

熔剂与铝熔体润湿行为的分子动力学模拟

孙泽棠¹ 傅高升^{2,3} 王火生⁴ 陈鸿玲² 宋莉莉¹
(1. 宁德职业技术学院新能源与智能制造学院; 2. 福州大学机械工程与自动化学院;
3. 闽江学院; 4. 福建工程学院材料科学与工程学院)

摘 要 采用分子动力学模拟技术对铝熔体中熔剂与铝熔体及氧化铝的润湿行为进行研究,验证了等摩尔比(NaCl+KCl)(85%)+Na₃AlF₆(7.8%)+AlF₃(5.7%)+CaF₂(1.5%)熔剂为最优排杂熔剂组成,并通过 A356 铝屑在熔化过程的聚集情况做进一步验证。结果表明,该熔剂与 Al₂O₃ 的润湿性较好,与铝熔体的润湿性较差,且熔解氧化膜的能力较强,有利于排杂。

关键词 分子动力学模拟; 铝熔体; 熔剂

中图分类号 TG146.21; O411.3 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.10.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Molecular Dynamics Simulation of Wetting Behavior of Flux and Aluminum Melt

Sun Zetang¹, Fu Gaosheng^{2,3}, Wang Huosheng⁴, Chen Hongling², Song Lili¹

(1. School of New Energy and Intelligent Manufacturing, Ningde Vocational and Technical College;
2. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University; 3. Minjiang University;
4. School of Materials Science and Engineering, Fujian College of Engineering)

Abstract: Molecular dynamics simulation method was carried out to investigate the wetting behavior of flux with aluminum melt and Al₂O₃ in aluminum melt. The rationality of equimolar (NaCl + KCl) (85%) + Na₃AlF₆ (7.8%) + AlF₃ (5.7%) + CaF₂ (1.5%) flux as the optimum flux composition was verified, and the aggregation of A356 aluminum chips during the melting process was further verified. The results indicate that the flux has desirable wettability with Al₂O₃, which is poor with aluminum melt. The ability to melt the oxide film is strong, which is favorable for the discharge.

Key Words: Molecular Dynamics Simulation, Aluminum Melt, Flux

熔剂排杂作为铝熔体中排杂的重要方式,其应用十分广泛^[1],为获得良好的排杂效果,排杂熔剂的设计十分关键。按照传统方式,需要针对设计熔剂进行熔剂排杂净化试验来表征熔剂排杂效果,且试验过程中熔剂与铝熔体表面的润湿角很难测量。近年来,分子动力学模拟技术的发展使直接探究铝熔体中熔剂与铝熔体润湿性行为的界面关系成为可能^[2~4],为排杂熔剂的设计开发提供了新思路。分子动力学模拟技术近年来在金属结构与物质界面润湿行为中的研究十分广泛^[5,6]。王甜等^[7]采用分子动力学模拟技术,研究了纳米水滴在光滑壁面上的润湿行为;任红梅等^[8]采用分子动力学模拟方法研究水团簇在羟基化及不同链长硅烷化二氧化硅表面的微观润湿行为。王火生^[9]在熔剂特性及相图分析的基础上,设计了正交试验,初步确定等摩尔比(NaCl+KCl)(85%)+Na₃AlF₆(7.8%)+AlF₃(5.7%)+

CaF₂(1.5%)熔剂为最优排杂熔剂组成。针对该熔剂,应用分子动力学模拟方法验证其最优组成的合理性,并通过设计铝屑在熔剂中熔化的聚集试验验证模拟结果。该熔剂是以等摩尔比 NaCl-KCl 作为基础组元, $x(\text{Na}_3\text{AlF}_6):x(\text{CaF}_2):x(\text{AlF}_3)=52:38:10$ 的共晶成分(下称“Na₃AlF₆+CaF₂+AlF₃共晶成分”)作为辅助组元,通过改变辅助组元含量及成分,分析熔剂与铝熔体界面的润湿行为。

1 分子动力学模拟方法

将球型结构熔剂置于 Al₂O₃ 及 Al 润湿面的上方,球形半径为 2 nm,所构建的晶胞尺寸为 $a=15.2\text{ nm}$, $b=15.5\text{ nm}$, $c=30.8\text{ nm}$,真空层厚度为 30 nm。Al₂O₃-熔剂和铝熔体-熔剂的原子结构模型见图 1。通

收稿日期:2021-10-26;修改稿收到日期:2022-02-08
基金项目:福建省教育厅资助项目(SJT201801)
第一作者简介:孙泽棠,男,1993 年出生,讲师,福建宁德(355000),E-mail:1059333929@qq.com
通信作者:傅高升,男,1965 年出生,教授,福州(350116),E-mail:fugaosheng@fzu.edu.cn
引用格式:孙泽棠,傅高升,王火生,等. 熔剂与铝熔体润湿行为的分子动力学模拟[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(10):1 236-1 241.
SUN Z T, FU G S, WANG H S, et al. Molecular dynamics simulation of wetting behavior of flux and aluminum melt[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(10):1 236-1 241.

