铝熔体净化用KCl-MgCl₂精炼介质基本性质及 其对氧化夹渣润湿行为的分子动力学研究

蓝 凯,陈家豪,黄元春,刘 宇*

中南大学轻合金研究院,湖南 长沙

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月14日; 发布日期: 2025年6月24日

摘要

本文针对铝合金熔体净化介质在高温下液态结构及其对夹渣行为难以通过实验表征的难题,采用分子动力学模拟,研究了KCl-MgCl₂基精炼介质在高温下的基本性质,以及不同组分构成的KCl-MgCl₂精炼介质在Al-Si合金中Al₂O₃夹渣表面的润湿行为,结果表明与等摩尔KCl-MgCl₂精炼介质相比,共晶KCl-MgCl₂精炼介质具有更好的界面润湿效果。研究结果对高性能铝合金熔体净化介质开发具有重要指导意义。

关键词

分子动力学,熔体净化,夹渣润湿

Basic Properties of KCl-MgCl₂ Refining Flux Used for Aluminum Melt Purification and Its Wetting Behavior on Oxide Inclusion: Molecular Dynamics Simulations

Kai Lan, Jiahao Chen, Yuanchun Huang, Yu Liu*

Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha Hunan

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 14th, 2025; published: Jun. 24th, 2025

Abstract

The liquid structure of aluminum alloy melt purification medium and its behavior for slag inclusion at high temperature are difficult to characterize by experiments. Therefore, molecular dynamics

*通讯作者。

文章引用: 蓝凯, 陈家豪, 黄元春, 刘宇. 铝熔体净化用 KCI-MgCl₂精炼介质基本性质及其对氧化夹渣润湿行为的分子 动力学研究[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1311-1321. DOI: 10.12677/ms.2025.156139

simulations were used to study the basic properties of KCl-MgCl₂ refining agent at high temperature, as well as the wetting behavior of KCl-MgCl₂ refining agent composed of different components on the surface of Al₂O₃ surface inclusion in Al-Si alloy. The results show that the eutectic KCl-MgCl₂ refining agent has better wetting properties between the refiner and the inclusions, compared with the equimolar KCl-MgCl₂ refining agent. The research results have an important guiding significance for the development of high-performance aluminum alloy melt purification media.

Keywords

Molecular Dynamics, Melt Purification, Inclusions Wetting

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

铝硅合金因其良好的力学性能以及优异的铸造性能,被广泛用于汽车、船舶制造等领域,但在铝硅 合金的生产过程中面临着吸氢、卷气、夹杂、夹渣等多种问题[1]-[3]。合金中的夹杂主要来源于熔体之中, 当合金材料受外力影响时,这部分夹杂物因应力集中会成为裂纹萌生部位,严重降低合金服役性能[4][5]。 诸多研究表明,改善铝硅合金熔体洁净度,能有效延长铝硅合金服役寿命,提高其综合性能,增加工业 生产的稳定性[6][7]。工业上常用的熔体净化方法根据工作原理可分为吸附净化和非吸附净化两大类,吸 附净化便是向熔体中加入精炼介质,通过一系列物理化学作用,精炼介质会吸附熔体中的氢、氧以及夹 杂、夹渣等有害物质,随后精炼介质将这部分有害物带离熔体之中,净化铝合金熔体,达到除气除杂的 效果[8][9]。非吸附净化主要使用超声波、电磁场等方式将熔体中的气体或固体夹杂物分离出来以实现净 化效果,本文的研究主要聚焦于吸附精炼的方式。

常见的吸附精炼介质为多组元熔剂(如 KCl-NaCl-MgCl₂体系),通过共晶效应降低熔点,提高流动性, 扩大与熔体的接触面积,增强净化效率。在铝熔体净化过程中,不同的活性组元,如氯盐(KCl、NaCl等)、 氟盐(NaF、Na₃AlF₆等)或反应性物质(C₂Cl₆、NaCO₃等),可实现不同的化学活性。氯盐可与 Al₂O₃、MgO 等氧化物反应生成低熔点复合物(如 NaCl·AlCl₃),破坏氧化膜结构,促进夹杂物聚集上浮。氟盐可降低熔 体表面张力,加速气泡(如 Ar、N₂)携带氢气和夹杂物上浮。C₂Cl₆等分解型熔剂可高温分解产生 Cl₂、C₂Cl₄ 等气体,通过气泡浮选效应去除氢和微小夹杂物。低粘度熔剂流动性好,利于气泡生成和夹杂物吸附, 高粘度熔剂可能阻碍夹杂物上浮[10]。因此需根据不同的工业生产环境,选择适宜的精炼组分方能得到较 佳的精炼净化效果。

