

文章编号: 1004-0609(2003)06-1407-07

# 制备多物相 AlTiC 合金的 Ti 与 C 熔体反应法<sup>①</sup>

王振卿, 刘相法, 边秀房

(山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

**摘要:** 将 Ti 与 C 同时加入 Al 熔体可制备出 Ti 与 C 摩尔比分别大于、等于、小于 4 的 3 种含不同物相的 AlTiC 合金:  $\text{AlTiAl}_3\text{-TiC}$ 、 $\text{AlTiC}$ 、 $\text{AlAl}_4\text{C}_3\text{-TiC}$ 。对纯铝的细化实验表明: 不含过量 Ti 的后两种合金的细化效果相近,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  在  $\text{AlTiC}$  合金中的大量出现不会进一步降低合金的细化能力; 含  $\text{TiAl}_3$  的第一种合金的细化效率远高于后两者; TiC 物相在基体中以离散颗粒或聚集团形式在 Al 基体中分布;  $\text{Al}_4\text{C}_3$  相极脆, 易与空气中的水蒸汽反应而分解。分析表明 Ti 与 C 在 Al 熔体中反应生成 TiC 是通过两条途径同时进行的: 熔体中的固体 C 颗粒与溶解态的 Ti 直接反应; 固体 C 颗粒和 Al 反应生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  与溶解态的 Ti 发生反应。

**关键词:** AlTiC 合金; TiC; 晶粒细化;  $\text{Al}_4\text{C}_3$

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

50 多年前, Cibula 提出了“TiC 可促进 Al 形核而使之细化”的理论假设, 并首次在铝熔体中直接合成了 TiC 颗粒, 希望制备出 AlTiC 细化剂<sup>[1]</sup>。由于碳很难加入铝液中, Cibula 等尝试了多种方法, 但均未成功, 直到 20 世纪 80 年代才有学者首次合成了 AlTiC 中间合金<sup>[2]</sup>。目前报导的制备 AlTiC 中间合金细化剂的方法主要有: C 加入 AlTi 二元合金液中在强烈搅拌条件下进行反应<sup>[2]</sup>; C 加入到 AlTi 二元合金液中在真空条件下进行反应<sup>[3]</sup>; C 粉与  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  同时加入 Al 液反应<sup>[4]</sup>。

从 20 世纪 80 年代后期开始, 在金属基复合材料的研究中, 也进行了大量在铝熔体中直接合成 TiC 的研究。主要方法有: XD<sup>TM</sup> 法, Ti 与 C 及少量的 Al 粉经过复杂预处理并压块后加入 Al 液中反应<sup>[5, 6]</sup>; 气液反应法, 含碳气体或携带碳粉的惰性气体通入 AlTi 二元合金液中<sup>[7]</sup>; 类似于文献[2] 搅拌 C 粉和 AlTi 合金溶液制备 AlTiC 细化剂的方法<sup>[8]</sup>。这些工艺方法需要搅拌、真空、气体控制等装置, 反应时间长, 难于精确控制成分含量, 因此在实际生产中应用成本高、难度大。最近, 作者找到了一种制备 AlTiC 中间合金细化剂的新方法, 该工艺将 Ti、C 同时加入 Al 液反应, 应用于实际生产易于实现, 成本较低; 此外, 调节 Ti、C 成分可以制备出 3 种含不同物相的 AlTiC 合金。本文作者分析了 3 种类型合金的物相、组织结构、对纯铝的细

化, 以及 Ti 与 C 在铝液中可能的反应机理。

## 1 实验

用中频感应电炉(25 kW)在石墨坩埚中加热 1 kg 工业纯铝至 900~1 300 °C, 将 Ti 粉和 C 粉按预定成分比例混和后加入其中, 反应 5 min 左右将合金液浇入到铸模中, 冷却后即得铸态 AlTiC 合金。

用装有 Cu 靶的 Rigaku D/max-RB X 射线衍射仪对合金进行物相分析, 电压为 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度为 4°/min。合金取样后, 经常规粗磨、细磨、抛光制备金相试样, 经 0.5% HF 溶液腐蚀后用 HITACHI S-570 或 JXA-840 型扫描电镜(SEM)、JXA-8800R 型电子探针显微分析仪(EPMA)以及光学显微镜观察其组织结构。

用 99.7% 的工业纯铝对合金的细化性能进行测试: 取 165 g 纯铝在石墨粘土坩埚中用电阻炉熔化, 于 715 °C 加入一定数量的各种合金, 保温 5 min 后用碳棒搅拌 15 s, 再浇注到一钢环中。钢环置于耐火砖上, 内外径分别为 50 mm 和 56 mm, 高 25 mm。铝液凝固后的试样从钢环中取出, 与耐火砖接触的底面用腐蚀液(60% HCl + 30% HNO<sub>3</sub> + 5% HF + 5% H<sub>2</sub>O) 腐蚀几分钟以显现出晶粒, 用直线截距法测量晶粒尺寸。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171037); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(01BS23)

收稿日期: 2002-12-04; 修订日期: 2003-02-15

作者简介: 王振卿(1972-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 王振卿, 博士研究生; 电话: 0531-8395414; E-mail: wzhtsing@yahoo.com.cn

