

DOI: 10.11973/jxgccl202310017

基于第一性原理分析铈对 Al-Ti-B-Ce 中间合金中 TiB_2 界面行为的影响

李龙泽¹, 傅高升^{1,2}, 陈鸿玲¹, 宋莉莉³, 王火生⁴

(1. 福州大学机械工程及自动化学院, 福州 350108; 2. 闽江学院物理与电子信息学院, 福州 350108; 3. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108; 4. 福建工程学院材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理, 通过筛选建立了以 8 种最主要的高对称性原子堆垛方式形成的 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面模型, 计算了 Al-Ti-B 中间合金中掺杂稀土铈前后该界面的黏附功以及铈在界面处的偏聚焓和在 (0001) 面的吸附能, 分析了铈对 TiB_2 界面行为的影响。结果表明: 细化剂中掺杂铈后由 2 个以钛原子为终端的表面通过心位方式堆垛形成的界面和由以钛原子为终端的表面与以硼原子为终端的表面通过心位堆垛形成的界面的黏附功降低, 有助于 TiB_2 弥散分布; 铈在该界面处的偏聚焓为正值, 无法自发偏聚到界面处, 铈在 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面上具有较高的吸附能, 可抑制 TiB_2 在此面的堆垛生长。

关键词: Al-Ti-B-Ce 中间合金细化剂; 稀土铈; TiB_2 界面; 第一性原理

中图分类号: TB31

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2023)10-0104-07

Effect of Ce on TiB_2 Interface Behavior in Al-Ti-B-Ce Master Alloy Analyzed by First-Principles

LI Longze¹, FU Gaosheng^{1,2}, CHEN Hongling¹, SONG Lili³, WANG Huosheng⁴

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Physics and Electronic Information Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

4. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Eight kinds of high symmetry atomic stacking $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ interface models were sifted and established by first-principles based on density-functional theory. The adhesion work of the interfaces before and after rare earth Ce doping in Al-Ti-B master alloy, and the segregation enthalpy of Ce at the interfaces and the adsorption energy on the $\text{TiB}_2(0001)$ surface were calculated. The effect of Ce on the TiB_2 interface behavior was analyzed. The results show that after Ce doping, the adhesion worked of the interface formed by center site stacking two surfaces with two titanium atoms as the terminal and the interface formed by stacking surfaces with titanium atoms as the terminal and with boron atoms as the terminal decreased to promot the dispersed distribution of TiB_2 . The segregation enthalpy of Ce at the interfaces was positive, indicating that Ce could not spontaneously segregate to the interface. Ce had high adsorption energy on the $\text{TiB}_2(0001)$ surface and could inhibit the stacking growth of TiB_2 on the surface.

Key words: Al-Ti-B-Ce master alloy refiner; rare earth Ce; TiB_2 interface; first-principle

0 引言

Al-Ti-B 中间合金细化剂主要用于铝及其合金的细化处理, 以提高铝及其合金的综合力学性能。Al-Ti-B 中间合金细化剂中的细化相主要为 TiAl_3

收稿日期: 2022-03-08; 修订日期: 2023-07-20

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2017J01156)

作者简介: 李龙泽(1997—), 男, 福建宁德人, 硕士研究生

导师: 傅高升教授

相和 TiB₂ 相,其中 TiB₂ 细化相粒子因表面能较高,易发生聚集和沉降,形成密实型(堆垛聚集)的 TiB₂^[1],这会导致细化剂的细化效果衰退^[2]。作者所在课题组对稀土(RE)的细化、变质作用以及 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂的细化作用开展了大量的研究^[3-7],发现在 Al-Ti-B 中间合金中引入稀土铈后,不仅能够显著提升其细化效果,还能增强其细化长效性;进一步观察其 SEM 形貌并进行能谱分析后发现,TiB₂ 相更细小,分布更均匀,这是因为稀土元素作为表面活性物质,易在晶体表面和界面上吸附或偏聚,填补晶面上的缺陷,阻碍 TiB₂ 相的聚集。根据硼化物理论、超形核理论和双重形核理论^[8-9],TiB₂ 粒子或直接成为 α -Al 的异质形核核心,或成为 TiAl₃ 细化相的再生基底,因此 TiB₂ 的形态和分布状况是 Al-Ti-B 中间合金细化剂细化效果的重要因素^[10-11]。从微观上看 TiB₂ 的堆垛聚集与 TiB₂ 的界面行为密切相关,铈对 TiB₂ 堆垛聚集的抑制作用也关系到铈对 TiB₂ 界面行为的影响,但是目前有关微观尺度下铈对 TiB₂ 界面行为影响的报道较少。基于此,作者使用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,通过对比 TiB₂ 的不同界面结构和热力学性质,筛选出密实型 TiB₂ 的稳定界面结构,计算了 Al-Ti-B 中间合金细化剂中掺杂稀土铈前后 TiB₂(0001)//TiB₂(0001)界面的黏附功以及铈在界面处的偏聚焓和在(0001)面的吸附能,分析了

