Al_2O_3 对熔融态高炉渣结构与黏度影响的分子动力学模拟

曹亚然，徐 博，王铮铮，田 晨，龙 跃
（华北理工大学 冶金与能源学院，河北 唐山 063210）

摘要：Al_2O_3 过高会引起高炉渣性能（尤其是流动性）的恶化，给高炉正常冶炼带来一系列不良的影响。为了研究 Al_2O_3 对熔融态高炉渣结构与性能的影响规律，本文利用分子动力学方法系统研究不同 Al_2O_3 质量分数下熔融态高炉渣的微观结构及黏度变化情况，基于 BMH 势函数分析径向分布函数（RDF）、配位数（CN）、键长、键角分布函数和均方位移（MSD）等微观结构信息。结果表明：熔体中 Si 和 Al 主要以 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体的形式存在，随着 Al 质量分数的增加，Si-O 和 Al-O的配位数逐渐向 4 靠近，预示着 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体的结构变得越来越稳定；熔体中 Si-O、Al-O、Ti-O、Mg-O、Ca-O键的键长分别为 1.59、1.77、2.35、2.29、2.31 Å，各键的键长随着 Al_2O_3 质量分数的增加并无明显变化；O-Si-O、O-Al-O、Si-O-Si 和 Si-O-Al 的键角分别在 109°、104°、145°、135°附近波动，其中 O-Si-O 键角分布曲线的峰高和峰宽保持最为稳定，再次表明高炉渣熔体内 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体结构基本不受 Al 质量分数的影响，是高炉渣网络结构中最为稳定的骨架结构。桥氧 Si-O-Si 质量分数降低，Al-O-Si 和 Al-O-Al 质量分数升高，非桥氧 Si-O-Ca、Al-O-Ca、Si-O-Ti、Si-O-Mg、Al-O-Ti、Al-O-Mg 质量分数呈下降趋势；利用均方位移（MSD）、爱因斯坦方程及黏度之间的关系函数，计算不同 Al_2O_3 质量分数下熔体内各原子的自扩散系数和黏度，结果表明：随着 Al_2O_3 质量分数的增加各原子的自扩散系数逐渐减小，黏度逐渐增大，当 Al_2O_3 质量分数超过 16% 时，黏度增加变得缓慢。

关键词：高炉渣；分子动力学；桥氧；四面体；黏度
中图分类号：X757；TF09 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764（2022）06－0057－09
doi：10.13403/j.sjqt.2022.06.085

Molecular dynamics simulation of effect of Al_2O_3 on structure and viscosity of molten blast furnace slag

CAO Yaran, XU Bo, WANG Zhengzheng, TIAN Chen, LONG Yue
(*College of Metallurgy and Energy, North China University of Technology, Tangshan* 063210, *Hebei, China*)

Abstract: Excessive Al_2O_3 will worsen the performance of blast furnace slag (especially fluidity) and bring a series of adverse effects on normal smelting of blast furnace. In order to study the influence of Al_2O_3 on the structure and properties of molten blast furnace slag, molecular dynamics method is used to systematically study the microstructure and viscosity changes of molten blast furnace slag with different Al_2O_3 mass fractions, and the microstructure informations such as radial distribution function (RDF), coordination number (CN), bond length, bond angle distribution function and mean square displacement (MSD) are analyzed based on BMH potential function. The results show that Si and Al in the melt mainly exist in the form of $[SiO_4]^{4-}$ and $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedrons. With the increase of Al mass fraction, the coordination number values of Si-O and Al-O gradually approach 4, which indicates that the structures of $[SiO_4]^{4-}$ and $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedrons become more and more stable. The bond lengths of Si-O, Al-O,

收稿日期：2022－10－06；**修回日期**：2022－11－06
基金项目：国家自然科学基金区域创新发展联合基金资助项目（U20A20271）；河北省自然科学基金资助项目（E2020209209）
作者简介：曹亚然（1997—），女，硕士研究生，从事冶金固废综合利用方面的研究。
通信作者：龙 跃（1976—），男，博士生导师，教授，从事冶金固废综合利用方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Ti-O, Mg-O and Ca-O in the melt are 1.59, 1.77, 2.35, 2.29 and 2.31 Å, respectively, and the bond lengths of each bond have no obvious change with the increase of Al_2O_3 mass fraction. The bond angles of O-Si-O, O-Al-O, Si-O-Si and Si-O-Al fluctuate around 109°, 104°, 145°, 135°, respectively, and the peak height and peak width of the O-Si-O bond angle distribution curve remain the most stable, which onceagain indicates that the $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral structure in the blast furnace slag melt is basically not affected by Al mass fraction, and it is the most stable skeleton structure in the blast furnace slag network structure. The mass fraction of bridging oxygen Si-O-Si decreases, the mass fraction of Al-O-Si and Al-O-Al increases, and the mass fraction of non-bridging oxygen Si-O-Ca, Al-O-Ca, Si-O-Ti, Si-O-Mg, Al-O-Ti and Al-O-Mg decreases. The self-diffusion coefficient and viscosity of each atom in the melt with different Al_2O_3 mass fraction are calculated by using the relation function between mean square displacement (MSD), Einstein equation and viscosity. The results show that with the increase of Al_2O_3 mass fraction, the self-diffusion coefficient of each atom gradually decreases, and the viscosity gradually increases. When Al_2O_3 mass fraction exceeds 16%, the viscosity increases slowly.