## 2 结果与分析

### 2.1 物相与结构

在 Al 8Ti3.5C、Al 8Ti2C、Al 5Ti0.35C 这 3 种合金中, Ti 与 C 的摩尔比分别小于、等于、大于在 TiC 中的化学计量比 4:1。图 1 所示是 3 种合金 X 射线衍射图, 显然 3 种合金基体中均生成了 TiC 物相, 除此之外 Al 5Ti0.35C 含 TiAl<sub>3</sub> 相, Al 8Ti3.5C 中含 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 相。

用 EPMA 分析了 Al 5Ti0.35C 的组织(见图 2)。在图 2(a)背散射电子像中可观察到 2 种形态的物相: 细小的白色颗粒和长条片状物。从 Ti 和 C 的元素面扫描图谱可知, 前者含有 Ti 和 C, 后者有 Ti 而没有 C。结合 X 射线分析, 可以肯定颗粒状物为 TiC, 长条物为 TiAl<sub>3</sub>。

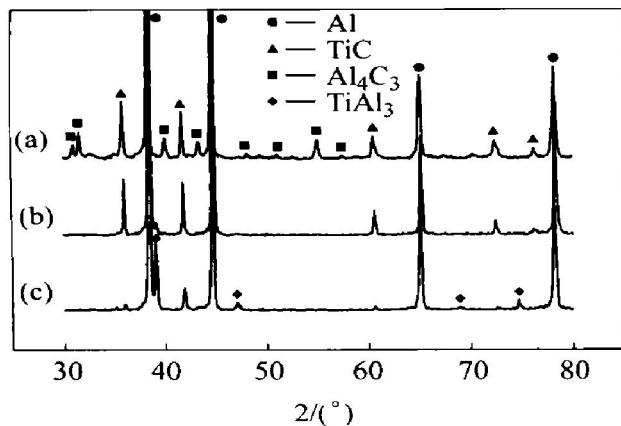


图 1 3 种 Al-Ti-C 合金的 X 射线衍射图谱

**Fig. 1** X-ray diffraction patterns of three Al-Ti-C alloys with different ratios of Ti to C  
(a) —Al 8Ti3.5C; (b) —Al 8Ti2C; (c) —Al 5Ti0.35C

图 3 所示为 Al 8Ti2C 和 Al 5Ti0.35C 的 SEM

照片。Al 8Ti2C 中的 TiC 为尺寸 0.2~2 μm 的离散颗粒, 而 Al 5Ti0.35C 中的 TiC 为小的团簇状, 每个团簇由几个小的单独颗粒连结或接合在一起形成。从图 3(a)、(c) 可见, 2 种 TiC 颗粒在基体中都是均匀分布, 而有时可观察到 TiC 大量偏聚的情况。图 4 所示为 Al 10Ti1C 和 Al 26Ti6C 的微观组织, 所含 TiC 颗粒大量偏聚到一起并与 TiAl<sub>3</sub> 物相分离开来, 其中前者聚集比较松散, 后者较密实, 可能已形成大块的 TiC 物相。TiC 聚集或接合的原因尚不太清楚, 实验中发现与制备温度和反应时间、TiC 的数量、合金的冷却速度紧密相关。

Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 极易与水反应分解, 常规抛光需要用到水, 因此抛光后的试样在 SEM 中难以观察到 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 相。制备金相试样时用锤敲击合金, 发现 Al 8Ti3.5C 比 Al 8Ti2C 和 Al 5Ti0.35C 容易断裂, 断面可发现黄色聚集团(见图 5(a)), 用小刀刮取少量黄色物相, 发现该相极脆, 很容易研成粉末。在图 5(b) 中粉末的 X 射线图谱中出现了 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 相的大多数反射晶面, 表明黄色极脆物相为 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>。在空气中放置数天, 试样断面会出现一层淡黄粉末; 将大块的合金试样在空气中放置 2, 3 个月后敲击断开, 在断裂面会有淡黄的粉末自动脱落下来, 并可闻到乙炔气体的味道, 这说明空气中的水蒸汽已侵入到合金基体内部与 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 发生了反应。

### 2.2 对纯铝的细化

图 6 所示为纯铝及用 0.2% 的上述 3 种典型合金细化后的宏观晶粒尺寸照片; 图 7 所示为晶粒尺寸与合金加入量的关系。Al 5Ti0.35C 中的 TiC 含量大约为 1.75%, 而 Al 8Ti2C 和 Al 8Ti3.5C 中 TiC 含量大约为 10%, 因此以相同质量的合金进行细化时, 用前者时, TiC 的加入量只是用后两者的约 1/6。从图 7 可以看出, 后两种合金需要近 0.4%

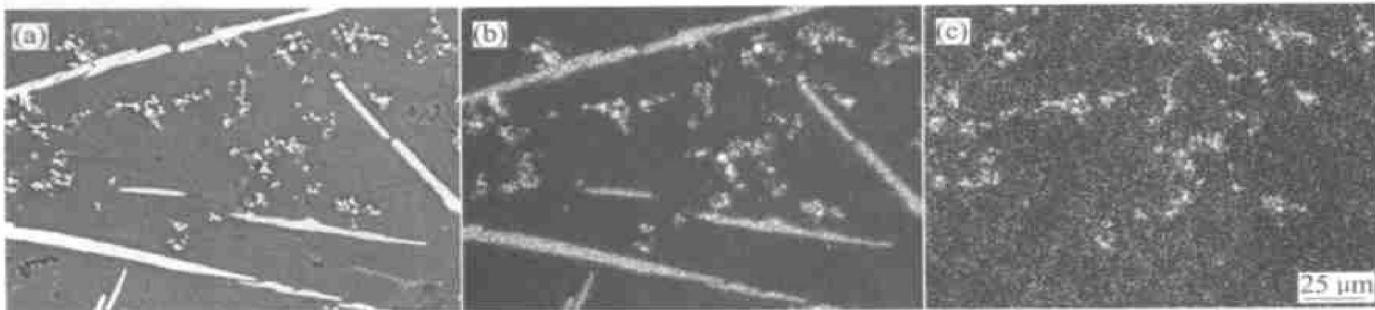


图 2 Al 5Ti0.35C 合金的 EPMA 分析

**Fig. 2** EPMA analysis of Al 5Ti0.35C

(a) —Back-scattered electron image; (b) —Elemental distribution of Ti; (c) —Elemental distribution of C