铈对 TiB₂ 界面行为的影响。

1 计算方法与界面模型的建立

1.1 计算方法

使用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包^[12],采用 GGA-PBE 泛函并结合超软赝势进行求解计算。最大平面波截断能设置为 400 eV,作用在每个原子上的力不大于 0.1 eV·nm⁻¹,内应力不大于 0.02 GPa,当前后 2 次自洽循环的每个原子能量差小于 1×10^{-6} eV 时,即认为符合收敛条件。模型内的所有原子都具有 3 个方向上的自由度。布里渊区 K 点网格采用 Monkhorst-Pack 方法^[13]划分,对于 TiB₂ 体相(指相对于表面或界面,晶体中具有理想周期性结构的主体),划分为 $10 \times 10 \times 8$ ^[14];对于所有表面和界面,划分为 $10 \times 10 \times 1$,建立厚度为 1.5 nm 的真空层以消除表面或界面间的相互作用,并在垂直表面或界面方向上添加偶极校正以消除偶极效应^[15]。为验证计算方法的可靠性,对 TiB₂ 体相进行结构优化,得到其平衡晶格常数,同时计算了其弹性模量、剪切模量和体积模量,并与他人的研究结果^[16-18]进行对比。由表 1 可以看出,计算结果与他人研究结果一致,相对误差小于 6.18%,验证了计算方法的可靠性。TiB₂ 的晶体结构属于六方晶系,空间群为 P6₃/mmm,其中钛原子和硼原子以 ABAB 顺序层状堆叠,硼原子位于钛原子围成的三棱柱中心^[19]。

表 1 计算得到 TiB₂ 的平衡晶格常数、体积模量、剪切模量和弹性模量及他人研究结果

Table 1 Calculated equilibrium lattice constant, bulk modulus, shear modulus and elastic modulus of TiB₂ and study results by others

项目	$a=b/\text{nm}$	c/nm	体积模量/GPa	剪切模量/GPa	弹性模量/GPa
计算值	0.303 5	0.322 2	243	258	571
文献[16]	0.302 8	0.322 2	253	260	580
文献[17]	0.300 6	0.321 1	259	269	599
文献[18]	0.301 5	0.322 2	245	—	—

1.2 界面模型的建立

TiB₂ 的各个晶面的生长速率按照从小到大的顺序依次为 (0001)、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}1\}$ 、 $\{1\bar{2}10\}$ 、 $\{1\bar{2}11\}$,这种择优生长最终使得 TiB₂ 的(0001)面和(10 $\bar{1}0$)面外露,形成六角板片状的纳米晶^[20]。纳米晶的表面能较高,倾向于通过聚集和长大来降低表面能。铝熔体中的六角板片状 TiB₂ 主要通过(0001)面的平行堆垛以及连续横向铺展来聚集长大^[21-22],因此选择 TiB₂ 的(0001)面作为研究对象。TiB₂ 的(0001)面具有 2 种结构,分别是以钛

原子为终端的表面结构和以硼原子为终端的表面结构,分别记为 Ti-top 表面结构和 B-top 表面结构。

合理的表面模型经充分弛豫后,除表面层原子外,其内层原子需要具有与体相内的原子相近的结构和性质,这需要 TiB₂ 表面模型具有足够多的原子层数^[23]。TiB₂ 表面模型中最内层原子层间距变化率 ΔL 表示为

$$\Delta L = \frac{L' - L^0}{L^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: L' 为表面模型最内层原子层间距; L^0 为体相

