

铝熔体中 Al_2O_3 与 Fe 和 Mn 相互作用的分子动力学模拟与实验验证

王博雯¹, 傅高升^{1, 2}, 陈鸿玲¹, 宋莉莉¹, 王火生³

(1. 福州大学, 福建福州 350116; 2. 闽江学院, 福建福州 350108; 3. 福建工程学院, 福建福州 350118)

摘要: 采用分子动力学模拟方法研究了铝熔体中 Al_2O_3 与 Fe 和 Mn 的相互作用关系, 从均方位移、径向分布函数、配位数等方面分析了 Al_2O_3 对铝熔体中 Fe 和 Mn 扩散行为的影响。模拟结果表明: 铝熔体中的 Al_2O_3 阻碍了 Fe 和 Mn 在熔体中的扩散并促使 Fe 和 Mn 在其表面偏聚, 在模拟条件下, Al_2O_3 含量越高, Fe 和 Mn 的偏聚现象越明显, 富 Fe 相越容易形成, Mn 的变质作用被削弱, 反之亦然。试验结果表明: ZL108 合金中的 Al_2O_3 可作为异质基底促进富 Fe 相的形核和生长。经高效熔剂净化处理后, 合金中的 Al_2O_3 含量降幅 (除杂率) 达 70.54%, 与未处理相比, 富 Fe 相形貌由粗大板片状转变为细小鱼骨状, 较弥散地分布在晶界处, 名义尺寸由 43.2 μm 降低到 14.7 μm , 富 Fe 相数量有明显减少、含量 (面积百分数) 由未处理时的 6.84% 降低到 2.61%, 说明 Al_2O_3 含量越低, 富 Fe 相越不容易形成, 与模拟结果相吻合。

关键词: 铝熔体; Al_2O_3 ; 富 Fe 相; 分子动力学模拟

作者简介:

王博雯 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有色合金熔体处理及其强韧化。E-mail: 1271159310@qq.com

通讯作者:

傅高升, 男, 教授, 博士, 博士生导师。E-mail: fugaosheng@fzu.edu.cn

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)10-1229-06

基金项目:

福建省自然科学基金资助项目 (2017J01156)。

收稿日期:

2022-03-08 收到初稿,

2022-05-03 收到修订稿。

在铸造铝合金中, Fe 被认为是最有害的元素^[1-2], 对于 Fe 形成的富 Fe 相, 工业中常使用中和元素 Mn 进行调控。 Al_2O_3 夹杂是铝合金中最常见的夹杂物, 有研究表明, 铝合金中的 Fe 和 Mn 能够以 Al_2O_3 夹杂为衬底形核并长大^[3-5], 但是对于铝合金中 Al_2O_3 与 Fe 和 Mn 间的相互作用关系的研究基本都以试验为主, 缺乏模拟方面的探索。分子动力学模拟技术能够在纳米尺度上模拟分子体系的运动, 求解体系的动力学量和热力学量, 在材料中的应用非常广泛^[6-8]。本课题组利用分子动力学模拟研究了熔剂对 Al_2O_3 的润湿行为, 设计出了除杂效果良好的高效排杂熔剂, 做了一系列工作^[9-12]。基于此, 本文采用分子动力学模拟与试验相结合的方法探讨 Al_2O_3 对 Mn 和 Fe 在铝熔体中的扩散行为的影响, 以期揭示铝合金中 Al_2O_3 与 Fe 和 Mn 之间的相互作用关系。

1 分子动力学模型的建立及试验方法

1.1 晶体模型建立与参数设置

模型在分子动力学模拟软件 Materials Studio 中建立, 考虑到计算机算力有限, 模型建立过大会消耗大量资源与时间, 模型过小则不能真实反映合金的宏观性质, 选择构建一个总原子量达 4 000 的 $10 \times 10 \times 10$ 的具有周期性结构的铝晶体超胞模拟铝熔体, 构型为立方体结构, 晶格常数 $a=b=c=4.0495 \text{ nm}$ 。周期性的边界条件使得晶体模型在三维空间中接近于无穷大, 能够在很大程度上弥补体系粒子数不足对模拟结果带来的影响^[13]。通过向晶体模型中分别掺杂一个、两个和三个 Al_2O_3 晶胞表示不同 Al_2O_3 含量, 其原子含量 (Al_2O_3 晶胞原子数与模型总原子数之比) 分别为 0.75%、1.50% 和 2.25%。由于 Mn 在合金中是作为中和元素直接对 Fe 形成的富 Fe 相产生变质作用^[14], 因此在建模时加入 Mn 原子模拟实际熔体, Fe 和 Mn 都以原子的形式加入晶体中, 含量都为 1%, 温度设置为 750 $^\circ\text{C}$ 。初始晶体模型如图 1 所示。

