



碱金属氟化物润湿和溶解废铝表层氧化膜的行为与机理

王火生^{1,3}, 傅高升¹, 孙泽棠², 程超增¹, 宋莉莉¹

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350118;

2. 福州大学 机械工程及自动化学院, 福州 350118;

3. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福州 350118)

摘要:应用纳米扫描俄歇系统、分子动力学模拟和聚合实验, 研究 A356 铝屑表面氧化膜的结构及含碱金属氟化物的熔剂润湿和溶解该氧化膜的行为, 并探讨铝屑在熔剂中的聚合机理。结果表明: 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂及添加 NaF 或 Na₃AlF₆ 后都可以与 Al₂O₃ 润湿, 而添加 AlF₃ 的熔剂与 Al₂O₃ 不润湿。添加氟化物的等摩尔 NaCl-KCl 熔剂可以溶解氧化膜, 并使铝屑聚合为铝球, 其中 NaF 和 Na₃AlF₆ 对促进聚合的效果最显著, 而 AlF₃ 效果较差。聚合机理分析表明, 熔融熔剂中的自由 F⁻ 是铝屑聚合的前提条件, 熔剂与 Al₂O₃ 良好的润湿性可以提高氧化膜的溶解程度。氧化膜溶解后被其包裹的铝液滴可以自发地聚合成大的铝球, 熔剂与铝液的不润湿性有利于铝液滴的聚合, 但加入 Na₃AlF₆ 后会比较显著提高熔剂黏度, 阻碍细小铝球的聚合。

关键词: 铝屑; 聚合行为; 分子动力学模拟; 碱金属氟化物; 润湿性

文章编号: 1004-0609(2018)-06-1182-09

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

废铝再生具有低成本、低能耗、低排放的特点, 研究表明^[1-2], 生产再生铝所消耗的能量不及原铝的 5%, 产生的固体废物(如铝渣等)不及电解铝的 10%, CO₂ 气体排放也仅为电解铝的 5%。但废铝种类繁多, 不同类型的废铝回收率有很大差别, 比表面积大的碎状或薄片状废铝回收率比较低, 如铝屑可回收率仅为 84.3%^[3]。废铝回收的主要难点在于铝易氧化, 在表面形成致密的氧化膜, 熔炼时铝液被氧化膜包裹而难以释放出来, 此外, 废铝中的各类夹杂物和杂质元素也需要去除。目前针对废铝净化技术的研究主要集中于除铁、镁、铬等杂质元素^[4-6], 而对如何溶解破坏表层氧化膜、提高废铝回收率还缺少深入研究。废铝回收方式主要有两种: 一是在倾转炉里将废铝和熔融熔剂混合, 通过熔剂溶解废铝表面氧化膜, 使被包裹的铝液释放出来^[7-8]; 二是将废铝与一定量的原铝锭重熔, 避免与空气接触而进一步被氧化, 通过熔剂溶解表面氧化膜, 使被包裹的铝液融入铝熔体中, 可获得较高的回收率^[9-11]。

熔剂的成分是溶解氧化膜的关键, 通过聚合实验可以检验熔剂溶解氧化膜的能力^[12-13], 即将废铝浸入一定量的熔融熔剂中, 当分散的废铝聚合为一个大铝球时, 表明其表面的氧化膜已被完全溶解。不同的熔剂成分溶解氧化膜的能力不同, 废铝聚合所需的时间、温度也不同。ROY 等^[14]研究了易拉罐铝片在熔剂中的聚合, 探讨了氟化物种类、时间和温度对聚合行为的影响, 但没有考虑氟化物浓度的影响。此外, 对于废铝在熔剂中的聚合机理也还没有形成一致的观点^[15], 有学者认为熔剂的黏度和熔剂与 Al₂O₃ 夹杂物的润湿性对熔剂溶解氧化膜起决定性作用^[16]。也有学者认为氟化物与氧化膜产生化学反应, 使得氧化膜溶解^[17], 也有学者认为氟化物与铝液反应, 在熔剂与废铝界面生成 Na, 造成内应力而使氧化膜破裂^[12]。

本文作者采用基于经典力学的分子动力学模拟研究熔剂与氧化膜和铝液的润湿性, 通过聚合实验, 从浓度角度研究碱金属氟化物溶解氧化膜的能力, 并探讨含氟化物熔剂润湿溶解氧化膜的机理。

基金项目: 国家科技部国际合作项目(2015DFA71350); 福建省科技计划重点项目(2012H0006)

收稿日期: 2017-04-06; 修订日期: 2018-01-02

通信作者: 傅高升, 教授, 博士; 电话: 13600809853; E-mail: fugaosheng@fzu.edu.cn

1 实验

1.1 熔剂与氧化膜和铝液润湿性的分子动力学模拟

运用 Materials Studio 软件的 Forcite 模块进行熔剂与 Al_2O_3 夹杂物和铝液的润湿过程分子动力学模拟。图 1 所示为熔剂- Al_2O_3 夹杂物和熔剂-铝液的原子结构模型, 其中 Al_2O_3 和 Al 的晶体结构来自软件数据库, 润湿面都选(1 0 0)晶面, 取 6 个原子层厚度。所构建的晶胞尺寸为 $a=71 \text{ \AA}$, $b=130 \text{ \AA}$, $c=308 \text{ \AA}$, 其中真空层厚度为 300 \AA 。熔剂模型设计为球状, 直径为 40 \AA , 熔剂组成为等摩尔 NaCl-KCl, 以及分别添加质量分数为 10% 的 NaF、 Na_3AlF_6 和 AlF_3 , 各熔剂的离子数量配比如表 1 所列。力场类型为 COMPASS^[18], 该力场可以用于 Al_2O_3 吸附性能、熔盐结构等分子动力学研究^[19-20]。模拟温度为 1023 K, 用 NVT 系综以步长 2 fs 各弛豫 1.5 ns。控温方法用 NHL, 控压方法用 Andersen。