为评估精炼工艺效果的优劣,工业上常采用 K 模检测法、减压凝固试验(RPT)和 PoDFA (多孔过滤法)法检测合金中的氢含量以及夹杂物含量及尺寸[11] [12]。这些检测方法虽然能定性定量的确定夹杂物种类、数量,但铝合金熔体净化过程处于高温环境,可能存在着真空或惰性气体保护氛围,难以观测到净化过程中熔体液态结构与性质等原子尺度结构特征。故现今的精炼介质的开发以经验为主,存在成本高,周期长的不足,研究缺乏对熔体净化过程中的显微组织变化的认知。

除传统的实验测量评估精炼工艺的方法外,分子动力学(Molecular Dynamics)模拟从原子角度出发,利用运动方程以及能量方程(如牛顿方程、拉格朗日方程)模拟原子的性质和运动,从而模拟系统中各个粒子的运动状态,以确认系统的结构和性质[13][14]。众多研究表明,采用分子动力学的方法能计算熔体净

化过程中的原子变化,模拟精炼介质的基本性质以及夹杂物的润湿行为,可为熔体净化介质开发以及净 化工艺的设计提供理论支撑[15]-[19]。

通过分子动力学模拟可有效得到精炼剂在不同工况条件下的密度、粘度以及精炼剂与夹杂物之间的 润湿性,预测精炼介质的净化性能,为熔体净化工艺提供理论支撑。为高性能铝合金熔体净化开发,本 文以 KCl-MgCl₂为研究对象,应用 TS 色散矫正从头算分子动力学,探究了不同精炼介质含量对溶剂中 K-Cl、MgCl 离子对的径向分布函数、积分函数、配位数、扩散系数和粘度的影响,并应用分子动力学模 拟方法探究了 Al₂O₃表面润湿行为。

2. 计算模型与方法

2.1. 精炼介质熔体结构 AIMD 模型界面模型构建

(1) 计算方法

使用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块进行共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂、等摩尔 KCl-MgCl₂的 炼介质熔体结构模拟。所有的计算都是使用超软赝势,波的截止能量被设定为 410 eV。使用单 k 点(*I*)[20] 对超级单体布里渊带进行采样。为更准确描述熔盐体系,对离子的电子项添加半经验色散校正 TS。首先 在 NPT 系统中进行计算,然后在 NVT 系统中进行计算,两者都使用 Nosé-Hoover 恒温器进行温度控制, 在需要时使用 Andersen 进行压力控制。所有的计算都是在 1013 K 下进行的。所有模拟都采用自旋极化,以正确描述价壳层中的未配对电子,并确保磁矩的稳定性。

(2) 建模

采用随机插入法构建熔点以上精炼介质的初始形貌,精炼介质密度统一设置为1.67 g/cm³。精炼介质 各离子数,如表1所示。详细的仿真过程如下:在NPT系综中,总计算时间设置为5 ps,时间步长设置 为1 fs。然后,对于NPT系综计算后模型,将总计算时间设置为5 ps,时间步长设置为1 fs,在温度为 1013 K 的 NVT 中进行计算。

精炼介质组分	精炼介质数量		
	Mg^{2+}	K ⁺	Cl⁻
68at%KCl-32at%MgCl2	18	38	74
等摩尔 KCl-MgCl2	22	22	66

Table 1. The number of ions of each mixed refining medium 表 1. 各混合精炼介质的离子数量

2.2. 精炼介质润湿模型界面模型构建

(1) α-Al₂O₃ (0001)表面重构模型

铝合金熔体温度通常为 700℃~800℃,在此温度下,α-Al₂O₃是主要存在形式[20]。在长时间保温时, 其他亚稳相(如 γ-Al₂O₃)会逐渐转变为 α 相[21]。因此,采用 α-Al₂O₃ 构建夹杂表面润湿模型。α-Al₂O₃ 为三 方晶系,空间群为 R₃c,氧离子按六方密堆积排列,铝离子占据 2/3 的八面体间隙[22]。