晶体模型建好后, 先对模型进行结构优化, 使其体系能量降到最低, 达到稳

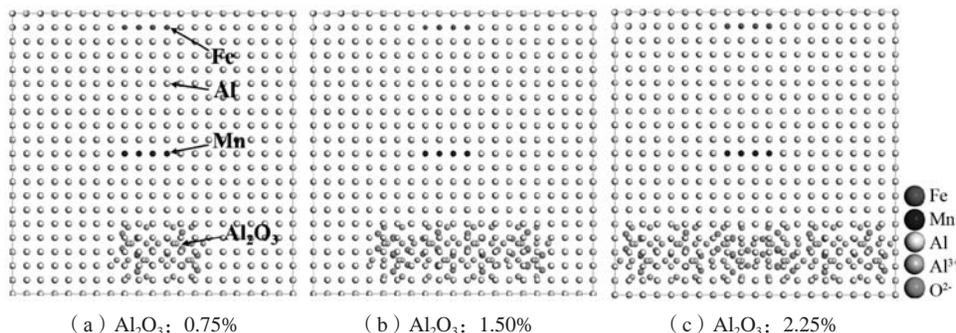


图1 初始晶体模型

Fig. 1 Initial crystal model

定状态, 初始模型在达到平衡状态后, 再进行分子动力学模拟能够缩短计算的时间, 而且在此状态下运用牛顿方程进行运算也能够使得积分结果产生很好的近似^[15]。在进行分子动力学模拟时, 分子力场选择COMPASS II通用力场, 其中金属Al、Mn和Fe原子分别赋予al_m、mn3o和fe3o力场, Al₂O₃分子中Al³⁺和O²⁻分别赋予al3o和o_al力场^[9]。模拟体系采用NPT系统, 控温方法选择NHL, 控压方法选择Andersen^[16]。时间步长设为1 fs, 步数设为50 000步, 总时间即为50 ps, 每2 500步输出一次轨迹。利用输出的轨迹文件统计分析Fe和Mn的均方位移(MSD)、自扩散系数(D)、Fe-Mn间的径向分布函数(RDF)和配位数(N_{ij})等量。其中, Fe和Mn的自扩散系数用Einstein方程进行计算^[17], 如式(1)。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (1)$$

式中: $[r_i(t) - r_i(0)]^2$ 为Fe和Mn原子的均方根位移, $r_i(t)$ 表示t时i粒子的位置, $r_i(0)$ 表示0时i粒子的位置, 即为0, $\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$ 为系统平均。

Fe-Mn间的第一层配位数由式(2)^[18]得出。

$$N_{ij} = 4\pi\rho_j \int_0^r g(r) r^2 dr \quad (2)$$

式中: N_{ij}表示配位数, 下标i和j分别为选定粒子和它周围的目标粒子, ρ_j指的是目标粒子的数密度, g(r)是径向分布函数值, r指的是函数曲线第一波谷所对应的横坐标值。

1.2 试验材料与方法

试验材料为ZL108合金, 成分如表1所示。通过对合金进行不同净化处理试验(未处理、2%常规熔剂净化处理、2%高效熔剂净化处理)改变合金中的Al₂O₃含

表1 ZL108合金成分
Table 1 Composition of the ZL108 alloy w_B/%

| Si | Fe | Mn | Mg | Cu | Al |
|-------|------|------|------|------|----|
| 12.50 | 0.60 | 0.42 | 0.65 | 1.20 | 余量 |

量^[19]。熔炼使用SG2-3-12电阻炉, 温度设置为760 ℃, 将坩埚置于电阻炉中并放入合金材料, 待合金熔化后铝液温度达到750 ℃后加入熔剂, 保温20 min后扒渣, 然后降温至720 ℃进行金属型浇注。

