

碱金属氧化物对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 保护渣熔体结构和黏性特性的影响

张晓博^{1,2}, 田勇³, 刘承军⁴

(1. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁鞍山 114009; 2. 鞍钢集团钢铁研究院, 辽宁鞍山 114009; 3. 鞍钢集团, 辽宁鞍山 114009; 4. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 低反应性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣可以大幅降低高铝钢连铸过程中的渣-钢反应强度, 但此类保护渣黏度较大, 结晶性能较强, 易在结晶器弯月面处产生较大渣圈, 造成铸坯缺陷。采用分子动力学模拟方法结合黏度测试试验, 解析同为碱金属氧化物的 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣熔体结构和黏性特性影响的异同, 结果表明, 碱金属氧化物对 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体进行电荷补偿遵循 $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ 的顺序, 对铝酸盐网络结构的解聚能力遵循 $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ 的顺序。

关键词: 保护渣; 铝酸盐; 碱金属; 熔体结构; 黏度

中图分类号: TF044, TF777

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)04-0135-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.04.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



与作者互动
听语音
聊科研

Influence of alkali metal oxides on the melt structure and viscosity properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ based mold flux

ZHANG Xiaobo^{1,2}, TIAN Yong³, LIU Chengjun⁴

(1. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009, Liaoning, China; 2. Ansteel Iron & Steel Research Institutes, Anshan 114009, Liaoning, China; 3. Ansteel Group corporation Limited, Anshan 114009, Liaoning, China; 4. Northeastern University, School of Metallurgy, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Low reactivity $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ based mold flux can significantly reduce the intensity of slag-steel reaction in the continuous casting process of high-alumina steel. But the viscosity of this kind of mold flux is larger and the crystallization performance is stronger, which is easy to produce larger slag rims at the mold meniscus and cause casting defects. In this paper, the molecular dynamics simulation method combined with viscosity test experiment was used to analyze the similarities and differences of the effects of Li_2O , Na_2O and K_2O , which are alkali metal oxides, on the melt structure and viscosity properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ based mold flux. The results show that the charge compensation of $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedra by alkali metal oxides follows the order of $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$, and the depolymerization ability of aluminate network structure follows the order of $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$.

Key words: mold flux, aluminates, alkali metals, melt structure, viscosity

收稿日期: 2024-12-17

基金项目: 中国博士后基金面上项目(2023M730022); 辽宁省科技计划联合计划项目(2023JH2/101800002)。

作者简介: 张晓博, 1989年出生, 男, 辽宁鞍山人, 博士, 汉族, 工程师, 研究方向: 冶金渣系设计, E-mail: neuzhangxb@126.com。

0 引言

连铸保护渣作为高品质钢生产的关键辅料,其性能对浇注过程的顺行和连铸坯表面质量的优劣有重要作用^[1]。在高铝钢连铸生产中,由于钢液中的[Al]是活泼元素,在采用传统保护渣连铸过程中,[Al]会与保护渣中的SiO₂等组元发生强烈的渣-钢反应,引起保护渣成分和性能的改变,使保护渣逐渐失去原有的冶金功能,导致连铸工艺不顺行,严重影响产品质量与生产效率^[2]。

为此,YUTAKA^[3]基于降低保护渣中SiO₂含量来限制渣-钢反应的理念,设计了低SiO₂保护渣,研究发现当SiO₂含量降低到7%以下时,SiO₂与[Al]反应强度大幅减弱。宝钢^[4]设计的高铝钢连铸专用保护渣中SiO₂含量低于2%,并认为此含量下的SiO₂不与钢液中[Al]发生反应。WANG等人^[5]在试验研究中指出,当SiO₂含量低于6%时,SiO₂与钢液中的[Al]几乎不发生反应。STREET^[6]和BLAZEK^[7]等针对高铝钢浇注现状,提出了“低反应性”保护渣理念,采用CaO-Al₂O₃作为保护渣渣基组元,从根本上避免渣-钢反应问题。然而,实现CaO-Al₂O₃基保护渣的工业应用仍面临诸多挑战,尤其是如何应对CaO-Al₂O₃基保护渣润滑能力不足的突出问题^[8]。

碱金属氧化物Li₂O、Na₂O和K₂O是传统保护渣配制中常用的助熔剂组元,能够降低保护渣的黏度,改善保护渣的润滑功能。其中,Li₂O是最有效

的助熔剂,并已在高铝钢保护渣生产中普遍应用,能显著降低渣-钢反应引起的黏度、熔点升高的幅度^[9]。Na₂O熔点为920℃,作为助熔剂加入保护渣中可以降低渣的黏度和熔化温度,其加入量一般不超过10%,含量过高会和渣中其他组分反应生成霞石等高熔点物相,恶化保护渣性能^[10]。拉曼光谱试验结果表明,K₂O能够降低保护渣中[SiO₄]⁴⁻四面体的聚合度,改善保护渣的流动性,但效果不如Na₂O^[11]。此外,文献[12-15]报道了Li₂O、Na₂O和K₂O也有降低CaO-Al₂O₃基保护渣黏度的潜力。然而,Li₂O、Na₂O和K₂O在低反应性保护渣中作用的异同有待进一步探索。