α-Al₂O₃的(0001)面时热力学最稳定的表面,其表面能 1.5 J/m²显著低于其他晶面,如(1-102)面表 面能约为 2.3 J/m² [23]。在铝合金熔炼温度下,(0001)面会通过表面重构自发形成,成为实际熔体中氧 化铝夹杂物的主要暴露面。重构行为表现为 (0001)面在高温下会形成 Al 终止的层状结构,表面 Al 原 子部分缺失以降低表面能,因此选择 α-Al₂O₃ (0001))晶面作为研究对象。

(2) 界面润湿模型参数

运用 Materials Studio 软件的 Forcite 模块进行铝熔体中精炼介质与 Al_2O_3 夹杂物的润湿过程模拟。图 1 所示为精炼介质与 α - Al_2O_3 的原子结构模型,其中 α - Al_2O_3 的晶体结构来自于材料晶体学库(The Materials Project) [21]。所构建的晶胞尺寸为 a = b = 100.906 Å, c = 308 Å,其中真空层厚度为 300 Å。



Figure 1. Atomic structure model of refining medium and α-Al₂O₃ 图 1. 精炼介质与 α-Al₂O₃的原子结构模型

根据已有的研究成果,精炼介质组分设定为共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂,精炼介质的离子数量配比 如表 2 所示。

Table	e 2. The	number	of ions	of each	mixed	refining	medium
表 2.	精炼介	·质数量					

精炼介质组分		精炼介质数量	
	Mg^{2+}	\mathbf{K}^+	Cl⁻
68at%KCl-32at%MgCl ₂	147	268	569
等摩尔 KCl-MgCl2	209	188	612

精炼介质模型设计为球状,直径为 40 Å。力场类型为 COMPASS III,该力场类型可用于 Al₂O₃吸附 性能、熔盐结构等分子动力学研究[24] [25],模拟温度为 1013 K,采用 NVT 系综,步长设置为 2 fs,豫 驰时间设置为 1.5 ns [26]。控温方法采用 NHL,控压方法采用 Andersen。

3. 精炼介质组分对其结构的影响

3.1. 精炼介质组分的 RDF 及积分函数

为了解熔体温度下精炼介质离子在扩散过程中的动态行为,计算了共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂精炼 介质组分的径向分布函数,如图 2 所示。图 2(a),为不同精炼介质组分中 Cl 与 Cl 之间的径向分布函数 gCl-Cl(r)。通过对比不同精炼介质的 gCl-Cl(r)可以发现,相较于等摩尔 KCl-MgCl₂ 的,共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂的第一近邻峰明显前移,半径值 r 约为 3 Å。并且,在等摩尔 KCl-MgCl₂ 的 gCl-Cl(r)第一近 邻峰处仍有一个更高的峰,但峰值明显降低。这表明相较于等摩尔 KCl-MgCl₂,共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂ 的 Cl 离子平衡间距存在更小值。一般可以认为平衡间距越小,结构越稳定。所以,就 Cl 离子的扩散动 态行为来看,共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂更稳定;图 2(b)为不同精炼介质组分中 K 与 Cl 之间的径向分 布函数 gK-Cl(r)。与等摩尔 KCl-MgCl₂相比,共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂的第一近邻峰明显向半径 r 值 减小方向偏移,从 3.2 Å 减小为 2.4 Å,并且峰值明显减小。这表明,Cl 和 K 离子均参与了稳定结构的构 成;图 2(c),为不同精炼介质组分中 K 与 K 之间的径向分布函数 gK-K(r)。共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂ 径向分布函数 gK-K(r)曲线的第一近邻峰明显所对应的半径 r 值更小,且峰值最高。所以,在熔体温度下 共晶 38%KCl-18%MgCl₂中的 K 离子有序性高;图 2(d),为不同精炼介质组分中 Mg 与 Cl 之间的径向分 布函数 gMg-Cl(r)。等摩尔 KCl-MgCl₂的 gMg-Cl(r)曲线出现了峰值大的第一近邻峰,而共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂的第一近邻峰明显向大 r 值偏移。所以,可以认为,等摩尔的 KCl-MgCl₂组分更容易形成以 Mg 离子为中心的离子体;图 2(e),为不同精炼介质组分中 Mg 与 Mg 之间的径向分布函数 gMg-Cl(r)。通 过观察,各精炼介质组分对 Mg 和 Mg 之间的有序性影响不大。



Figure 2. Radial distribution functions of refining medium components of eutectic 68at%KCl-32at%MgCl₂ and equimolar KCl-MgCl₂