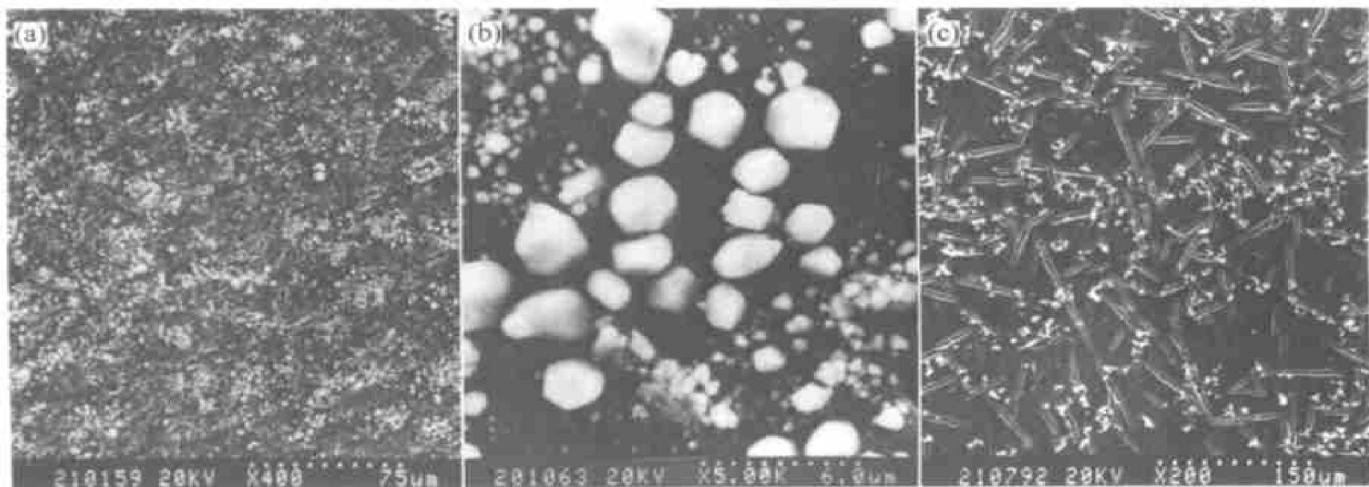


图 3 Al 8Ti2C 和 Al 5Ti0.35C 的 SEM 显微组织

**Fig. 3** SEM micrographs of Al 8Ti2C and Al 5Ti0.35C

(a) —Distribution of TiC in Al 8Ti2C; (b) —Morphology of discrete TiC particles;  
(c) —Distribution of TiC and TiAl<sub>3</sub> in Al 5Ti0.35C