Key words: blast furnace slag; molecular dynamics; bridging oxygen; tetrahedron; viscosity

高炉渣是炼铁过程中形成的一种废渣，主要由 CaO、SiO_2、MgO、Al_2O_3 和 TiO_2 等组成，其组分之间占比的不同对渣铁分离、铁损率、脱硫能力等有重要影响。其中，高炉渣中 Al_2O_3 质量分数逐年增加，已超过传统意义上的质量分数界限(15%)，甚至达到17%以上水平，过高的 Al_2O_3 会给高炉运行及渣铁分离等带来困难。为了减轻 Al_2O_3 质量分数升高带来的不利影响，改善炉渣性能，保证高炉顺行，研究人员做了大量工作。胡心光等[1]系统研究了不同质量分数的 Al_2O_3 对炉渣高温黏度的影响并建立了高温黏度模型，发现温度升高能够有效降低 Al_2O_3 的化学活性。郭德勇等[2]研究了不同碱度对 CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-TiO_2 渣系黏度的影响，发现除了 Al_2O_3 对体系黏度有影响外，加入适量的 TiO_2 也能够有效调节炉渣的黏度。张宗旺等[3]、沈峰满等[4]、李福民等[5]为了降低 Al_2O_3 质量分数，向炉渣中添加 MgO、CaO 等来改善炉渣的流动性。

在冶炼过程中，高炉渣处于高温状态，利用常规仪器很难观察到其微观结构的变化。而采用分子动力学模拟的方法研究硅酸盐、铝酸盐等的微观结构及性能变化，能直接反映物质在高温下的原子尺寸结构信息。XUAN 等[6]采用分子动力学方法对炉渣中 CaO 影响炉渣解聚机制进行系统研究，发现 CaO 可以促进 Si-O 键的断裂，显著降低炉渣的黏度、熔点和热传导性能。张璐等[7]研究发现，当 Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 玻璃体系中的 Na 和 Al 比值比较低时，体系中出现 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体三配位现象，并且该四面体随着 Na 和 Al 比值的增加而逐渐减少。WANG 等[8]、SHARMA 等[9]、SUN 等[10]发现 B_2O_3 和 CaF_2 均可作为熔剂降低 CaO-SiO_2-Fe_2O_3 体系的熔点温度，且 B_2O_3 助熔效果更显著；并探究了助熔体系的热物理学规律。FAN 等[11]从键长键角、桥氧变化和自扩散系数等方面研究了 FeO 质量分数对 FeO-TiO_2-SiO_2 体系的结构和运输特性的影响。

本文利用 Materials Studio 分子动力学模拟软件从径向分布函数、配位数、键长、键角分布函数和均方位移等角度系统探究 Al_2O_3 质量分数对熔融态高炉渣微观组织的影响；从高炉渣微观结构转变和熔体黏度的关联出发，利用分子动力学阐述微观组织改变对高炉渣冶金性能的变化规律，通过控制 Al_2O_3 质量分数调控炉渣的冶金性能，从而提高经济效益。

1 计算方法

在利用分子动力学对熔融态高炉渣模拟的过程中，选择合适的势场及合理的参数是模拟成功的关键所在。本文采用修正的 BMH 势函数[12]对熔融态高炉渣进行模拟，此函数由一个短程排斥相和一个经修正的库伦项组成，其表达式如下。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$V_{ij}=\frac{q_iq_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}+A_{ij}\exp(-B_{ij}r_{ij})-\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}-\frac{D_{ij}}{r^8}\quad(1)$$

式中：V_{ij}表示粒子间相互作用的势能；r_{ij}代表原子 i 和 j 之间的距离，Å；q_i、q_j 为原子 i 和 j 的电荷，C；ε_0 为自由空间的介电常数；A_{ij}、B_{ij}、C_{ij}、D_{ij}为原子对间的势参数。

式(1)第一项为原子 i 和 j 之间的库伦势，在分子动力学计算中，不但要计算元胞内任意两个带残余电荷原子之间的相互作用力，还要计算跨越元胞的两个带残余电荷原子之间的相互作用力；第二项为近程排斥，在势函数中，排斥作用的影响是不可忽视的，这里的排斥主要指电子云间的重叠和原子核间的静电作用，这两种排斥都会使体系内的势能升高；最后两项是势函数中的吸引势，而势函数中的极化作用项可以省略不计。本文中所有体系参数[13-15]如表 1 所示。

表 1　BMH 势参数

Table 1　Parameters for BMH pair potential

i	j	$A_{ij}/10^5$ eV	$B_{ij}/Å^{-1}$	$C_{ij}/(eV\cdot Å^6)$
Ca	Ca	2.55	4.68	0
Ca	Mg	1.82	5.08	0
Ca	Ti	1.07	6.25	0
Mg	Mg	4.16	6.75	69.10
O	O	1.18	7.31	0
O	Si	1.98	5.77	0
O	Ca	1.52	4.93	0
O	Mg	1.06	4.95	0
Si	Si	8.32	8.77	27.50
Si	Ca	2.43	5.52	7.65
Si	Mg	5.86	7.64	46.50
Ti	Ti	3.51	6.25	0
Ti	O	2.40	6.06	0

