

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.020

# CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系保护渣配位结构的计算模拟

梁小平, 陆东旭, 王 雨, 吴建清

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘 要:**针对新型无氟保护渣 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 四元渣系,采用分子动力学模拟的方法,对该保护渣系的微观结构进行了模拟计算,分析了 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣系的配位结构,并考察了 TiO<sub>2</sub> 含量对保护渣配位结构的影响规律。研究表明:该渣系中硼的配位结构只存在三配位的三角体和四配位的四面体,而 Ti 与 O 之间主要以六配位的八面体结构形式存在;随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,保护渣微观结构中 Si、B、Ti 的配位形式将发生明显变化,分别向四配位结构、三配位结构及五配位结构转化。

**关键词:**分子动力学;微观结构;保护渣;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;TiO<sub>2</sub>

**中图分类号:**TF801

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-582X(2015)05-135-07

## Computational simulation on the coordination structure of CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mold fluxes system

LIANG Xiaoping, LU Dongxu, WANG Yu, WU Jianqing

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

**Abstract:** The coordination structure of the quaternary mold fluxes CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> is investigated by means of molecular dynamics simulation, and then the regularity of the changes for the variety of TiO<sub>2</sub> content is concluded. The results show that there are only three-coordinate triangular body and four-coordinated tetrahedron of boron, and it is mainly the form of six-coordinated octahedral between Ti and O in the slag. With the increasing of TiO<sub>2</sub> content, microstructure ligands form of Si, B and Ti will change significantly, converting to the direction of four-coordinate structure, three-coordinate structure and five-coordinate structure respectively.

**Key words:** molecular dynamics; microstructure; mold fluxes; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>

连铸结晶器保护渣是保证铸坯质量的重要材料。氟离子作为常规保护渣中的助熔剂,对保护渣的物化性能有重要影响<sup>[1]</sup>。但是,在生产和使用传统含氟保护渣的过程中,氟的挥发和酸化会危害人体健康产生环境污染,并会对设备造成腐蚀<sup>[2]</sup>。近来研究表明,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 TiO<sub>2</sub>在保护渣中能够替代氟化物起助熔作用<sup>[3-6]</sup>,但渣中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>却不会造成环境污染,因而开发含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>的新型无氟保护渣系有广泛的应用前景。Fox 等<sup>[7]</sup>研究了含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的方坯无氟保护渣的黏度、转折点温度与成分的关系;韩文殿等<sup>[8]</sup>完成了亚包晶钢无氟保护渣的生产试验,发现渣中 TiO<sub>2</sub>可降低结晶器的热流密度。可是,目前对含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>无氟保护渣的研究仅限于特定钢种,这归根结底是由于对各组分在保护渣中的作用机理认识不充分。

保护渣中各组分的作用取决于其含量与微观结构,其中配位信息作为渣系微观结构的基本组成反映了

收稿日期:2015-02-05

作者简介:梁小平(1964-),女,重庆大学教授,主要从事冶金数理模拟与工艺优化、冶金热能工程等研究,(E-mail)xpliangu@cqu.edu.cn。

渣中各离子的空间分布状态及相互作用,对渣系宏观性质有重要影响。目前,学者们在微观层面较全面地解析了传统含氟渣系,但对含  $B_2O_3$ 、 $TiO_2$  新型无氟渣系的研究鲜有报道。Asada 等<sup>[9]</sup>分析了  $CaF_2$  含量对  $CaO-CaF_2-SiO_2$  渣系微观结构的影响并研究了渣中离子的扩散能力;Sasaki 等<sup>[10-11]</sup>探究了  $CaO-CaF_2-Na_2O-SiO_2$  渣中钙、钠对熔渣结构的解聚作用,以及对  $CaO-CaF_2-Al_2O_3-SiO_2$  渣系不同氟氧比下氟对熔渣聚合度的影响进行研究。对含  $B_2O_3$ 、 $TiO_2$  渣系,Wang 等<sup>[12]</sup>利用拉曼光谱得到不同  $TiO_2$  含量下  $CaO-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  渣系微观聚合度的信息,但因方法局限,该实验无法进一步精确获得该渣系配位信息的构成与变化,为此,笔者采用分子动力学计算方法对无氟新型保护渣系  $CaO-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  的配位信息进行研究,重点考察了  $TiO_2$  组分对各离子配位信息的影响,为无氟新型保护渣系的设计开发提供理论基础。