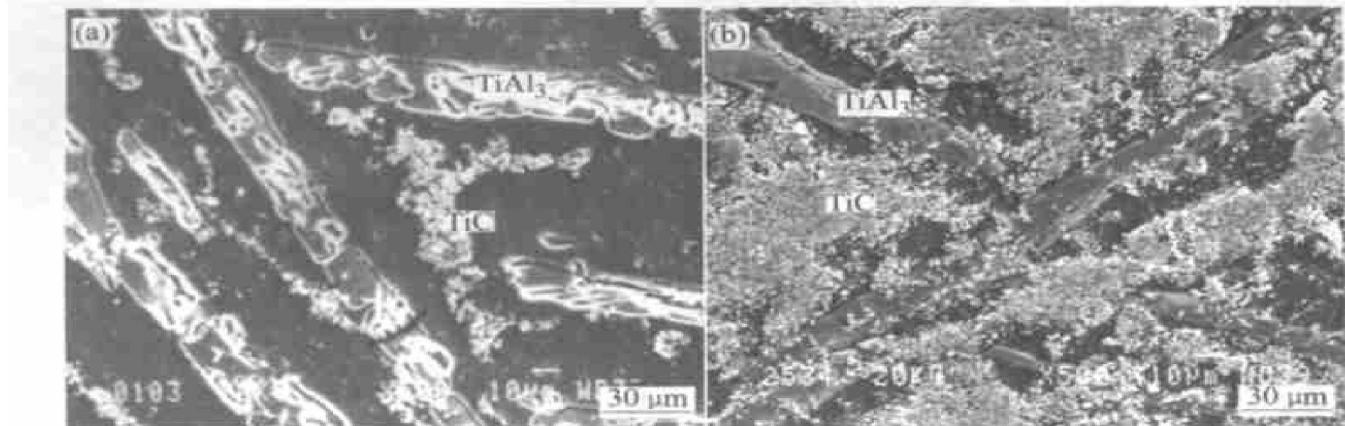


图 4 Al10Ti1C(a) 和 Al26Ti6C(b) 中 TiC 颗粒的聚集

**Fig. 4** Agglomeration of TiC particles in Al 10Ti1C(a) and Al 26Ti6C(b)

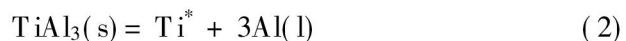
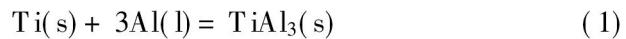
的加入量才能获得同加入 0.1% 的 Al 5Ti0.35C 相近的细化效果, 此时加入的 TiC 颗粒分别为 0.04% 和 0.00175%, 两者相差 20 多倍; 后两者以 0.6% 的加入量获得同 0.2% 的 Al 5Ti0.35C 相近的结果, 此时 TiC 加入量相差也近 20 倍。因此, 含有 TiAl<sub>3</sub> 的 Al 5Ti0.35C 比 Al 8Ti2C 和 Al 8Ti3.5C 具有更高的细化效能。尽管 Al 8Ti3.5C 中含有大量的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 物相, 它与 Al 8Ti2C 的效果总体来说是基本相近的。

### 3 讨论

从以上结果可见, 上述方法可制备出不同 Ti 与 C 摩尔比值、含 C 量高至 6% 的 AlTiC 合金。根据所含的不同物相, Ti 与 C 摩尔比大于、等于、小

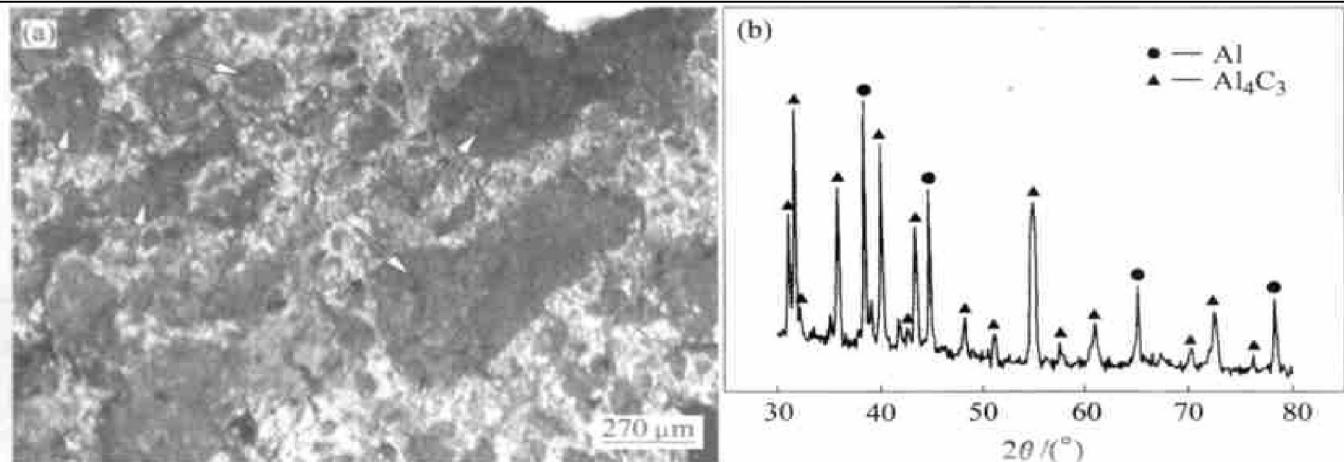
于 4 的 3 种合金分别为: Al-TiAl<sub>3</sub>-TiC、Al-TiC、Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-TiC。在 Al 基体中出现的 3 种化合物中, TiC 显然是优先生成相。

Ti 与 C 颗粒同时加入 Al 熔体后可能发生的反应有



式中 C\* 和 Ti\* 表示溶解到 Al 液中的 C 和 Ti。

文献[2~3, 5~6, 8~9]认为 TiC 的生成是通过式(1)、(2)、(4), 即 C 固体颗粒与熔体中溶解态

图 5 Al 8Ti3.5C 合金断面的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 物相

**Fig. 5** Optical micrograph( a ) of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> phase on fracture surface of Al 8Ti3.5C and  
X-ray diffraction patterns( b ) of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> clusters  
(Arrows show some large clusters of this phase and there are still many small ones)

