

## Al<sub>3</sub>Fe 和 Al<sub>9</sub>FeNi 相在铝合金熔体中的溶解动力学

王建华<sup>1</sup>, 易丹青<sup>2</sup>, 苏旭平<sup>1</sup>, 王鑫铭<sup>1</sup>

(1. 湘潭大学 机械工程学院, 湘潭 411105;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用金属型铸造制备在 720 °C 和 960 °C 熔炼后正常凝固的 2618 铝合金; 采用液淬法制备在 720 °C 和 960 °C 下分别保温 20 min 和 1 h 后快速凝固的 Al-2.25Cu-1.6Mg-1.8Fe-1.89Ni 合金; 对铝合金熔体中 Al<sub>3</sub>Fe 相及 Al<sub>9</sub>FeNi 相的溶解动力学进行分析。结果表明: 在 960 °C 下对 2618 铝合金熔体进行一定时间的高温过热处理, 可以消除中间合金中的粗大 Al<sub>3</sub>Fe 相和回炉料中粗大 Al<sub>9</sub>FeNi 相的组织遗传现象, 并在铝合金的铸锭组织获得均匀细小的 Al<sub>9</sub>FeNi 相。

**关键词:** 2168 铝合金; 熔体处理; 溶解动力学; 快速凝固; 组织遗传性

中图分类号: TG 113.1; TG 244

文献标识码: A

## Solution kinetic of Al<sub>3</sub>Fe and Al<sub>9</sub>FeNi phases in aluminum alloy melt

WANG Jian-hua<sup>1</sup>, YI Dan-qing<sup>2</sup>, SU Xu-ping<sup>1</sup>, WANG Xin-ming

(1. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The 2618 Al alloy with as-cast solidifying microstructure was obtained through pouring the melt into permanent mold, which was overheated at 720 and 960 °C, respectively. At the same time, the melt of Al-2.25Cu-1.6Mg-1.8Fe-1.89Ni alloy with rapidly solidified microstructure was obtained, which was overheated at 720 and 960 °C for 20 and 1 h, respectively. The solution kinetic of Al<sub>3</sub>Fe and Al<sub>9</sub>FeNi phase in aluminum alloy melt was analyzed. The results show that the structural heredity of coarse Al<sub>3</sub>Fe phase in master alloy and coarse Al<sub>9</sub>FeNi phase in returns can be eliminated by overheating the melt of alloy 2618 at 960 °C for a definite time, which results in the formation of fine and uniform Al<sub>9</sub>FeNi phase.

**Key words:** 2618 Al alloy; melt-treatment; solution kinetic; rapid solidification; structural heredity

早在 1975 年, Mondolfo<sup>[1]</sup>就发现随着熔体过热度的增加(高于熔点 500 °C 以上), 铝熔体中晶核的尺寸减小、晶核数量减少。Creapeau<sup>[2]</sup>采用熔体高温过热处理使铝硅合金中富铁化合物的形态得到了改善。当熔体过热达到液相线温度以上时, 将产生合金的纯净度改变、高熔点质点熔化、形核核心减少、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构改变等变化, 从而影响到铁相形态<sup>[3]</sup>。Awano

等<sup>[4]</sup>指出, 一旦熔体过热到产生  $\alpha$  铁相的温度, 其后的热历史与静置时间都对铁相的形态没有影响。陈光等<sup>[5]</sup>明确提出了熔体热处理的概念, 指出与固体热处理相类似, 从温度对熔体结构的影响出发, 通过一定的热处理制度, 控制熔体的预结晶状态和冷却速度, 可以显著改善材料的组织、性能及质量, 并认为熔体热处理是挖掘材料性能潜力的有效途径。目前, 熔体

基金项目: 国家重大基础研究资助发展计划资助项目(G1999064909); 湖南省教育厅资助项目(05A004)