1.2 铝屑在熔融熔剂中的聚合实验

实验材料为 A356 铝屑, 利用 PHI-700 纳米扫描俄歇系统分析铝屑表层氧化膜的成分与厚度, 采用同轴扫描型 Ar^+ 电子枪, 标样为热氧化 SiO_2/Si , 溅射速率为 2 nm/min 。

熔剂基础组元为等摩尔 NaCl-KCl, 活性组元分别选用 NaF、 Na_3AlF_6 、 AlF_3 , 通过聚合实验比较含不同氟化物的熔剂溶解氧化膜的能力。配制混合熔剂 50 g, 放入弧形氧化铝坩锅中并加热到 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 熔剂完全熔化后加入 A356 铝屑 10 g, 保温 20 min 后取出坩锅冷却。用水溶解熔剂, 取出聚合后的铝球, 分析铝屑在不同熔剂中的聚合效果。

2 结果与讨论

2.1 废铝的熔剂排杂净化过程分析

图 2 所示为废铝的熔剂排杂净化过程示意图, 净化过程可分为 3 个阶段。第一阶段, 排杂熔剂润湿氧化膜, 使熔剂吸附在氧化膜上; 第二阶段, 熔剂溶解废铝表层氧化膜, 破坏其连续性, 使被包裹的铝液能融入铝熔体中; 第三阶段, 被溶解的氧化夹杂被吸附在熔融熔剂上, 随熔剂上浮至铝熔体表面, 可通过扒渣将熔剂和氧化夹杂物去除。第一阶段中, 熔剂与废铝的充分接触和润湿性是限制因素; 第二阶段中, 熔剂溶解氧化膜的能力是限制因素; 第三阶段中, 熔剂与铝液的分异性是限制因素。因此, 要充分发挥熔剂在这 3 个阶段的作用, 有必要深入研究熔剂与氧化膜、铝液的润湿性和溶解性。

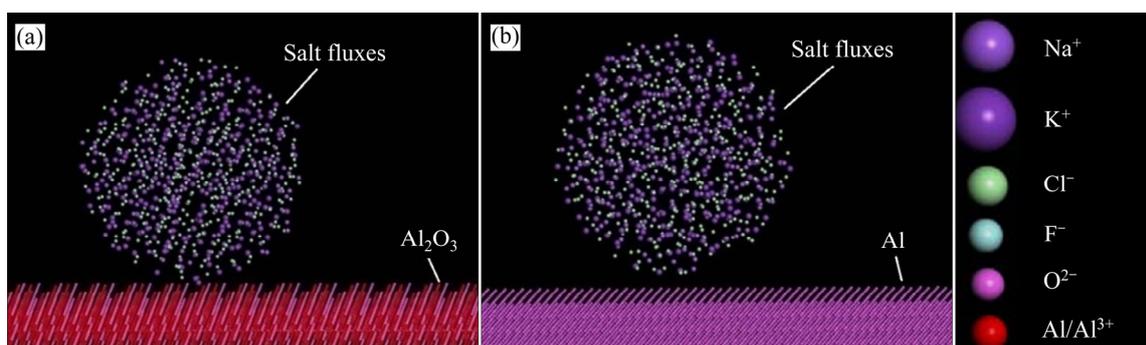


图 1 润湿性模拟的原子结构模型

Fig. 1 Atom structures of wetting simulations: (a) Salt fluxes and Al_2O_3 inclusion; (b) Salt fluxes and aluminum melt

表 1 混合熔剂的离子数量

Table 1 Ions number of mixture fluxes

Composition of fluxes	Number of ions				
	Na^+	K^+	Cl^-	F^-	Al^{3+}
Equimolar NaCl-KCl	216	216	432	—	—
Equimolar NaCl-KCl+10% NaF	254	189	378	65	—
Equimolar NaCl-KCl+10% Na_3AlF_6	226	169	338	114	19
Equimolar NaCl-KCl+10% AlF_3	271	271	542	135	45

2.2 熔剂与 Al₂O₃ 润湿性的分子动力学模拟结果

图 3 所示为等摩尔 NaCl-KCl 熔剂及添加 NaF、Na₃AlF₆ 和 AlF₃ 后与 Al₂O₃ 的润湿行为模拟结果，可以看出，等摩尔 NaCl-KCl 熔剂及添加 NaF、Na₃AlF₆ 后均能与 Al₂O₃ 完全润湿(见图 3(a)~(c))，随着时间延长，球形熔融熔剂逐渐在 Al₂O₃ 表面上铺展。但加入

AlF₃ 后的熔剂与 Al₂O₃ 不仅没有润湿，且互相排斥。在 15 ps 时，可以看到熔剂已远离 Al₂O₃ 表面，二者没有接触(见图 3(d))。

熔剂与 Al₂O₃ 表面的润湿程度可以用熔剂的高宽比变化进行分析，结果如图 4 所示，可以看出，会润湿 Al₂O₃ 的 3 种熔剂在 300 ps 内就快速展平在 Al₂O₃