在前期研究的基础上^[16-17],采用分子动力学模拟方法结合黏度测试试验,解析同为碱金属氧化物的Li₂O、Na₂O和K₂O的添加对CaO-Al₂O₃基保护渣熔体结构和黏性特性影响的异同,为解决CaO-Al₂O₃基保护渣润滑不良的问题,以及开发低Li₂O含量的低成本高铝钢用保护渣提供理论支撑。

1 试验方法

1.1 分子动力学模拟

根据CaO-Al₂O₃相图的低熔点区间^[18],将保护渣的CaO/Al₂O₃质量比确定为1:1,向此类CaO-Al₂O₃保护渣中添加4%含量的碱金属氧化物,探讨不同种类碱金属氧化物(Li₂O、Na₂O和K₂O)对CaO-Al₂O₃保护渣熔体结构的影响,设计的分子动力学模拟体系如表1所示。

表1 配加不同碱金属氧化物(Li₂O、Na₂O、K₂O)体系的分子动力学模拟体系组成

Table 1 Composition of molecular dynamics simulation system with different alkali metal oxides (Li₂O, Na₂O, K₂O) systems

| | 质量分数/% | | | | | 粒子数量/个 | | | | | 总数 | 密度/(g·cm ⁻³) |
|---|--------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------|--------------------------|
| | CaO | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O | | |
| 1 | 50 | 50 | | | | 2 107 | 1 157 | | | | 9 999 | 2.77 |
| 2 | 48 | 48 | 4 | | | 1 920 | 1 055 | 295 | | | 10 000 | 2.70 |
| 3 | 48 | 48 | | 4 | | 2 009 | 1 104 | | 154 | | 10 000 | 2.72 |
| 4 | 48 | 48 | | | 4 | 2 042 | 1 122 | | | 102 | 10 000 | 2.74 |

针对冶金熔体相互作用势的特征,势函数选择了包含长程库仑吸引力势、短程排斥力势和范德华力的Buckingham势,这些势函数对硅酸盐和铝酸盐冶金熔体计算的良好适用性已被许多报道证实^[19-20],其函数形式如式(1)所示,模拟采用的势参数^[21-23]如表2所示。

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

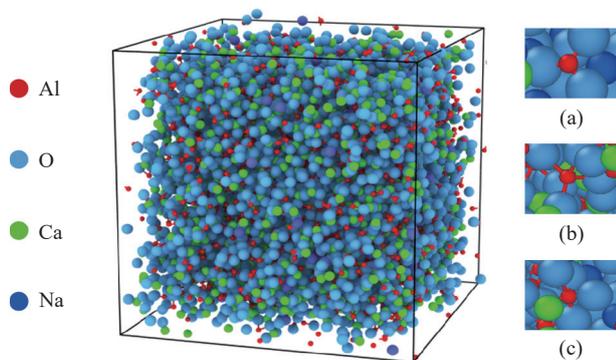
式中, $U_{ij}(r)$ 为*i*和*j*之间的势能,eV; q_i 、 q_j 为粒子的实际电荷,C; r_{ij} 表示粒子*i*和*j*之间的距离,nm; A_{ij} 和 ρ_{ij} 是排斥力项参数,单位分别为:eV和nm; C_{ij} 是范德华力参数,eV·nm⁶。分子动力学模拟在LAM-

MPS软件中进行。由于模拟的体系是各向同性的熔体,本身没有固定的形状,所以采用具有周期性边界条件的正方体模拟盒子,满足对液态和熔体的计算要求。初始构像为随机构像,选择NVT系综保持模拟状态的稳定性。在算法上,短程力的截断半径设置为1nm,长程库仑力采用Ewald求和方法,其在倒空间K网格为3×3×3。运行时间步长设置为1fs,通过蛙跳算法每10步保存一次数据。模拟过程中,首先在初始温度4273K下运行20000步使模拟体系充分混匀,以消除初始分布不均带来的影响,再通过100000步将模拟温度逐步降低至1873K,最后在1873K下继续驰豫80000步以得到偏径向分布函数、配位数等结构信息。