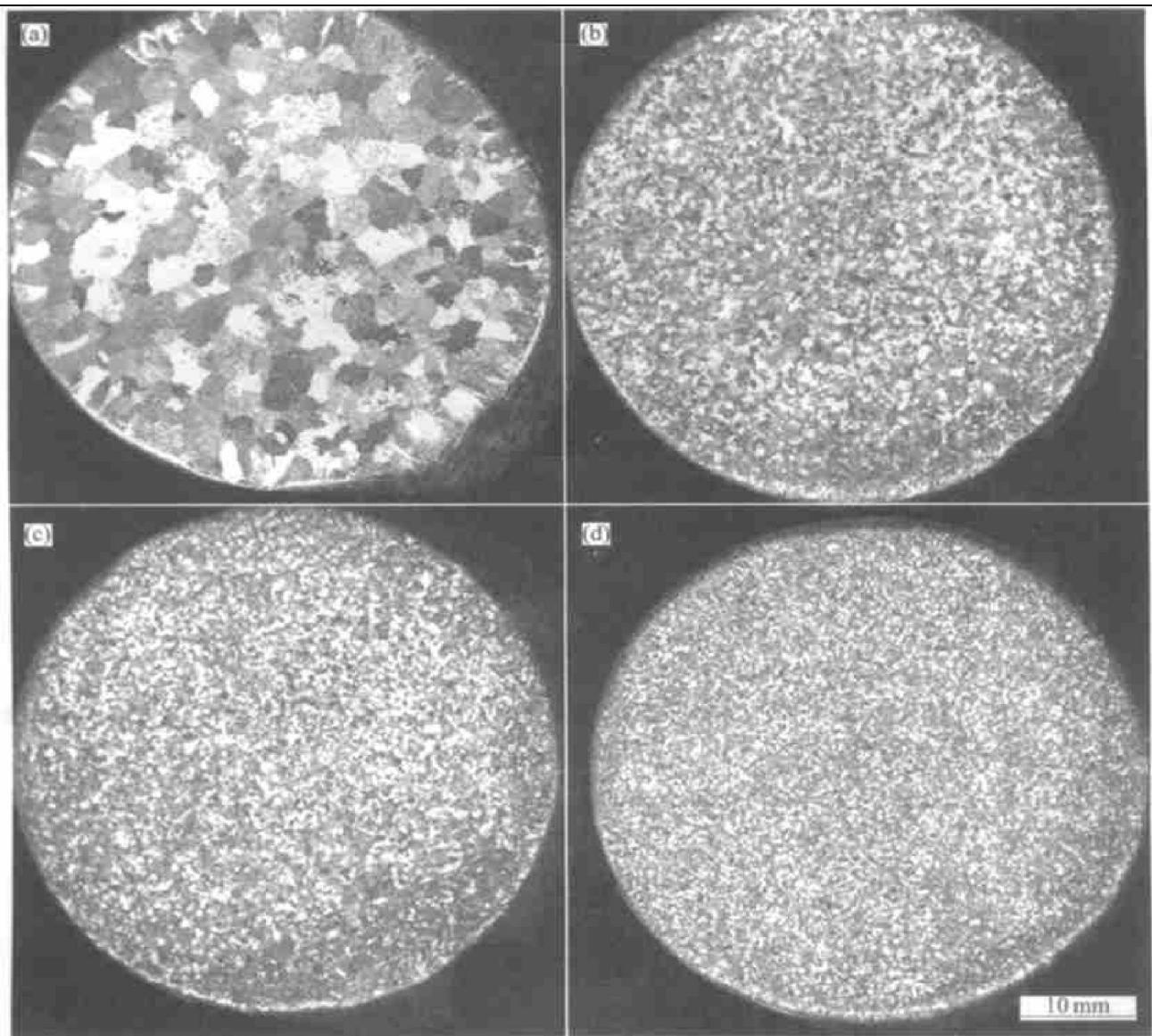


图 6 未细化及用 0.2% AlTiC 合金细化后的纯铝宏观晶粒尺寸

**Fig. 6** Macro grain sizes of pure Al unrefined( a ) and refined by  
Al 8Ti2C( b ), Al 8Ti3.5C( c ) and Al 5Ti0.35C( d ) at addition of 0.2%

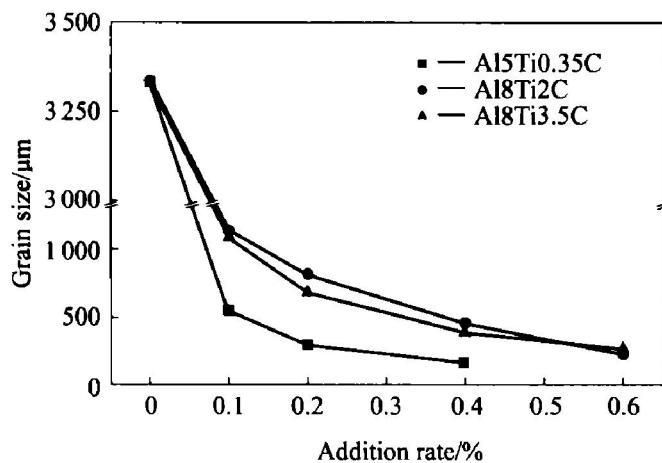


图 7 纯铝细化后的晶粒尺寸与不同 AlTiC 合金加入量的关系

Fig. 7 Relationship of grain size of pure Al with addition of different AlTiC alloys

的 Ti 反应生成的。最近 Kennedy 等<sup>[10]</sup>用实验方法分析认为 TiC 在 Al-Ti-C 三元体系中是通过溶解态的 Ti 与  $\text{Al}_4\text{C}_3$  反应, 即式(1)、(2)、(5)、(6)生成。

据文献[11], 反应(1)、(3)、(4)、(5)的生成自由能变化分别为

$$\Delta G_1 = -36269 + 13.115 T$$

$$\Delta G_3 = 71431 - 45.970 T$$

$$\begin{aligned} \Delta G_4 = & -91951 + 34.377 T + \\ & 0.460 \times 10^{-3} T^2 + 3.096 \times 10^5 / T - \\ & 0.962 T \ln T \end{aligned}$$