过 Materials Studio 软件数据库导入 γ - Al_2O_3 和 Al 晶体结构,(100)晶面作为润湿面,厚度为 6 个原子层。

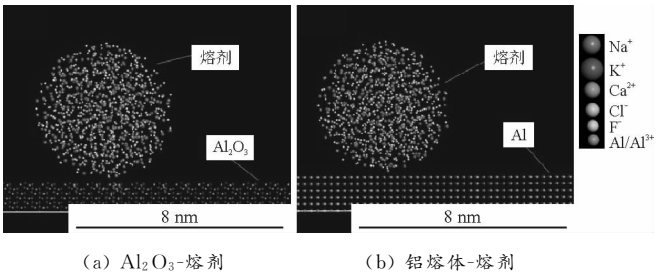


图 1 润湿行为模拟的原子结构模型

Fig.1 Atomic structure model for wetting behavior simulation

熔剂在铝熔体中 Al_2O_3 界面上分子动力学的吸附过程模拟在 Forcite 模块中进行,COMPASS II 作为力场类型^[10],模拟过程中的温度设置为 750 °C,在 NVT 系综下以步长 1 fs 各运行 1 500 ps。控温方法设置为 NHL^[11],控压方法设置为 Andersen^[12]。以步长间隔为 5 ps 输出原子的运动轨迹,并记录 300 个原子的运动轨迹。

2 模拟与试验结果

改变辅助组元含量,以 $(\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 共

晶成分作为辅助组元,选择在等摩尔比的 $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 组成中添加辅助组元含量分别为 10%、20% 熔剂与 15% 辅助组元含量进行对比,比较 3 种熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿行为的关系。选用约 1 000 个原子作为熔剂组成,其中共晶成分质量比分别为 10%、15%、20% (命名为 10% 共晶熔剂、15% 共晶熔剂和 20% 共晶熔剂),表 1 为经计算后各熔剂的离子数量配比。

表 1 各混合熔剂的离子数量

Tab.1 Quantities of ions in each mixed flux

熔剂组成	熔剂离子数量					
	Na^+	K^+	Cl^-	Ca^{2+}	Al^{3+}	F^-
10% 共晶熔剂	244	220	440	4	23	102
15% 共晶熔剂	242	206	412	6	34	150
20% 共晶熔剂	244	196	392	8	46	186

不同含量 $(\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 共晶熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿行为的分子动力学模拟结果见图 2。可以看出,3 种共晶熔剂均能与铝熔体中 Al_2O_3 润湿,随着时间推移,球形熔剂不断向 Al_2O_3 界面铺展。共晶成分含量为 15% 时,熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性最好,熔剂铺展更充分。初始模型中球形熔剂的高度与宽度比为 1 : 1,随熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 界面润湿进行,球形熔剂高度不断减小,宽度不断增加,因此可