收稿日期: 2006-09-08; 修订日期: 2006-12-22

通讯作者: 王建华, 教授; 电话: 0732-8292213, E-mail: wangjh@xtu.edu.cn

热处理在铝硅系合金中应用较多,如桂满昌等用熔体过热处理消除铝硅合金中的组织遗传,细化或改变该合金中第二相形态<sup>[6]</sup>,对过共晶 Al-16%Si 合金进行熔体高温过热处理后发现,初晶硅的尺寸随着过热温度的升高而得到细化<sup>[7]</sup>。魏朋义<sup>[8]</sup>研究了熔体温度对快凝 Al-(14~18%)Si 合金条带微观组织及性能的影响,指出当熔体温度超过 1 200 °C 时,可以得到 100 nm 尺度的 Si 弥散强化的铝基复合材料,该材料具有良好的综合机械性能。何树先等研究了熔体温度处理工艺对 A319 合金凝固组织的影响<sup>[9]</sup>,同时运用熔体温度处理工艺研究了 A356 铝合金中 Cu、Fe 和 Mg 的变化对凝固组织及性能的影响,发现熔体温度处理工艺能够明显抑制金属间化合物相的析出,改善和减小富 Cu、富 Mg 和富 Fe 相析出的形貌和尺寸,显著地提高合金力学性能<sup>[10]</sup>。张蓉等<sup>[11-12]</sup>以扩散为模型,并考虑界面反应对初生相溶解过程的影响,建立了初生相在过热熔体中的溶解动力学模型。李毅等<sup>[13]</sup>综述了国内外铝合金熔体温度处理的研究进展,并归纳了熔体温度处理对熔体结构和熔体状态的影响。王建华等<sup>[14]</sup>曾研究过熔体过热处理对 2618 铝合金中 Al<sub>9</sub>FeNi 相的细化作用和该合金力学性能的影响。本文作者重点报道中间合金中的 Al<sub>3</sub>Fe 相和回炉料中的 Al<sub>9</sub>FeNi 相在铝合金熔体中溶解动力学,分析高温熔体过热处理消除铝熔体中的粗大金属间化合物的作用机理。

## 1 实验

采用 L1 工业纯铝、纯铜、纯镁、Al-10%Fe(质量分数)和 Al-10%Ni 中间合金配制高铁镍的 2618 铝合金(Al-2.25Cu-1.6Mg-1.45Fe-1.45Ni)。中间合金的熔炼在 ZG-25 中频炉中进行,2618 铝合金的熔炼在可控温的井式电阻炉中进行,两者均采用石墨坩埚并用混合盐进行覆盖。将 2618 铝合金在石墨坩埚中分别加热到 720 和 960 °C 后保温 30 min。经过除气和后直接浇入预热至 100 °C 左右的直径为 16 mm 的钢锭模中,以考察熔体高温过热对 2618 铝合金铸态组织中 Al<sub>9</sub>FeNi 相形态的影响。由于在 2618 铝合金熔炼的实际生产过程中不可避免地要使用较多的回炉料,而回炉料中粗大的 Al<sub>9</sub>FeNi 相将存在组织遗传现象,从而影响 2618 合金的铸锭质量,因此,特意配置 Fe、Ni(质量分数)分别为 1.8%和 1.89%的 Al-2.25Cu-1.6Mg-Fe-Ni 合金。在电阻炉坩埚中将合金加热到 960 °C 熔炼,保温 40 min 后浇入预热至 250 °C 左右的 22 mm 厚的板模中(目的是得到粗大的 Al<sub>9</sub>FeNi 相),然后再将该合金分别

加热到 720 °C 和 960 °C 保温不同的时间,充分搅拌后用直径 3 mm 的玻璃管在过热温度下取小液滴快速投入水中淬火,以便观察合金中粗大 Al<sub>9</sub>FeNi 相的溶解状况。

## 2 实验结果

### 2.1 铸锭凝固组织

图 1 所示为 Al-10%Fe 中间合金显微组织。由图可见,合金组织中存在粗大的针状 Al<sub>3</sub>Fe 相。将高 Fe、Ni 的 2618 铝合金熔体在不同温度过热,再浇注到模温相同(100 °C, d16 mm)的金属型中以较快的冷却速度凝固,由此得到的两种合金的铸态金相组织有明显差别。由图 2(a)可见,合金在 720 °C 温度下熔炼时,组织中的 Al<sub>9</sub>FeNi 相呈较细的针片状。