$$\Delta G_5 = -89611 + 32.841 T$$

在 1553 K 以下,  $\Delta G_3$  为正值, 因此 C 在合金制备温度范围内很难在铝熔体中溶解, 如果不发生化学反应则主要以固体颗粒的形式存在。在 500~1800 K 的温度范围内  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_5$  均为负值, 故 Ti 与 C 同时加入 Al 熔体后反应(1)和(5)会同时发生, 分别生成  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 。在 1173 K 以上时, Al 熔体中会溶解 1% 以上的 Ti<sup>[12]</sup>。由于  $\Delta G_4$  在合金制备温度范围内远小于零(见图 8), 固体碳颗粒与  $\text{Ti}^*$  接触很容易按式(4)生成 TiC 颗粒,  $\text{Ti}^*$  消耗后会通过式(2)  $\text{TiAl}_3$  的溶解来补充。据文献[11, 12],  $\text{Al}_4\text{C}_3$  和 TiC 自由生成能的比较应基于每摩尔碳。图 8 所示为基于 1 mol 碳的  $\Delta G_4$  和  $\Delta G_5$  随温度的变化。 $\Delta G_4$  值总比  $\Delta G_5$  值更负, 说明 TiC 比  $\text{Al}_4\text{C}_3$  更稳定, 已生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  在与  $\text{Ti}^*$  接触时向 TiC 转变(见式(6)), 同样,  $\text{Ti}^*$  消耗掉后通过式(2)  $\text{TiAl}_3$  的溶解来补充。

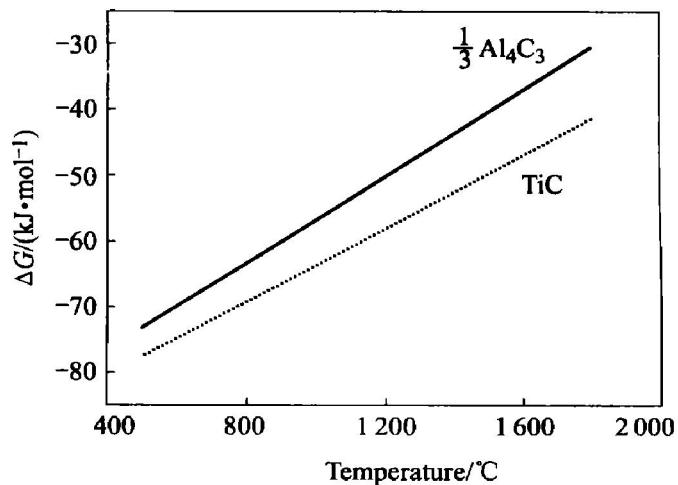


图 8 反应式(4)和(5)中  $\Delta G$  与温度的对应关系

Fig. 8 Illustration of  $\Delta G$  values in Eqns. (4) and (5) with temperature

因此, Ti 与 C 同时加入 Al 熔体后会同时发生如式(4)与(6)的反应生成 TiC, 当 Ti 与 C 的比例等于 TiC 中的化学计量比 4:1 时, 会得到 Al-TiC 合金, 当大于或小于 4:1 时, TiC 生成后还会有  $\text{TiAl}_3$  或  $\text{Al}_4\text{C}_3$  在基体中保留, 得到 Al-TiAl<sub>3</sub>-TiC 或 Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-TiC 合金。图 9 所示为 Al24Ti6C 在未反应完毕时的衍射图, Al 基体中除生成了 TiC 之外, 还存在 C、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{TiAl}_3$  物相, 表明上述两个反应过程同时进行的可能性。图 10 所示为在该合金中发现的一个 TiC 颗粒团。在 TiC 生成之前, 颗粒团的位置可能是一个固体 C 颗粒, 或者是  $\text{Al}_4\text{C}_3$  颗粒团, 在与  $\text{Ti}^*$  接触后, 按式(4)或(6)生成 TiC。由于反应迅速, 生成的 TiC 颗粒在反应完成之后没来得及分散到周围的 Al 熔体中。

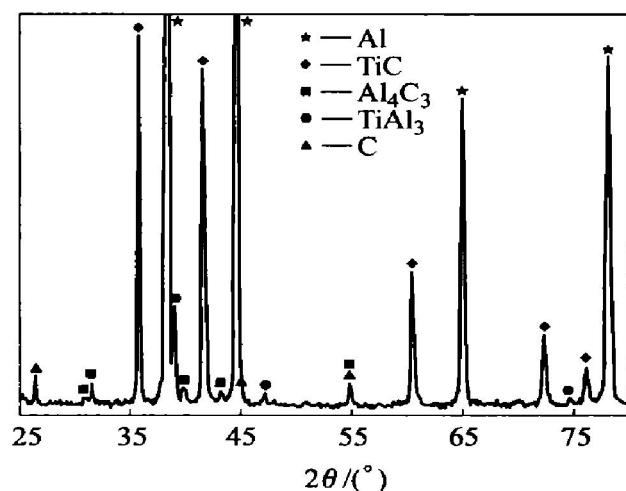


图 9 未反应完全的 Al24Ti6C 合金的 X 射线图谱

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of unfinished reaction Al-24Ti-6C alloy