图 2. 共晶 68at%KCl-32at%MgCl2以及等摩尔 KCl-MgCl2的精炼介质组分的径向分布函数

3.2. K-Cl、Mg-Cl 离子对径向分布函数与积分函数

由于精炼介质组分团聚等局部结构特性,有必要采用离子对径向分布函数对 K-Cl、Mg-Cl 离子对键 长和配位数等进行统计分析,如图 3 所示。可以发现,在不同精炼介质中,K-Cl 离子对径向分布函数第 一近邻峰所对应的 r 值明显大于 Mg-Cl 离子对的,且 K-Cl 的半峰宽也明显大于 Mg-Cl 的。这说明,K-Cl 离子间键合强度远小于 Mg-Cl 的。等摩尔 KCl-MgCl₂的 K-Cl 离子对径向分布函数第一近邻峰所对应的 r 值为 3.15 Å。提高 K 离子比例后,第一近邻峰 r 值明显向小 r 值方向移动且半峰宽略微减小,所以共晶 KCl-MgCl₂的 K-Cl 离子间键合更强。与等摩尔 KCl-MgCl₂相比,共晶 KCl-MgCl₂的 Mg-Cl 离子对径向分 布函数曲线第一近邻峰峰值降低,这表明,等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质中 Mg 与 Cl 离子间存在强局部键 合。

3.3. 不同精炼介质组分 K-Cl(F)、Mg-Cl(F)离子体的配位数分布

为探究不同精炼介质组分的结构稳定性,统计了精炼介质中K离子周围第一近邻原子数,如图4所示。 不论是等摩尔KCl-MgCl₂还是共晶KCl-MgCl₂精炼介质, [MgCl₄]³⁻均是其中存在最多的离子体。而与共晶 KCl-MgCl₂相比,等摩尔KCl-MgCl₂出现[MgCl₃]²⁻,同时[MgCl₅]⁴⁻、[MgCl₆]⁵⁻离子体的占比降低。这表明, 等摩尔KCl-MgCl₂中K离子含量相对降低,使得Mg更容易吸引Cl离子,形成更稳定的离子体。



Figure 3. Radial distribution function and function integral curve of K-Cl and Mg-Cl ion pairs in different refining media 图 3. 不同精炼介质中 K-Cl、Mg-Cl 离子对径向分布函数及函数积分曲线





统计了精炼介质中 Mg 离子周围第一近邻原子数,如图 5 所示。与 Mg 离子为中心构成的离子体相 比,以 K 离子为中心构成的离子体种类更多,即 K 离子周围第一近邻原子数波动更大。所以,相对来说 以 K 离子为中心构成的离子体更不稳定,Cl、F 等阴离子更容易脱离 K 离子的束缚。可以发现,等摩尔 KCl-MgCl₂、共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂的精炼介质中以 K 离子为中心的主要离子体为[KCl₄]³⁻、[KCl₆]⁵⁻、 [KCl₅]⁴⁻、[KCl₅]⁴⁻。所以,从离子体主要构成来看,等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质最为稳定

为了解离子体结构对 Cl 离子的影响,统计了 Cl 离子在体系中所处的位置,如表 3 所示。Cl 离子所 处位置大致可以分为两个或多个离子体中共有位置-桥位,一个离子体独有位置 - 尾端和不处于离子体中 的位置-游离。可以发现,与等摩尔 KCl-MgCl₂ 相比,共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂ 的桥位 Cl⁻占比极高 (94.6%),尾端和游离 Cl⁻几乎消失,这表明 K 离子量的提升有助于形成大的网络结构。

从图 2 可以看出, Mg-Cl 第一近邻峰 r 值为 3 Å 以下, 而 K-Cl 的在 3 Å 左右, 并且不同的精炼介质 组分的 Mg-Cl 和 K-Cl 键长有较大变化。所以,以 K 离子为中心构成的离子体为高配位、弱键强的柔性 结构, 而以 Mg 离子为中心构成的离子体为低配位、强键强的刚性配位。这可能与 K、Mg 离子的极化能



Figure 5. Distribution of the number of Cl(F) atoms of K's first neighbor in refining media with different components 图 5. 不同组分精炼介质中 K 第一近邻 Cl(F)原子数的分布

Table 3. The position of Cl ions in different refining media 表 3. 不同精炼介质中 Cl⁻离子所处位置