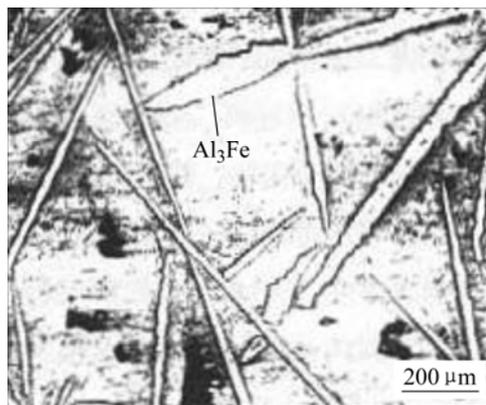


图 1 Al-10%Fe 中间合金显微组织

Fig.1 Microstructure of Al-10%Fe master alloy

根据 Al-Fe 二元合金相图<sup>[13]</sup>可知,Al-10%Fe 液相线温度约为 880 °C,合金熔体在 720 °C 熔炼后浇注时,由于熔体的过热温度较小,在铝熔体中将有较多的未完全溶解的 Al<sub>3</sub>Fe 相的存在。将铝合金液浇入小尺寸金属型后,由于金属液的冷却速度较大,因此凝固速度较快,从而使 2618 铝合金凝固中形成的 Al<sub>9</sub>FeNi 相难以长大或聚集,故合金凝固后组织中的 Al<sub>9</sub>FeNi 相仍呈较细的针片状。而合金经过 960 °C 熔炼后,合金组织中的 Al<sub>9</sub>FeNi 相却得到了非常明显的细化,且分布均匀(见图 2(b)),这主要归功于在 2618 铝合金在高温熔体过热处理过程中,Al-Fe 中间合金中粗大 Al<sub>3</sub>Fe 相可得到快速、完全溶解,从而使 Al<sub>3</sub>Fe 相的组织遗传得到了彻底消除。由于合金液长期处在高温状态,吸气倾向增加,因此必须注意金属液的保护,并进行充分的除气处理,以减少气孔的产生。

## 2.2 液淬组织

图 3 所示为 Al-2.25Cu-1.6Mg-1.8Fe-1.89Ni 铝合金熔体的液淬组织。由于冷却速度很快, 铝合金液中未溶解的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相被保留下来。由图 3 可见, 熔体在 720 °C 过热保温 20 min 后, 液淬组织中含有较多的粗大  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相, 而当熔体过热保温 1 h 后仍然可以见到少量较粗大的未溶解的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相; 当合金熔体在 960 °C 过热保温 20 min 后粗大的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相已基本溶解, 而过热保温 1 h 后粗大的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相已完全溶解, 且液淬组织中的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相非常细小。

**2.3 合金熔体中  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相及  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的溶解动力学**  
由以上实验研究发现, 26181 铝合金在 720 °C 温度下

熔炼时, 中间合金中的金属间化合物  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相与回炉合金中的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相并没有立即溶解, 而是以弥散或较粗的  $\text{Al}_3\text{Fe}$  或  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的形式稳定地存在于液态金属中, 也就是说铝合金熔体中的粗大金属间化合物存在着组织遗传性。要消除这种组织遗传性, 就必须对其进行高温过热处理, 从而减少其对合金凝固组织的不利影响。以下是对 2618 铝合金熔炼过程中粗大  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相和  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的溶解动力学的分析。

图 4 所示为一维情况下  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相溶解的溶质分布示意图。假设在 2618 铝合金的各个熔炼温度下  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相都能得到彻底溶解。设  $X$  为片状  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相的半厚度,  $c_P$  和  $c_M$  分别为  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相和熔体中铁的浓度,  $c_1$  表示相界面熔体一侧的溶质浓度。如果忽略熔体的对流, 其