原子层间距。

由图 1 可见,当 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面的原子层数达到 7 层及以上时,其最内层原子层间距变化率已趋近于 0,因此选择以 7 层原子的 Ti-top 表面和 B-top 表面建立 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面模型。界面两侧原子(界面层原子)的堆垛方式会对界面的性质产生重要影响,而稳定界面的界面层原子堆垛方式一般为高对称性原子堆垛方式。高对称性原子堆垛方式可以分为上侧原子位于下侧原子正上方的顶位(top site)方式、上侧原子位于下侧相邻原子几何中心上方的心位(central site)方式、上侧原子位于下侧相邻原子连线中点的桥位(bridge site)方式^[24]。作者考虑了 8 种最主要的高对称性原子堆垛方式形成的 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面,使用 VESTA 软件^[25]绘制的该界面在(0001)面垂直方向上的投影图如图 2 所示。为方便区分,根据组成界面的表面及其堆垛方式对这 8 种界面进行命

名,将 Ti-top 和 B-top 表面分别记为 T 和 B,顶位、心位和桥位方式分别记为 TS,CS,BS,则 TTTS 代表 Ti-top 表面与 Ti-top 表面以顶位方式进行堆垛,形成的界面记为 TTTS 界面;其他 7 种界面命名以此类推。

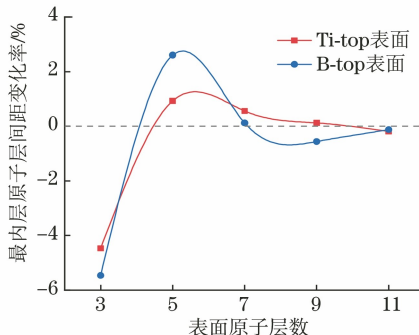


图 1 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面模型最内层原子层间距变化率随原子层数的收敛趋势

Fig. 1 Convergence trend of innermost atomic layer spacing change rate with number of atomic layers of $\text{TiB}_2(0001)$ surface model

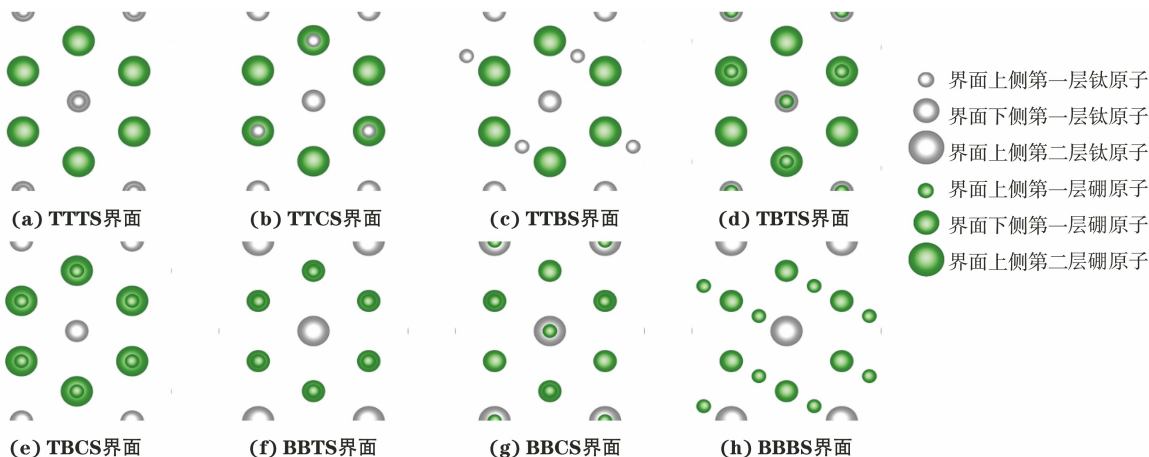


图 2 8 种高对称性原子堆垛方式形成的 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面在(0001)面垂直方向上的投影图

Fig. 2 Projection of $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ interface on (0001) plane along vertical direction formed by eight kinds of high symmetry atomic stacking methods

对 8 种 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面模型进行充分弛豫,计算其黏附功和平衡界面距离以研究其热力学稳定性和结构稳定性。平衡界面距离表示在平衡状态下界面两侧原子之间的平均距离。黏附功(W_{ad})表示将凝聚相组成的界面 Int 分离成 2 个自由表面 Slab1 和 Slab2 时所需要的单位面积的可逆功,用来描述界面的结合强度。界面处黏附功(相界面结合能)^[26]的计算公式为

$$W_{\text{ad}} = (E_{\text{Slab1}} + E_{\text{Slab2}} - E_{\text{Int}}) / A \quad (2)$$

式中: E_{Slab1} 和 E_{Slab2} 为 TiB_2 界面模型充分弛豫后分离为 2 个 TiB_2 自由表面模型的能量; E_{Int} 为 TiB_2 界面模型的总能量; A 为界面面积。