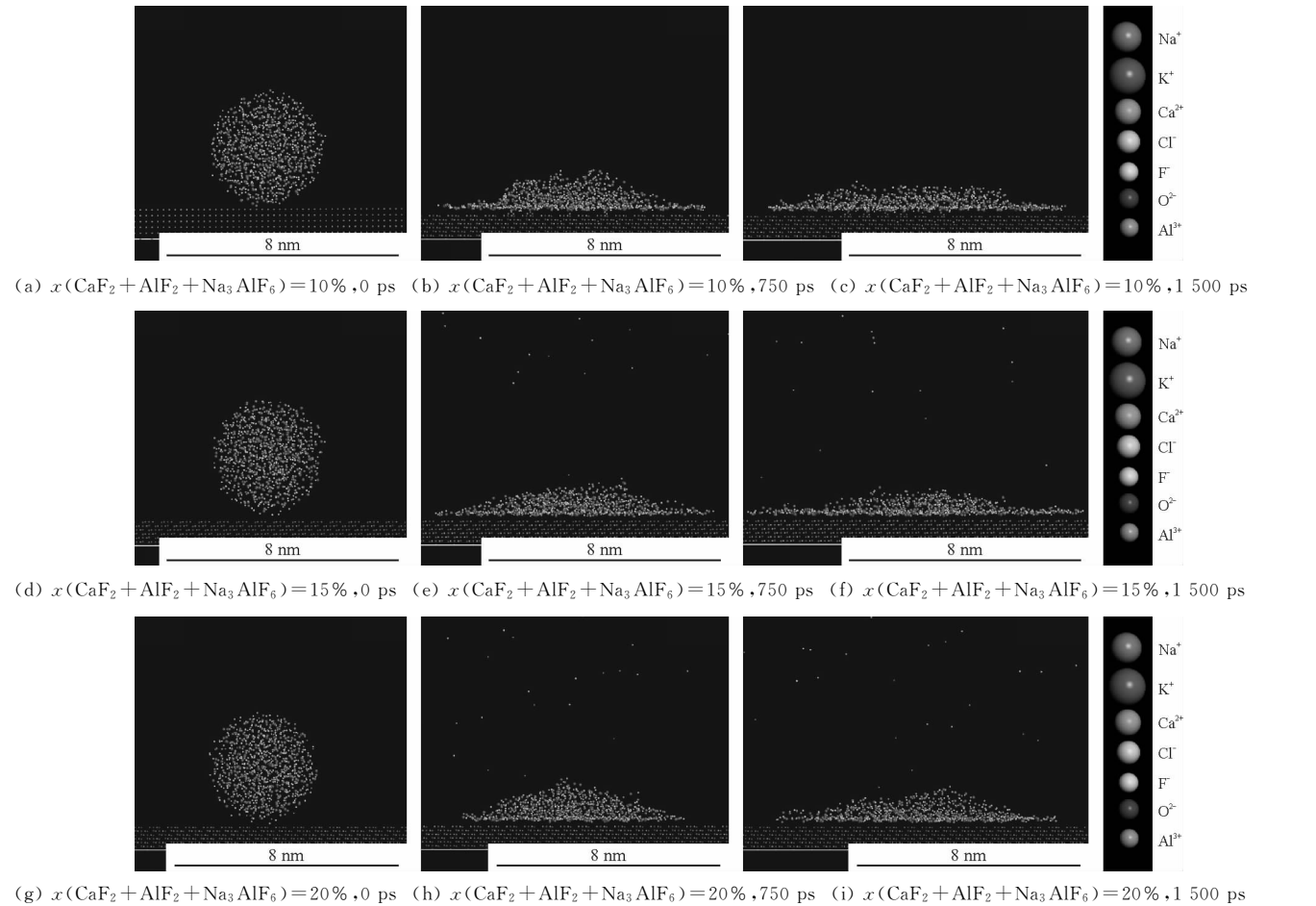


图 2 不同含量 $(\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 共晶熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿行为

Fig.2 Wetting behavior of Al_2O_3 in aluminum melt and eutectic flux with different $(\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6)$ additions

以采用高度与宽度的比值来表示润湿性的好坏,即高宽比越小,表明润湿性越好。

熔剂的高宽比随时间和共晶熔剂含量的变化见图 3。可以看出,3 种熔剂均能快速覆盖到 Al_2O_3 界面,当共晶成分含量为 15% 时,覆盖速率最快。时间为 300 ps 时,15%、10%、20% 共晶熔剂的高宽比分别为 0.270、0.316、0.438,此时熔剂覆盖效果已较为明显。当到达 600 ps 时,10% 共晶熔剂与 15% 共晶熔剂的铺展情况相当,高宽比约为 0.2。20% 共晶熔剂的铺展程度较差,600 ps 后熔剂铺展速率开始明显下降。从最终的润湿程度看,当共晶成分含量为 15% 时,熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性最好,润湿后熔剂的高宽比达到

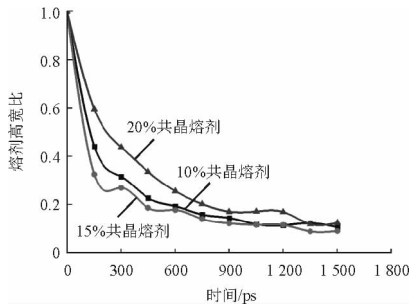


图 3 共晶成分作为辅助组元熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿后的高宽比
Fig.3 Height to width ratio of flux with eutectic composition as auxiliary component and Al_2O_3 in aluminum melt after wetting