精炼介质组分	尾端(%)	桥位(%)	游离(%)
等摩尔 KCl-MgCl2	50.0	48.2	1.8
共晶 KCl-MgCl2	5.4	94.6	0

力、介质熔融态特性和熵驱动效应有关。K⁺的极化率高于 Mg²⁺,可能诱导阴离子电子云变形,形成"柔性配位笼",允许更多阴离子进入配位层但键强较弱。在高温或液态介质中,K⁺的高迁移率可能导致其频繁切换配位模式,统计平均后显示较高配位数,而 Mg²⁺的强局域化使其配位数更稳定但数值较低。K⁺的高配位可能反映体系通过增加构型熵(多配位但弱键)降低自由能,而 Mg²⁺通过强键焓贡献维持稳定性。尽管配位数高,但单个 K⁺-阴离子键的强度(由电荷密度决定)显著低于 Mg²⁺-阴离子键,整体结构稳定性仍由键强主导。Mg²⁺的高电荷使其配位多面体更易共享顶点或边,形成三维网络;而 K⁺的松散配位层可能仅作为"孤岛"嵌入网络,对整体稳定性贡献有限。所以,K⁺的高配位但弱键特性可打断 Mg²⁺主导的刚性网络,增强介质流动性,利于传质过程。K⁺的松散配位层可能优先吸附特定杂质离子,通过动态捕获-释放机制优化分离效率。而 Mg²⁺的强配位网络在高温下不易崩塌,为介质提供机械支撑。通过强键限制阴离子迁移,避免精炼介质分层或成分不均匀。

3.4. 离子自扩散系数、溶液动力学平均半径和粘度

为了解不同精炼介质组分对其中各离子的扩散系数的影响,通过 Materials Studio 的 Forcite 模块分析 计算了各离子的扩散系数,如表 4 所示。可以发现,在等摩尔 KCI-MgCl₂体系中,K、Mg、Cl 离子的扩 散系数分别为 0.8112、0.7270、0.4254 A2/ps。这是因为 K 离子通过弱键与多个 Cl⁻形成动态配位(如 6~8 配位),配位层易重组,允许 K 离子快速迁移。同时,高配位数的动态切换增加构型熵,降低迁移活化能。 而 Mg 与 Cl 离子形成强键,配位结构稳定,迁移需克服高键能势垒。Cl 离子被 Mg 离子强键束缚,同时 需协调 K 离子的动态配位,整体迁移阻力大,扩散系数低。与等摩尔 KCI-MgCl₂相比,K 离子的扩散系 数下降,Mg 离子的扩散系数也显著降低。这主要是因为 K 离子的浓度升高,导致更多的 Cl 离子被 K 离 子共享,动态配位离子的切换频率降低,从而使得 K 离子的迁移阻力升高;K 与 Mg 离子对 Cl 离子的竞 争加剧,同时 K 离子势能阻碍了 Mg 的扩散。

表 4. 不同精炼介质中各离子的扩散系数			
精炼介质组分	K (Å2/ps)	Mg	Cl
等摩尔 KCl-MgCl ₂	0.8112	0.7270	0.4254
共晶 KCl-MgCl ₂	0.6384	0.4105	0.4520

 Table 4. Diffusion coefficients of ions in different refining media

 表 4. 不同精炼介质中各离子的扩散系数

为验证上述基于 RDF、离子配位数、扩散系数分析的正确性,使用公式计算了不同精炼介质的粘度,如表 5 所示。D 表征了多组元离子体系中各离子的扩散动态行为,Rs 则表征了体系中离子的平均键长。等摩尔 KCI-MgCl₂、共晶 KCI-MgCl₂体系的粘度分别约为 1.20 cP、1.61 cP。对等摩尔 KCI-MgCl₂体系,Rs 为 3.300 Å,是所有体系中最大的平均键长。这主要是受 K-Cl 键长的影响。所以,K*主导的动态结构降低流动阻力,Mg-Cl 刚性网络未完全主导,使得等摩尔 KCI-MgCl₂体系粘度较低。而共晶 KCI-MgCl₂体系的 Rs 为所有体系中最小,主要是因为 K-Cl 键长缩短,键合增强。K-Cl 键增强导致局部结构有序性上升,内摩擦增加,迁移受阻,粘度升高。

Table 5. Viscosity of different refining media 表 5. 不同精炼介质的粘度

精炼介质组分	D7 (Å2/ps)	Rs/Å	粘度/cP
等摩尔 KCl-MgCl ₂	0.563	3.300	1.20
共晶 KCl-MgCl2	0.501	2.757	1.61