表 2 分子动力学模拟中采用的 Buckingham 势参数^[21-23]
Table 2 Buckingham potential parameters used in molecular dynamics simulations

| 粒子对 | A_{ij}/eV | ρ_{ij}/nm | $C_{ij} \times 10^6 / (\text{eV} \cdot \text{nm}^6)$ |
|------|--------------------|-----------------------|--|
| Li-O | 37 795.00 | 0.016 5 | 4.34 |
| Na-O | 282 278.80 | 0.016 | 8.67 |
| K-O | 2 149 947.00 | 0.016 5 | 13.00 |
| Ca-O | 717 827.00 | 0.016 5 | 8.67 |
| Al-O | 86 057.58 | 0.016 5 | 0.00 |
| O-O | 1 497 049.00 | 0.017 | 17.34 |

体系达到平衡状态后, 导出不同时刻粒子的坐标信息, 通过 Matlab 统计分析获得氧类型分布、四面体结构单元类型分布、键角分布等信息。通过对这些微观熔体结构参数的分析可以得到组分对熔渣微观结构特征影响的变化规律, 获得 CaO-Al₂O₃ 基保护渣熔体结构示意图, 如图 1 所示。



(a) Al-O 三配位结构; (b) Al-O 四配位结构; (c) Al-O 五配位结构
图 1 CaO-Al₂O₃ 基保护渣熔体结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of CaO-Al₂O₃ based mold flux

1.2 黏度测试

采用旋转柱体法测试保护渣的黏度, 试验装置如图 2 所示。表 3 为测试保护渣的化学成分及其含量, 渣样采用化学纯试剂配制, 其中 Li₂O、Na₂O 和 K₂O 分别选择以 Li₂CO₃、Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 的方式配加, 以上碳酸盐在高温下会分解为目标氧化物和 CO₂, 满足设计成分要求。

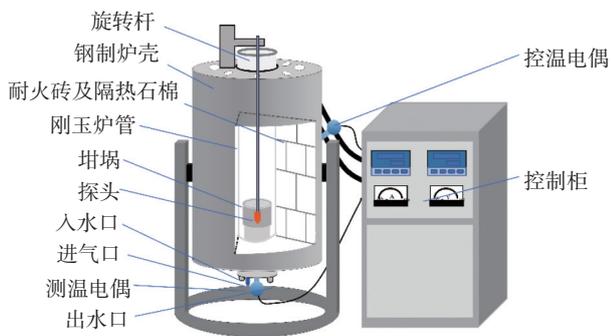


图 2 黏度测试装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of viscosity testing device in the experiment

表 3 黏度测试用保护渣化学成分
Table 3 Chemical compositions of mold flux for viscosity test %

| | CaO | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O | CaF ₂ | B ₂ O ₃ |
|---|-----|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| 1 | 40 | 40 | | | | 10 | 10 |
| 2 | 38 | 38 | 4 | | | 10 | 10 |
| 3 | 38 | 38 | | 4 | | 10 | 10 |
| 4 | 38 | 38 | | | 4 | 10 | 10 |

黏度测试之前, 采用已知黏度的标准液对仪器常数 k 值进行标定。将配制好的渣样盛入石墨坩埚, 再将装好料的坩埚放入 MoSi₂ 加热炉中随炉升温, 试验过程中炉内通入 Ar 气进行气氛保护, 待温度升至 1 673 K, 保温 30 min 使渣样完全熔清, 下降钨制测头, 使其浸入渣液, 启动电脑程序, 以 12 r/min 的转速进行黏度测试, 待黏度数值稳定后再以 3 K/min 速率降温, 电脑自动采集黏度随温度变化的数据, 当黏度值超过 10 Pa·s 后停止测量, 保存数据。每个试样重复 3 次, 以确保试验的准确性。