国内某钢铁企业现场实际高炉渣化学成分如表 2 所示。本文以此钒钛高炉渣为基础，调整高炉渣中不同组分的质量分数，建立分子动力学模型，研究不同 Al_2O_3 质量分数对高炉渣不同组分的键长、配位数，键角，均方位移(MSD)及 T-O-T(T 代表 Si、Al、Ca、Mg、Ti)在高炉渣体系中的分布。在整个模拟过程中，根据不同组分的质量分数进行不同元素原子个数的设置，如表 3 所示。为了保证模拟过程中各组具有相近的初始条件，总原子数应尽量保持一致，本文原子总数为 2 158～2 182 个，其体系内各原子详细列于表 3 中，密度统一设为 2.90 g/cm。采用带有 Nose-Hoover 热浴的 NVT 系综，保证在整个模拟过程中系统的原子数量、体积和温度保持不变。初始温度为 5 000 K 下弛豫30 ps(皮秒，10^{-12} s)，得到粒子均匀的体系。

表 2　高炉渣的主要化学成分(质量分数)

Table 2　Main chemical composition of blast furnace slag　　%

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2
36.06	28.43	14.22	8.28	8.25

表 3　高炉渣组分及原子数目

Table 3　The composition of blast furnace slag and number of atoms

试验序号	高炉渣组分(质量分数)/%					原子数/个						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Ca	Si	Al	Ti	Mg	O	总计
1#	31.0	11	40.0	10	8	357	258	108	50	125	1 260	2 158
2#	30.5	12	39.5	10	8	352	254	118	50	125	1 262	2 161
3#	30.0	13	39.0	10	8	348	250	128	50	125	1 265	2 166
4#	29.5	14	38.5	10	8	343	246	138	50	125	1 267	2 169
5#	29.0	15	38.0	10	8	339	242	148	50	125	1 270	2 174
6#	28.5	16	37.5	10	8	334	238	156	50	125	1 269	2 172
7#	28.0	17	37.0	10	8	330	233	166	50	125	1 270	2 174
8#	27.5	18	36.5	10	8	325	229	176	50	125	1 272	2 177
9#	27.0	19	36.0	10	8	321	225	186	50	125	1 275	2 182

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

然后经过 30 ps 的时间降温到 2 000 K，降温速度为 1×10^{14} K/s，在 2 000 K 下弛豫 30 ps，再经过 20 ps 的时间降温到 1 773 K，这段时间的温降速度为 1×10^{13} K/s，在 1 773 K 再弛豫 30 ps，保证体系中原子混合均匀，并处于熔融状态。

2 试验结果及讨论

2.1 偏径向分布函数

利用径向分布函数(RDF)的方法可以实现对熔体及非金属做无序化的表征，可对从任意指定 A 原子为中心，半径为 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 的球壳内统计出 B 原子的概率，其表达方式[16]：

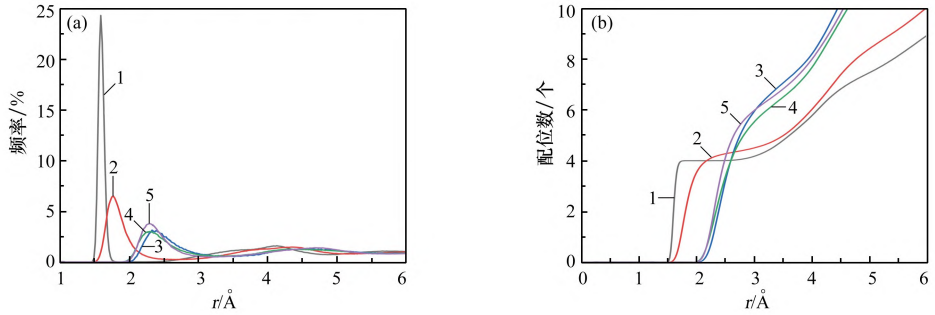
$$g_{\alpha\beta}=\frac{n(r)}{\rho_\beta V}\approx\frac{n(r)}{4\pi r^2\rho_\beta\delta_r} \tag{2}$$

式中：$g_{\alpha\beta}$为径向分布函数；α、β 代表两个原子；r 为距中心原子半径，Å；δ_r 为球壳厚度，Å；$n(r)$为球壳内粒子数，个；ρ_β 为理想晶体中 B 原子的密度，g/cm^3；V 为体积，cm^3。

另外，通过对径向函数进行积分可计算出 A 类原子周围 B 类原子的配位数($N_{\alpha\beta}$，个)，其表达式：

$$N_{\alpha\beta}=4\pi\int_0^r\rho_\beta g_{\alpha\beta}(r)r^2\mathrm{d}r \tag{3}$$

1#高炉渣系样品的 RDF 和配位数分析如图 1 所示。图 1(a)中曲线的峰值所对应的横坐标表示其所对应键的键长。由图 1 可知：Si-O、Al-O、Ti-O、Mg-O、Ca-O 的键长分别为 1.59、1.77、2.35、2.29、2.31 Å。计算结果与其他学者所作模拟结果相一致[11,17-19]。



(a) RDF；(b) 配位数

1—Si-O；2—Al-O；3—Ti-O；4—Mg-O；5—Ca-O。

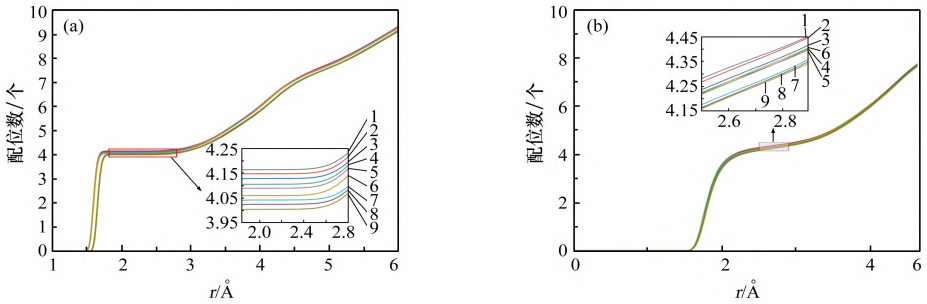
图 1 1#高炉渣体系样品的 RDF 和配位数分析结果

Fig. 1 The RDF and coordination number analysis results of sample 1# in the blast furnace slag system