黏附功越大,说明分离界面所需要的能量越高, TiB_2 在界面处的结合就越稳定;而平衡界面距离越小,说明界面两侧原子之间的相互作用越强^[26]。通过对比 8 种 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面模型的黏附功和平衡界面距离,筛选出相对稳定的界面结构。对筛选得到的相对稳定的 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面掺杂稀土铈原子,研究稀土铈原子对 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面的作用。通过计算偏聚焓 Δ_{seg} 来描述稀土铈在 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面处的偏聚倾向,其本质为稀土铈偏聚到 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面时体系能量的变化,具体表达式^[27-28]为

$$\Delta_{\text{seg}} = E_{\text{int} \cdot \text{Ce}} + \mu_x - (E_{\text{int}} + \mu_{\text{Ce}}) \quad (3)$$

式中: $E_{\text{int} \cdot \text{Ce}}$ 为掺杂铈后界面模型的总能量; μ_{Ce} 为单个铈原子的能量; μ_x 为被取代的单个钛原子或硼原子的能量。

当偏聚焓为负值时,偏聚焓的绝对值越大,偏聚过程自发进行的倾向越强;偏聚焓为正值表明偏聚过程需要吸收一定的能量才能进行,其值越小,所需要吸收的能量越少,偏聚过程也更易进行^[28]。吸附能 E_{ad} 能够反映稀土铈在 TiB_2 (0001) 表面上的吸附倾向,其本质为铈原子吸附在 TiB_2 (0001) 表面上使体系降低的能量。吸附能的计算公式^[29]为

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{slab}} + \mu_{\text{Ce}} - E_{\text{slab/Ce}} \quad (4)$$

式中: E_{slab} 为吸附铈前表面体系的能量; $E_{\text{slab/Ce}}$ 为吸附铈原子后表面体系的能量。

2 计算结果与讨论

2.1 黏附功和平衡界面距离

由图 3 可知:在由以钛原子为终端的 2 个 Ti-top 表面组成的 TiB_2 界面(TTTS, TTCS, TTBS 界面)中,以心位方式堆垛形成的 TTCS 界面的黏附功最高,平衡界面距离最短;在由以钛原子为终端的 Ti-top 表面和以硼原子为终端的 B-top 表面组成的 TiB_2 界面(TBTS, TBCS 界面)中,以心位方式堆垛形成的 TBCS 界面的黏附功最高,平衡界面距离与 TiB_2 体相在垂直(0001)方向上的原子层间距 0.161 1 nm 接近;在由以硼原子为终端的 2 个 B-top 表面组成的 TiB_2 界面(BBTS, BBBS 界面)中,以桥位方式堆垛形成的 BBBS 界面的黏附功最高,平衡界面距离最短。根据自然界中普遍存在的能量最低原理,体系总是向最稳定、自由能最低的方向发展,同时在不同的钛环境下, TiB_2 的(0001)面

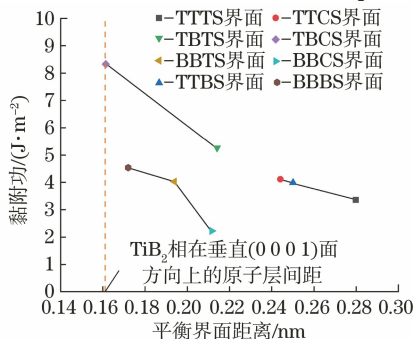


图 3 8 种高对称原子堆垛方式形成的 TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001)

界面的黏附功和平衡界面距离的关系

Fig.3 Relation of adhesion work and equilibrium interface distance of TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001) interface formed by eight kinds of high symmetry atomic stacking methods

倾向于以不同的原子为终端^[15]。因此,从热力学和动力学的角度分析:当 TiB_2 的(0001)面只存在 Ti-top 表面时,以(0001)面堆垛的密实型 TiB_2 形成的界面主要为 TTCS 界面;当 TiB_2 的(0001)面同时存在 Ti-top 和 B-top 表面时,以(0001)面堆垛的密实型 TiB_2 形成的界面主要为 TBCS 界面;当 TiB_2 的(0001)面只存在 B-top 表面时,以(0001)面堆垛的密实型 TiB_2 形成的界面主要为 BBBS 界面。综上,在(0001)面上 TiB_2 形成的相对稳定界面为 TTCS 界面、TBCS 界面和 BBBS 界面,界面黏附功分别为 4.11, 8.32, 4.54 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, 均高于 α -Al 与 TiB_2 的黏附功(3.18 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)^[15], 说明 TiB_2 在(0001)面上具有较强的聚集生长倾向。