2 结果与讨论

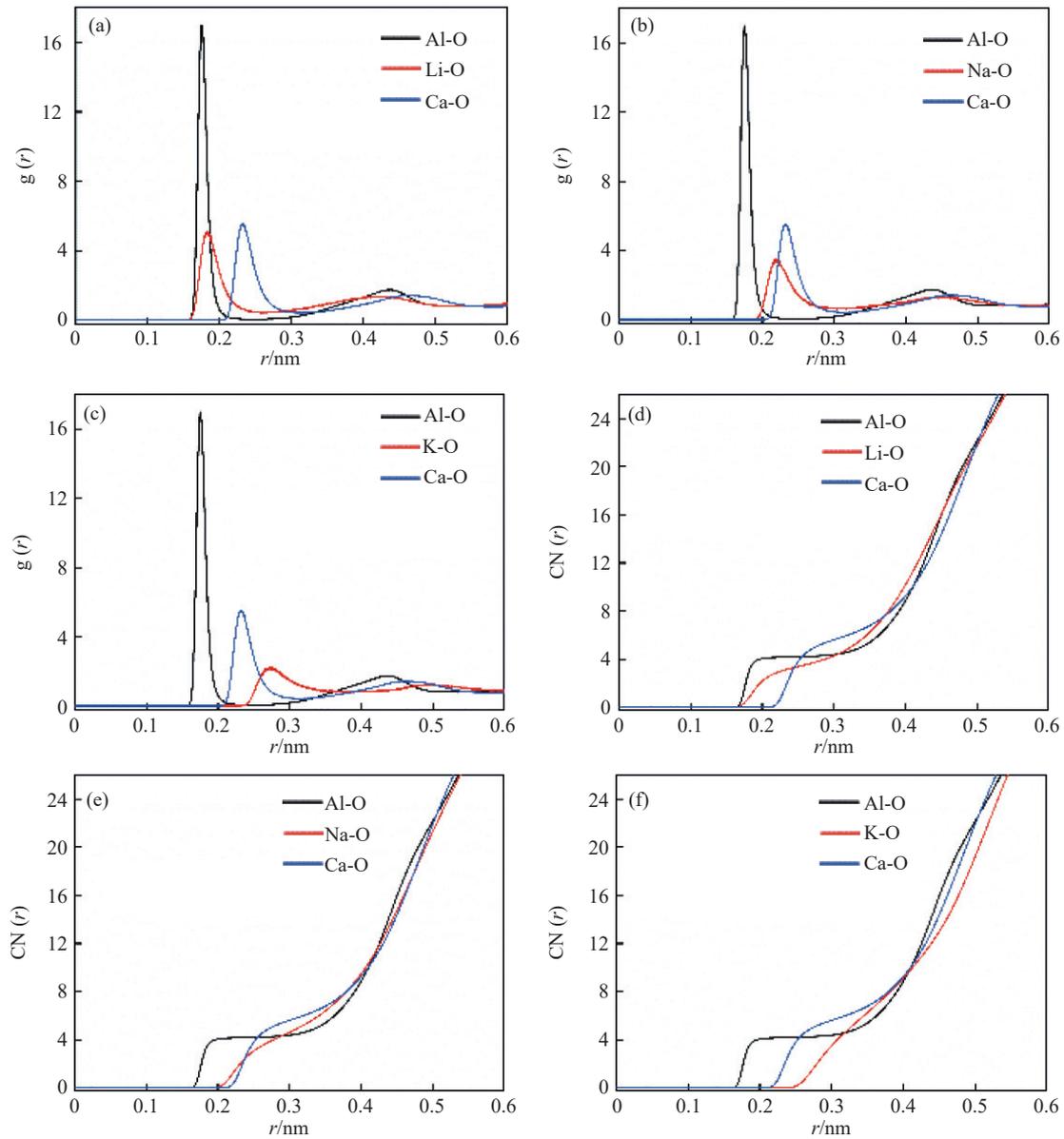
2.1 CaO-Al₂O₃ 保护渣熔体结构变化规律

通过分子动力学计算得到含碱金属氧化物的 CaO-Al₂O₃ 熔体中各粒子对的偏径向分布函数曲线和配位数曲线如图 3 所示。在 CaO-Al₂O₃-R₂O (R=Li, Na, K) 体系中, Al-O、Ca-O、Li-O、Na-O、K-O 的键长分别为 0.175、0.232、0.182、0.219、0.272 nm, 与文献 [24-29] 报道的数据吻合, 验证了模拟计算的准确性。从配位数曲线可知, Al-O 作为网络形成体, 具有较为稳定的配位结构, 其配位数约为 4.20; Ca-O、Li-O、Na-O、K-O 作为网络修饰体, 则没有明显的配位结构。

2.1.1 Al-O 配位数

Al₂O₃ 在熔体中存在 [AlO₄]⁵⁻、[AlO₅]⁷⁻、[AlO₆]⁹⁻ 等多种配位形式^[30], 其中, 只有 [AlO₄]⁵⁻ 四面体能够替代传统 CaO-SiO₂ 保护渣中由 SiO₂ 形成的 [SiO₄]⁴⁻ 四面体结构, 起到调节熔体玻璃化性能的作用, 所以, 统计分析不同的碱金属氧化物加入 CaO-Al₂O₃ 熔体后对 Al-O 配位数的影响非常重要。

如图 4 所示, 向 CaO-Al₂O₃ 熔体中添加 Li₂O、Na₂O、K₂O, Al-O 的配位数由 4.20 分别降低至 4.09、4.08、4.06, 均趋近于 4.0, 表明碱金属氧化物的添加有利于 [AlO₄]⁵⁻ 四面体结构形成。固定碱金属氧化物的添加量不变, 不同碱金属氧化物稳定 [AlO₄]⁵⁻ 四面体结构的能力遵循 Li₂O < Na₂O < K₂O 的顺序, 这说明随着碱金属阳离子场强的减弱 (场强定义为 Z/r^2 , Z 为电荷数, r 为离子半径), [AlO₄]⁵⁻ 四面体得到电荷补偿的能力增强。