众所周知，对于高炉渣熔体，其结构的主要骨架由$[SiO_4]^{4-}$和$[AlO_4]^{5-}$四面体网络结构构成，其中 Si-O 和 Al-O 的配位数越接近 4，其熔体结构越稳定。而在本文中，SiO_2 的质量分数明显大于 Al_2O_3 的质量分数，因此，$[SiO_4]^{4-}$四面体对高炉渣系熔体的稳定起主导作用。由图 1(b)可知：Si-O 曲线在配位数为 4 附近出现了一段平台，表明$[SiO_4]^{4-}$四面体结构非常稳定；而 Al-O 的配位数曲线平台斜率较大，表明$[AlO_4]^{5-}$四面体结构的稳定性略低于$[SiO_4]^{4-}$四面体。不同 Al_2O_3 质量分数对高炉渣系配位数的影响如图 2 所示。由图 2 可以看到，随着 Al_2O_3 质量分数的增加，Si-O 和 Al-O 配位数曲线的平台均逐渐的下移，且 Si-O 配位数的下降幅度更加稳定，Al_2O_3 质量分数每增加 1.0% 其配位数相应降低约 0.02，由 4.17 降到 4.01。而对于 Al-O 的配位数，其值由 4.28 降到 4.16，降幅约为 0.12。这种现象表明组成高炉渣骨架的$[SiO_4]^{4-}$和$[AlO_4]^{5-}$四面体结构随着 Al_2O_3 质量分数的增加变得更加稳定，预示着高炉渣熔体的流动性会逐渐减弱，黏度逐渐增加。

1#和9#试样的结构模拟如图 3 所示。由图 3 可以看到：$[SiO_4]$和$[AlO_4]$四面体均匀分布在网络间隙内；此外，在四面体的间隙分布着 Ca 和 Mg 原子，而少数 Ti 和氧形成多面体。由此可见，Ca 与 Mg 作为修饰子，并没有参与到形成高炉渣的骨架。9#试样中$[AlO_4]^{5-}$四面体的数量明显高于1#试样，同时$[SiO_4]^{4-}$四面体的

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

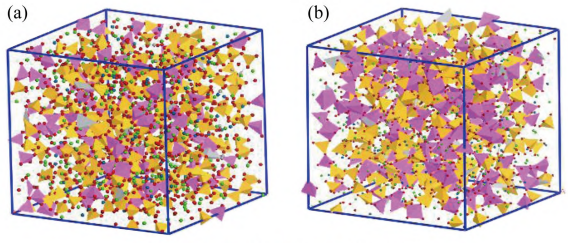


配位数：（a）Si-O；（b）Al-O

Al_2O_3 质量分数/%：1—11；2—12；3—13；4—14；5—15；6—16；7—17；8—18；9—19。

图 2　高炉渣系 Si-O 和 Al-O 的配位数

Fig. 2　The coordination number of Si-O and Al-O for the blast furnace slag system



（a）1#；（b）9#

图 3　1#和 9#试样的原子构型

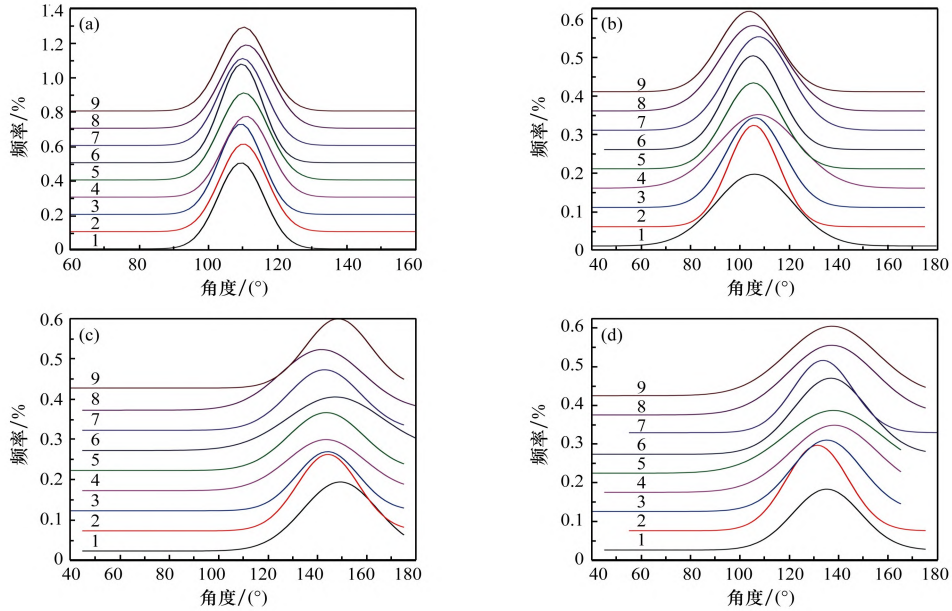
Fig. 3　A snapshot of the atomic configurations of 1# and 9#