4. 动态润湿过程分析

采用分子动力学方法模拟等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质润湿 α-Al₂O₃ 的动态过程,如图 6 所示,在 0~500 ps 内,K⁺和 Mg²⁺也发生了向 α-Al₂O₃ 表面的扩散和渗透。在 0~500 ps 过程中,由于 α-Al₂O₃ 表面的势能 作用,球形液滴中部分 K⁺和 Mg²⁺向 α-Al₂O₃ 表面靠近。并且等摩尔 KCl-MgCl₂ 中 K⁺、Mg²⁺扩散系数较 大,分别为 0.81 和 0.73 Å²/ps。高迁移率使 K⁺快速吸附于 α-Al₂O₃表面形成键合位点。而 Mg²⁺半径较小, 渗入 α-Al₂O₃ 间隙,并与 α-Al₂O₃ 中的 Al 成键。少量的 Mg²⁺在 α-Al₂O₃ 表面吸附,同时与 α-Al₂O₃ 中的 Al 和精炼介质中的 Cl-键。这说明,KCl-MgCl₂精炼介质对 α-Al₂O₃ 的润湿,更多的依靠 K⁺的键合作用。在 1500 ps 时,随润湿过程的继续进行,靠近 α-Al₂O₃ 表面的精炼介质键强逐步加强,形成和纯 Al 熔体中相 似的半椭球形,但上部精炼介质受 Si 原子影响存在脱离表面的趋势。



Figure 6. The bonding of Al-Al₂O₃ was α wetted by the medium-molar KCl-MgCl₂ refining medium of Al-Si melt at 0 ps, 500 ps and 1500 ps

图 6. Al-Si 熔体中等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质在 0 ps、500 ps、1500 ps 时, 润湿 α-Al₂O₃ 的键合情况

通过分子动力学,模拟了 Al-Si 合金熔体中,68at%KCl-32at%MgCl₂精炼介质润湿 α-Al₂O₃的动态过程,如图 7 所示,展示了 0 ps、500 ps、1500 ps 时精炼介质润湿 α-Al₂O₃的动态过程。在润湿开始阶段部分 Mg²⁺和 K⁺向 α-Al₂O₃表面扩散,几乎扩散到表面的所有 Mg²⁺离子渗入 α-Al₂O₃ 中 Al 和 O 原子间隙并与 Al 成键,而 K⁺则倾向于滞留在表面与 Al 成键。其余未与表面吸附的精炼介质则分裂为多个小球形液滴,小球形液滴移动缓慢,呈逐渐收缩平衡趋势。由前文图 6(d)与图 7(d)可知,等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质 1500 ps 时,Si 原子形成大半椭球,而共晶 KCl-MgCl₂精炼介质中,Si 原子呈现单独的链状结构。说明等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质对 Si 的吸附作用更强。

为进一步研究 68at%KCl-32at%MgCl₂精炼介质在 Al-Si 合金熔体中对 Si 原子的作用,研究了精炼介质和 Si 原子的位置,如图 8 所示,可知精炼介质对 Si 有一定的吸附现象,且由于 Si 原子的吸附,精炼介质呈现链状结构。



Figure 7. The bonding of 68at%KCl-32at%MgCl₂ refining medium in Al-Si melt wetted at 0 ps, 500 ps and 1500 ps α -Al₂O₃

图 7. Al-Si 熔体中 68at%KCl-32at%MgCl₂精炼介质在 0 ps、500 ps、1500 ps 时, 润湿 α-Al₂O₃的键合情况



Figure 8. Comparison of the positions of Si and the eutectic 68at%KCl-32at%MgCl₂ refining medium in Al-Si Melt 图 8. 硅与共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂精炼介质在熔体 Al-Si 中的位置 比较

对比不同精炼介质对 α-Al₂O₃ 的吸附表现可以发现,等摩尔 KCl-MgCl₂ 精炼介质的润湿过程中 Mg 渗 入地明显减少。所以,可以认为共晶精炼介质组元更为稳定。已有文献报道认为, Mg 元素的偏聚可以强 烈吸引 H 元素的聚集。所以,在优先考虑除气时,共晶成分组元应优先选择。

5. 分析与讨论

Al-Si 熔体中 75 ps 内等摩尔 KCl-MgCl₂ 精炼介质形成稳定的 K-Cl 润湿层。这与该精炼介质所表现 出来的离子中等扩散能力和 1.20 cP 的粘度相符合。Mg 渗入 Al₂O₃过程,可能与强 Mg-Cl 键作用有关。