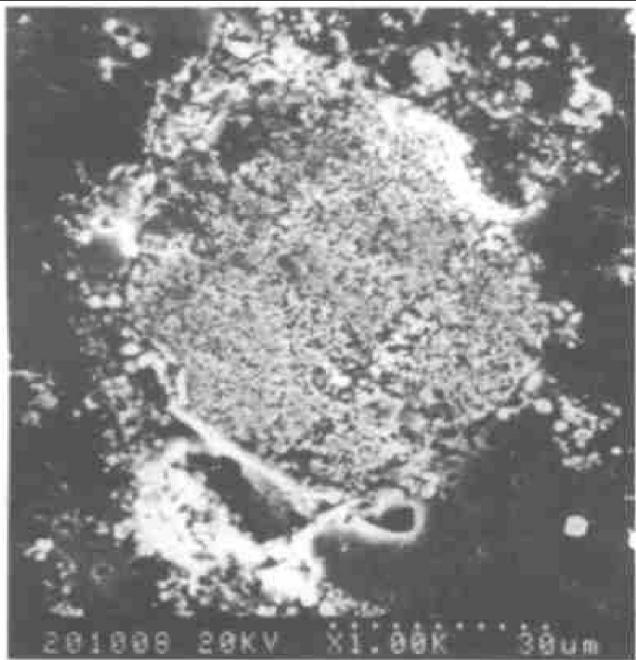


图 10 Ti 与 C 颗粒或  $\text{Al}_4\text{C}_3$  反应生成的  $\text{TiC}$  颗粒团

**Fig. 10**  $\text{TiC}$  particle cluster formed through reaction of  $\text{Ti}$  with either carbon particle or  $\text{Al}_4\text{C}_3$  cluster

$\text{TiC}$  颗粒与  $\text{Al}$  同为面心立方(fcc) 结构, 且晶格常数相近, 因此文献[1~3, 13, 14]认为  $\text{AlTiC}$  对铝的细化是由于  $\text{TiC}$  颗粒对  $\text{Al}$  的异质形核作用, 并且多次在  $\text{Al}$  晶粒中心找到了  $\text{TiC}$  颗粒<sup>[2, 3, 14]</sup>。从  $\text{Al} 8\text{Ti}2\text{C}$  和  $\text{Al} 8\text{Ti}3.5\text{C}$  的细化效果来看,  $\text{TiC}$  颗粒确实是起到了细化作用, 然而与含有  $\text{TiAl}_3$  的  $\text{Al} 5\text{Ti}0.35\text{C}$  相比较, 两者欲达到与之相同的细化效果则需要更多量的  $\text{TiC}$  颗粒。严有为等<sup>[15]</sup>用自蔓延高温合成的  $\text{Al}-50\text{TiC}$  对工业纯铝进行了细化, Sato 等<sup>[16]</sup>用  $\text{Al}-30\text{TiC}$  对  $\text{Al}-4.5\text{Cu}$  合金进行了细化, 两者结果表明在没有过量钛的情况下只有在加入  $\text{TiC}$  颗粒较多(前者为 0.03%, 后者为 0.05% 以上)时才达到较好的细化效果。由于细化剂以微量加入到待细化的  $\text{Al}$  熔体中后  $\text{TiAl}_3$  会很快溶解生成  $\text{Ti}$ <sup>[17]</sup>, 因此  $\text{Ti}$  在  $\text{AlTiC}$  对  $\text{Al}$  的细化时也起到了某种重要作用,  $\text{Ti}$  与  $\text{TiC}$  对  $\text{Al}$  的细化作用将在相关文章中另有叙述。

Banerji 等<sup>[2, 13]</sup>认为在 1 273 K 以下的铝熔体中,  $\text{TiC}$  颗粒表面会生成  $\text{Al}_4\text{C}_3$  薄层, 使  $\text{TiC}$  颗粒中毒失去细化作用, 而上述结果表明  $\text{Al} 8\text{Ti}3.5\text{C}$  中大量  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的出现并没有进一步对细化作用产生任何不利影响。 $\text{Al}_4\text{C}_3$  和  $\text{Mg}$  有着相同的 hcp 晶格结构和极相近的晶格参数( $\text{Al}_4\text{C}_3$ :  $a = 0.333\ 31\text{ nm}$ ,  $c = 0.499\ 00\text{ nm}$ ;  $\text{Mg}$ :  $a = 0.320\ 30\text{ nm}$ ,  $c = 0.520\ 02\text{ nm}$ ), 从经典结晶理论来看,

$\text{Al}_4\text{C}_3$  会是  $\text{Mg}$  晶粒极好的形核核心; 已经发现当  $\text{Mg}$  合金中含有一定量的  $\text{Al}$  时  $\text{C}$  会对  $\text{Mg}$  有很好的细化作用, 这是由于在待细化的  $\text{Mg}$  熔体中生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  起到了形核作用<sup>[18]</sup>; 初步工作证实含有  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的  $\text{AlTiC}$  中间合金可很大程度地减小  $\text{AZ61}$   $\text{Mg}$  合金的晶粒尺寸。因此,  $\text{AlTiC}-\text{Al}_4\text{C}_3$  合金可能是一种有效的  $\text{Mg}$  合金细化剂, 该方面的工作正在进行中。

## 4 结论

1) 用  $\text{Ti}$  与  $\text{C}$  同时在  $\text{Al}$  熔体中反应的方法可制出  $\text{Ti}$  与  $\text{C}$  质量比大于、等于、小于 4, 从而含不同物相的  $\text{AlTiAl}_3-\text{TiC}$ 、 $\text{AlTiC}$ 、 $\text{AlTiC-Al}_4\text{C}_3$  合金。

2)  $\text{TiC}$  以  $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$  的离散颗粒或颗粒聚集团的形式分布于  $\text{Al}$  基体中。 $\text{Al}_4\text{C}_3$  物相极脆, 且易与空气中的水蒸汽反应而发生分解。

