuous casting of the ULC and TWIP steel [C]//Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing. Cham: Springer, 2013: 735-745.

[2] Zhou S C. Study of the clogging of the submersible nozzle in the continuous casting of stainless steel RE-253MA [J]. *Metallurgist*, 2013, 57(5/6): 510-515.

[3] Lu B, Chen K, Wang W, et al. Effects of Li_2O and Na_2O on the crystallization behavior of lime-alumina-based mold flux for casting high-Al steels [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2014, 45(4): 1496-1509.

[4] Qi J, Liu C, Jiang M. Properties investigation of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$ mould flux with different $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ for heat-resistant steel continuous casting [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2017, 56(1): 1-9.

[5] 朱立光, 王杏娟. 连铸保护渣理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 161-162.

(Zhu Li-guang, Wang Xing-juan. Theories and application of

continuous casting mold fluxes [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 161-162.)

- [6] Gao J, Wen G, Huang T, et al. Effect of Al speciation on the structure of high-Al steels mold fluxes containing fluoride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(12): 3941-3947.
- [7] Gao J, Wen G, Huang T, et al. Effect of slag-steel reaction on the structure and viscosity of $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -based mold flux during high-Al steel casting [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 452(11): 119-124.
- [8] 王哲, 唐萍, 米晓希, 等. CaF_2 对 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系保护渣结晶行为的影响 [J]. 钢铁, 2018, 53(7): 38-44.
- (Wang Zhe, Tang Ping, Mi Xiao-xi, et al. Effect of $w(\text{CaF}_2)$ on crystallization properties of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ based mold fluxes [J]. *Iron and Steel*, 2018, 53(7): 38-44.)
- [9] 陆东旭. 电渣重熔渣系的分子动力学模拟研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- (Lu Dong-xu. Molecular dynamics simulation of electroslags [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [10] Sasaki Y, Iguchi M, Hino M. The coordination of F ions around Al and Ca ions in molten aluminosilicate systems [J]. *ISIJ International*, 2007, 47(5): 643-647.
- [11] Park J H, Min D J, Song H S. Structural investigation of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ slags via Fourier transform infrared spectra [J]. *ISIJ International*, 2002, 42(1): 38-43.
- [12] 赵谦, 祖群, 齐亮, 等. 分子动力学模拟预测氧化钠含量对二元钠硅酸盐玻璃弹性模量的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1558-1567.
- (Zhao Qian, Zu Qu, Qi Liang, et al. Prediction of oxide concentration influence on elastic modulus of sodium-silicate glasses by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(11): 1558-1567.)
- [13] Bouhadja M, Jakse N, Pasturel A. Stokes-Einstein violation and fragility in calcium aluminosilicate glass formers: a molecular dynamics study [J]. *Molecular Simulation*, 2014, 40(1/2/3): 251-259.
- [14] Chatterjee A K, Zhmoidin G I. The phase equilibrium diagram of the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ [J]. *Journal of Materials Science*, 1972, 7(1): 93-97.
- [15] Allibert M, Gaye H, Geiseler J, et al. Slag atlas. [M]. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995: 326.
- [16] Zheng K, Zhang Z, Yang F, et al. Molecular dynamics study of the structural properties of calcium aluminosilicate slags with varying $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios [J]. *ISIJ International*, 2012, 52(3): 342-349.
- [17] Wu Y Q, Hou H Y, Chen H, et al. Coordination and bond properties of Al and Si ions in system of $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ melts [J]. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 2001, 11(6): 965-971.