Cl 离子和 K 离子在 a-Al₂O₃ (0 0 0 1)表面的吸引作用下快速在表面铺展。而由于 Mg-Cl 离子间的强键合作用, Mg 离子随 Cl 离子的移动而接近 Al₂O₃,并由于 Mg 离子半径较小,易于进入 Al₂O₃的原子间隙,造成 Mg 渗入 Al₂O₃的情况。同时,正是因为 Mg 离子的渗入,在库伦作用下形成 Mg、Cl 原子间的化学 锚定,进一步促进润湿。与共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂相比,等摩尔 KCl-MgCl₂精炼介质具有优异的除 渣性能。

共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂与 α-Al₂O₃ (0 0 0 1)表面的润湿性减弱, K-Cl 铺展层中的 Cl 离子减少, 从而导致精炼介质与 Al₂O₃ 复合物的整体密度更大。这主要是因为离子的平均键长更短, K-Cl 键强提升, 抑制了 K 离子构成的柔性网络,使得更少的 Cl 离子脱离 Mg 离子的刚性网格。同时, Mg 渗入 Al₂O₃ 的 量减少,这与共晶组分更高的稳定性有关,抑制了 Mg 离子的迁移。K 离子比例的提升,有助于提升体 系的构型熵,但 K-Cl 键强的增强限制了 Cl 离子的扩散。Mg 在 Al₂O₃ 中偏聚的减少,可以有效降低 H 在 氧化物中富集的风险,共晶 68at%KCl-32at%MgCl₂更有利于除气。

6. 结论

本文通过分子动力学模拟了等摩尔 KCl-MgCl₂、共晶 KCl-MgCl₂精炼剂的本征结构性质以及在 Al-Si 熔体条件下,等摩尔 KCl-MgCl₂、共晶 KCl-MgCl₂精炼介质对 α-Al₂O₃ (0 0 0 1)表面的润湿动态过程。得 到如下结论:

 精炼介质的结构和粘度通过调控扩散速率与铺展形态直接影响润湿性能。等摩尔 KCl-MgCl₂ 精炼 介质粘度为 1.20 cP, 共晶 KCl-MgCl₂ 精炼介质粘度为 1.61 cP, 所以等摩尔组分精炼介质可形成扁平液 滴,随着粘度提高,共晶精炼介质在夹杂物表面铺展缓慢,润湿性下降。

2) 对比两种精炼介质对 α-Al₂O₃ 表面的润湿行为,发现等摩尔 KCl-MgCl₂ 具有更好夹杂润湿性。同时两种精炼介质对 Si 都有较好的去除效果,在 Al-Si 熔体中,Si 原子吸附于精炼介质表面,形成链状结构。

3) 合金熔体中元素可通过竞争吸附干扰夹渣润湿行为。Mg 与 Cl 离子形成的强键, Mg-Cl 键长为 2.35 Å,可以明显促进 Mg 离子渗入 Al₂O₃,增强化学润湿性,但过量 Mg 会与介质竞争吸附,降低脱渣 效率。K 与 Cl 离子形成的弱键,则依赖物理铺展,易受合金元素干扰。

基金项目

本文得到国家重点研发计划项目的支持,项目编号: 2023YFB3710401。

参考文献

- [1] 彭晋民, 钱翰城. 铸态铸造铝硅合金的现状和发展[J]. 铸造技术, 2000(6): 32-34.
- [2] 崔黎明. 铝合金压铸件缺陷分析及成型工艺优化[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [3] Nogita, K. and Dahle, A. (2001) Eutectic Growth Mode in Strontium, Antimony and Phosphorus Modified Hypoeutectic Al-Si Foundry Alloys. *Materials Transactions*, **42**, 393-396. <u>https://doi.org/10.2320/matertrans.42.393</u>
- [4] Zaguliaev, D., Konovalov, S., Ivanov, Y. and Gromov, V. (2019) Effect of Electron-Plasma Alloying on Structure and Mechanical Properties of Al-Si Alloy. *Applied Surface Science*, **498**, Article ID: 143767. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143767
- [5] Zaguliaev, D., Konovalov, S., Ivanov, Y. and Gromov, V. (2019) Effect of Electron-Plasma Alloying on Structure and Mechanical Properties of Al-Si Alloy. *Applied Surface Science*, **498**, Article ID: 143767. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143767
- [6] 倪红军. 新型熔剂对铝熔体覆盖保护和净化的研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2003.
- [7] 中井由枝, 村井刚, 松野英寿, 等. 精炼剂以及精炼方法[P]. 中国, 1473203. 2004-02-04.
- [8] King, S.I. and Reynolds, J. (1995) Flux Injection/Fotary Degassing Process Provides Cleaner Aluminum. Modem Casting,

4, 37-39.