合金中的含杂(Al₂O₃)量采用熔剂冲洗法测定^[19], 含杂量和除杂率计算如式(3)和(4)所示, 测量三次取平均值。利用Phenom型扫描电镜对不同净化处理下富Fe相的组织形貌进行分析观察, 并采用配套的ProX能谱仪对试样表面微区进行成分分析, 利用Image-pro plus 6.0软件对富Fe相的尺寸进行统计^[20], 采用半定量的方法随机选取10个相同放大倍数的扫描电镜视场计算富Fe相的含量(面积百分数), 取平均值。

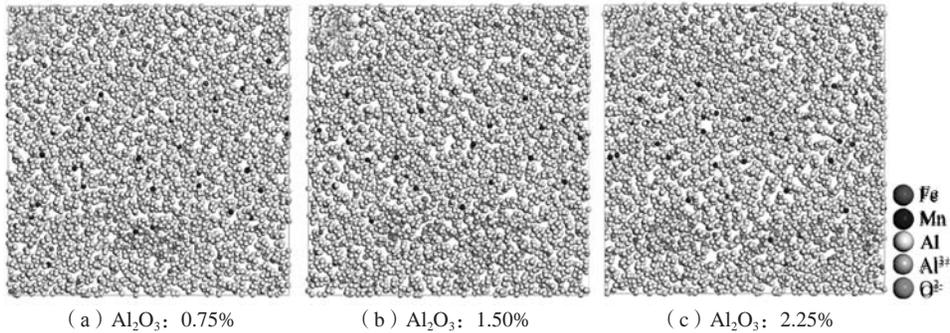
$$\text{含杂量}(\%) = \frac{\text{冲洗前试样质量} - \text{冲洗后试样质量}}{\text{冲洗前试样质量}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{除杂率}(\%) = \frac{\text{未处理含杂量} - \text{净化处理后含杂量}}{\text{未处理含杂量}} \times 100\% \quad (4)$$

2 模拟结果与分析

图2为750 ℃下, Fe和Mn在不同Al₂O₃含量铝熔体中扩散的分子动力学模拟结果。由图2可知, 模拟过后晶体内的粒子产生了不同程度的混乱, Al₂O₃、Fe和Mn均对周围Al原子的排列产生了一定的影响。当铝熔体中的Al₂O₃含量为0.75%时, Fe和Mn在铝熔体中的扩散较为均匀, 有少量原子富集到了Al₂O₃表面, 当Al₂O₃的含量提高到1.50%和2.25%后, 富集在Al₂O₃表面的Fe和Mn原子逐渐增多, 说明Al₂O₃会对Fe和Mn的扩散产生阻碍作用并促使Fe和Mn偏聚到其表面, 并且随着Al₂O₃含量的提高, Fe和Mn的偏聚现象越来越明显。

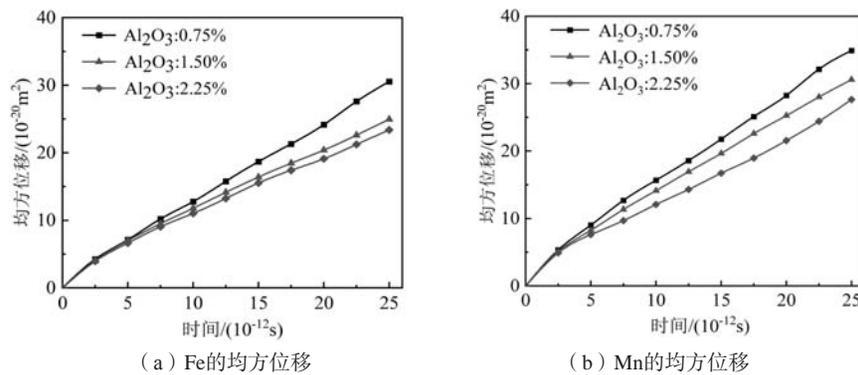
图3和表2分别为Fe和Mn在不同Al₂O₃含量下的均方位移和自扩散系数。均方位移能够表征粒子在一定时间内的扩散范围。自扩散系数表示的是粒子的扩散速度, 此值与粒子的均方位移有关, 均方位移越大,



(a) Al₂O₃: 0.75% (b) Al₂O₃: 1.50% (c) Al₂O₃: 2.25%

图2 Fe和Mn在不同Al₂O₃含量铝熔体中的扩散结果

Fig. 2 Diffusion results of the Fe and Mn in the aluminum melts with different Al₂O₃ contents