对 TTCS 界面、TBCS 界面和 BBBS 界面这 3 种 TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001)相对稳定的界面层中掺杂稀土铈原子,通过式(2)计算掺杂稀土铈原子前后 TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001)相对稳定界面的黏附功。由图 4 可见:当在 TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001)相对稳定界面处的钛位点掺杂稀土铈原子后,TTCS 界面和 TBCS 界面的黏附功下降,表明分离界面所需的可逆功减小, TiB_2 的分散变得更为容易,在(0001)面上的聚集生长受到抑制;在 TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001)界面处的硼位点掺杂稀土铈原子后, TBCS 界面的黏附功下降,而 BBBS 界面的黏附功上升。从弛豫后的结构来看,取代硼原子的铈原子均脱离了原本硼原子所在的晶格位点,界面层原子发生了重排,平衡界面距离增大,表现出分离的趋势;由于铈的原子半径(0.224 9 nm)与硼的原子半径(0.0814 nm)相差较大^[30],当硼原子被具有较大作用范围的铈原子取代后,铈原子周围产生较大的畸变,削弱了界面处原有键合的强度,使 TBCS 界面的黏附功下降;BBBS界面的黏附功在掺杂铈原子

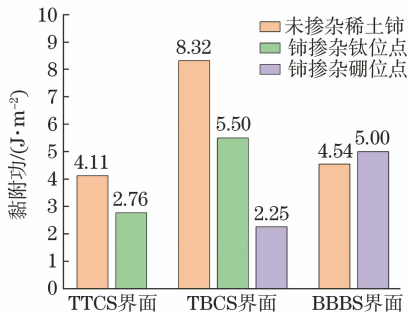


图 4 掺杂铈原子前后 TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001)相对稳定

界面的黏附功

Fig.4 Adhesion work of relatively stable interface of TiB_2 (0001)// TiB_2 (0001) before and after doping with Ce atoms

后略微上升,说明铈对 B-top 表面之间结合的抑制作用有限。在热力学上贫钛环境有利于 B-top 表面的出现,而在系统中存在足够的钛时,使 TiB₂ 以 Ti-top 表面存在的条件下,铈才会抑制所形成的 TTCS 和 TBCS 界面的结合^[31]。

2.2 偏聚焓和吸附能

由表 2 可见,稀土铈在 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 的 3 种相对稳定界面处的偏聚焓均为正值,这表明稀土铈在 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 界面处的偏聚为吸热过程,不能自发进行。即使在偏聚焓相对较小的 BBBS 界面的硼位点,其偏聚焓也高达 2.41 eV·atom⁻¹,这说明当 TiB₂ 以 (0001) 面堆垛形成 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 界面后,稀土铈难以对已形成密实型 TiB₂ 粒子在 (0001) 面的分散起到积极作用。

表 2 稀土铈在 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 相对稳定界面中的偏聚焓

Table 2 Segregation enthalpy of rare earth Ce in relatively stable interface of TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001)

界面	偏聚焓/(eV·atom ⁻¹)	
	掺杂钛位点	掺杂硼位点
TTCS 界面	2.41	—
TBCS 界面	3.15	5.50
BBBS 界面	—	2.25

在 Al-Ti-B 合金细化剂的制备过程中引入稀土铈后,TiB₂ 的聚集现象得到改善^[4],或是因为稀土铈在 TiB₂ (0001) 表面上的吸附抑制了未形成密实型 TiB₂ 的粒子在 (0001) 面上的结合;但这需要稀土铈在 TiB₂ (0001) 面上具有吸附的热力学可能性。由表 3 可见,稀土铈在 TiB₂ (0001) 面的吸附能均为正值,且绝对值较高,表明稀土铈在 TiB₂ (0001) 面上具有较强的吸附倾向,其中在 Ti-top 表面上稀土铈的最稳定吸附位点为桥位,在 B-top 面上的最稳

表 3 稀土铈在 TiB₂ (0001) 面的吸附能

Table 3 Adsorption energy of rare earth Ce on TiB₂ (0001) surface

吸附位置	吸附能/(eV·atom ⁻¹)	
	Ti-top 表面	B-top 表面
顶位	5.42	5.82
桥位	5.63	5.80
心位	5.59	6.85