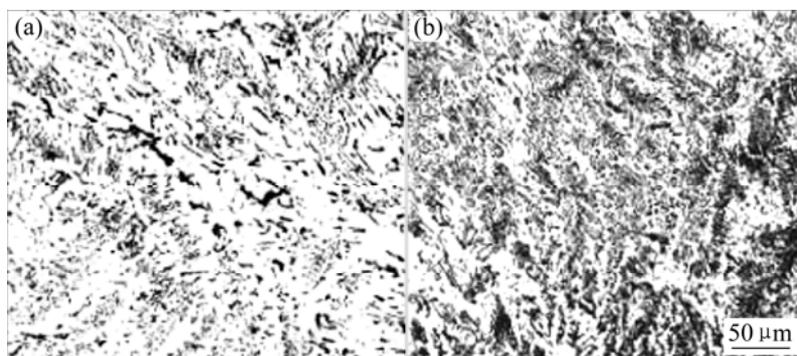


图 2 2618 铝合金的凝固组织

Fig.2 Solidified microstructures of 2618 Al alloy: (a) 720 °C; (b) 960 °C

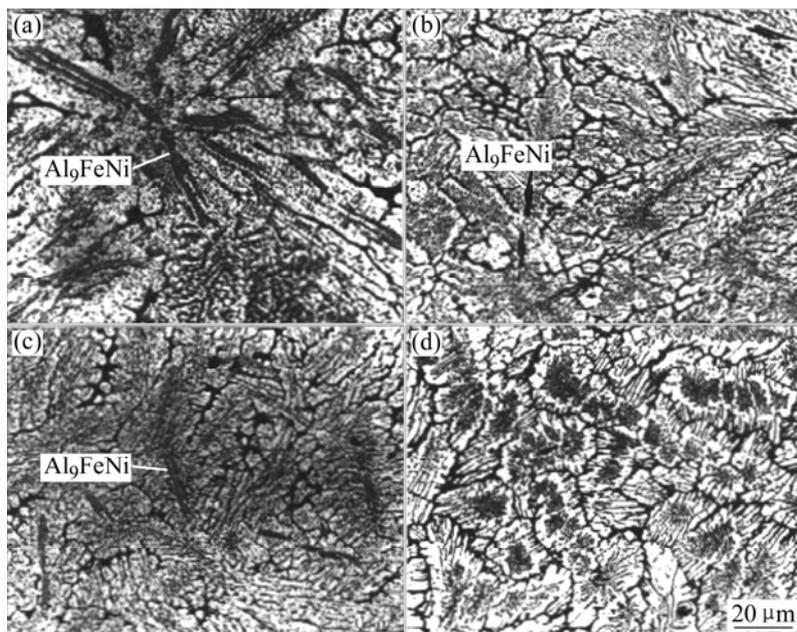


图 3 Al-2.25Cu-1.6Mg-1.8Fe-1.89Ni 合金的液淬组织

Fig.3 Quenching microstructures of Al-2.25Cu-1.6Mg-1.8Fe-1.89Ni alloy after different treatments: (a) 720 °C, 20 min; (b) 960 °C, 20 min; (c) 720 °C, 1 h; (d) 960 °C, 1 h

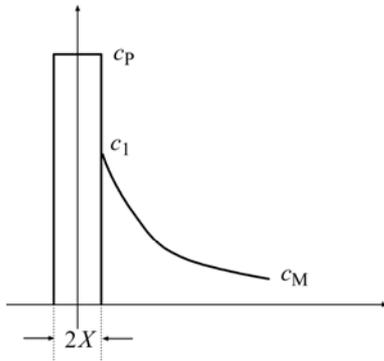


图4 片状  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相在铝熔体中溶解动力学模型

Fig.4 Kinetic model for solution of  $\text{Al}_3\text{Fe}$  flake in aluminum melt

扩散方程符合 Fick 定律:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

代入初始条件及边界条件:

$$\left. \begin{aligned} c(x, t=0) &= c_M \\ c(X, t) &= c_1 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

求解式(1)得到:

$$c(x, t) = A + B \operatorname{erfc}\left(\frac{x-X}{2\sqrt{Dt}}\right), (x>X) \quad (3)$$

式中  $\operatorname{erfc}$  为反误差函数。界面满足流体平衡方程:

$$(c_p - c_1) \frac{dX}{dt} = -D \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=X} \quad (4)$$

将式(3)微分, 并代入式(4)得:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{K}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (5)$$

$$\text{式中 } K = 2 \left( \frac{c_1 - c_M}{c_p - c_1} \right) \quad (6)$$

当温度一定时,  $K$  与  $D$  可认为是常数, 解方程式(5)得到:

$$X = X_0 - K \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7)$$

令  $X=0$ , 则

$$t = \frac{\pi}{DK^2} X_0^2 \quad (8)$$

对于  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $c_p \approx 41\%$ , 在 2618 铝合金中取  $c_M = 1.40\%$ ;