偏径向分布函数: (a)CaO-Al₂O₃-Li₂O; (b)CaO-Al₂O₃-Na₂O; (c)CaO-Al₂O₃-K₂O
配位数曲线: (d) CaO-Al₂O₃-Li₂O; (e) CaO-Al₂O₃-Na₂O; (f) CaO-Al₂O₃-K₂O

图 3 含不同碱性氧化物体系的偏径向分布函数和配位数曲线

Fig. 3 Radical distribution function and coordination number curves for systems containing different basic oxides

2.1.2 氧类型分布

在 CaO-Al₂O₃ 熔体的中程结构分析中, 关注了不同碱金属氧化物的添加对氧类型和四面体结构单元类型 (Qⁿ) 分布规律的影响。铝酸盐网络结构中的氧类型根据氧粒子两端连接的粒子类型不同 (网络形成体或网络修饰体) 分为可以平衡铝酸盐体系中过剩负电荷的三配位氧和自由氧、非桥氧、桥氧。Qⁿ 种类依据四面体结构单元中包含桥氧的数量可分为 Q⁰(孤岛状)、Q¹(二聚体)、Q²(环状)、Q³(层状) 和 Q⁴(三维架构) 五种类型^[31], 熔体的聚合度依次逐渐增加。

如图 5 所示, 随着 CaO-Al₂O₃ 熔体中添加的碱金属氧化物种类由 Li₂O 改变为 Na₂O, 再改变为 K₂O, 熔体中的氧类型分布表现出三配位氧和桥氧的占比增加, 相应地自由氧和非桥氧的占比降低, 这些变化表明 CaO-Al₂O₃ 熔体的聚合度增加, 网络结构将逐渐变得复杂。从氧类型变化的规律可知不同碱金属氧化物在降低熔体网络结构聚合度的作用中遵循 Li₂O>Na₂O>K₂O 的顺序。

2.1.3 Qⁿ 单元类型分布

进一步地, 分析了 CaO-Al₂O₃ 熔体中 [AlO₄]⁵⁻四面体结构单元类型的变化规律, 从图 6 中可以发现,

随着碱金属氧化物种类由 Li₂O 改变为 Na₂O, 再改变为 K₂O, 熔体中聚合度最高的 Q⁴ 结构单元占比增加, 聚合度较低的结构单元占比相应地减小。Qⁿ 单元类型的变化规律同样表明不同碱金属氧化物在降低熔体网络结构聚合度的作用中遵循 Li₂O>Na₂O>K₂O 的顺序。综上, 在 CaO-Al₂O₃ 熔体中添加碱金属氧化物, 熔体结构中的自由氧和非桥氧占比增加, [AlO₄]⁵⁻四面体网络结构逐渐变得简单, 熔体的流动性将得到改善。

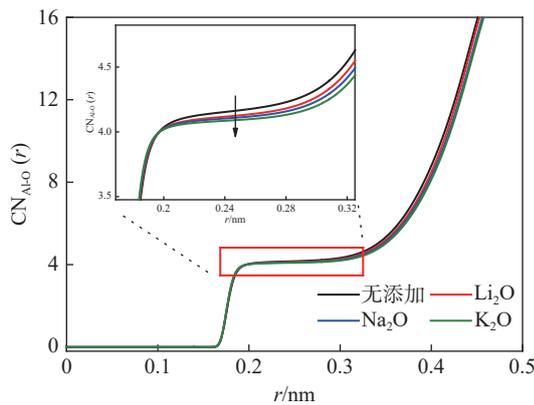


图 4 不同碱性氧化物对 CaO-Al₂O₃ 体系中 Al-O 配位数的影响

Fig. 4 Effect of different basic oxides on Al-O coordination number in CaO-Al₂O₃ system

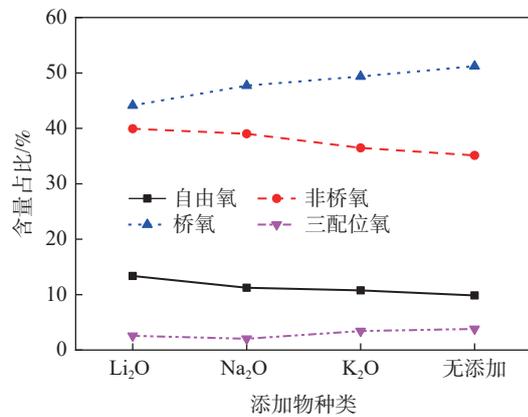


图 5 不同碱性氧化物对 CaO-Al₂O₃ 体系中氧类型分布的影响

Fig. 5 Effect of different basic oxides on the distribution of oxygen types in the CaO-Al₂O₃ system