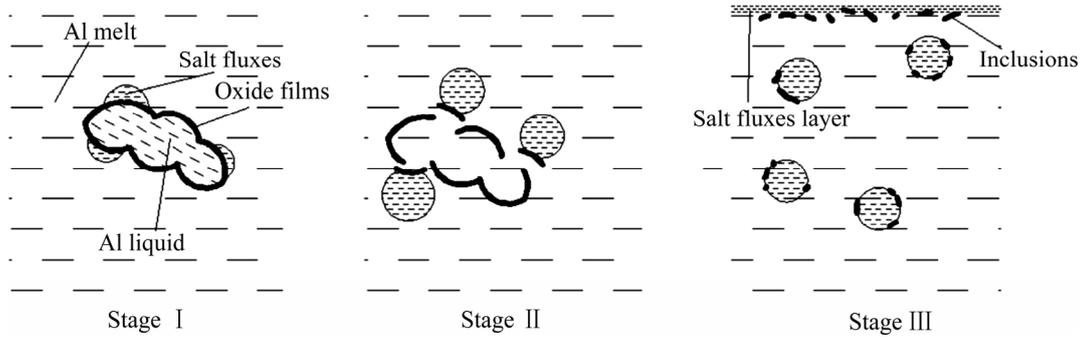


图 2 废铝的熔剂排杂净化过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of purification process of Al chips by salt fluxes

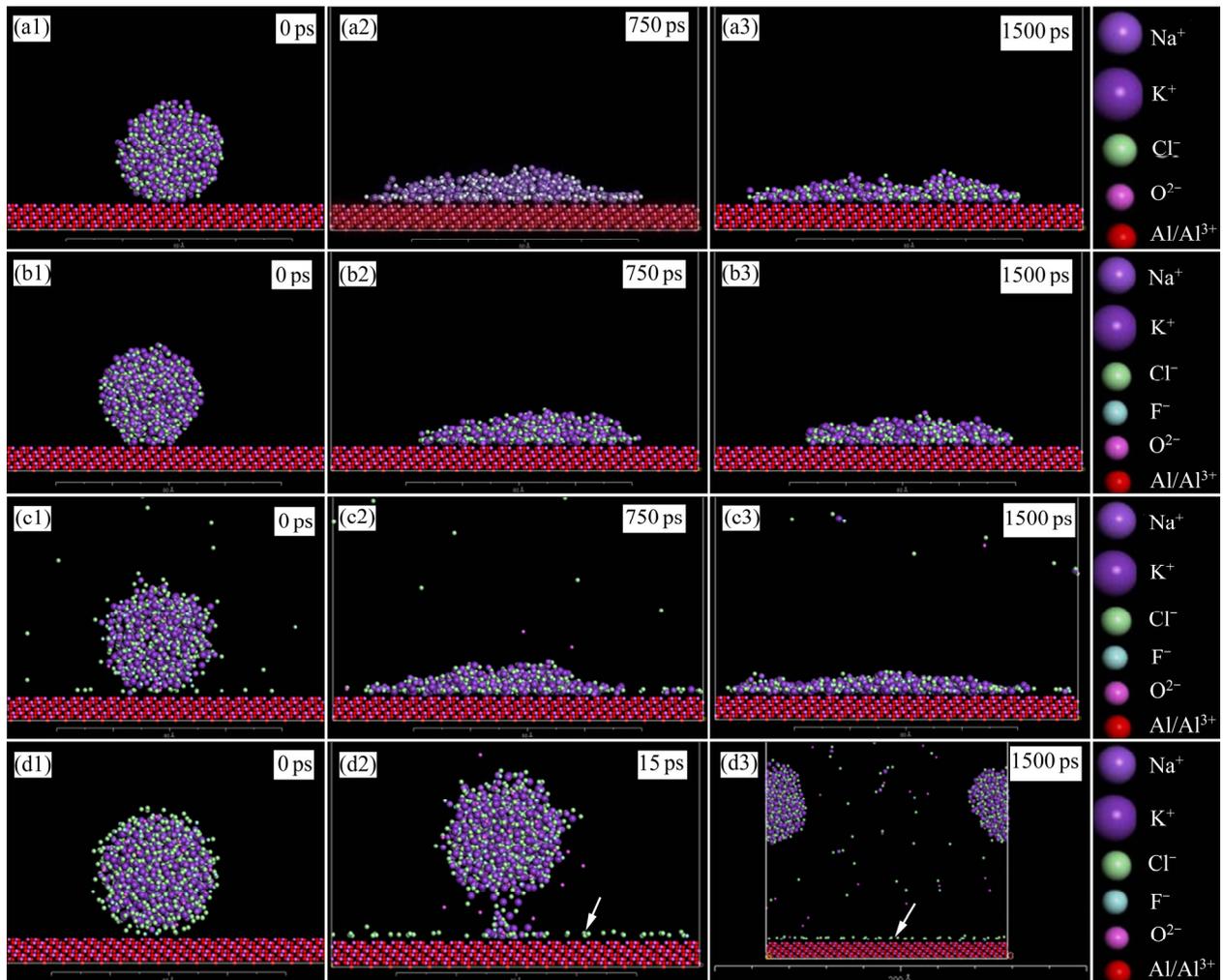


图 3 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂添加氟化物后与 Al₂O₃ 的润湿行为

Fig. 3 Wetting behaviors between Al₂O₃ and equimolar NaCl-KCl fluxes: (a1)–(a3) Without fluorides; (b1)–(b3) 10% NaF; (c1)–(c3) 10% Na₃AlF₆; (d1)–(d3) 10% AlF₃