(a) Fe的均方位移

(b) Mn的均方位移

图3 Fe和Mn在不同Al₂O₃含量铝熔体中的均方位移

Fig. 3 MSD of the Fe and Mn in the aluminum melts with different Al₂O₃ contents

表2 Fe和Mn在不同Al₂O₃含量铝熔体中的自扩散系数
Table 2 Self-diffusion coefficients of the Fe and Mn in the aluminum melts with different Al₂O₃ contents w_B/%

| Al ₂ O ₃ 含量/% | 0.75 | 1.50 | 2.25 |
|--|------|------|------|
| Fe的自扩散系数D/(×10 ⁻⁹ m ² ·s ⁻¹) | 2.04 | 1.66 | 1.59 |
| Mn的自扩散系数D/(×10 ⁻⁹ m ² ·s ⁻¹) | 2.33 | 2.04 | 1.84 |

粒子的扩散速度越快。从图3和表2结果可知, Fe和Mn的均方位移和自扩散系数都是随着Al₂O₃含量的提高在不断降低。当铝熔体中Al₂O₃含量为0.75%时, Fe和Mn扩散受到的阻碍最小, 此时Fe和Mn在铝熔体中的分布相对均匀, 扩散速率最大, 自扩散系数分别为2.33×10⁻⁹ m²/s和2.04×10⁻⁹ m²/s; 当Al₂O₃的含量为1.50%时, 溶液的粘度变大, Al₂O₃对Fe和Mn扩散的阻碍作用增强, 促使Fe和Mn偏聚到其表面, 使得Fe和Mn的分布均匀程度下降, 扩散速率降低, 自扩散系数分别为2.04×10⁻⁹ m²/s和1.66×10⁻⁹ m²/s; 当掺杂的Al₂O₃含量进一步提高到2.25%时, Al₂O₃对Fe和Mn扩散的阻碍作用进一步增强, Mn和Fe的偏聚程度进一步加重, 扩散速率降到最低, 自扩散系数分别为1.84×10⁻⁹ m²/s和1.59×10⁻⁹ m²/s。从以上分析可以看出, 铝熔体中的Al₂O₃对Fe和Mn在熔体中的扩散产生了重要的影响, 在模拟试验条件下, Al₂O₃含量越高, 越有利于Fe和Mn在其表面偏聚, 有利于富Fe相的形成, 反之亦然。

为进一步说明Al₂O₃对Fe和Mn在铝熔体中聚集行为的影响, 选择Fe-Mn间的径向分布函数和配位数进行分析, 结果如图4和表3所示。径向分布函数表示的是粒子在它周围的空间里遇到其他粒子的概率, 可表征粒子间的聚集程度。配位数表示的是选定粒子周围另一粒子分布的密度大小, 密度越大, 则聚集程度越高。

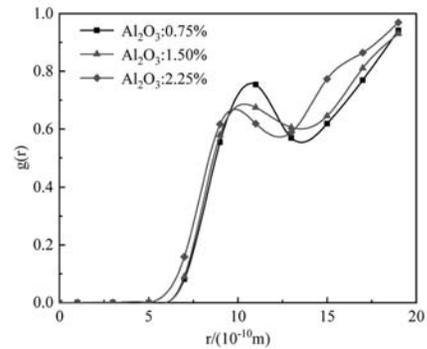


图4 不同Al₂O₃含量下铝熔体中Fe-Mn间的径向分布函数曲线
Fig. 4 RDF of the Fe-Mn in the aluminum melts with different Al₂O₃ contents

表3 不同Al₂O₃含量下铝熔体中Fe-Mn间的配位数
Table 3 Coordination numbers of the Fe-Mn in the aluminum melts with different Al₂O₃ contents

| Al ₂ O ₃ 含量/% | 0.75 | 1.50 | 2.25 |
|-------------------------------------|------|------|------|
| 配位数N _i /个 | 3.70 | 3.61 | 2.99 |