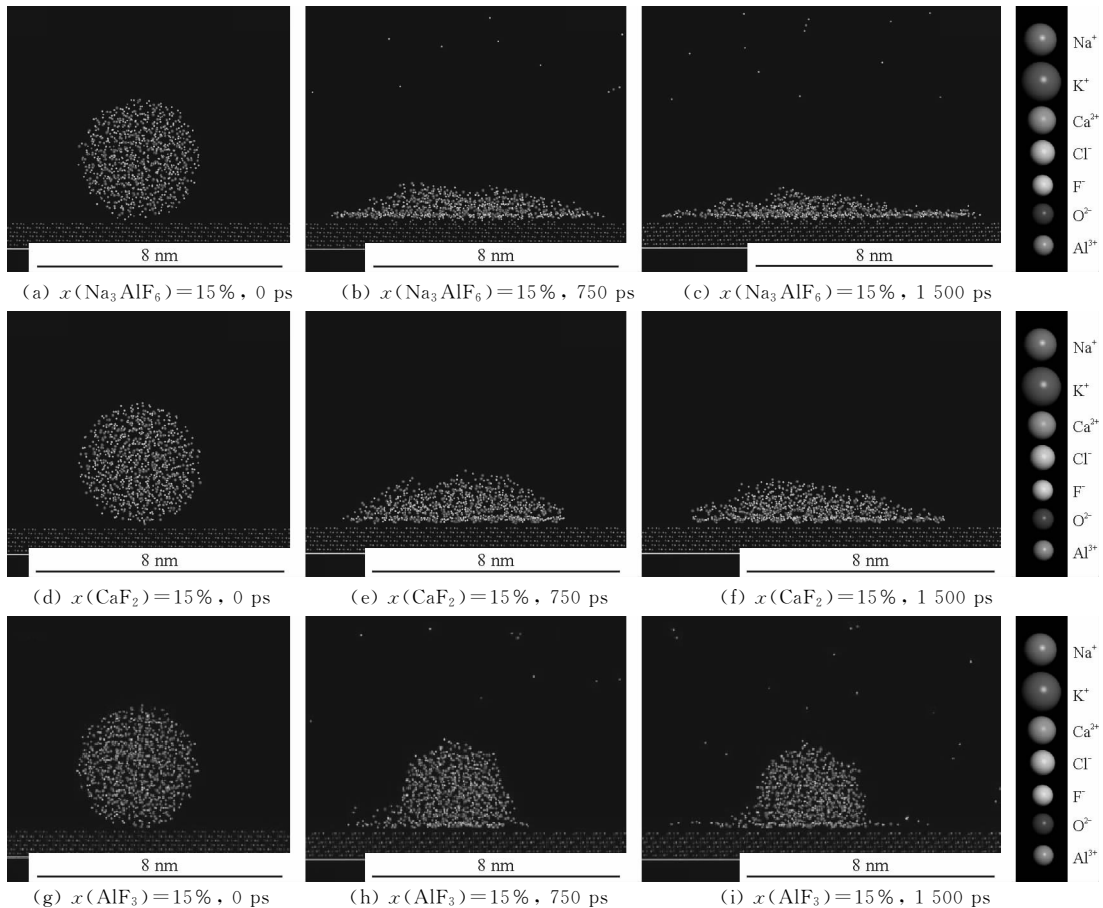


图 4 添加单一氟化物后熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿行为
Fig.4 Wetting behavior of flux with Al_2O_3 in aluminum melt after adding fluoride

0.091,10% 共晶含量熔剂次之,高宽比为 0.107,而共晶成分含量为 20% 时,熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性较差,高宽比为 0.125。

由熔剂高宽比计算结果表明,前期设计熔剂与铝熔体中的 Al_2O_3 润湿性最好,因此考虑分别选择 $(\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 共晶成分中单一氟化物作为辅助组元熔剂[后面用“单一氟化物”统称 $(\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 共晶成分中的 CaF_2 、 AlF_3 、 Na_3AlF_6],进行熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 界面润湿性的分子动力学模拟并对比分析,其中辅助组元含量为 15%。熔剂组成选用将近 1 000 个原子,其中氟化物质量分数为 15%,计算得各混合熔剂的离子数量见表 2(“15% 的 AlF_3 熔剂”表示“等摩尔比 $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 组成中添加 15% 含量的 AlF_3 熔剂”,15% CaF_2 熔剂、15% Na_3AlF_6 熔剂同理)。

熔剂组成	熔剂中离子数量					
	Na^+	K^+	Cl^-	Ca^{2+}	Al^{3+}	F^-
$\text{NaCl} + \text{KCl} + 15\%$ 的 AlF_3	197	197	394	—	55	165
$\text{NaCl} + \text{KCl} + 15\%$ 的 CaF_2	206	206	412	62	—	124
$\text{NaCl} + \text{KCl} + 15\%$ 的 Na_3AlF_6	263	197	394	—	22	132

添加 15% 的单一氟化物后熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿行为的分子动力学模拟结果见图 4。图 5 为相对应的熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿后的高宽比。由图

5 可以看出,单一氟化物作为辅助组元熔剂中,15%的 Na_3AlF_6 熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性最佳。由图 4 可以看出,随时间推移,15%的 Na_3AlF_6 熔剂与 15%的 CaF_2 熔剂均快速覆盖到 Al_2O_3 表面,而 15% AlF_3 熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性最差,几乎不润湿,且由高宽比的浮动可进一步证明该熔剂与铝熔体中的 Al_2O_3 润湿性较差。最终,15%的 Na_3AlF_6 熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿后的高宽比为 0.106,略小于 15%共晶熔剂的 0.091,润湿性较好,15%的 CaF_2 熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿后的高宽比为0.179,润湿效果一般,而15%的