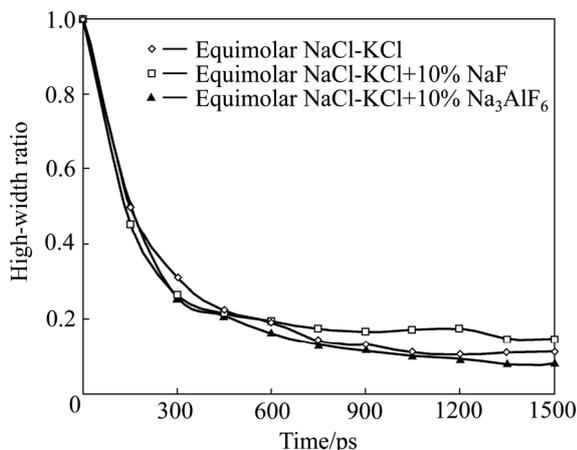


图 4 熔融熔剂与 Al₂O₃ 润湿后的高宽比
 Fig. 4 Height-width ratio of molten fluxes after wetting with Al₂O₃

表面上, 表现为高宽比由 1 快速下降到 0.3, 且 3 种熔剂的铺展速率相当; 随后展平速度逐渐变小, 900 ps 之后高宽比数值基本不变, 表明已完成润湿。从最终润湿程度看, 加入 10%Na₃AlF₆ 的熔剂与 Al₂O₃ 的润湿性最好, 润湿后的熔剂高宽比为 0.08, 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂次之, 润湿后熔剂的高宽比为 0.11, 而 NaF 会使润湿性略有降低, 润湿后的熔剂高宽比为 0.15。

2.3 熔剂与铝液润湿性的分子动力学模拟结果

图 5 所示为熔剂与铝液润湿性的分子动力学模拟

结果, 可以看出, 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂及添加 NaF、Na₃AlF₆ 和 AlF₃ 后都与铝液不润湿, 熔剂基本保持球状, 表明熔剂与铝液是不相融的, 有利于铝液滴在熔剂中的运动, 提高铝液与熔剂的分离性。且各类氟化物对熔剂与铝液的润湿性没有明显的影响。

2.4 铝屑表层氧化膜成分与厚度分析结果

图 6 所示为采用纳米扫描俄歇系统测定的铝屑表面成分和氧化膜厚度。由图 6(a)可以看出, A356 铝屑的表面成分主要有 C、O、Al、Mg, 其中 C 主要来自机加工过程中的冷却润滑油, O、Al、Mg 则来自表面的氧化膜, 含有 Al₂O₃ 和少量 MgO。由图 6(b)可以看出, 随着俄歇电子溅射深度的增加, O 摩尔分数逐渐降低, Al 摩尔分数逐渐增加, 表明铝材表面以 Al₂O₃ 为主, 越往深处, Al₂O₃ 含量越低, 其厚度约为 80 nm。

2.5 铝屑聚合实验结果

图 7 所示为 A356 铝屑在 750℃ 熔融熔剂中的聚合结果。由图 7 可以看出, 原始为片状的铝屑(见图 7(a))在等摩尔 NaCl-KCl 熔剂中几乎没有聚合, 仍然保持弥散的条状或颗粒状(见图 7(b))。由于铝液和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, 铝液在氧化膜裂缝处流出, 与相邻铝液滴聚合。但氧化膜在高温下仍有较高的强度, 阻碍铝液完全聚合成圆整的铝球。ROY 等^[14]在实验中也发现, 铝易拉罐碎片在等摩尔 NaCl-KCl 中熔

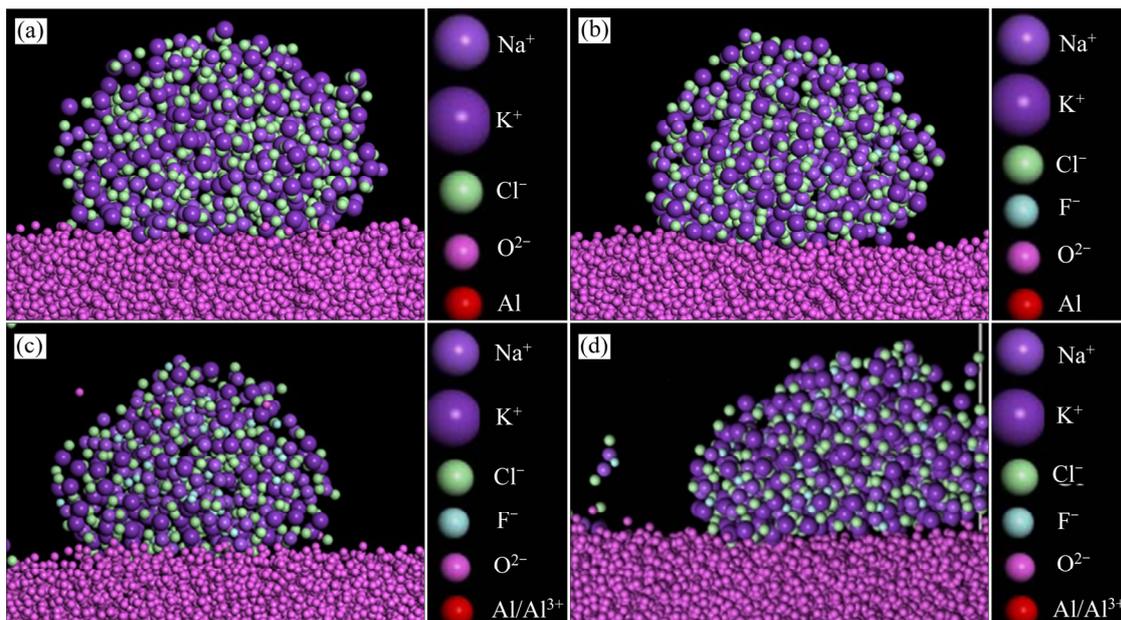


图 5 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂添加氟化物后与铝液的润湿结果
 Fig. 5 Wetting behaviors between aluminum melt and equimolar NaCl-KCl fluxes: (a) Without fluorides; (b) 10% NaF; (c) 10% Na₃AlF₆; (d)10% AlF₃