2.1.4 键角分布

铝酸盐熔体中存在 O-Al-O 和 Al-O-Al 两种类型的键角。其中, O-Al-O 键角的变化代表了 [AlO₄]⁵⁻四面体结构的稳定性, Al-O-Al 键角的变化反映了相邻的两个 [AlO₄]⁵⁻四面体空间布局的变化。根据模拟计算获得的平衡态时各粒子的坐标信息, 应用 Matlab 软件及余弦定理计算了每一组配位结构形

成的 O-Al-O 和 Al-O-Al 的键角值, 并对结果进行了统计分析。

CaO-Al₂O₃ 熔体中键角值随不同碱金属氧化物添加的变化规律如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, 随着添加的碱金属氧化物种类由 Li₂O 改变为 Na₂O, 再改变为 K₂O, O-Al-O 键角的平均值变化并不明显, 但是键角值分布波形逐渐变窄, O-Al-O 键角的分布更向标准四面体的键角 (109.47°) 集中, 预示着四面体的占比在增加。O-Al-O 键角的变化很好地证明了碱金属氧化物的添加可以提高 CaO-Al₂O₃ 熔体中 [AlO₄]⁵⁻四面体结构的稳定性。不同碱金属氧化物稳定 [AlO₄]⁵⁻四面体结构的能力遵循 Li₂O<Na₂O<K₂O。从图 7(b) 中可以看出, 随着添加的碱金属氧化物种类由 K₂O 改变为 Na₂O, 再改变为 Li₂O, Al-O-Al 键角的平均值均逐渐增加, 表明熔体中相邻的两个 [AlO₄]⁵⁻四面体之间的距离增加, [AlO₄]⁵⁻四面体网络结构逐渐变得稀疏, 熔体的流动性将得到改善。不同碱金属氧化物稀疏 [AlO₄]⁵⁻四面体空间构型的能力遵循 Li₂O>Na₂O>K₂O。

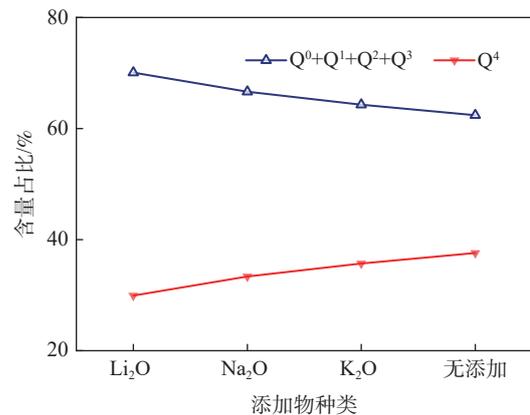


图 6 不同碱性氧化物对 CaO-Al₂O₃ 体系中 Qⁿ 结构单元分布的影响

Fig. 6 Effect of different basic oxides on the distribution of Qⁿ structural units in the CaO-Al₂O₃ system

2.2 CaO-Al₂O₃ 保护渣黏性特性变化规律

不同碱金属氧化物对 CaO-Al₂O₃ 保护渣黏度的影响如图 8 所示, 从黏度-温度曲线可知, 向 CaO-Al₂O₃ 保护渣中加入碱金属氧化物, 保护渣仍表现为碱性渣 (短渣) 的特性, 但渣子的黏度、转折点温度、凝固温度都表现出降低的趋势, 表明碱金属氧化物的添加有利于改善保护渣的流动性和润滑特性。

随着加入的碱金属氧化物种类由 K₂O 转变为 Na₂O, 再转变为 Li₂O, 保护渣的黏度由初始的 0.362 Pa·s 分别降低至 0.327、0.291 Pa·s 和 0.166 Pa·s, 表明不同种类的碱金属氧化物降低 CaO-Al₂O₃ 保护

渣黏度的能力遵循 $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ 的顺序。由前文对熔体结构的分析可知, Li_2O 对试验渣中 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体结构单元的解聚能力最强, 能够大幅

降低熔体结构的聚合度, 因此, 改善 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 保护渣流动性的效果最明显。