## 1 分子动力学模拟计算

为了考察  $TiO_2$  组分含量对  $CaO-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  保护渣系配位信息的影响,设计了如表 1 所示的模拟保护渣渣样组成,即在碱度一定的条件下,按  $TiO_2$  含量不同将模拟渣样分为 6 组。

表 1 渣系组成

Table 1 Composition of slags

渣样	碱度	组成/(wt.%)			
		CaO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
No.1	1.33	40	30.0	30.0	0
No.2	1.33	38	28.5	28.5	5
No.3	1.33	36	27.0	27.0	10
No.4	1.33	34	25.5	25.5	15
No.5	1.33	32	24.0	24.0	20
No.6	1.33	30	22.5	22.5	25

模拟计算体系的几何形状设定为一个三维周期性边界的正方体盒子,体系内模拟粒子总数设定为 6 000 左右,由各组分质量分数可算得模拟体系内各元素对应的粒子数、模拟粒子总数、各元素粒子数及盒子边长见表 2。

表 2 模拟粒子数及盒子边长

Table 2 Number of particles and box size

渣样	粒子数						盒子边长/Å
	Ca	Si	B	Ti	O	总计	
No.1	835	584	1 031	0	3 550	6 000	40.708 37
No.2	803	562	992	75	3 567	5 999	40.884 98
No.3	771	540	953	152	3 584	6 000	41.070 91
No.4	738	517	912	231	3 602	6 000	41.257 63
No.5	704	493	870	312	3 620	5 999	41.444 54
No.6	670	469	827	396	3 639	6 001	41.646 16

进行分子动力学模拟时,为准确描述粒子间的相互作用,需选择合理的势函数。笔者根据冶金熔渣特点,采用针对离子化合物的 BMH 势<sup>[13]</sup>。该势函数目前已有大量文献使用<sup>[14-17]</sup>,适用性较广,其表达式如式(1)所示。

$$\Phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp \frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^8}, \quad (1)$$

式中: $\Phi_{ij}$ 为粒子间势能函数,由 3 部分构成;第 1 项为库伦势,主要由粒子所带有效电荷数及粒子间距决定;

第 2 项为进程排斥能;第 3、4 项为范德华力作用能,分别表示偶极-偶极作用及偶极-四级作用,其值远小于前两项,为使计算高效而常被省略。式(1)经 Busing 化简后可改写为

$$\Phi_{ij} = Z_i Z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} + B_{ij} \exp(-R_{ij} \cdot r_{ij}), \quad (2)$$

式中: $e$  为电子元电荷; $Z_i$  和  $Z_j$  为粒子的有效电荷,取其化合价数值; $r_{ij}$  为粒子对之间距离; $f_0$  取为  $6.947 \cdot 2E(-11)N$ ;  $a_i$  和  $a_j$  为近程排斥半径; $b_i$  和  $b_j$  为软壳参数; $B_{ij}$ ,  $R_{ij}$  的取值见表 3。

表 3 模拟势参数数值  
Table 3 Potential parameters

离子 $i$	离子 $j$	$B_{ij}/(\text{g}\text{\AA}^2/\text{fs}^2)$	$R_{ij}/\text{\AA}^{-1}$
Ca	Ca	5.27E-21	6.25
Ca	Si	4.27E-22	6.25
Ca	B	6.89E-23	6.25
Ca	Ti	1.72E-21	6.25
Ca	O	1.15E-20	6.06
Si	Si	3.46E-23	6.25
Si	B	5.58E-24	6.25
Si	Ti	1.39E-22	6.25
Si	O	1.01E-21	6.06
B	B	9.01E-25	6.02
B	Ti	2.25E-23	6.25
B	O	1.71E-22	6.06
Ti	Ti	5.62E-22	6.25
Ti	O	3.88E-21	6.06
O	O	2.39E-20	2.88

分子动力学模拟计算的初始条件设定如下:系统初始温度为 5 000K,体系密度设为  $2.9 \text{ g/cm}^3$ ,积分步程为 1fs,粒子以随机添加方式加入模拟盒子内且粒子初始速度符合玻尔兹曼分布,模拟体系的初始结构通过 8 000 步的分子动力学模拟计算确定。在获得各渣样的初始结构后,经 2 000 步的分子动力学模拟计算,当渣样由 5 000 K 逐渐降温到设定的考察温度 1 673 K 后,再在 1 673 K 下进行 10 000 步的模拟计算即得到各渣样分子的最终构型。