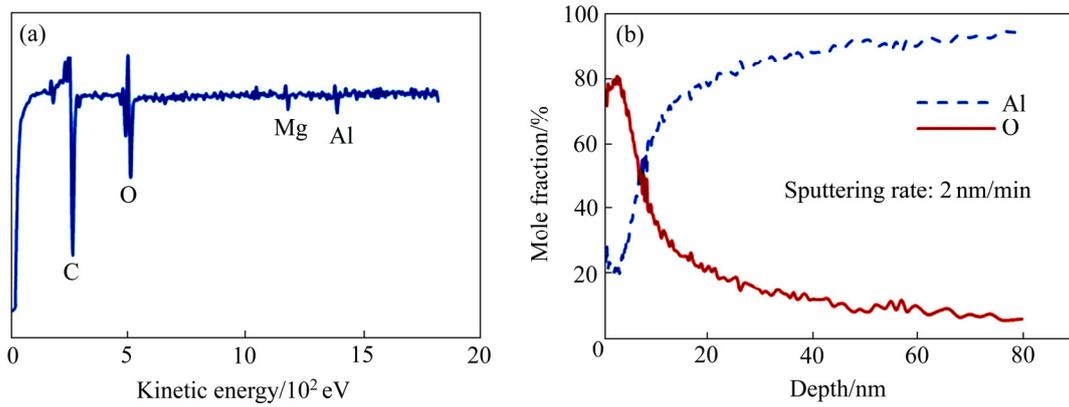


图6 铝屑表面成分与氧化膜厚度

Fig. 6 Surface constituents (a) and oxide film thickness(b) of aluminum chips

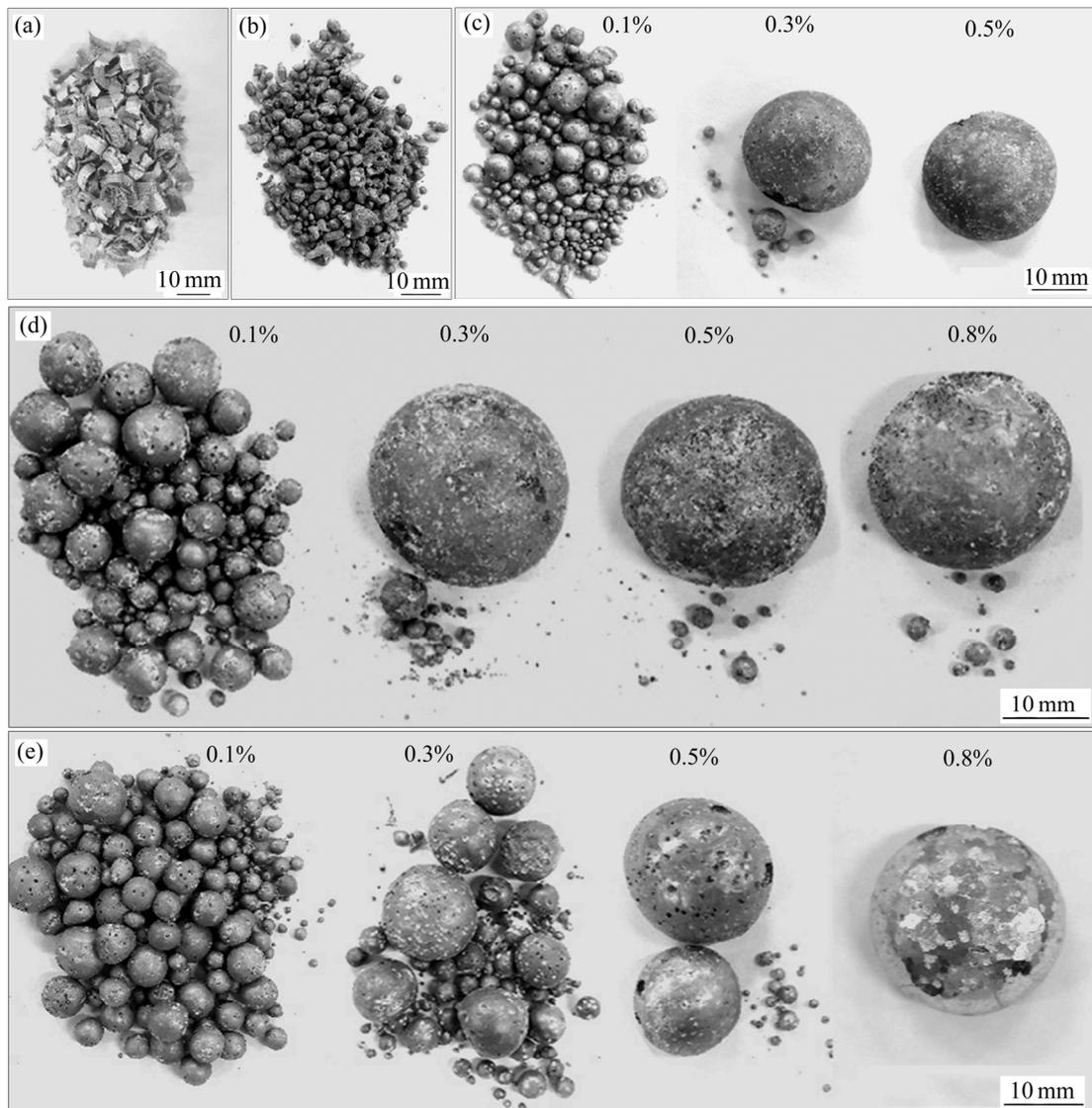


图7 A356铝屑在不同熔融熔剂中的聚合效果

Fig. 7 Coalescence behavior of A356 aluminum chips in different molten salt fluxes: (a) Initial morphology of chips; (b) Equimolar NaCl-KCl; (c) Equimolar NaCl-KCl+NaF; (d) Equimolar NaCl-KCl+Na₃AlF₆; (e) Equimolar NaCl-KCl+AlF₃