查 Al-Fe 二元合金相图<sup>[15]</sup>, 当温度为 720 °C 时,  $c_1 \approx 5\%$ ; 而当温度为 960 °C 时,  $c_1 \approx 15\%$ ;

将上述数据代入式(6)得到:

$K_{720} = 0.2$ ;  $K_{960} = 1.05$ ; 将它们代入式(8)得到:

$$t_{720} = 25 \frac{\pi X_0^2}{D_{720}} \quad (9)$$

$$t_{960} = 0.91 \frac{\pi X_0^2}{D_{960}} \quad (10)$$

若假设  $D_{720} = D_{960}$ , 则  $t_{720} = 27.5 t_{960}$ 。由此可见, 当 Al-10%Fe 中间合金中粗大的针片状  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相的原始厚度相同时, 在 720 °C 的铝熔体中完全溶解所需要的时间将是在 950 °C 的铝熔体中的 27.5 倍。因此, 在常规的铝合金的熔炼温度(720 °C 左右)和保温时间的条件下, Al-Fe 中间合金中粗大的针片状  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相难以达到完全溶解的状态, 因此其组织遗传现象也难以得到消除。

以上分析计算是基于 Al-Fe 中间合金能够在铝合金熔体中完全溶解的假设。而在实际的熔炼过程中, 若熔炼温度较低(如 720 °C), 熔体搅拌和 Fe 原子扩散不充分, 那么在固态  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相附近熔体中的 Fe 原子浓度将超过 5%(平衡浓度), 从而造成 Al- $\text{Al}_3\text{Fe}$  相的局部平衡, 使  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相能够稳定存在。也就是说在普通的熔炼温度下, 由于存在  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相与铝液两相的局部共存区域,  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相将得不到彻底溶解, 因此只有在熔体充分搅拌、原子扩散能力强或在超过中间合金的液相线温度的过热温度下才能使  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相得到完全溶解。

$\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的溶解动力学过程与  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相类似, 可以根据公式(8)对金属间化合物  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相在不同温度下的溶解时间进行分析计算, 但此时  $c_p$  分别是 Fe 或 Ni 在  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  中的质量分数, 而 720 °C 和 960 °C 时(Fe 或 Ni 的浓度)的值可以通过 Al-Fe-Ni 三元合金相图得到。若在 2618 铝合金回炉料中存在粗大的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相, 那么当用这种回炉料进行熔炼时同样会存在  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相难以充分溶解的问题及其组织遗传现象。

由以上分析可知, 在熔炼高 Fe、Ni 的 2618 铝合金时, Al-Fe 中间合金中的粗大  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相及回炉料中的粗大  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的溶解是一个完全由溶解动力学控制的过程, 提高熔炼温度可大大加速  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相和  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的溶解, 因此熔体高温过热处理是使之在铝合金液中彻底溶解并获得细小和均匀凝固组织的十分有效的方法。从实验中还发现, 要在高 Fe、Ni 的 2618 铝合金的凝固组织中获得细小的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相, 首先必须消除中间合金及回炉料的组织遗传性; 其次在 2618 合金凝固阶段应该具有适当的冷却速度。因为在高温过热的合金熔体中, 存在许多类固型可逆原子簇团<sup>[8]</sup>, 它们在凝固过程中形成细小的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相。但是, 在凝

固冷却速度较小时,  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相很容易发生长大或聚集, 因此合金凝固后仍有可能形成较粗大的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相。但在相同的冷却条件下, 经过熔体过热处理的高 Fe、Ni 的 2618 铝合金组织中的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相的尺寸明显细化。

### 3 结论

1) 在高 Fe、Ni 的 2618 铝合金的正常熔炼(720 °C)过程中, Al-Fe 中间合金中粗大的  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相及回炉合金中的粗大的  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相具有组织遗传现象。

2) 将高 Fe、Ni 的 2618 铝合金熔体经过 960 °C 高温过热处理后, 在过热温度下直接浇入 100 °C 左右的直径为 16 mm 钢锭模中, 可以得到分布均匀、尺寸细小的针片状  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相。

3) 通过液淬实验及对金属间化合物的溶解动力学分析, 证明高温熔体过热处理是消除铝合金熔体中粗大  $\text{Al}_3\text{Fe}$  和  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相组织遗传性的行之有效的办法。