模拟计算时求解粒子轨迹采用 Gear 积分法,对于长程库伦作用力采用 Ewald 法求和计算,截断半径设为  $10 \text{ \AA}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣系的微观结构特征

通过对表 1 所示各渣样进行分子动力学模拟计算得到了保护渣的微观结构信息,为考察 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣系的微观结构特征,在此仅以渣样 4 为例进行分析,图 1 为计算得到的渣样 4 的径向分布函数与配位数函数图像。

图 1 中径向分布函数是描述保护渣微观结构信息的函数,通常用  $g_{ij}(r)$  表示,即相距参考粒子处粒子的密度,表征给定某参考粒子,其他粒子在空间的分布几率,其表达式见式(3):

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \sum_j \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (3)$$

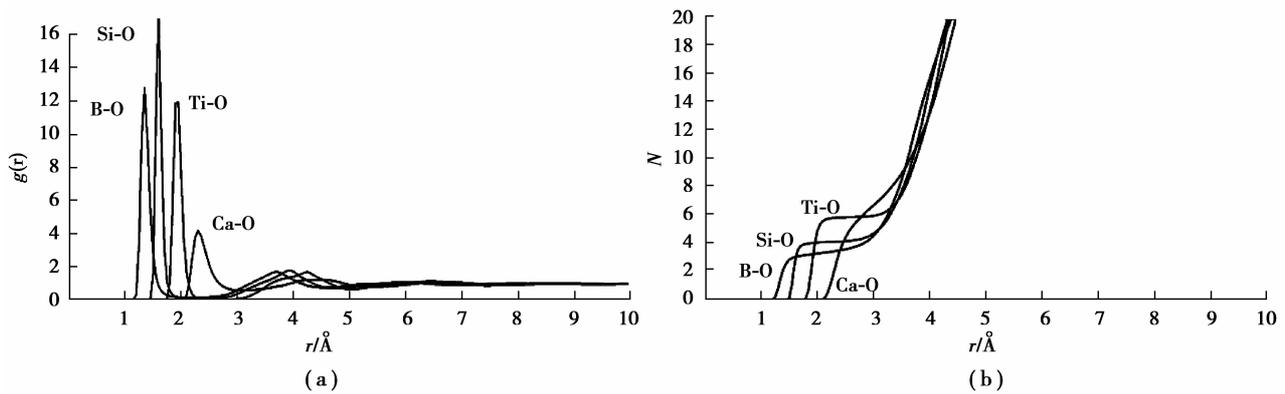


图 1 No.4 渣样径向分布函数(a)与配位数函数(b)

Fig.1 The (a) PDFs and (b) CNs of the No.4

式中:  $V$  为体系的体积;  $N_i$  与  $N_j$  分别为两种离子的数目;  $n(r)$  表示以  $i$  离子为中心, 距离其为  $r \pm \Delta r/2$  的球壳内  $j$  离子的个数。通过对径向分布函数积分至第一峰波谷位置计算得到的配位数信息可以反映近程聚合结构的配位情况, 表达式见式(4):

$$N_{ij}(r) = \frac{4\pi N_j}{V} \int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr, \quad (4)$$

式中:  $N_{ij}(r)$  代表以  $i$  离子为中心周围最近距离的配位  $j$  离子的个数, 它对于无定形态的高温冶金熔渣结构是很好的信息描述手段。

图 1(a) 中径向分布函数首峰位置横坐标表明了保护渣中 Si-O、B-O、Ti-O、Ca-O 的键长分别为 1.6、1.35、1.95、2.3 Å。根据保护渣中各离子对键长及其径向分布函数首峰尖锐程度可知, CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣中 B、Si 与 O 的结合能力最强, Ti 次之, Ca 最弱。对于 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 保护渣熔渣结构而言, 作为液态渣中主要组分的 B、Si 与 O 的结合能力强, 形成了相对稳定的网络结构。比较而言, 保护渣中 Ca-O 离子对的键长最长且首峰圆润, 说明 Ca-O 离子对不稳定。Ti-O 离子对的首峰与 Ca-O 相比仍然较尖锐, 说明其结合键的稳定性介于 Si-O 键与 Ca-O 键之间, 且性质更加接近 Si-O 键。