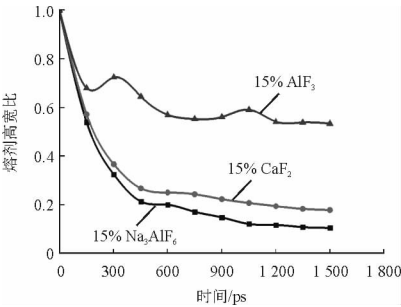


图 5 单一氟化物作为辅助组元熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿后的高宽比

Fig.5 Height to width ratio of flux with single fluoride as auxiliary component and Al_2O_3 in aluminum melt after wetting

AlF_3 熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿后的高宽比为0.534,说明 15%的 AlF_3 熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 润湿性差。

以上模拟过程分析了熔剂与铝熔体中氧化铝的润湿情况,表明 15% 共晶熔剂与铝熔体中氧化铝的润湿性最好。良好的熔剂不但应具备与 Al_2O_3 很好的润湿性,还必须与铝熔体不润湿,才能在分解表面 Al_2O_3 后有效地从铝熔体中分离出来,从而不污染铝熔体。图 6 为($\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$) 共晶成分含量为 10%、15%、20% 熔剂与铝熔体界面润湿行为的分子动力学模拟结果,图 7 为等摩尔比 $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 组成中添加氟化物后与铝熔体的润湿行为的分子动力学模拟结果。可以看出,以上 6 种熔剂与铝熔体的润湿性均较差,均有利于从铝熔体中分离出来。

通过熔剂与铝熔体中氧化铝及铝熔体的润湿行为的分子动力学模拟结果可看出,相比于等摩尔比 $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 中添加单一氟化物作为辅助组元的熔剂,15% 共晶成分作为辅助组元的熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性较好,有利于提高熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的接触概率,同时熔剂与铝熔体润湿性也较差。熔剂与铝熔体中 Al_2O_3 的润湿性较好,熔剂熔解氧化层的能力也较强,因此设计 A356 废铝屑在熔剂中熔化的聚集试验,