化, 经过 96 h 后仍未聚合, 表明等摩尔 NaCl-KCl 熔剂不能破坏或去除铝屑表层氧化膜。

等摩尔 NaCl-KCl 熔剂添加 NaF、Na₃AlF₆ 和 AlF₃ 后可以显著促进 A356 铝屑的聚合(见图 7(c)~(e))。氟化物质量分数为 0.1% 时, 铝屑开始聚合成细小圆整的球状, 且在含 Na₃AlF₆ 的熔剂中, 铝球尺寸相对较大, 表明其溶解氧化膜的能力也较强。氟化物加入量为 0.3% 时, 除了 AlF₃, 其他熔剂中的铝屑均聚合为大铝球, 只有少量没有聚合。氟化物加入量达到 0.5% 时, 铝屑在含 NaF 的熔剂中已聚合成单个铝球, 而在含 Na₃AlF₆ 的熔剂中还有少量细小铝球未聚合。相比之下, 铝屑在含 AlF₃ 熔剂中的聚合效果较差, 加入量达到 0.8% 后才能完全聚合为单个铝球。

2.6 铝屑在含氟化物熔剂中的聚合机理探讨

2.6.1 铝屑表面氧化膜的溶解机理

由于铝屑中的铝液被厚度约 80 nm 的 Al₂O₃ 氧化膜包裹(见图 6(b)), 要有效回收铝屑, 首先须去除这层氧化膜。但热力学分析表明^[12, 15], 废铝氧化膜的去除过程并不能自发进行, 需要通过化学反应或机械力作用才能去除。

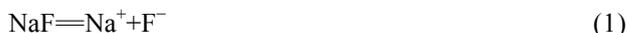
1) 自由 F⁻ 与废铝表层氧化膜的作用机理

关于 F⁻ 与 Al₂O₃ 氧化膜的作用机理, 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^[21]。此外, 中间态活化络合离子的生成导致 Al₂O₃ 表面力场不均匀, 使 Al₂O₃ 表面晶格发生畸变断裂, 引起氧化膜的强度降低, 因此熔剂中自由的 F⁻ 是影响氧化膜溶解程度的关键因素之一。

铝屑在熔剂中的聚合实验结果表明, 不含碱金属氟化物的等摩尔 NaCl-KCl 熔剂虽然可以较充分地润湿 Al₂O₃, 但无法有效溶解氧化膜(见图 7(b)), 而含 NaF、AlF₃ 和 Na₃AlF₆ 的熔剂, 在熔融状态下都会离解出自由 F⁻。假设各类氟化物按式(1)至式(3)进行离解, 则每 100 g 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂添加不同含量氟化物后的自由 F⁻ 浓度如图 8 所示。由图 8 可以看出, 加入相同质量分数的氟化物, AlF₃ 所含的 F⁻ 浓度最高, 其次是 NaF, Na₃AlF₆ 最少, 而这些自由的 F⁻ 是促进氧化膜溶解的关键。

其中, 含 AlF₃ 的熔剂虽然不能润湿 Al₂O₃, 但也会分解出 Cl⁻ 和 F⁻, 并吸附到 Al₂O₃ 表面上(见图 3(d3))

箭头方向)。Na₃AlF₆ 溶解 Al₂O₃ 的能力与 NaF 相当, 尽管根据式(3)其离解出来的 F⁻ 浓度最低, 但是另一离解产物 AlF₄⁻ 与 Al₂O₃ 中的 O²⁻ 也会产生络合反应, 生成 Al₂O₆F₂²⁻^[22], 其反应式如式(4)所示, 从而促成了 Al₂O₃ 在含 Na₃AlF₆ 熔剂中的快速溶解。



2) 润湿性对熔剂溶解废铝表层氧化膜的影响

比较图 7 和 8 可以看出, 含 NaF、AlF₃ 和 Na₃AlF₆ 的熔剂溶解氧化膜的能力并未与自由 F⁻ 浓度对应, 这是由于熔剂与 Al₂O₃ 氧化膜的润湿性对氧化膜溶解起着促进作用。虽然 AlF₃ 所含的 F⁻ 浓度最高, 但由于含 AlF₃ 的熔剂与 Al₂O₃ 不润湿(见图 3(d)), 难以使自由的 F⁻ 与 Al₂O₃ 充分接触, 只能通过静电吸附少量的 F⁻ 到表面上, 因此溶解氧化膜的作用比较有限。虽然 NaF 的 F⁻ 浓度较低, 但与 Al₂O₃ 可以完全润湿(见图 3(b)), 为自由 F⁻ 与 Al₂O₃ 的接触创造有利条件, 溶解氧化膜效果较好。