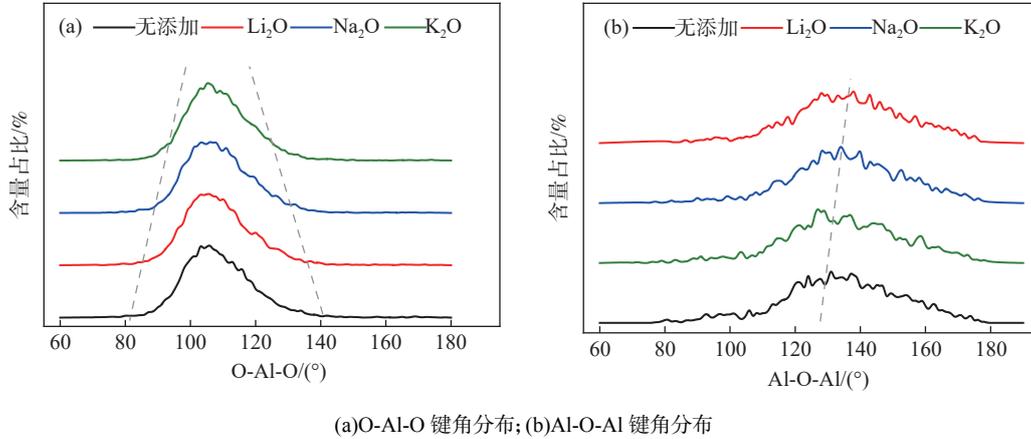


图 7 不同碱性氧化物对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 体系中键角分布的影响
Fig. 7 Effect of different basic oxides on bond angle distribution in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system

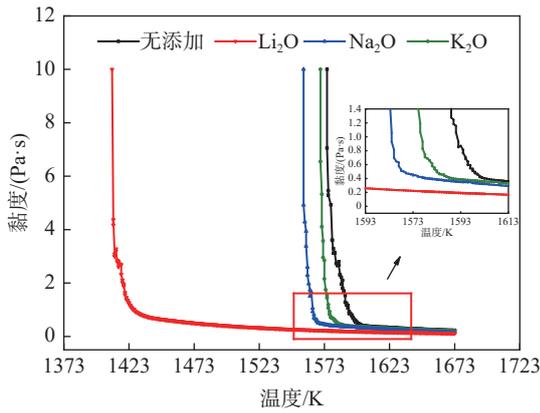


图 8 不同碱性氧化物对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 保护渣黏度-温度曲线的影响
Fig. 8 Effect of different basic oxides on the viscosity-temperature curve of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ mold flux

3 结论

1) 碱金属氧化物对 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体进行电荷补偿的能力遵循 $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ 的顺序, 对铝酸盐网络结构解聚的能力遵循 $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ 的顺序。

2) 向 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 保护渣中加入 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O , 熔体结构中桥氧占比减少, 自由氧和非桥氧占比增加, 网络结构发生解聚, 有利于改善 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 熔体的流动性。其中, K_2O 在提高 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体结构的占比作用中最优, Li_2O 在改善熔渣流动性方面最优, 建议在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣配制时选择多种类型碱金属氧化物混合配加, 减少 Li_2O 的配加量, 降低保护渣生产成本。

参考文献

[1] WANG Q, QIU S T, ZHAO P, *et al.* Status of research on mold flux for high aluminum steel[J]. *Steelmaking*, 2012, 28(1): 74-78.
(王强, 仇圣桃, 赵沛, 等. 高铝钢连铸保护渣的研究现状[J]. *炼钢*, 2012, 28(1): 74-78.)

[2] WANG H, TANG P, WEN G H, *et al.* Research on the non-reactive mold powder for high aluminium steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2010, 31(3): 20-24.
(王欢, 唐萍, 文光华, 等. 高铝钢非反应性连铸保护渣的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2010, 31(3): 20-24.)

[3] YUTAKA Y, YASUHIRO K, TOSHIHIKO E, *et al.* Powder for surface coating of molten metal in continuous casting[P]. JPS6356019B2 [P/OL]. 1988-11-07.

[4] ZHU Z M, ZHANG C, CAI D X, *et al.* A kind of continuous casting mold flux for high aluminum steel and its manufacturing method: CN200710042540.6[P]. 2010-05-19.
(朱祖民, 张晨, 蔡得祥, 等. 一种高铝钢用连铸保护渣及其制造方法: CN200710042540.6[P]. 2010-05-19.)

[5] WANG H, TANG P, WEN G H, *et al.* Effect of Na_2O on crystallization behavior and heat transfer of high Al steel mould fluxes[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2011, 38(5): 369-373.

[6] STŘEET S. Production of high-aluminum steel slabs[J]. *Iron and Steel Technology*, 2008, 7: 38-49.