定吸附位点为心位。当稀土稳定吸附于 TiB₂ 表面时,能够有效降低以 (0001) 面形成的 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 界面的黏附功,从而抑制 TiB₂ 在 (0001) 面的聚集生长。但当 TiB₂ 在 (0001) 面上形成界面后,由于稀土铈在 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 上的偏聚焓为正值,稀土铈缺乏自发作用于界面的热力学条件,无法对已形成的密实型 TiB₂ 粒子起到分散作用,而是通过吸附于 TiB₂ 表面来抑制 TiB₂ 在 (0001) 面上的聚集生长。

2.3 局域电荷分布

局域电荷分布函数(ELF)对泡利不相容原理做出量化表述^[32],表示在一个电子附近找到具有相同自旋电子的概率,是分析原子间电荷分布和化学键的有效方法^[33]。为了进一步直观地研究 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 界面处的电荷分布以及原子间的成键情况,对 TiB₂ (0001) // TiB₂ (0001) 界面中的 TTCS 界面以及 BBBS 界面掺杂稀土铈前后的局域电荷分布进行了计算,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出:未掺杂稀土铈时,TTCS 界面区域的 ELF 值约为 0.5,接近完全自由电子分布,表现为明显的金属键特征,TTCS 界面两侧的钛原子之间形成了以金属键为主的 Ti-Ti 键;当稀土铈置换在 TTCS 界面处的钛原子后,原本界面处 ELF 值约为 0.5 的区域变小,且电子的离域程度增加,金属键减弱,

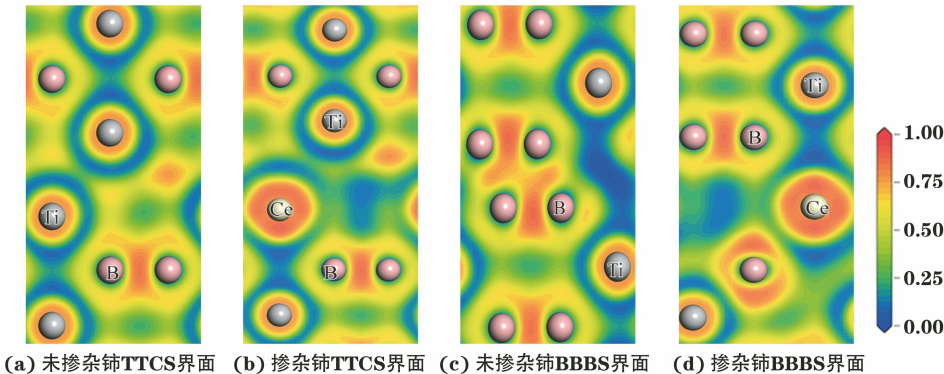


图 5 未掺杂和掺杂稀土铈的 TTCS 界面和 BBBS 界面的局域电荷分布

Fig. 5 Electron localization function of TTCS interface (a-b) and BBBS interface (c-d) without (a, c) and with (b, d) Ce doping

TTCS 界面的结合强度降低。未掺杂铈的 BBBS 界面两侧硼原子之间的 ELF 值在 0.7~0.9,电子高度局域分布,界面两侧的硼原子之间形成了以共价键为主的 B-B 键,但相比于界面内部的 B-B 键,电子的局域程度较弱,成键强度也较弱,但仍能使 BBBS 界面保持较好的稳定性;掺杂稀土铈后,界面区域的电子局域分布区域消失,表明界面的 B-B 共价键消失,这有助于抑制界面的结合。

综上可知,铈在 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面处能够弱化界面两侧原子键合,使 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面呈现出分离的趋势,也间接表明铈可吸附于 TiB_2 表面对 TiB_2 形成界面起到抑制作用。已有研究^[34]表明, TiB_2 的 (0001) 面具有较大的形核潜力,可促进液相铝向固相 $\alpha\text{-Al}$ 转变。铈能减轻 TiB_2 在 (0001) 面的聚集,为 $\alpha\text{-Al}$ 的形核提供更多的形核基底,并可作为 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂中 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 壳层结构相的异质形核核心^[35],这有利于提高细化剂的细化性能,强化铝及其合金细化后的综合性能。

3 结 论

(1) 在 8 种高对称性原子堆垛方式形成的 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面中,具有稳定热力学性质和结构的界面为 TTCS 界面、TBCS 界面和 BBBS 界面,且界面黏附功均高于 $\alpha\text{-Al}$ 与 TiB_2 的黏附功, TiB_2 在 (0001) 面上有较强的聚集生长倾向。