2.6.2 铝液滴的聚合

图 9 所示为铝屑中被氧化膜包裹的铝液滴聚合过程示意图。铝液滴表面的氧化膜破裂且被去除之后, 相邻铝液滴在氧化膜开裂处接触, 形成了铝液与铝液的直接接触。热力学第二定律表明, 所有自发过程都是朝着自由能降低的方向进行, 相互接触的铝液滴在熔剂中为保持界面能最低, 会自发地聚集成更大铝球,

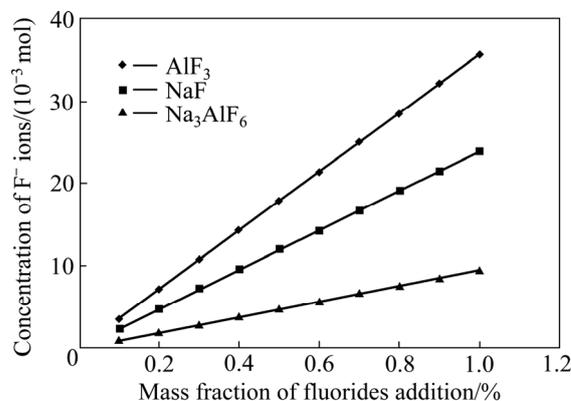


图 8 添加不同含量氟化物的 100 g 等摩尔 NaCl-KCl 熔剂中自由 F⁻ 浓度

Fig. 8 Concentration of free F⁻ ions in 100 g equimolar NaCl-KCl fluxes with different fluorides contents

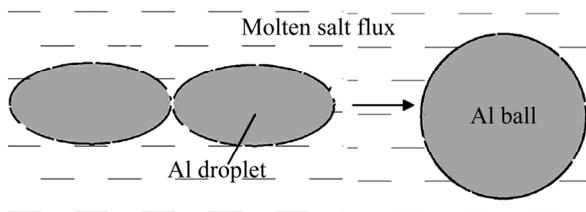


图9 铝液滴聚合过程示意图

Fig. 9 Coalescence of aluminum droplets

最终聚合为单个完整的铝球。该过程伴随着表面积 的缩小和表面能降低,因此是可以自发进行的。

尽管铝液滴聚合过程可以自发进行,但还是存在 其他阻力,主要包括熔剂与铝液的润湿性和黏度。分 子动力学模拟结果已表明,本研究的4种熔剂与铝液 都不润湿(见图5),因此,不会阻碍铝液滴的聚合运 动。但熔剂黏度越大,铝液滴的运动阻力越大,对于细 小的铝液滴更是难以聚合成更大铝球。研究表明^[23-24], Na_3AlF_6 提高熔剂黏度的作用比较显著,因此,尽管熔 剂中的 Na_3AlF_6 加入量达到0.3%之后铝屑就基本聚 合为单个球体,但仍有一些细小铝球未聚合,即使 Na_3AlF_6 加入量提高到0.8%,也无法促进这些小铝球 的完全聚合(见图7(d))。

3 结论

1) 熔剂与 Al_2O_3 润湿性的分子动力学模拟结果表 明,等摩尔 NaCl-KCl 熔剂及添加 NaF 或 Na_3AlF_6 后 都可以与 Al_2O_3 润湿,其中含 Na_3AlF_6 的熔剂润湿性 最好,有利于氧化膜的溶解。但添加 AlF_3 的熔剂与 Al_2O_3 不润湿,不利于氧化膜的溶解。

2) A356 铝屑表面氧化膜厚度约为 80 nm,聚合实 验结果表明,不含氟化物的等摩尔 NaCl-KCl 熔剂无 法溶解氧化膜,而含碱金属氟化物的熔剂可以溶解氧 化膜,使铝屑中被包裹的铝液产生聚合。其中 NaF 和 Na_3AlF_6 对促进铝液聚合的效果最显著,而 AlF_3 效果 较差。

3) 熔融熔剂中的自由 F^- 可与 Al_2O_3 中的 O^{2-} 生成 络合离子,促成氧化膜的溶解,这是铝屑聚合的前提 条件,熔剂与 Al_2O_3 良好的润湿性可以提高 Al_2O_3 的 溶解程度。铝屑去除氧化膜后,其中的铝液滴可以自 发地聚合成更大铝球,熔剂与铝液的不润湿性有利于 铝液滴的聚合,但加入氟化物后会提高熔剂黏度,阻

碍细小铝球的聚合。

REFERENCES

- [1] 丁宁,高峰,王志宏,龚先政. 原铝与再生铝生产的能耗和温室气体排放对比[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2909-2914.
DING Ning, GAO Feng, WANG Zhi-hong, GONG Xian-zheng. Comparative analysis of primary aluminum and recycled aluminum on energy consumption and greenhouse gas emission[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2909-2914.
- [2] CUI J, ROVEN H J. Recycling of automotive aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11): 2057-2063.
- [3] XIAO Y, REUTER M A, BOIN U D O. Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2005, 40(10): 1861-1875.
- [4] 谭喜平,郑开宏,宋东福,张新明. Al-3B 中间合金添加量对再生铸造铝合金中杂质铁含量的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1401-1407.
TAN Xi-ping, ZHANG Kai-hong, SONG Dong-fu, ZHANG Xin-ming. Effects of Al-3B master alloy addition on impurity iron content of recycled casting aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1401-1407.
- [5] 孙德勤,戴国洪,徐越. 熔剂法去除废铝熔体中镁的试验研究[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(12): 23-27.
SUN De-qin, DAI Guo-hong, XU Yue. Study on the Mg element removing technology from Al slag melts by fluxing technology[J]. Light Metal Fabrication Technology, 2015, 43(12): 23-27.
- [6] 孙德勤,戴国洪,徐越. 废铝熔体中去除 Cr 元素的试验研究[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(1): 24-28.
SUN De-qin, DAI Guo-hong, XU Yue. Experiments of removing Cr from waste Al slag melts[J]. Light Metal Fabrication Technology, 2016, 44(1): 24-28.
- [7] KHOEI A R, MASTERS I, GETHIN D T. Design optimization of aluminium recycling processes using Taguchi technique[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 127(1): 96-106.
- [8] ZHOU B, YANG Y, REUTER M A, BOIN U M J. Modeling of aluminium scrap melting in a rotary furnace[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(3): 299-308.
- [9] BUTNARIU I, BUTNARIU I, BUTNARIU D. Technological researches concerning a decrease in the losses due to the oxidation of remelted scrap from aluminium alloys[J]. Materials Science Forum, 2010, 630: 71-74
- [10] MOLOODI A, AMINI H, KARIMI E Z V, GOLESTANIPOUR