由图4和表3结果可知,随着 Al_2O_3 含量的提高,Fe-Mn间径向分布函数曲线的第一波峰值出现缓慢下降,说明Fe-Mn间的聚集程度逐渐降低。当 Al_2O_3 含量为0.75%时,RDF曲线第一峰值最大,说明此时Fe和Mn在铝熔体中的分布较为弥散,Fe-Mn间的聚集程度较高,相应的,Fe-Mn间的配位数最大,为3.70; Al_2O_3 含量提高至1.50%后,RDF曲线第一波峰值降低,说明Fe-Mn间的聚集程度下降,相应的配位数降至3.61; 当 Al_2O_3 含量增大至2.25%后,RDF曲线第一波峰值下降到最低,Fe-Mn间的聚集程度进一步下降,配位数降至2.99。Fe在铝熔体中往往以多种形态的富Fe相形式存在,Mn能够置换富Fe相中的Fe元素达到调控富Fe相的目的。当铝熔体中的 Al_2O_3 含量不断提高时,Fe和Mn之间的聚集程度在下降,有利于富Fe相的形成,不利于Mn发挥对Fe形成的富Fe相的变质作用。

从以上模拟结果可以看出, Al_2O_3 是影响铝熔体中Fe和Mn扩散行为的关键因素,在模拟试验条件下,随着铝熔体中 Al_2O_3 含量的增多,Fe和Mn在 Al_2O_3 表面的偏聚程度增加,有利于富Fe相的形成,Mn-Fe间的聚集程度下降,不利于Mn发挥变质作用。一方面 Al_2O_3 自身就在阻碍Fe和Mn的扩散,另一方面 Al_2O_3 含量的提高会使得熔液的粘度变大,也会影响Fe和Mn在熔体中的扩散,导致Fe和Mn富集 Al_2O_3 表面,以 Al_2O_3 为衬底形核并长大,形成粗大的富Fe相,不利于Mn发挥变质作用。可见,分子动力学模拟从微观上可以解释铝熔体中 Al_2O_3 与Fe和Mn之间的相互作用关系。

3 试验结果与分析

本研究设计了不同净化试验以改变合金的含杂

量并对不同含杂量下合金组织中的富Fe相形貌进行观察,以便进一步从试验角度说明铝熔体中 Al_2O_3 与Fe和Mn之间的相互作用关系。表4为不同净化处理后合金的含杂量和除杂率及富Fe相的形态。

由表4可见,经常规熔剂和高效熔剂净化后,合金的含杂量均有明显下降,富Fe相的名义尺寸和含量也随着 Al_2O_3 含量的减少而下降。

图5为不同净化处理后扫描电镜下的富Fe相形貌,图中白色相即为富Fe相。未经净化处理的合金组织中的富Fe相形貌以粗大板片状为主,分布不均匀,容易出现偏聚(图5a、b),经统计,富Fe相的名义尺寸达到 $43.2\ \mu\text{m}$,数量较多,含量达到6.84%,严重割裂基体组织,危害合金性能。经常规熔剂净化处理后,合金组织中含有黑色块状相,疑似 Al_2O_3 夹杂物,在其表面附着有针状的富Fe相(图5c、d); 富Fe相分布的均匀程度相比未净化处理有所提高,名义尺寸降低到 $20.2\ \mu\text{m}$,含量为3.01%。经高效熔剂净化处理之后,合金组织中的富Fe相形貌以细小鱼骨状为主,较弥散分布于晶界处(图5e、f),名义尺寸降低到 $14.7\ \mu\text{m}$,与未净化处理相比,降幅达65.97%,富Fe相数量明显减少,含量

表4 不同净化处理后ZL108合金的含杂量和除杂率及富Fe相的形态

Table 4 Impurity content, impurity removal rate and morphology of the Fe-rich phase in the ZL108 alloy after different purification treatments

| 净化处理条件 | 含杂量/% | 除杂率/% | 富Fe相名义尺寸/ μm | 富Fe相含量(面积百分数)/% |
|--------|---------|-------|-------------------------|-----------------|
| 未处理 | 0.820 1 | - | 43.2 | 6.84 |
| 2%常规熔剂 | 0.385 1 | 53.04 | 20.2 | 3.01 |
| 2%高效熔剂 | 0.241 6 | 70.54 | 14.7 | 2.61 |