- [7] BLAZEK K, YIN H, SKOCZYLAS G, *et al.* Development and evaluation of lime aluminum-based mold powders for casting high-aluminum TRIP steel grades[J]. AIST Transactions, 2011, 8: 232-240.
- [8] HE S P, LIU Y D, LI Q H, *et al.* Research progress of mold fluxes for high-Al steel[J]. Iron and Steel, 2024, 59(5): 1-11.
(何生平, 刘亚东, 李权辉, 等. 高铝钢连铸保护渣研究进展[J]. 钢铁, 2024, 59(5): 1-11.)
- [9] ZHANG C, CAI D X. Investigation on development of low-Li₂O mold fluxes used for high aluminum steel[J]. Steelmaking, 2017, 33(3): 51-55.
(张晨, 蔡得祥. 高铝钢用低 Li₂O 保护渣的开发研究[J]. 炼钢, 2017, 33(3): 51-55.)
- [10] PAN W J, LI M, ZHU L L, *et al.* Effect of Na₂O on properties of ultra-high basicity continuous casting mold fluxes[J]. Iron and Steel, 2022, 57(1): 93-101.
(潘伟杰, 李民, 朱礼龙, 等. Na₂O 对超高碱度连铸保护渣性能的影响[J]. 钢铁, 2022, 57(1): 93-101.)
- [11] SEO M S, SOHN I. Substitutional effect of Na₂O with K₂O on the viscosity and structure of CaO-SiO₂-CaF₂ - based mold flux systems[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(10): 6275-6283.
- [12] LI C, QI J, LIU C J, *et al.* Effect of fluxing agent on the properties of CaO-Al₂O₃ based mold flux[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(4): 124-130.
(李晨, 元捷, 刘承军, 等. 助熔剂对 CaO-Al₂O₃ 基保护渣理化性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(4): 124-130.)
- [13] KIM G H, SOHN I. Influence of Li₂O on the viscous behavior of CaO-Al₂O₃-12 mass% Na₂O-12 mass% CaF₂ based slags[J]. ISIJ International, 2012, 52(1): 68-73.
- [14] ZHANG X B, LIU C J, JIANG M F. Molecular dynamics simulations of melt structure properties of CaO-Al₂O₃-Na₂O slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(4): 2604-2611.
- [15] ZHANG G H, CHOU K C. Measuring and modeling viscosity of CaO-Al₂O₃-SiO₂(-K₂O) melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43: 841-848.
- [16] ZHANG X B, LIU C J, JIANG M F. Effect of fluorine on melt structure for CaO-SiO₂-CaF₂ and CaO-Al₂O₃-CaF₂ by molecular dynamics simulations[J]. ISIJ International, 2020, 60(10): 2176-2182.
- [17] ZHANG X B, LIU C J, JIANG M F. Effect of Na ions on melt structure and viscosity of CaO-SiO₂-Na₂O by molecular dynamics simulations[J]. ISIJ International, 2021, 61(5): 1389-1395.
- [18] JEREBTISOV D, MIKHAILOV G. Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system[J]. Ceramics International, 2001, 27(1): 25-28.
- [19] WU T, HE S P, LIANG Y, *et al.* Molecular dynamics simulation of the structure and properties for the CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ systems[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 411: 145-151.
- [20] NOSÉ S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. Molecular Physics, 1984, 52(2): 255-268.
- [21] SAETOVA N, RASKOVALOV A, ANTONOV B, *et al.* Structural features of Li₂O-V₂O₅-B₂O₃ glasses: Experiment and molecular dynamics simulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 545: 120253.
- [22] BELASHCHENKO D K, SKVORTSOV L V. Molecular dynamics study of CaO-Al₂O₃ melts[J]. Inorganic Materials, 2001, 37: 476-481.
- [23] WU T, WANG Q, YAO T, *et al.* Molecular dynamics simulations of the structural properties of Al₂O₃-based binary systems[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 435: 17-26.
- [24] CORMIER L, NEUVILLE D R, CALAS G. Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 274(1-3): 110-114.
- [25] HANNON A C, PARKER J M. The structure of aluminate glasses by neutron diffraction[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 274(1-3): 102-109.
- [26] KARLSSON C, ZANGHELLINI E, SWENSON J, *et al.* Structure of mixed alkali/alkaline-earth silicate glasses from neutron diffraction and vibrational spectroscopy[J]. Physical Review B, 2005, 72(6): 064206.
- [27] LI K, KHANNA R, BOUHADJA M, *et al.* A molecular dynamic simulation on the factors influencing the fluidity of molten coke ash during alkalization with K₂O and Na₂O[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1184-1193.
- [28] JIA B, LI M, YAN X, *et al.* Structure investigation of CaO-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O by molecular dynamics simulation and Raman spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 526: 119695.
- [29] WU T, YANG W, ZHANG C, *et al.* Microstructural analysis by molecular dynamics simulation of aluminate ternary slag with alkaline oxide[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 570: 121044.
- [30] MCMILLAN P, PIRIOU B. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982, 53(3): 279-298.
- [31] MYSEN B O, VIRGO D, SCARFE C. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts; a Raman spectroscopic study[J]. American Mineralogist, 1980, 65: 690-710.