- [9] 倪红军, 黄明宇, 朱昱, 铝熔体熔剂的应用与研究[J]. 铸造技术, 2004, 25(5): 402.
- [10] 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]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2017.
- [11] 侯绎. 5083 铝合金熔体夹渣分析[C]//中国有色金属加工工业协会轻金属分会. 2018 年全国铝、镁合金熔铸技术 交流会文集. 2018: 110-116.
- [12] 陈自伟. 高通量连铸连轧铝合金熔体夹杂物的研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [13] Finnis, M.W. (1996) The Theory of Metal—Ceramic Interfaces. Journal of Physics: Condensed Matter, 8, 5811-5836. https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/32/003
- [14] Koch, W. and Holthausen, M.C. (2001). A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley. <u>https://doi.org/10.1002/3527600043</u>
- [15] Chaijaruwanich, A., Dashwood, R.J., Lee, P.D. and Nagaumi, H. (2006) Pore Evolution in a Direct Chill Cast Al-6wt.% Mg Alloy during Hot Rolling. Acta Materialia, 54, 5185-5194. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.029</u>
- [16] Belonoshko, A.B., Rosengren, A., Dong, Q., *et al.* (2004) First-Principles Study of Hydrogen Diffusion in α-Al₂O₃ and Liquid Alumina. *Physical Review B*, **69**, Article ID: 024302.
- [17] Lu, G., Huang, P., Yan, Q., Xu, P., Pan, F., Zhan, H., et al. (2020) Optimizing the Microstructure and Mechanical Properties of Vacuum Counter-Pressure Casting ZL114A Aluminum Alloy via Ultrasonic Treatment. *Materials*, 13, Article No. 4232. <u>https://doi.org/10.3390/ma13194232</u>
- [18] Xu, J., Xu, S., Hao, J., Cao, H. and Miao, H. (2024) Effect of Pretreatment on the Interfacial Bonding Strength between Modified Polyolefin and Aluminum Foil Treated with Trivalent Chromium Chemical Conversion: Experimental, Quantum Chemical Calculations and Molecular Dynamics Simulation. *Applied Surface Science*, 644, Article ID: 158659. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158659</u>
- [19] Xu, T., Li, X., Li, N., Liu, M., Wang, F. and Tang, Z. (2022) In-Depth Explorations on the Microstructural, Thermodynamic and Kinetic Characteristics of MgCl₂-KCl Eutectic Salt. *Journal of Molecular Liquids*, 347, Article ID: 118275. <u>https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118275</u>
- [20] Yang, J., Zhang, J., Dai, Y., Ma, J., Dong, Q., Han, Y., et al. (2017) The Migration Behavior of the Fourth Period Transition Metals in Liquid Al: An *Ab Initio* Molecular Dynamics Study. *Computational Materials Science*, 130, 183-190. <u>https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.001</u>
- [21] Jeurgens, L.P.H., Sloof, W.G., Tichelaar, F.D. and Mittemeijer, E.J. (2002) Structure and Morphology of Aluminium-Oxide Films Formed by Thermal Oxidation of Aluminium. *Thin Solid Films*, 418, 89-101. <u>https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)00787-3</u>
- [22] 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]: [博士学位论文]. 福州: 福州大学, 2017
- [23] Ouyang, C.Y., Šljivančanin, Ž. and Baldereschi, A. (2009) First-Principles Study of γ-Al₂O₃ (100) Surface. *Physical Review B*, **79**, Article ID: 235410. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.79.235410</u>
- [24] 杨春,李言荣,薛卫东,等. a-Al₂O₃(0001)基片表面结构与能量研究[J]. 物理学报, 2003, 52(9): 2268-2273.
- [25] Yeh, I., Lenhart, J.L. and Rinderspacher, B.C. (2015) Molecular Dynamics Simulations of Adsorption of Catechol and Related Phenolic Compounds to Alumina Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 7721-7731. <u>https://doi.org/10.1021/jp512780s</u>
- [26] Chen, C.F., Li, H.Y. and Hong, C.W. (2015) Molecular Dynamics of High-Temperature Molten-Salt Electrolytes in Thermal Batteries. *Computers, Materials and Continua*, 46, 145-163.