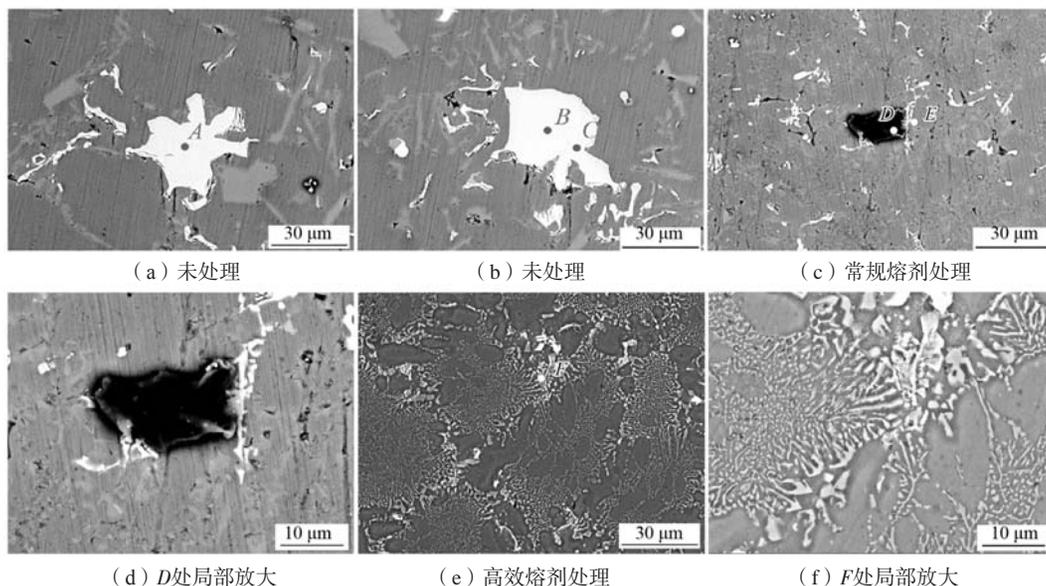


图5 不同净化处理下合金中富Fe相形貌

Fig. 5 Morphologies of the Fe-rich phase in the alloys under different purification treatments

降低至2.61%，富Fe相数量与含量降低的主要原因是由于Al₂O₃异质基底减少，导致富Fe相的形核与生长变得不易于发生，析出就减少。

表5为不同净化处理下合金组织中物相的EDS分析结果。由表中数据可知：图5a、b中的白色相都含有较多的O和Fe元素，说明此处形成了Al₂O₃与富Fe相的混合物，由于Al₂O₃的熔点很高，在铝熔体中难以溶解，因此可以认为Fe和Mn元素富集在了已有的Al₂O₃表面并以其为基底形核，最终生长为粗大板片状的富Fe相，这与前述分子动力学模拟结果基本吻合；此外，在图5b的C点中含有少量的Mg，可能含有MgAl₂O₄化合物，也说明在含Mg铝熔体中的Al₂O₃较易转变为MgAl₂O₄；图5c中黑色块状相的氧含量达到了19%，可推断其为含Al₂O₃的夹杂物（夹杂物呈现出黑色可能是由于在抛磨过程中，试样表面Al₂O₃脱落形成了凹坑所致），白色针状相由Al、Si、Fe、Mn等元素组成（C元素为误判），证明其为富Fe相，表明经常规熔剂净化处理

后，合金组织中仍含有较大块的Al₂O₃，对Fe和Mn在熔体中的扩散产生了阻碍，促使Fe和Mn易于在Al₂O₃表面富集形核并长成了针状的富Fe相；图5e中的细小鱼骨状相同样是由Al、Si、Fe、Mn等元素组成，说明细小鱼骨状相为富Fe相，并且在鱼骨状富Fe相周围没有发现Al₂O₃的存在，这是因为经高效熔剂净化后，合金中的Al₂O₃含量降幅（除杂率）达70.54%，Al₂O₃对富Fe相的影响减弱。

综合以上分析可知，Al₂O₃是影响铝熔体中富Fe相形成的关键因素，铝熔体中的Al₂O₃可作为异质颗粒促进富Fe相在其表面形核和生长。随着净化程度的提高，合金中的含杂（Al₂O₃）量越来越低，富Fe相形貌发生了从粗大板片状到针状再到细小鱼骨状的变化，名义尺寸由43.2 μm降低到14.7 μm，分布越来越弥散，数量也越来越少，含量由6.84%降至2.61%。试验结果与分子动力学模拟结果基本吻合，这也验证了本课题组前期提出的观点，即净化是细化和变质的基础^[21]。