(2) 掺杂稀土铈后 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 相对稳定界面中 TTCS、TBCS 界面的黏附功降低,平衡界面距离增大,界面的结合强度降低, TiB_2 在 (0001) 面上的堆垛生长倾向降低。

(3) 稀土铈在 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 相对稳定界面中具有正的偏聚焓,不能自发偏聚到界面处,无法促进已在 (0001) 面上聚集成团的 TiB_2 分散;但铈在 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面上具有较高的吸附能,能够稳定吸附在 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面上,抑制 TiB_2 粒子在 (0001) 面上的堆垛生长。

(4) 稀土铈削弱了 $\text{TiB}_2(0001)//\text{TiB}_2(0001)$ 界面两侧的原子键合,增加了 TiB_2 表面形成界面的难度,有助于增加 $\text{TiB}_2(0001)$ 面形核基底的数目,更好地发挥 Al-Ti-B-Ce 中间合金细化剂的细化潜力。

参考文献:

[1] 李鹏廷. 铝溶体中原位生成 TiB_2 与 LaB_6 的生长机制及控制

[D]. 济南:山东大学,2013.

LI P T. Growth mechanism and control of TiB_2 and LaB_6 formed in-situ in aluminum solution [D]. Jinan: Shandong University, 2013.

[2] 李勇,庄洪宇,潘学民. 激光辐照参数对自蔓延合成铝-钛-硼中间合金组织和性能的影响[J]. 机械工程材料,2009,33(9):13-16.

LI Y, ZHUANG H Y, PAN X M. Influence of laser parameters on microstructure and property of Al-Ti-B master alloy prepared by laser-induced SHS[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(9): 13-16.

[3] 傅高升,孙锋山,任立英,等. 微量稀土对工业纯铝中杂质相的变质行为[J]. 中国稀土学报,2001,19(2):133-137.

FU G S, SUN F S, REN L Y, et al. Modification behavior of trace rare earth on impurity phases in commercial pure aluminum [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19(2): 133-137.

[4] 傅高升,陈文哲,钱匡武. $\text{Al}_3\text{Ti}_2\text{B}_2\text{RE}$ 细化剂对罐用铝材的细化效果及稀土的作用[J]. 中国稀土学报,2003,21(5):558-563.

FU G S, CHEN W Z, QIAN K W. Refining effect of new $\text{Al}_3\text{Ti}_2\text{B}_2\text{RE}$ master alloy on aluminum sheet used for pressure can and behavior of rare earths in master alloy [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(5): 558-563.

[5] 陈鸿玲,傅高升,颜文煊. 新型 AlTiBRE 中间合金细化剂的微观组织特征分析[J]. 福建工程学院学报,2007,5(1):15-19.

CHEN H L, FU G S, YAN W D. Analysis of the microstructure character of a new type of AlTiBRE master alloy refiner [J]. Journal of Fujian University of Technology, 2007, 5(1): 15-19.

[6] 高倩倩. 原位反应生产新型细化剂 AlTiBRE 的净化处理关键技术研究[D]. 福州:福州大学,2014.

GAO Q Q. Study on the key technology of purification treatment for producing a new refiner AlTiBRE by in-situ reaction [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2014.

[7] 林燕清. 自制高效细化剂 AlTiBRE 对 A356 铝合金的细化效果试验[D]. 福州:福州大学,2017.

LIN Y Q. Experimental study on refining effect of self-made high-efficiency refiner AlTiBRE on A356 aluminum alloy [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2017.

[8] MCCARTNEY D G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants [J]. International Materials Reviews, 1989, 34(1): 247-260.

[9] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminium [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(5): 2001-2012.

[10] XU X X, FENG Y T, FAN H, et al. The grain refinement of 1070 alloy by different Al-Ti-B master alloys and its influence on the electrical conductivity [J]. Results in Physics, 2019, 14: 102482.

[11] ZHANG L L, JIANG H X, ZHAO J Z, et al. Microstructure and grain refining efficiency of Al-5Ti-1B master alloys prepared by halide salt route [J]. Journal of Materials