由图 1(b) 可知, 保护渣中 Si-O 配位数约为 4, 在熔渣中形成 Si-O 四面体, B-O 配位数约为 3.5, 形成三配位的三角体与四配位的四面体, Ti-O 的配位数约为 6, 形成六配位的八面体结构, 配位数与整数值有所偏差说明了有其他配位结构的存在; 从图 1(b) 中还可看出与 Si-O、B-O、Ti-O 配位数函数存在平台形式的变化不同, Ca-O 配位数函数无明显平台形式变化说明其配位结构很不稳定, 正是这种不稳定导致了渣中 Ca<sup>2+</sup> 有很强解聚能力, 因此, 通常把 Ca<sup>2+</sup> 称作网格修饰子, 从宏观上看, 也致使熔渣熔化温度以及黏度的下降。而 B-O 比 Si-O、Ti-O 更不稳定的微观结构配位数平台变化说明 B-O 的配位数有一定范围的较大变动, 而配位数的变化会明显改变熔渣宏观性质。文献[18]表明, 保护渣中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数由 4% 升至 10%, 转折点温度将由 1 220 °C 降至 1 170 °C, 说明硼含量的改变显著影响保护渣熔化温度, 这一现象可以从 B-O 配位结构的改变得到解释。对于保护渣中的 Ti 而言, Ti、Ca 与氧的结合具有接近的配位结构, 说明 Ti 在该保护渣系中与 Ca 有类似的作用, 相比而言, Ti-O 具有稳定的配位平台而 Ca-O 却没有, 且 Ti-O 键长较短, 说明它吸引 O 的能力比 Ca 强。

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 含量对配位结构信息的影响

为研究 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣系动态配位结构信息, 得到不同 TiO<sub>2</sub> 含量对渣系配位结构的影响规律, 由计算得到的 6 组模拟结果, 绘制出反映近程结构的配位数变化规律图(图 2)。由图 2 可知, 保护渣中 [SiO<sub>4</sub>] 四面体、[BO<sub>3</sub>] 三角体和 [BO<sub>4</sub>] 四面体以及 [TiO<sub>6</sub>] 八面体的稳定性各有差异, 随着 TiO<sub>2</sub> 的含量从 0 增加到 25%, 各离子对的配位数均发生了明显变化, 渣中 Si-O 配位数从 4.3 下降到 4.1, B-O 配位数从 3.6 下降到 3.4, Ti-O 配位数从 6 下降到 5.8。对于 TiO<sub>2</sub> 组分一定的单一曲线, B-O 离子对的配位平台变化区间较长, 说明其稳定性不及 Si-O 离子对。从各离子配位数还可发现, 仍有一定量高于四配位的 Si 以及低于六配位的 Ti, 对于 B, 有相当部分的为 [BO<sub>4</sub>] 四面体结构<sup>[19]</sup>。

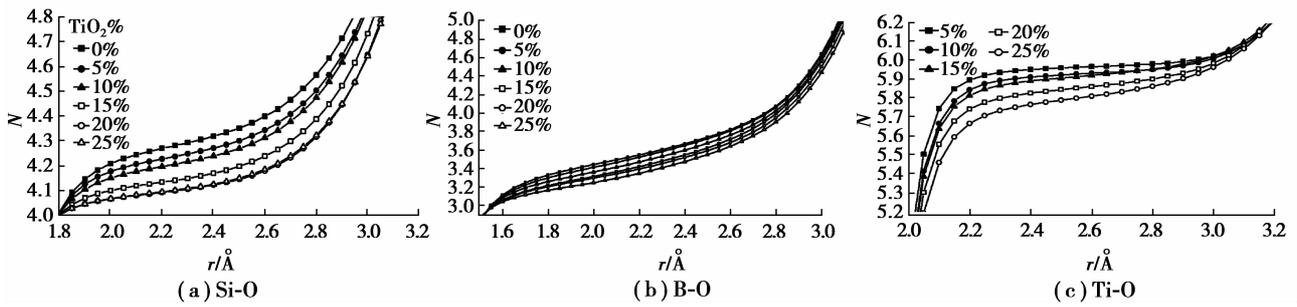


图 2 Si-O(a)、B-O(b)、Ti-O(c)平均配位数随 TiO<sub>2</sub> 质量分数的变化

Fig.2 The CNs of the atomic pair (a) Si-O, (b) B-O, (c) Ti-O with varying mass fraction of TiO<sub>2</sub>