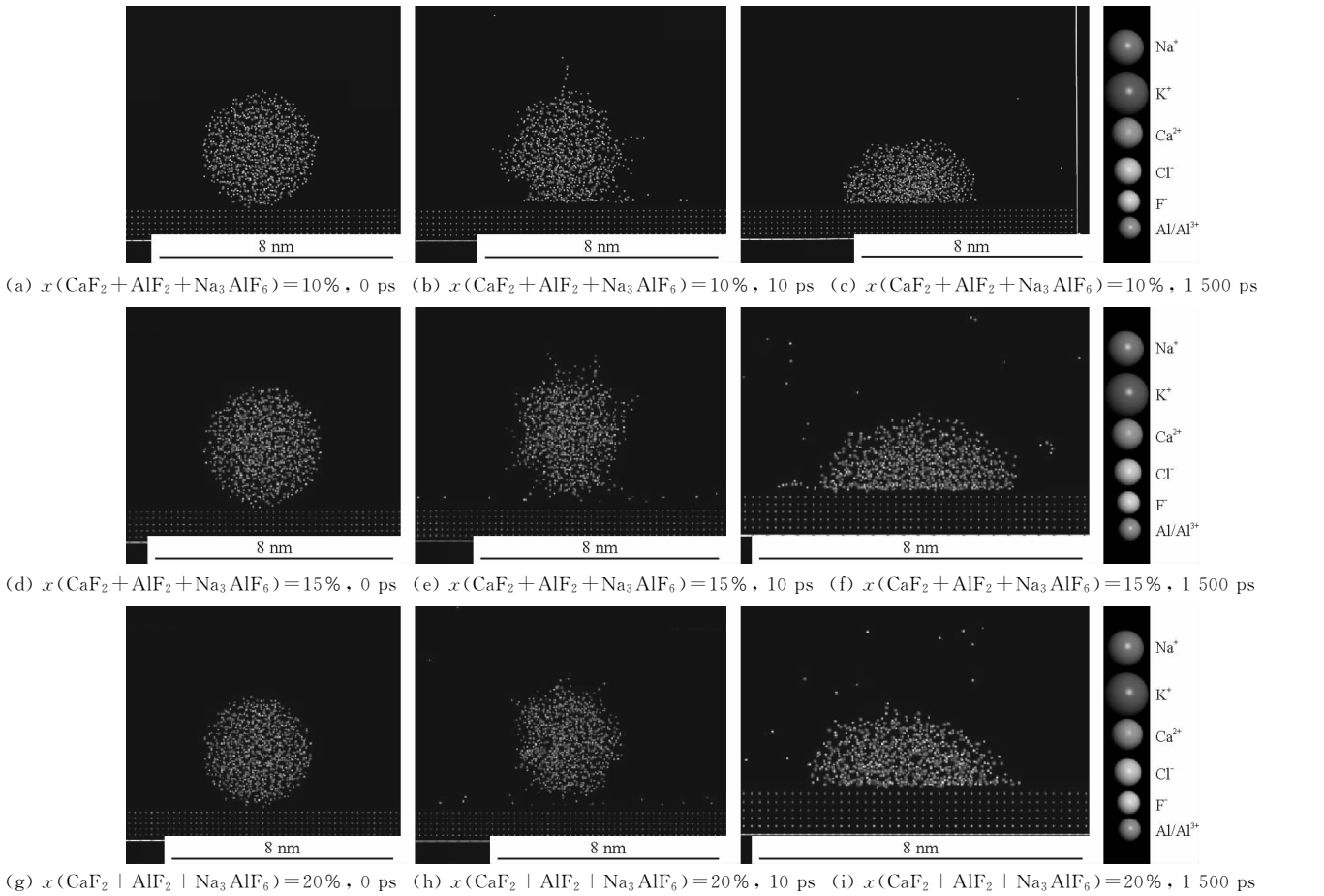


图 6 等摩尔比($\text{NaCl} + \text{KCl}$)组成中添加共晶熔剂与铝熔体润湿行为的分子动力学模拟结果

Fig.6 Molecular dynamics simulation results of wetting behavior of aluminum melt and equimolar($\text{NaCl} + \text{KCl}$) composition with eutectic flux addition

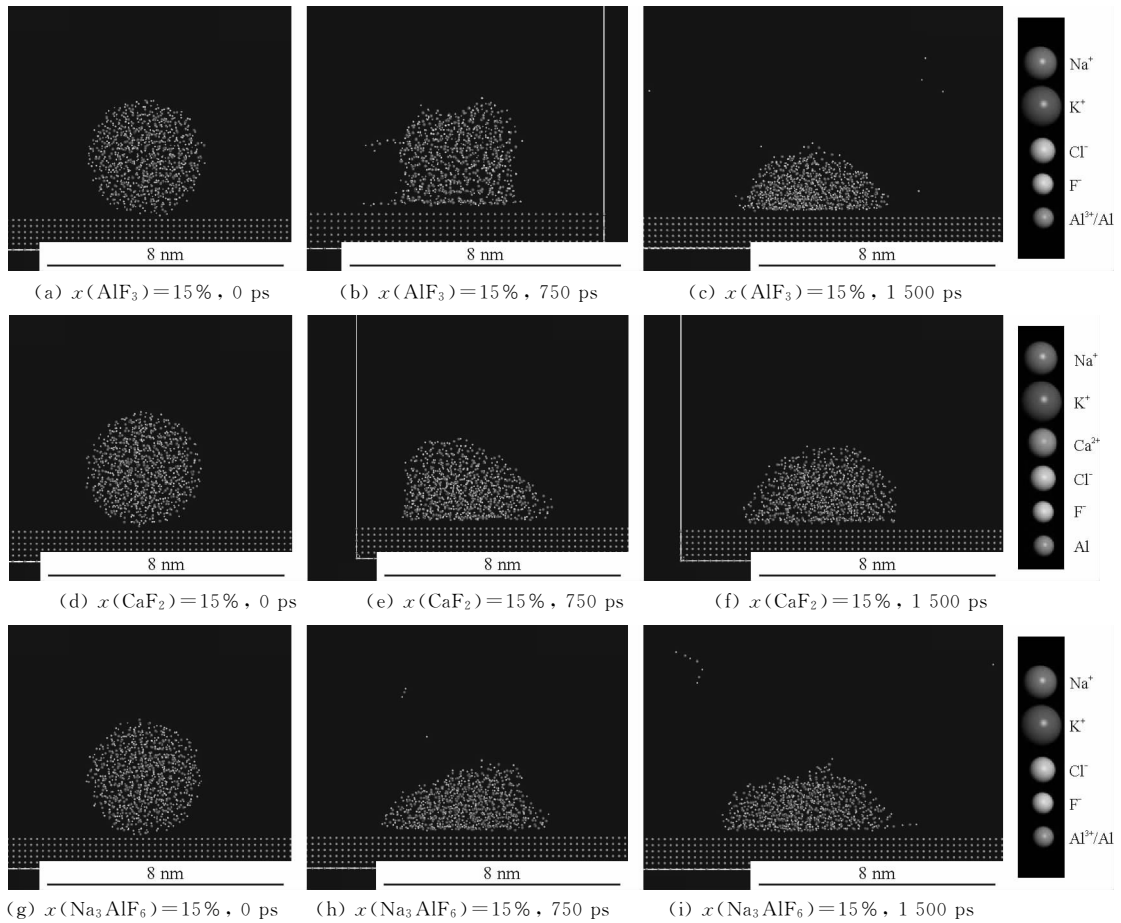


图 7 等摩尔比(NaCl+KCl)组成中添加氟化物后与铝熔体的润湿行为的分子动力学模拟结果

Fig.7 Molecular dynamics simulation results of wetting behavior of aluminum melt and equimolar (NaCl+KCl) composition with fluoride addition