- M. On the role of both salt flux and cold pressing on physical and mechanical properties of aluminum alloy scraps[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2011, 26(9): 1207–1212.
- [11] XIONG B, ZHANG X, LI F, HU H, LIU C. Recycling of aluminum A380 machining chips[C]// HYLAND M. *Light Metals*. New Jersey: TMS, 2015: 1011–1015.
- [12] YE J, SAHAI Y. Interfacial behavior and coalescence of aluminum drops in molten salts[J]. *Materials Transactions*, 1996, 37(2): 175–180.
- [13] XIAO Y, REUTER M A. Recycling of distributed aluminium turning scrap[J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(11): 963–970.
- [14] ROY R R, SAHAI Y. Coalescence behavior of aluminum alloy drops in molten salts[J]. *Materials Transactions*, 1997, 38(11): 995–1003.
- [15] ZHOLNIN A G, NOVICHKOV S B. About the coalescence mechanism of aluminum, the analysis of the recent conceptions[C]// KVANDE H. *Light Metals*. Pennsylvania: TMS, 2005: 1197–1202.
- [16] SYDYKOV A, FRIEDRICH B, ARNOLD A. Impact of parameters changes on the aluminum recovery in a rotary kiln[C]// SCHNEIDER W. *Light Metals*. Washington: TMS, 2002: 1045–1052.
- [17] MASSON D B, TAGHIEI M M. Interfacial reactions between aluminum alloys and salt flux during melting[J]. *Materials Transactions*, 1989, 30(6): 411–422.
- [18] 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 B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [19] YE H I C, LENHART J L, RINDERSPACHER B C. Molecular dynamics simulations of adsorption of catechol and related phenolic compounds to alumina surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(14): 7721–7731.
- [20] CHEN C F, LI H Y, HONG C W. Molecular dynamics analysis of high-temperature molten-salt electrolytes in thermal batteries[J]. *CMC: Computers, Materials and Continua*, 2015, 46(3): 145–163.
- [21] 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: 104–115.
- ZHANG Ya-nan. Study on dissolution process of alumina in NaF-AlF₃-based melts[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015: 104–115.
- [22] 徐宁, 郭咏梅, 邱竹贤. 冰晶石-氧化铝熔体中的酸碱体系[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2000, 21(1): 63–65.
- XU Ning, GUO Yong-mei, QIU Zhu-xian. The acid & alkali system in cryolite-alumina melts[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2000, 21(1): 63–65.
- [23] ROY R R, YE J, SAHAI Y. Viscosity and density of molten salts based on equimolar NaCl-KCl[J]. *Materials Transactions*, 1997, 38(6): 566–570.
- [24] TENORIO J A S, ESPINOSA D C R. Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling[J]. *Journal of Light Metals*, 2002, 2(2): 89–93.

Behaviors and mechanism of alkali fluorides wetting and melting oxide films on aluminum chips surface

WANG Huo-sheng^{1,3}, FU Gao-sheng¹, SUN Ze-tang², CHENG Chao-zeng¹, SONG Li-li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350118, China;

2. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350118, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Nano scanning auger system, molecular dynamics simulations and coalescence experiments were employed to study the oxide film structure of A356 alloy chips and the behaviors of salt fluxes containing alkali fluorides wetting and melting oxide films. Moreover, the coalescence mechanism was discussed. The results show that equimolar NaCl-KCl with addition of NaF or Na₃AlF₆ wetted well with Al₂O₃ inclusions but addition of AlF₃. Equimolar NaCl-KCl containing alkali fluorides can melt oxide film and promote the coalescence of wrapped aluminum droplets in molten fluxes. The effects of NaF and Na₃AlF₆ on coalescence are more significant than that of AlF₃. The coalescence mechanism analysis results show that free F⁻ ions are the premise for chips coalescence and the wetting between fluxes and Al₂O₃ inclusions improve the coalescence degree. Aluminum droplets can coalesce spontaneously in molten fluxes and the non-wetting between fluxes and aluminum liquid is benefit for the coalescence, but the improvement of fluxes viscosity by Na₃AlF₆ will resist the coalescence of small aluminum droplets.

Key words: aluminum chip; coalescence behavior; molecular dynamics simulation; alkali fluoride; wetting

Foundation item: Project(2015DFA71350) supported by International Cooperation Project of Science and Technology Ministry of China; Project(2012H0006) supported by Important Science and Technology Programs of Fujian Province, China

Received date: 2017-04-06; **Accepted date:** 2018-01-02

Corresponding author: FU Gao-sheng; Tel: +86-13600809853; E-mail: fugaosheng@fzu.edu.cn

(编辑 王超)