表5 A、B、C、D、E和F点（图5）的EDS分析结果
Table 5 EDS analysis results of points A, B, C, D, E and F in Figure 5

| 区域 | 原子分数/at. % | | | | | | | | | | |
|----|------------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|
| | Al | Si | Fe | Mn | O | Mg | Cu | Na | N | C | Se |
| A | 64.01 | 10.66 | 6.61 | 8.13 | 10.59 | - | - | - | - | - | - |
| B | 62.38 | 10.52 | 6.64 | 8.51 | 11.95 | - | - | - | - | - | - |
| C | 66.11 | 10.61 | - | 2.82 | 14.41 | 2.36 | 2.31 | - | - | - | 1.39 |
| D | 5.21 | 2.31 | - | - | 19.24 | - | - | 1.36 | 25.66 | 46.22 | - |
| E | 37.47 | 3.86 | 2.71 | 2.35 | - | - | - | - | - | 55.61 | - |
| F | 39.64 | 8.59 | 2.47 | 1.73 | - | - | - | - | - | 47.58 | - |

4 结论

(1) 分子动力学模拟结果表明Al₂O₃是影响铝熔体中Fe和Mn扩散行为的关键因素。随着Al₂O₃含量从0.75%提高至2.25%，Fe和Mn的自扩散系数分别从 $2.33 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $2.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低到了 $1.84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.59 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。Al₂O₃含量的增加使得Fe和Mn在铝熔体中扩散困难且容易产生偏聚，Fe-Mn间的配位数从3.70降低到了2.99，相互聚集程度越来越低，不利于Mn发挥变质作用。Al₂O₃阻碍了Fe和Mn在铝熔体中的扩散，在模拟试验条件下，Al₂O₃含量越高，Fe和Mn的偏聚现象越明显，富Fe相越容易形成，越不利于Mn发挥变质作用，反之亦然。

(2) ZL108合金的净化试验说明了Al₂O₃是影响铝熔体中富Fe相形成的关键因素。铝熔体中的Al₂O₃可作为异质基底促进富Fe相在其表面形核和生长。未净化处理时，合金中的含杂（Al₂O₃）量较高，富Fe相形貌以粗大板片状为主，名义尺寸达到43.2 μm，分布不均，容易出现偏聚，富Fe相的数量较多，含量（面积百分数）为6.84%；经高效熔剂净化处理后，合金中的Al₂O₃含量降幅（除杂率）达70.54%，富Fe相形貌以细小鱼骨状为主，名义尺寸降低到14.7 μm，与未净化处理相比，降幅达65.97%，富Fe相的数量明显减少，含量为2.61%。试验结果与模拟结果基本吻合。

参考文献:

- [1] 孙德勤, 朱苏, 吴培君. 改善铝合金中富Fe相析出形态的技术进展 [J]. 铸造, 2018, 67 (1): 20-23.
- [2] JIAO X Y, LIU C F, GUO Z P, et al. The characterization of Fe-rich phases in a high-pressure die cast hypoeutectic aluminum-silicon alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 51: 54-62.
- [3] 何学峰, 刘波, 张深根. 再生铝合金中含Fe杂质的控制技术现状 [J]. 化工进展, 2021, 40 (10): 5251-5269.
- [4] BJURENSTEDT A, CASARI D, SEIFEDDINE S, et al. In-situ study of morphology and growth of primary α -Al (FeMnCr) Si