3)  $\text{AlTiC}$  合金在加入的  $\text{TiC}$  数量较多时会对  $\text{Al}$  有较好的细化作用,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  物相在其中的大量出现(即得到  $\text{AlTiC-Al}_4\text{C}_3$  合金)不会对细化进一步产生任何不良的影响; 而过量  $\text{Ti}$  的出现(即得到  $\text{AlTiAl}_3-\text{TiC}$  合金)则会使合金在更低的  $\text{TiC}$  加入量情况下获得更高的细化效果,  $\text{Ti}$  在细化中也起到了某种重要的作用。 $\text{AlTiC-Al}_4\text{C}_3$  可能是一种很好的  $\text{Mg}$  合金细化剂。

(4)  $\text{TiC}$  在  $\text{Al}$  熔体中的生成是通过两条途径同时进行的: 熔体中的固体  $\text{C}$  颗粒与溶解态的  $\text{Ti}$  直接反应; 固体  $\text{C}$  颗粒和  $\text{Al}$  反应生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  与溶解态的  $\text{Ti}$  反应。

## REFERENCES

- [1] Cibula A. The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminum alloys[J]. J Inst Metals, 1949~1950, 76: 320~360.
- [2] Banerji A, Reif W. Development of  $\text{AlTiC}$  grain refiners containing  $\text{TiC}$  [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17A(12): 2127~2137.
- [3] 姜文辉, 韩行霖.  $\text{AlTiC}$  中间合金晶粒细化剂的合成及其细化晶粒作用[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 268~271.  
JIANG Wen-hui, HAN Xing-lin. Preparation of  $\text{AlTiC}$  master alloys and their grain refining properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 268~271.
- [4] ZHANG Ba-qing, FANG Hong-sheng, MA Hong-tao,

- et al. Aluminothermal reaction to prepare AlTiC master alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10 (1): 1-4.
- [5] ZHANG Er-lin, ZEN Song-yan, YANG Bo, et al. Study on the kinetic process of reaction synthesis of TiC [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30 (4): 1147-1151.
- [6] Tong X C. Fabrication of in situ TiC reinforced aluminum matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(22): 5365-5374.
- [7] Khatri S, Koczak M. Formation of TiC in in situ processed composites via solid-gas, solid-liquid and liquid-gas reaction in molten Al-Ti [J]. Materials Science and Engineering A, 1993, 62(1-2): 153-162.
- [8] Birol Y. In-situ processing of TiC<sub>p</sub>-Al composites by reacting graphite with Al-Ti melts [J]. Journal of Materials Sciences, 1999, 24(7): 1653-1657.
- [9] Chu M G, Premkumar M K. Mechanism of TiC formation in Al/TiC in-situ meta-matrix composites [J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24A(12): 2803-2805.
- [10] Kennedy A R, Weston D P, Jones M I, et al. Reaction in Al-TiC powders and its relation to the formation and stability of TiC in Al at high temperatures [J]. Scripta Materialia, 2000, 42: 1187-1192.
- [11] Rapp R A, ZHENG Xue-jin. Thermodynamic consideration of grain refinement of aluminum alloys by titanium and carbon [J]. Metallurgical Transactions, 1991, 22A (12): 3071-3075.
- [12] Fine M E, Conley J G. Discussion of "on the free ener-
- gy of formation of TiC and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>" [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21A(9): 2609-2610.
- [13] Banerji A, Reif W, Feng Q. Metallographic investigation of TiC nucleants in the newly developed Al-TiC grain refiner [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (7): 1958-1963.
- [14] ZHANG Baiping, LI Jian-guo, MA Hongtao, et al. A new development of Al-TiC grain refining master alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(2): 298-303.
- [15] 严有为, 刘生发, 范晓明, 等. 自蔓延高温合成 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 977-981.
- YAN Youwei, LIU Shengfa, FAN Xiaoming, et al. SHS of Al-TiC grain refiners and their grain refining performances for commercially pure aluminum [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 977-981.
- [16] Sato K, Fleming M C. Grain refining of Al-4.5Cu alloy by adding an Al-30TiC master alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A(6): 1707-1710.
- [17] Mohanty P S, Gruzleski J E. Mechanism of grain refinement in aluminum [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 2001-2011.
- [18] Lee Y C, Dahle A K, St John D H. The role of solute in grain refinement of magnesium [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31A(11): 2895-2906.

## Al-Ti-C alloys with different phases prepared through reaction of Ti and C in Al melt

WANG Zheng-qing, LIU Xiang-fa, BIAN Xiufang

(Key Lab of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education,  
Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** Three kinds of AlTiC alloys with the mole ratio of Ti and C exceeding, equal to or below the stoichiometric value in TiC, i.e. AlTiAl<sub>3</sub>-TiC, AlTiC, and AlAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-TiC alloys, can be readily produced by a new method involving the simultaneous addition of Ti and C into Al melt. The latter two kinds of alloys have similar refinement efficiencies on pure Al despite of the presence of large amount of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> phase in Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-TiC, but their efficiencies are much lower than that of the first one due to the absence of excess Ti beyond the combined in TiC in the matrix, suggesting some significant role of excess Ti in the refinement. TiC phase in the alloys exists in the form of discrete particle or small clusters consisting of several discrete particles, which are homogeneously distributed in the matrix. Large agglomerates of TiC particles along grain boundaries were also observed. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> phase in Al-8Ti3.5C is brittle and easy to react with moisture in the air. Analysis shows that formation of TiC is accomplished through the simultaneous reaction of Ti dissolved in the Al melt with either solid carbon particle or Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> phase.

**Key words:** AlTiC alloy; TiC; grain refinement; Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>

(编辑 龙怀中)