（注：黄色或浅色四面体代表氧化硅，粉色或深色四面体代表氧化铝）

数量明显低于 1#试样。由此可见，$[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体数量随着高炉渣体系内的 SiO_2 和 Al_2O_3 质量分数的变化而相应变化。

2.2　键角分布的影响

高炉渣系键角的分布如图 4 所示。由图 4 可知，随着 Al_2O_3 质量分数的增加，键角分布变化不大，始终位于 109°附近。由此可见，Al_2O_3 质量分数的变化对 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体结构的影响不大。而对于 O-Al-O、Si-O-Si 和 Si-O-Al 的键角分别在 104°、145°、135°附近浮动，但其峰宽却没有明显的规律，这说明熔体的网络结构具有一定的波动性。



（a）O-Si-O；（b）O-Al-O；（c）Si-O-Si；（d）Si-O-Al

Al_2O_3 质量分数/%：1—11；2—12；3—13；4—14；5—15；6—16；7—17；8—18；9—19。

图 4　高炉渣系键角的分布

Fig. 4　Distribution of bond angles in the blast slag system

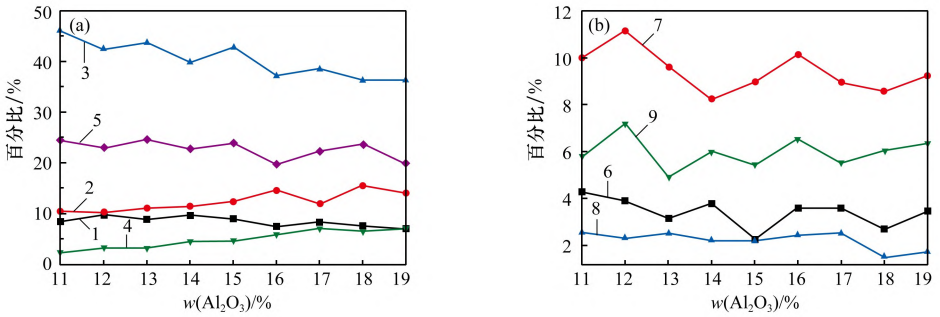
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 对桥氧和非桥氧的影响

在 SiO_2 和 Al_2O_3 高炉渣体系内，O^{2-} 同时与 Si^{4+} 或 Al^{3+} 离子相连形成的键结构称之为桥氧，它连接两个四面体结构(本文中主要为 $[SiO_4]^{4-}$ 或 $[AlO_4]^{5-}$)。如果四面体结构中的 O^{2-} 没有与其它四面体结构中的 Si^{2+} 或 Al^{3+} 相连称之为非桥氧。对于 O^{2-} 既没有与 Al^{3+} 相连，也没与 Si^{4+} 相连则称之为自由氧[14,20]。结合图 3 可以看到，高炉渣主要由 $[SiO_4]^{4-}$ 或 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体结构相互连接组成，以 Si^{4+} 和 Al^{3+} 称为网络形成体构成高炉渣的主体骨架。而高炉渣中的 MgO 和 CaO 中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 两种离子作为网络改变剂离子不能够形成四面体配位，不参与高炉渣主体骨架搭建，但会破坏 Si-O 网络，断裂氧桥，从而形成非桥氧离子，降低熔体黏度[21]。

高炉渣系中 T-O-T 的分布如图 5 所示。由图 5 可以看到，随着 Al_2O_3 质量分数的增加，桥氧 Si-O-Al 和 Al-O-Al 占比分别由 10.56% 和 2.46% 增加到 15.8% 和 6.6%，分别增加 5.24 和 4.14 个百分点。而氧桥 Si-O-Si 占比略有下降，由 9.83% 降到 7.63%，下降了 2.2%；产生这种现象符合 Al 规避原则[22]，即形成 Si-O-Al 的键能最低，其次为 Si-O-Si，形成 Al-O-Al 的键能最高。由于高炉渣中 Al_2O_3 质量分数逐渐增大，而 SiO_2 的质量分数逐渐减少，即高炉渣中 Al^{3+} 质量分数增加，Si^{2+} 质量分数减少，根据 Al 规避原则，高炉渣中的桥氧 Si-O-Al 会随着 Al 质量分数的增加而增加。

另外，非桥氧 Si-O-Ca、Al-O-Ca 随着高炉渣体系中 CaO 质量分数的减少而降低，如图 5(a)所示。同样，随着高炉渣体系内 Si^{4+} 的减少，非桥氧 Si-O-Mg、Si-O-Ti 占比也呈下降趋势。但是对于非桥氧 Al-O-Ti 则随着 Al_2O_3 的增加却逐渐减少，产生这种现象的主要原因是 Al^{3+} 更倾向于形成 Al-O-Si 和 Al-O-Mg[23]。



1—Si-O-Si；2—Si-O-Al；3—Si-O-Ca；4—Al-O-Al；5—Al-O-Ca；6—Si-O-Ti；7—Si-O-Mg；8—Al-O-Ti；9—Al-O-Mg。

图 5 不同 Al_2O_3 质量分数高炉渣中 T-O-T 的分布

Fig. 5 Distribution of T-O-T in the blast furnace slag system with different Al_2O_3 mass fraction