- Processing Technology, 2017, 246: 205-210.
- [12] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [13] MORENO J, SOLER J M. Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells [J]. Physical Review B, 1992, 45(24): 13891-13898.
- [14] 黄元春, 邵虹榜, 肖政兵, 等. Al-Ti-B 合金中 AlB_2 、 TiB_2 和 TiAl_3 的第一性原理研究 [J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1491-1498.
- HUANG Y C, SHAO H B, XIAO Z B, et al. First principle study of AlB_2 , TiB_2 and TiAl_3 in Al-Ti-B alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1491-1498.
- [15] HAN Y F, DAI Y B, SHU D, et al. First-principles calculations on the stability of Al/ TiB_2 interface [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(14): 144107.
- [16] WANG M L. The investigation of dependences of mechanical and electronic properties of TiB_2 on pressure using the first-principles method [J]. Physica Scripta, 2014, 89(11): 115702.
- [17] 姚强, 邢辉, 孟丽君, 等. TiB_2 和 TiB 弹性性质的理论计算 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1297-1301.
- YAO Q, XING H, MENG L J, et al. Theoretical calculation of elastic properties of TiB_2 and TiB [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1297-1301.
- [18] PENG F, FU H Z, CHENG X L. First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB_2 at high pressure [J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 400(1/2): 83-87.
- [19] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation [J]. APL Materials, 2013, 1(1): 011002.
- [20] HYMAN M E, MCCULLOUGH C, LEVI C G, et al. Evolution of boride morphologies in TiAl-B alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22(7): 1647-1662.
- [21] LI P T, LI Y G, NIE J F, et al. Influence of forming process on three-dimensional morphology of TiB_2 particles in Al-Ti-B alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 564-570.
- [22] LI P T, WU Y Y, LIU X F. Controlled synthesis of different morphologies of TiB_2 microcrystals by aluminum melt reaction method [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(6): 2044-2048.
- [23] HOLEC D, DUMITRASCHKEWITZ P, VOLLATH D, et al. Surface energy of Au nanoparticles depending on their size and shape [J]. Nanomaterials, 2020, 10(3): 484.
- [24] SEYED-TALEBI S M, KAZEMINEZHAD I, BEHESHTIAN J. Theoretical prediction of silicene as a new candidate for the anode of lithium-ion batteries [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(44): 29689-29696.
- [25] MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data [J]. Journal of Applied Crystallography, 2011, 44(6): 1272-1276.
- [26] 陈煜, 姚正军, 张平则, 等. 铬、钼原子对 FeAl/ Fe_3Al 相界面结合能和电子结构的影响 [J]. 机械工程材料, 2016, 40(5): 96-100.
- CHEN Y, YAO Z J, ZHANG P Z, et al. Effect of Cr, Mo atoms on cohesive energy and electronic structure of FeAl/ Fe_3Al phase interfaces [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(5): 96-100.
- [27] ZHANG W, SMITH J R, WANG X G, et al. Influence of sulfur on the adhesion of the nickel/alumina interface [J]. Physical Review B, 2013, 67(24): 2455414.
- [28] 熊辉辉, 刘昭, 张恒华, 等. 合金元素对钢中 NbC 异质形核影响的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2017, 66(16): 168101.
- XIONG H H, LIU Z, ZHANG H H, et al. First-principles calculation of influence of alloying elements on NbC heterogeneous nucleation in steel [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(16): 168101.
- [29] 杨世清, 梁国星, 吕明. 镀镍界面吸附能与电子特性的第一性原理研究 [J]. 热加工工艺, 2021, 50(2): 27-30.
- YANG S Q, LIANG G X, LYU M. First-principle study on adsorption energy and electronic characteristics of Ni plating interface [J]. Hot Working Technology, 2021, 50(2): 27-30.
- [30] GHOSH D C, BISWAS R, CHAKRABORTY T, et al. The wave mechanical evaluation of the absolute radii of atoms [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008, 865(1/2/3): 60-67.
- [31] HAN Y F, DAI Y B, SHU D, et al. First-principles study of TiB_2 (0001) surfaces [J]. Journal of physics: Condensed Matter, 2006, 18(17): 4197-4205.
- [32] BECKE A D, EDGEcombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems [J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 92(9): 5397-5403.
- [33] TRIVEDI R, BANERJEE A, BANDYOPADHYAY D. Study of electronic structure, stabilities and electron localization behavior of AgPb_n ($n=1-14$) nanoclusters: A first principal investigation [J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2021, 131: 114725.
- [34] WANG J S, HORSFIELD A, SCHWINGENSCHLÖGL U, et al. Heterogeneous nucleation of solid Al from the melt by TiB_2 and Al_3Ti : An ab initio molecular dynamics study [J]. Physical Review B, 2010, 82(18): 184203.
- [35] WANG X J, XU C, MUHAMMAD A, et al. Effects of Al-Ti-B-RE grain refiner on microstructure and mechanical properties of Al-7.0Si-0.55Mg alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2244-2250.