### REFERENCES

- [1] Mondolfo L F, Barlock J G. Effect of superheating on structure of some aluminum alloys[J]. Metall Trans B, 1975, B6(4): 565-572.
- [2] Creapeau P N. Effect of iron in Al-Si casting alloys: a critical review [J]. AFS Transactions, 1995, 110: 361-366.
- [3] Murali S, Murthy K S S. Morphological studies on  $\beta\text{-Al}_3\text{FeSi}$  phase Al-7Si-0.3Mg alloy with trace additions of Be, Mn, Cr and Co[J]. Material Characterization, 1994, 33: 99-112.
- [4] Awano Y, Shimizu Y. Nonequilibrium crystallization of AlSiFe compound in melt-superheated Al-Si alloy casting[J]. AFS Transactions, 1990, 176: 889-896.
- [5] 陈光, 蔡英文, 李建国, 傅恒志. 熔体热处理研究及其应用[J]. 河北科技大学学报, 1998(1): 6-12.  
CHEN Guang, CAI Ying-wen, LI Jian-guo, FU Heng-zhi. Research and application of melt heat treatment[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 1998, 19(1): 6-12.
- [6] GUI Man-chang, JIA Jun, SONG Guang-sheng, LI Qing-chun. Microstructure of Al-Si alloys rapidly solidified from the different temperature melts[J]. J Mater Sci Tech, 1999, 15(3): 225-228.
- [7] Pytsze L, Nikitin V I, Nikitin K V. Investigation of hereditary influence of charge composition and melt overheat on the structure of silumins[J]. Liteinoe Proizvodstvo (Russia), 2001, 5: 15-18.
- [8] 魏朋义, 傅恒志. 熔体温度处理对快凝 Al-Si 过共晶合金条带微观组织及性能的影响[J]. 金属学报, 1996, 32(8): 817-822.  
WEI Peng-yi, FU Heng-zhi. Effects of melt temperatures on microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al-(14%-18%)Si ribbons[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(8): 817-822.
- [9] 何树先, 孙宝德, 王俊, 周尧和. 熔体温度处理工艺对 A319 合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 834-839.  
HE Shu-xian, SUN Bao-de, WANG Jun, ZHOU Yao-he. Effect of melt temperature treatment on solidification structure of A319 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 834-839.
- [10] 何树先, 王俊, 孙宝德, 周尧和. 熔体温度处理对不同成分铝合金凝固组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 769-733.  
HE Shu-xian, WANG Jun, SUN Bao-de, ZHOU Yao-he. Effect of composition on A356 alloy processed by melt temperature treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 769-733.
- [11] 张蓉, 曹秋芳, 庞述先, 刘林. Al-Si 过共晶合金中初生硅的溶解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 89-91.  
ZHANG Rong, CAO Qiu-fang, PANG Shu-xian, LIU Lin. Dissolution kinetics of primary silicon for hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 89-91.
- [12] 张蓉, 张志龙, 刘汉武, 刘林. 初生硅在熔体中的溶解动力学[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 397-399.  
ZHANG Rong, ZHANG Zhi-long, LIU Han-wu, LIU Lin. Dissolution kinetics of primary silicon in the melt[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 397-399.
- [13] 李毅, 张静, 潘复生, 汤爱涛, 曾苏民. 铝合金熔体温度处理的研究进展[J]. 有色金属加工, 2003, 32(2): 23-26, 34.  
LI Yi, ZHANG Jing, PAN Fu-sheng, TANG Ai-tao, ZEN Su-min. Development of melt thermal treatment of aluminum alloys[J]. Nonferrous Metals Processing, 2003, 32(2): 23-26, 34.
- [14] 王建华, 易丹青, 陈康华, 刘红卫, 王斌. 熔体过热对高铁镍含量 2618 合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2001, 50(8): 466-469.  
WANG Jian-hua, YI Dan-qing, CHEN Kang-hua, LIU Hong-wei, WANG Bin. Effect of melt overheating on mechanical properties and cast microstructure of 2618 alloy with high content of Fe and Ni[J]. Foundry, 2001, 50(8): 466-469.
- [15] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 陈宏鉴. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 140-150.  
YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, CHEN Hong-jian. Phase Diagrams of Binary Alloys [M]. Shanghai: Science and Technology Press, 1987: 140-150.

(编辑 何学锋)