- intermetallics in an Al-Si alloy [J]. *Acta Materialia*, 2017, 130: 1–9.
- [5] NARAYANAN L A, SAMUEL F H, GRUZLESKI J E. Crystallization behavior of iron-containing intermetallic compounds in 319 aluminum alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1994, 25 (08): 1761–1773.
- [6] 田梅娟, 坚增运, 海瑞. 金属熔体凝固过程中固-液界面能的计算 [J]. *铸造*, 2021, 70 (1): 38–43.
- [7] SUBEDI S, MORRISSEY L S, HANDRIGAN S M, et al. The effect of many-body potential type and parameterisation on the accuracy of predicting mechanical properties of aluminium using molecular dynamics [J]. *Molecular Simulation*, 2019, 46 (04): 271–278.
- [8] PENG D, FU W, YANG X H. Molecular dynamics simulations of Ti crystallization with solid-liquid configuration method [J]. *Physics of the Solid State*, 2019, 61 (12): 2418–2421.
- [9] 孙泽棠, 傅高升, 王火生, 等. 铝熔体中夹杂物与氢相互关系的分子动力学模拟探索 [J]. *铸造*, 2018, 67 (6): 497–501.
- [10] 傅高升, 康积行, 陈文哲, 等. 铝熔体中夹杂物与气体相互作用的关系 [J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9 (1): 51–56.
- [11] 许乾. 铝熔体中杂质Fe扩散行为及熔剂润湿行为的分子动力学模拟与试验 [D]. 福州: 福州大学, 2021.
- [12] WANG H S, FU G S, CHENG C Z, et al. Molecular mechanics and dynamics simulation of hydrogen diffusion in aluminum melt [J]. *China Foundry*, 2017, 14 (06): 478–484.
- [13] 林杰. 基于Materials Studio的聚合物基纳米复合材料力学性能模拟 [D]. 广州: 暨南大学, 2013.
- [14] CINKILIC E, RIDGEWAY C D, YAN X, et al. A Formation map of iron-containing intermetallic phases in recycled cast aluminum alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, 50 (12): 5945–5956.
- [15] 柳洋. 铝中氢行为的计算机模拟研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [16] ULIN M, CORTI D. Molecular dynamics at constant pressure: allowing the system to control volume fluctuations via a “shell” particle [J]. *Entropy*, 2013, 15 (12): 3941–3969.
- [17] MENDOZA-MORALES T, CARRETE J, GARCÍA M, et al. Dynamical properties of alcohol + 1-hexyl-3-methylimidazolium ionic liquid mixtures: a computer simulation study. [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115 (51): 15313–15322.
- [18] 张世良, 威力, 高伟, 等. 分子模拟中常用的结构分析与表征方法综述 [J]. *燕山大学学报*, 2015, 39 (3): 213–220.
- [19] 宋莉莉, 傅高升, 陈鸿玲, 等. NaCl-KCl基排杂熔剂对A356铝合金熔体的净化及净化后的组织和性能 [J]. *机械工程材料*, 2019, 43 (12): 24–28.
- [20] 陈立, 陈胜迁, 陈涛, 等. Fe含量对热挤压再生铝合金组织和性能的影响 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40 (3): 239–243.
- [21] 傅高升, 陈文哲, 钱匡武. 高效铝熔体综合处理技术及其效果 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12 (2): 269–274.

Molecular Dynamics Simulation and Experimental Verification of the Interaction of Al_2O_3 with Fe and Mn in Aluminum Melt

WANG Bo-wen¹, FU Gao-sheng^{1,2}, CHEN Hong-ling¹, SONG Li-li¹, WANG Huo-sheng³

(1. Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China; 2. Minjiang University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 3. Fujian College of Engineering, Fuzhou 350118, Fujian, China)

Abstract:

The interaction relationship of Al_2O_3 with Fe and Mn in aluminum melt was studied by molecular dynamics simulation, and the influence of the Al_2O_3 on the diffusion behavior of the Fe and Mn in aluminum melt was analyzed from the mean square displacement, radial distribution function and coordination number, etc. The simulation results showed that the Al_2O_3 in the aluminum melt hindered the diffusion of the Fe and Mn in the melt and promoted the segregation of the Fe and Mn on its surface, under the simulation condition, the higher the content of the Al_2O_3 , the more obvious the segregation of the Fe and Mn, the easier the formation of Fe-rich phase, the more difficult for the Mn to play a modification role, and vice versa. The experiment results showed that the Al_2O_3 in ZL108 alloy could act as a heterogeneous substrate to promote the nucleation and growth of the Fe-rich phase. After purification treatment with high-efficiency flux, the content of the Al_2O_3 in the alloy decreased by 70.54%, the morphology of the Fe-rich phase compared with untreated changed from large plate to small fishbone, which dispersed relatively at the grain boundaries, and the nominal size decreased from 43.2 μm to 14.7 μm , the number of the Fe-rich phases decreased significantly, the content of the Fe-rich phases compared with untreated decreased from 6.84% to 2.61%, which explains that the lower the content of the Al_2O_3 , the more difficult it is for the Fe-rich phase to form. This result was consistent with that of the simulation.

Key words:

aluminum melt ; Al_2O_3 ; Fe-rich phase; molecular dynamics simulation