2.4 自扩散系数和黏度的影响

熔融态高炉渣体系中各原子始终处于运动状态，各原子的运动状态将直接影响到熔体的黏度，而黏度是影响高炉渣冶金性能一个非常重要的参数，直接影响到渣铁分离、铁损率、脱硫能力等。通过分子动力学方法分析粒子的运动轨迹并计算出高炉渣体系内各粒子运动的均方位移(MSD)，结合爱因斯坦扩散方程能够求得各原子的自扩散系数[24]，并根据扩散系数与黏度的关系计算出高炉渣的黏度。其公式如(4)~(6)所示：

$$M = \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} | r_{i(t)} - r_{i(0)} |^2\right) \tag{4}$$

式中：M 为粒子的均方位移；N 为粒子总数，个；$r_{i(0)}$ 是 i 原子在 0 时刻的位置矢量，Å；$r_{i(t)}$ 是 i 原子在 t 时刻的位置矢量，Å。

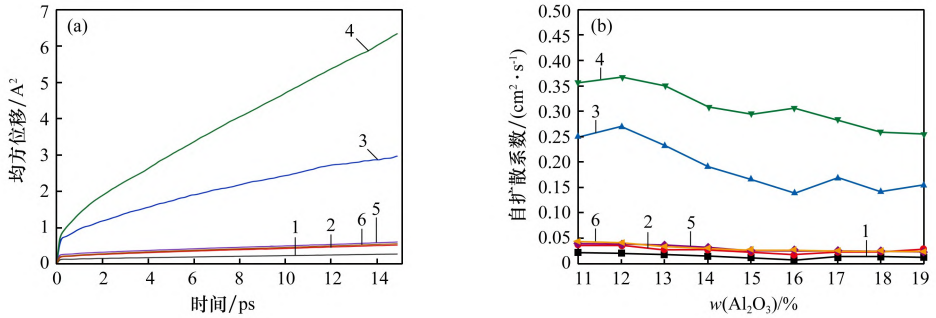
$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6}\frac{\mathrm{d}[\Delta\bar{r}(t)^2]}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

$$\eta = \frac{K_B T}{D\lambda} \tag{6}$$

式中：η 为黏度系数，J/(m·s)；K_B 为波尔斯曼常数；T 为温度，K；λ 为扩散离子的平均扩散距离，Å。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1#试样各元素的均方位移(MSD)如图 6(a)所示。由图 6(a)可知，Mg^{2+} 离子的运动位移最大，其顺序：$Mg^{2+} > Ti^{4+} > Ca^{2+} > O^{2-} > Al^{3+} > Si^{4+}$。由此可见，网络改变剂离子的 Mg^{2+} 在熔体内的运动最为活跃，而 Si^{4+} 作为网路形成剂的重要元素则最为稳定。图 6(b)是不同 Al_2O_3 质量分数高炉渣各原子自扩散系数变化曲线。由图 6(b)可知，随着 Al_2O_3 质量分数的增加，各原子扩散系数呈下降趋势，其中 Al_2O_3 质量分数小于 16% 时下降较快，大于 16% 时则下降变缓。



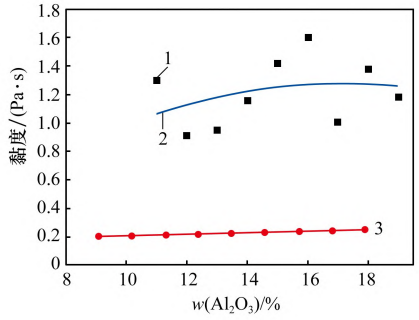
(a) 均方位移；(b) 自扩散系数

1—Si；2—Al；3—Ti；4—Mg；5—Ca；6—O。

图 6　不同 Al_2O_3 质量分数高炉渣各原子均方位移(MSD)和自扩散系数变化曲线

Fig. 6　Variation curve of atomic mean square displacement (MSD) and self-diffusion coefficient of blast furnace slag with different Al_2O_3 mass fraction

不同 Al_2O_3 质量分数熔融高炉渣黏度变化曲线如图 7 所示。由图 7 可知：随着 Al_2O_3 质量分数的增加，高炉渣的黏度呈整体上升趋势，当 Al_2O_3 质量分数超过 16% 时，上升幅度变小。Al_2O_3 属于两性氧化物，在碱性高炉渣熔体中呈现弱酸性，即 Al_2O_3 能够吸收熔融态高炉渣中的自由 O^{2-} 形成 $[AlO_4]^{5-}$。根据 Al 规避原则，形成的 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体结构更容易与 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体结合，而非与 $[AlO_4]^{5-}$ 结合。图 5(a)中桥氧 Al-O-Si 随 Al_2O_3 质量分数变化的分布曲线也很好地反映了这一现象。由于由 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体相连接而构成的网络稳定性高于 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体相连形成的网络，使得高炉渣熔体结构更加稳定，黏度增加。通常情况下，SiO_2 作为网络形成剂是高炉渣的主要骨架，如果降低 SiO_2 的质量分数会导致高炉渣熔体的黏度降低，增加流动性。但在本文试验中，在降低 SiO_2 质量分数(4%)的同时增加了 Al_2O_3 质量分数(8%)后，高炉渣体系黏度不降反升，这是由于 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体可以部分代替 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体构成高炉渣的网络骨架而保持甚至提高其结构和性能[25]。另外，CaO 中分离出来的自由 O^{2-} 能够破坏 Si-O 网络，断裂氧桥，降低高炉渣黏度[15,26]，根据图 5(a)所示高炉渣体系内非桥氧 Si-O-Ca 的质量分数下降明显，这预示着从 CaO 中分离出来的自由 O^{2-} 减少，降低了高炉渣熔体结构的解聚，增大了黏度。然而，当 Al_2O_3 质量分数达到 16% 时熔体黏度增加幅度开始变缓，产生这种现象的原因：熔体内作为网络骨架的桥氧 Si-O-Al 数量由于 Si 质量分数的减少而增长变缓，相应的聚合度增加变缓，导致黏度增幅变小。