以研究不同熔剂熔解 A356 废铝屑表面氧化膜的能力。选用 15% 的 AlF_3 熔剂、15% 的 CaF_2 熔剂、15% 的 Na_3AlF_6 熔剂以及 15% 共晶熔剂,在 10 g A356 废铝屑中加入 24 g 熔剂来观察不同 A356 铝屑在不同熔剂下的聚集情况。A356 废铝屑初始状态见图 8。

图 9 是熔剂混合量为 24 g 时 A356 铝屑聚集的效果。可以看出,15% 共晶熔剂熔解 A356 铝屑表面氧化膜的能力相较于单一氟化物作为辅助组元的熔剂较好,其中 15% Na_3AlF_6 熔剂熔解 A356 铝屑表面氧化膜的能力与 15% 共晶熔剂相当,而 15% AlF_3 熔剂和 15%

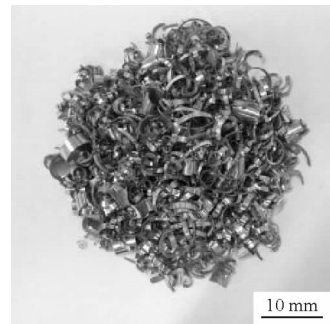


图 8 A356 废铝屑形貌

Fig.8 Morphology of A356 aluminum chip

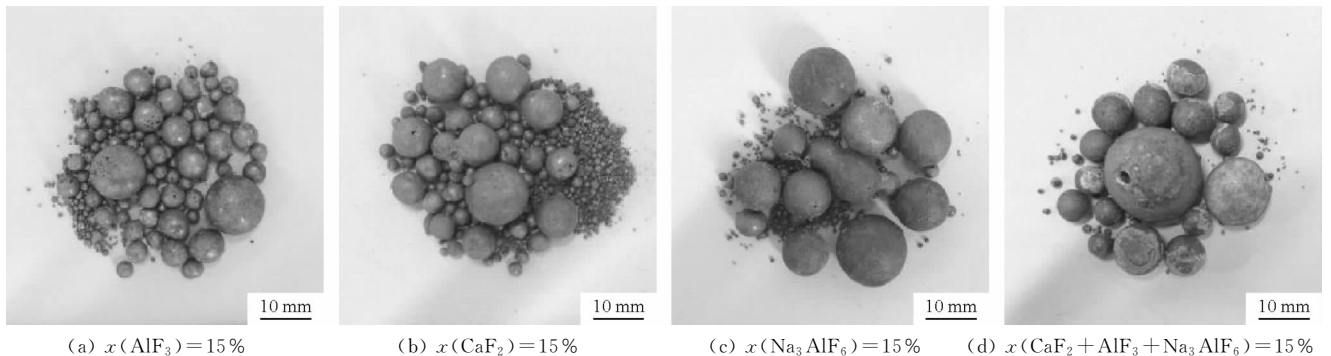


图 9 10 g A356 铝屑与 24 g 不同熔剂混合后铝屑的聚集结果

Fig.9 Aggregation results of aluminum chip mixture of 10 g A356 aluminum chips with 24 g different fluxes

CaF₂熔剂熔解铝屑表面氧化膜的能力稍差。

3 分析与讨论

铝屑在熔剂中的聚集试验结果与模拟试验结果基本一致,即熔剂与氧化铝润湿性好,则其溶解氧化膜的能力也较强,聚集效果也较好。铝屑在铝熔体的聚集过程见图 10。铝合金和 Al₂O₃ 氧化膜的热膨胀系数不同,铝屑熔化后其表面的氧化膜在热应力的作用下出现裂缝,与相邻铝液滴在破裂处接触聚集成较大的铝液滴。