各离子对具体配位情况如图 3 所示,图 3 表示了随 TiO<sub>2</sub> 的增加渣中 Si、B、Ti 不同配位数的比例分布情况。由图 3(a)可知,保护渣中 80% 以上的 Si 都是以 Si-O 四面体的形式存在,另有一些 Si 以五配位的形式,而极少部分 Si 出现六配位的情况。随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,Si-O 四面体的含量从 76% 增加到 92%,说明 TiO<sub>2</sub> 有利于 Si-O 四面体单元的形成,对熔渣稳定性具有促进作用。有学者通过实验对 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub> 渣系熔点进行研究,结果表明,TiO<sub>2</sub> 含量增加会提高该渣系熔点<sup>[20]</sup>,从笔者的计算模拟结果来看,导致这一结果的主要原因之一是由于 TiO<sub>2</sub> 含量增加使更多 Si-O 四面体形成,从而提高了熔渣熔点。根据图 3(b),B 在保护渣中的形态只存在[BO<sub>3</sub>]三角体、[BO<sub>4</sub>]四面体,且这两种形态都在以其含量 50% 处为对称轴此消彼长,随着 TiO<sub>2</sub> 的加入,B 的配位变动幅度较大,[BO<sub>3</sub>]三角体比例从 43% 单调增加到 72%, [BO<sub>4</sub>]四面体从 57% 单调减小至 28%,TiO<sub>2</sub> 含量变化会引起[BO<sub>3</sub>]三角体、[BO<sub>4</sub>]四面体含量变化。文献的研究结果表明:在五元渣系 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub> 中,当 Na<sub>2</sub>O 浓度由 0 增加到 25%, [BO<sub>4</sub>]四面体比例从 55% 增加至 75%<sup>[21]</sup>,说明 Na<sub>2</sub>O 含量变化会引起[BO<sub>3</sub>]三角体、[BO<sub>4</sub>]四面体含量变化,其中 Na<sub>2</sub>O 增加会使[BO<sub>4</sub>]四面体增加,而 TiO<sub>2</sub> 却使[BO<sub>4</sub>]四面体减少。值得关注的是,在 TiO<sub>2</sub> 含量从 5% 到 15% 的区间内,曲线斜率突然增大而后变缓,这种现象与“硼反常”现象有关<sup>[22]</sup>。文献[21]通过实验测得在硼硅酸盐中当  $w(B_2O_3)/w(R_2O)=1$  时,其热膨胀系数达到极小值,从本质上看这种熔渣宏观性质的突变是由渣中 B 的配位数剧烈变化所引起。同时,B 的配位变化也说明保护渣中 TiO<sub>2</sub> 使之前 B 取代 Si 与 O 形成的[BO<sub>4</sub>]架状结构像层状结构变化,这会使熔渣流动性增强。而由图 3(c),随着 TiO<sub>2</sub> 的增加,六配位的 [TiO<sub>6</sub>]八面体由 96% 单调减少到 77%,与此同时,其低配位形式,特别是五配位却逐渐增多,说明少量的 TiO<sub>2</sub> 有利于形成八面体结构。可以据此图得到随着保护渣中 TiO<sub>2</sub> 的增加,渣中应耦合如式(5)所示的 3 种平衡,括号内的数字表示相应的配位数:

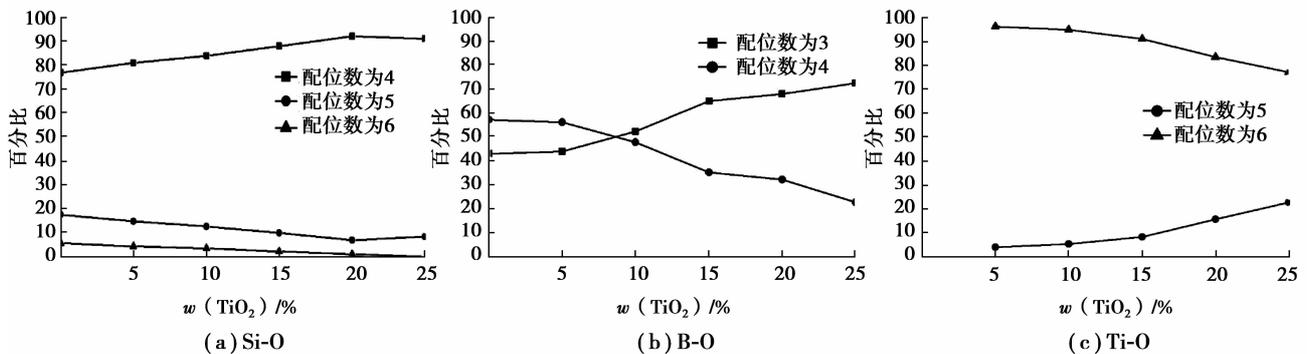


图 3 Si-O(a)、B-O(b)、Ti-O(c)配位数比例随 TiO<sub>2</sub> 质量分数的变化

Fig.3 The effect of content of TiO<sub>2</sub> on the coordination number of Si-O(a)、B-O(b) and Ti-O(c)