1—模拟值；2—拟合曲线；3—试验曲线。

图 7　不同 Al_2O_3 质量分数熔融高炉渣黏度变化曲线

Fig. 7　Variation of viscosity of blast furnace slags with different Al_2O_3 mass fraction

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

为了进一步验证模拟的有效性，将模拟结果与文献[27]的实验结果进行比较，可以看到，模拟黏度值与实验测量黏度值的变化趋势基本一致，但偏差较大。产生这种现象的原因：① 所测熔渣中存在着其它杂质元素，降低了网络聚合度；② 分子动力学模拟的势函数具有半经验性，未来还需要现场生产实际与实验室实验相结合，进一步修改完善模拟过程中的体系各原子间的势场参数，提高模拟计算结果与现场生产的准确性，为改善高炉渣性能提供更加可靠的理论依据。

本文利用分子动力学计算得到钒钛高炉渣的黏度预测曲线，该曲线可观察到 Al_2O_3 质量分数超过16%后，Al_2O_3 对高炉渣的黏度影响不明显，渣系流动性受 Al_2O_3 质量分数的影响较小，这与穆红旺等[28]研究的 Al_2O_3 质量分数对高铝中钛型高炉渣黏度影响的结果基本一致。因此，若利用 Al_2O_3 改善高炉渣应让体系中 Al_2O_3 质量分数低于16%比较合理。

3 结 论

本文利用分子动力学模拟方法解释在1 773 K条件下不同 Al_2O_3 质量分数的高炉渣结构和黏度的变化，以微观形式再现高炉渣结构的变化规律，得到如下结论。

（1）$[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体是高炉渣的主要网络骨架，熔体中 Al_2O_3 质量分数的增加提高了 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体结构的稳定性，降低了网络结构的解聚度。

（2）改变 Al_2O_3 质量分数对熔融态高炉渣体系中Si-O、Al-O、Ti-O、Mg-O、Ca-O键的键长基本没有影响，但O-Si-O、O-Al-O、Si-O-Si和Si-O-Al键的键角分布在峰宽和最高峰对应的角度值都发生了变化，反映出不同 Al_2O_3 质量分数对熔融态高炉渣的网络结构有明显影响

（3）随着 Al_2O_3 质量分数的增加，桥氧Si-O-Al和Al-O-Al占比分别由10.56%和2.46%增加到15.8%和6.6%，分别增加了5.24和4.14个百分点。而氧桥Si-O-Si占比略有下降，由9.83%降到7.63%，下降了2.2个百分点；增加的桥氧Si-O-Al和Al-O-Al是熔融态高炉渣解聚度降低的主要因素。

（4）随着 Al_2O_3 质量分数的增加，各原子的自扩散系数逐渐减小，黏度逐渐增大，当 Al_2O_3 质量分数超过16%时，黏度增加变得缓慢。模拟黏度值与实验测量黏度值偏差较大，需要在后续的研究中不断完善。

参考文献：

[1] 胡心光，沈峰满，郑海燕，等. 温度对 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 高炉渣系 Al_2O_3 活度的影响[J]. 钢铁，2022，57(4)：25－33.
HU Xinguang，SHEN Fengman，ZHENG Haiyan，et al. Effect of temperature on Al_2O_3 activity in $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ blast furnace slag system[J]. Iron & Steel，2022，57(4)：25－33.

[2] 郭德勇，张杰，鲁德昌，等. 碱度对 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-TiO_2$ 渣系黏度的影响[J]. 钢铁，2014，49(10)：13－17.
GUO Deyong，ZHANG Jie，LU Dechang，et al. Effect of R on viscosity of $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-TiO_2$ in blast furnace slags[J]. Iron & Steel，2014，49(10)：13－17.

[3] 张宗旺，周卫，赵晓骏，等. 高 Al_2O_3 含量高炉炉渣的流动性能研究[C]//冶金研究中心2005年“冶金工程科学论坛”论文集. 北京：北京科技大学，2005：87.
ZHANG Zongwang，ZHOU Wei，ZHAO Xiaojun，et al. The fluidity study of BF slag with higher Al_2O_3 content[C]//“Metallurgical Engineering Science Forum” of Metallurgical Research Center in 2005. Beijing：University of Science and Technology Beijing，2005：87－92.

[4] 沈峰满，郑海燕，姜鑫，等. 高炉炼铁工艺中 Al_2O_3 的影响及适宜 $w(MgO)/w(Al_2O_3)$ 的探讨[J]. 钢铁，2014，49(1)：1－6.
SHEN Fengman，ZHENG Haiyan，JIANG Xin，et al. Influence of Al_2O_3 in blast furnace smelting and discussions on proper $w(MgO)/w(Al_2O_3)$ ratio[J]. Iron & Steel，2014，49(1)：1－6.

[5] 李福民，吕庆，胡宾生，等. 高炉渣的冶金性能及造渣制度[J]. 钢铁，2006(4)：19－22.
LI Fumin，LÜ Qing，HU Bingsheng，et al. Metallurgical properties of BF slag and slagging regime[J]. Iron & Steel，2006(4)：19－22.