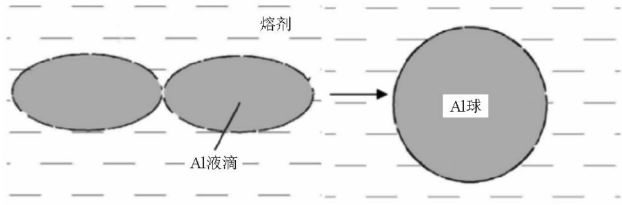


图 10 铝液滴聚集过程示意图

Fig.10 Schematic diagram of aggregation process of aluminum droplets

铝液滴的聚集过程受其他阻力影响,主要包括熔剂与铝液的润湿性和粘度。分子动力学模拟结果表明,NaCl+KCl 熔剂中加入 CaF₂、Na₃AlF₆ 和 AlF₃ 后与铝液润湿性差,因此不会阻碍铝液滴的聚集,但熔剂粘度会阻碍铝液滴的聚集,粘度越大,阻力越大。废铝在熔剂中的聚集过程受两个因素影响,一是熔剂中应含有自由的 F⁻,二是熔剂与 Al₂O₃ 氧化膜能否充分地润湿。由分子动力学模拟结果可见,15% 共晶熔剂相比于单一氟化物作为辅助组元的熔剂,与铝熔体中 Al₂O₃ 有更好的润湿性,这为铝屑在熔剂中能够更好的聚集提供了条件。关于 F⁻ 与 Al₂O₃ 的作用机理,一般认为是由于 F⁻ 的半径(0.136 nm)与 Al₂O₃ 晶格中的 O²⁻ 半径(0.12 nm)接近,在熔剂环境下 O²⁻ 与熔剂中的自由 F⁻ 可以彼此易位,生成中间态铝氧氟络合离子。该中间态络合离子可以降低 Al₂O₃ 晶体的溶解活化能,促进 Al₂O₃ 晶体的溶解^[13]。

4 结 论

(1)NaCl-KCl 熔剂中 CaF₂ + AlF₃ + Na₃AlF₆ 共晶成分含量为 15% 时,熔剂与氧化铝的润湿性最好,确定辅助组元含量为 15%;进一步对 CaF₂ + AlF₃ + Na₃AlF₆ 共晶成分作为辅助组元和单一氟化物作为辅助组元熔剂与铝熔体中氧化铝及铝熔体的润湿行为进行对比,结果表明,CaF₂ + AlF₃ + Na₃AlF₆ 共晶成分作为辅助组元熔剂与铝熔体中 Al₂O₃ 的润湿性最好,与铝熔体的润湿性较差。

(2)A356 废铝屑在熔剂中熔化过程的聚集试验结果表明,CaF₂ + AlF₃ + Na₃AlF₆ 共晶成分作为辅助组元的熔剂与单一氟化物作为辅助组元的熔剂溶解 A356 铝屑表面氧化膜的能力有较大差别,其中 CaF₂ + AlF₃ + Na₃AlF₆ 共晶成分作为辅助组元的熔剂具有更好的溶解 A356 铝屑表面氧化膜的能力。

(3) A356 废铝屑在 15% 的 (CaF₂ + AlF₃ + NaAlF₃) 熔剂中熔化过程的聚集效果最佳,是因为 15% 共晶熔剂与 A356 废铝屑表面氧化膜的润湿性最好,有利于熔剂吸附并溶解 A356 废铝屑表面氧化膜。且根据 F⁻ 与 Al₂O₃ 的作用机理可推测,15% 共晶熔剂可能拥有更多的自由 F⁻ 与 O²⁻ 易位,生成中间态铝氧氟络合离子,促进 Al₂O₃ 的溶解。

参 考 文 献

- [1] 颜文焄,傅高升,陈鸿玲.熔炼温度与静置时间对 A356 铝合金净化效果的影响[J]. 铸造技术,2012, 33(10): 1 179 -1 182.
- [2] SUN H, REN P, FRIED J R. The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1998, 8(1): 229-246.
- [3] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1998, B102(38): 7 338-7 364.
- [4] BUNTE S W, SUN H. Molecular modeling of energetic materials: The parameterization and validation of nitrate esters in the compass force field[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2000, B104 (11): 2 477-2 489.
- [5] KRASNIKOV V S, MAYER A E. Melting of aluminum with ideal or defect lattice: Molecular dynamics simulations with accounting of electronic heat conductivity[J]. Journal of Physics, 2016, 774: 1-11.
- [6] NOVAK J. Molecular dynamics simulation of aluminum melting [J]. Materials and Geoenvironment, 2016, 63(1): 9-18.
- [7] 王甜,王宝和.纳米水滴在光滑壁面上润湿行为的分子动力学模拟[J].河南化工, 2015, 32(1): 26-31.
- [8] 任红梅,孟庆春,范忠钰,等.羟基化及硅烷化二氧化硅表面润湿行为的分子模拟[J].中国石油大学学报(自然科学版), 2014, 38(5): 172-177.
- [9] 王火生. 铝熔体杂气行为和熔剂排杂净化机理的计算模拟探索与试验研究[D]. 福州: 福州大学, 2017.
- [10] 文玉华,朱如曾,周富信,等. 分子动力学的主要技术[J]. 力学进展, 2003, 33(1): 65-73.
- [11] NOSE S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1984, 81(1): 5-11.
- [12] HANS C A. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1980, 72(4): 2 384-2 395.
- [13] 张亚楠. NaF-AlF₃基电解质氧化铝溶解过程研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.

(编辑:栗万仲)