### 3 结 论

采用分子动力学模拟的计算方法研究了反映  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  无氟保护渣系微观结构特征的配位结构信息,分析了  $\text{TiO}_2$  组分含量对保护渣微观结构的影响。

1) 在  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  无氟保护渣中  $\text{TiO}_2$  质量分数为 15% 的条件下,保护渣中 Si-O、B-O、Ti-O、Ca-O 键长分别为 1.6、1.35、1.95、2.3 Å;该渣系中硼的配位结构只存在三配位的三角体和四配位的四面体,而 Ti 与 O 之间主要以六配位的八面体结构形式存在,且伴随着少量低配位结构形式。

2) 对于  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  无氟保护渣,不同  $\text{TiO}_2$  含量的保护渣其微观配位结构也各不相同:在碱度为 1.33 的条件下,当  $\text{TiO}_2$  质量分数区间为 5%~15% 时,渣中 B 会出现“硼反常”现象,此时,硼在渣中由架状结构急剧向层状结构转变,有利于促进  $\text{B}_2\text{O}_3$  对保护渣的助熔作用;同时,随  $\text{TiO}_2$  含量的增加,保护渣微观结构中 Si 及 Ti 的配位形式也发生明显变化,分别向四配位结构及五配位结构转化。

#### 参考文献:

- [1] 于雄,文光华,唐萍,等.  $\text{F}^-$  对高铝钢连铸保护渣理化性能的影响[J]. 过程工程学报, 2010, 10(6): 1153-1153.  
YU Xiong, WEN Guanghua, TANG Ping, et al. Impact on the high aluminum steel mold fluxes physical and chemical properties of  $\text{F}^-$  [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(6): 1153-1153. (in Chinese)
- [2] Zaitsev A I, Leites A V, Litvina A D, et al. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting [J]. Steel Research, 1994, 65(9): 368-374.
- [3] 贾娟鱼, 白晨光. 含  $\text{TiO}_2$  三元渣系粘度计算模型[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2002, 25(12): 39-41.  
JIA Juanyu, BAI Chengguan, Slag containing  $\text{TiO}_2$ -based viscosity calculation model [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2002, 25(12): 39-41. (in Chinese)
- [4] Choi S Y, Lee D H, Shin D W, et al. Properties of F-free glass system as a mold flux: viscosity, thermal conductivity and crystallization behavior [J]. Journal of non-crystalline solids, 2004, 345: 157-160.
- [5] Fox A B, Mills K C, Lever D, et al. Development of fluoride-free fluxes for billet casting [J]. ISIJ international, 2005, 45(7): 1051-1058.
- [6] 陈蓓, 魏瑞航, 罗启泉, 等. 高炉钛渣和废玻璃生产矿渣微晶玻璃的研究[J]. 重庆大学学报, 1992, 15(4): 10.  
CHENG Bei, WEI Ruihang, LUO Qiquan, et al. Blast furnace slag and waste glass production research Slag Glass [J]. Journal of Chongqing University, 1992, 15(4): 10. (in Chinese)
- [7] Fox A B, Mills K C, Lever D, et al. Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting [J]. Isij International, 2005, 45(7): 1051-1058.
- [8] 韩文殿, 仇圣桃, 朱果灵. 无氟结晶器保护渣的发展[J]. 钢铁研究, 2003(4): 53-56.  
HAN Wendian, QIU Shengtao, ZHU Guoling Development of free-fluorid mold power [J]. Research On Iron and Steel, 2003(4): 53-56. (in Chinese)
- [9] Asada T, Yamada Y, Ito K. The estimation of structural properties for molten  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$  system by molecular dynamics simulations [J]. ISIJ international, 2008, 48(1): 120-122.
- [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] Sasaki Y, Iguchi M, Hino M. The role of Ca and Na ions in the effect of F ion on silicate polymerization in molten silicate system [J]. ISIJ international, 2007, 47(5): 638-642.
- [12] Wang Z, Shu Q, Chou K. Structure of  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  Glasses: a raman spectral study [J]. ISIJ international, 2011, 51(7): 1021-1027.
- [13] Busing W R. Interpretation of the crystal structure of  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  in terms of the born-mayer-huggins model [J]. The Journal of Chemical Physics Research, 1972, 57(7): 3008-3010.
- [14] 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.
- [15] Asada T, Yamada Y, Ito K. The estimation of structural properties for molten  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$  system by molecular dynamics simulations [J]. ISIJ international, 2008, 48(1): 120-122.
- [16] Sasaki Y, Iguchi M, Hino M. The role of Ca and Na ions in the effect of F ion on silicate polymerization in molten silicate