[6] XUAN W，WANG H，XIA D. Depolymerization mechanism of CaO on network structure of synthetic coal slags[J]. Fuel Process Technol，2019，187：21－27.

[7] 张璐，田英良，李俊杰，等. Na/Al比对 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系微观结构的分子动力学模拟研究[J]. 燕山大学

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

学报,2017,41(4):317－322;328.
ZHANG Lu, TIAN Yingliang, LI Junjie, et al. Molecular dynamics simulation of microstructure of Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass system with Na/Al ratio[J]. Journal of Yanshan University, 2017,41(4):317－322;328.

[8] WANG H M, YANG L L, LI G R, et al. Effects of B_2O_3 and CaF_2 on melting temperatures of CaO-SiO_2-Fe_2O_3 system fluxes[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2013,20(6):21－24.

[9] SHARMA L, CHHIBBER R. Design & development of SAW fluxes using CaO-SiO_2-CaF_2 and CaO-SiO_2-Al_2O_3 flux systems[J]. Ceram Int,2020,46(2):1419－1432.

[10] SUN J L, JIE J C, ZOU Q C, et al. Boron removal from molten silicon using CaO-SiO_2-BaO-CaF_2 slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(12):3299－3304.

[11] FAN H, WANG R, XU Z, et al. Structural and transport properties of FeO-TiO_2-SiO_2 systems: Insights from molecular dynamics simulations[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021,571:121049.

[12] JIANG C, LI K, ZHANG J, et al. Effect of MgO/Al_2O_3 ratio on the structure and properties of blast furnace slags: A molecular dynamics simulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018,502:76－82.

[13] WU T, WANG Q, YU C, et al. Structural and viscosity properties of CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO slags based on molecular dynamic simulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 450:23－31.

[14] CHEN Y, PAN W, JIA B, et al. Effects of the amphoteric behavior of Al_2O_3 on the structure and properties of CaO-SiO_2-Al_2O_3 melts by molecular dynamics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2021,552:120435.

[15] WU T, HE S, LIANG Y, et al. Molecular dynamics simulation of the structure and properties for the CaO-SiO_2 and CaO-Al_2O_3 systems[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015,411:145－151.

[16] 王照猛,朱雪梅,陈淑勇,等. 分子动力学模拟研究混合碱土金属对无碱硼铝硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2020,39(10):3340－3346.
WANG Zhaomeng, ZHU Xuemei, CHEN Shuyong, et al. Effect of mixed alkaline earth on structure and properties of alkali-free boron aluminum silicate glasses via molecular dynamics simulations[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020,39(10):3340－3346.

[17] HONG N V, HA N T T, HUNG P K, et al. Pressure-induced structural change of CaO-Al_2O_3-SiO_2 melt: Insight from molecular dynamics simulation[J]. Materials Chemistry and Physics,2019,236:121839.

[18] ZHANG P, HUI W, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation for the rapid solidification process of MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(12－13):1465－1473.

[19] MONGALO L, LOPIS A S, VENTER G A. Molecular dynamics simulations of the structural properties and electrical conductivities of CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 melts[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2016,452:194－202.

[20] JIANG C, LI K, ZHANG J, et al. The effect of CaO and MgO on the structure and properties of coal ash in the blast furnace: A molecular dynamics simulation and thermodynamic calculation[J]. Chemical Engineering Science,2019,210:115226.

[21] JIANG C, LI K, ZHANG J, et al. The effect of CaO(MgO) on the structure and properties of aluminosilicate system by molecular dynamics simulation[J]. Journal of molecular liquids, 2018,268:762－769.

[22] LEE SK, STEBBINS JF. Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al = 1: quantification of framework disorder[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000,270(1):260－264.

[23] ZHANG S, ZHANG X, LIU W, et al. Relationship between structure and viscosity of CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-TiO_2 slag[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2014,402:214－222.

[24] NEVINS D, SPERA F J, GHIORSO M S. Shear viscosity and diffusion in liquid $MgSiO_3$: Transport properties and implications for terrestrial planet magma oceans[J]. American Mineralogist,2009,94(7):975－980.

[25] ZHENG K, ZHANG Z, YANG F, et al. Molecular dynamics study of the structural properties of calcium aluminosilicate slags with varying Al_2O_3/SiO_2 ratios[J]. ISIJ Internationa, 2012,52(3):342－349.

[26] WANG Z, WEN G, LIU Q, et al. Estimating the thermal conductivity of CaO-Al_2O_3-SiO_2 slags by equilibrium molecular dynamics simulations[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020,531:119851.

[27] 梁海丽,冯聪,储满生,等. Al_2O_3 对钒钛高炉渣冶金性能的影响及黏度预测模型[J]. 中南大学学报,2019,50(3):514－520.
LIANG Haili, FENG Cong, CHU Mansheng, et al. Effect of Al_2O_3 on metallurgical properties of blast furnace slags of vanadium-titanium magnetite and viscosity prediction model[J]. Journal of Central South University,2019,50(3):514－520.

[28] 穆红旺,张淑会,吕庆,等. 中性气氛下高铝中钛型高炉渣黏度的试验研究[J]. 钢铁,2012,47(6):18－21.
MU Hongwang, ZHANG Shuhui, LÜ Qing, et al. Experimental study on viscosity of blast furnace slag with medium titania and high alumina content under neutral atmosphere[J]. Iron and Steel,2012,47(6):18－21.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net