- system [J]. ISIJ international, 2007, 47(5): 638-642.
- [17] 于雄, 文光华, 唐萍, 等. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对高铝钢连铸保护渣理化性能的影响[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(1): 66-71.  
YU Xiong, WEN Guanghua, TANG Ping, et al. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the physico-chemical property of mold slag used for high-Al steel. Journal of Chongqing University, 2011, 34(1): 66-71. (in Chinese)
- [18] 童朝阳, 黄世萍. Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔体结构的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 105-108.  
TONG Zhaoyang, HUANG Shiping, Molecular dynamics simulation of melt structure of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 105-108. (in Chinese)
- [19] 徐冉, 宋波, 毛璟红. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub>钢渣体系熔化性能[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(11): 1422-1427.  
XU Ran, SONG Bo, MAO Yinghong. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub> system of steel slag melting performance [J]. Journal of Beijing university of science and technology, 2010, 32(11): 1422-1427. (in Chinese)
- [20] Delaunay J. Modeling oxide glasses with Born-Mayer-Huggins potentials: Effect of composition on structural changes [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 210(2): 232-242(11).
- [21] 赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
ZHAO Yanzhao, YIN Hairong. Glass technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [22] 何峰, 房玉, 刘佳, 等. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(2): 1-4.  
HE Feng, FANG Yu, LIU Jia, et al. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structure and property of borosilicate glass [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(2): 1-4. (in Chinese)

(编辑 王维朗)

~~~~~  
(上接第 126 页)

- [3] Craig K J, Dekock D J, Makgata K W, et al. Design optimization of a single-strand continuous caster tundish using residence Time Distribution data [J]. Isij International, 2001, 41(10): 1194-1200.
- [4] 蔡开科. 连铸坯质量控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 111.  
CHAI Kaike. Casting billet quality control [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 111. (in Chinese)
- [5] 李京社, 马昱, 常国平, 等. 四流“L型”中间包控流装置优化的水模拟研究[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(1): 30-35.  
LI Jingshe, MA Yi, CHANG Guoping, et al. Fourth-rate “L” type tundish curtains on optimization of water simulation [J]. Journal of Iron and Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(1): 30-35. (in Chinese)
- [6] Sahai Y, Emi T. Melt flow characterization in continuous casting tundishes [J]. Isij International, 1996, 36(6): 667-672.
- [7] Sahai Y, Burval M. Validity of Reynolds and Froude similarity criteria for water modeling of melt flow in tundishes [C]// Proceeding of Electric Furnac, 1992: 469-474.
- [8] 王宏斌, 唐海燕, 李京社, 等. 八流连铸中间包控流装置优化的水力学模拟[J]. 特殊钢, 2012, 30(3): 18-21.  
WANG Hongbin, TANG Haiyan, LI Jingshe, et al. Eight linger casting tundish curtains on optimization of hydraulics simulation [J]. Journal of Special Steel, 2012, 30(3): 18-21. (in Chinese)
- [9] 谢健, 郑淑国, 吴永来, 等. 五流 T 型中间包内控流装置的水模型实验[J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(4): 285-289.  
XIE Jian, ZHENG Guoshu, WU Yonglai, et al. Within five flow T type tundish curtains on device of water model experiment [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2002, 1(4): 285-289. (in Chinese)
- [10] 齐新霞, 包燕平. 六流方坯中间包流场的物理模拟和冶金效果[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(1): 11.  
QI Xinxia, BAO Yanping. Six flow billet and the physical simulation of flow field in tundish metallurgy effect [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 19(1): 11. (in Chinese)

(编辑 侯湘)