

Al-5Ti-1B-0.6La 中 La 吸附 TiAl₃ 表面的第一性原理计算

李薛松¹ 陈鸿玲¹ 宋莉莉¹ 傅高升^{1,2} 王火生³
(1.福州大学机械工程与自动化学院;2.闽江学院;3.福建工程学院材料科学与工程学院)

摘 要 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,建立了稀土 La 在 TiAl₃ 相择优生长面(001)吸附的 9 种 La/TiAl₃ (001)表面模型和 La 空位吸附前后 TiAl₃ (001)表面堆垛生长表面模型,以此为基础计算并对比了 Al-5Ti-1B 中间合金中加入 La 前后 TiAl₃ (001)表面模型的吸附能、表面能和态密度等。同时计算了 La 吸附前后 TiAl₃ (001)堆垛生长后表面模型的表面能,探讨了 Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金中 La 对细化相 TiAl₃ 生长的影响和作用方式。结果表明,La 在 TiAl₃ (001)表面的 9 个吸附位置均能自主发生强化学表面吸附,其中 Al-TiAl₃ (001)表面空位(V₂)吸附 La 后表面能降低幅度最大,吸附能最小,吸附结构最稳定;TiAl₃ (001)表面空位吸附(V₂)La 后堆垛生长是趋于单位面积内表面能增加,La 吸附后的 TiAl₃ (001)表面堆垛生长不稳定,减缓了 TiAl₃ (001)面的生长速度,说明 La 对 TiAl₃ 相的生长有较强的抑制作用。试验表明,La 加入 Al-5Ti-1B 中间合金后,细化相 TiAl₃ 的平均尺寸由 26.47 μm 降低到 14.52 μm,TiAl₃ 相分布较均匀,说明 La 的加入有利于抑制 TiAl₃ 的长大,与模拟结果一致。

关键词 Al-5Ti-1B-0.6La;稀土 La;TiAl₃ (001);表面吸附;第一性原理

中图分类号 TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.01.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



First-principle Calculation of La Adsorption on TiAl₃ Surface in Al-5Ti-1B-0.6La
Li Xuesong¹, Chen Hongling¹, Song Lili¹, Fu Gaosheng^{1,2}, Wang Huosheng³
(1.School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University; 2.Minjiang University;
3. School of Material Science and Engineering, Fujian University of Technology)

Abstract: 9 kinds of La/TiAl₃ (001) surface configurations adsorbed by La on the preferred growth surface of TiAl₃ (001) and stacking growth configuration of TiAl₃ (001) surface before and after La vacancy adsorption were established based on DFT and first-principle method. On this basis, the adsorption energy, surface energy and state density of TiAl₃ (001) surface configuration in the Al-5Ti-1B-0.6La master alloy before and after La addition were calculated comparatively. Meanwhile, the effects of La on the growth of the refined TiAl₃ phase as well as the action method were explored. The results indicate that La can spontaneously undergo strong chemical surface adsorption on the nine adsorption sites of the TiAl₃ (001) surface, where the surface energy of Al-TiAl₃ (001) surface vacancies (V₂) site after adsorbing La has the largest reduction, and the adsorption energy has the smallest reduction, with the most stable adsorption structure. The stacking growth of TiAl₃ (001) after La adsorption on the surface vacancies(V₂) site tends to an increase of surface energy and unstable, which retards the growth of TiAl₃ (001) surface, indicating that La strongly inhibits the growth of TiAl₃ phase. The test reveals that after adding La to the Al-5Ti-1B master alloy, the average size of the refined TiAl₃ phase is decreased from 26.47 to 14.52 μm, with relatively uniform distribution, proving that La addition is beneficial to hinder the growth of TiAl₃, which is consistent with the simulated ones.

Key Words: Al-5Ti-1B-0.6La, Rare Earth La, TiAl₃ (001), Surface Adsorption, First Principles

在铝及铝合金熔体中常添加细化剂提高其力学性能、铸造性能和变形加工能力,目前生产中使用最多的铝合金细化剂是 Al-Ti-B^[1, 2]。Ti、B 质量比大于 2.2 的 Al-5Ti-1B 中间合金对如 A356 铝合金的细化效果明显好于 Ti、B 质量比小于 2.2 的 Al-Ti-B 中间合金^[3]。相比 Al-Ti 细化剂^[4]而言,Al-5Ti-1B 细化剂具有含高

收稿日期:2022-03-08;修改稿收到日期:2022-05-05
基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2017J01156)
第一作者简介:李薛松,男,1996 年出生,硕士研究生,福州(350116),E-mail: 15572065409@163.com
通信作者:陈鸿玲,女,1970 年出生,副教授,福州(350116),E-mail: chenhongling@fzu.edu.cn
引用格式:李薛松,陈鸿玲,宋莉莉,等. Al-5Ti-1B-0.6La 中 La 吸附 TiAl₃ 表面的第一性原理计算[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(1): 56-61.
LI X S, CHEN H L, SONG L L, et al. First-principle calculation of La adsorption on TiAl₃ surface in Al-5Ti-1B-0.6La[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(1): 56-61.

熔点 TiB_2 粒子尺寸小等特点^[5, 6], 但同时也存在 TiAl_3 相粗大聚集^[7]、 TiB_2 粒子团聚^[8] 沉降等使细化效果降低的问题。铝合金熔体中存在 Zr、Cr 等^[9, 10] 元素, 也会使得 Al-5Ti-1B 中间合金的细化能力衰减。

针对上述问题, 研究者发现稀土元素加入铝中间合金后能明显改善第二相的分布并提高铝中间合金的细化效果^[11~14]。通常将 La^[12]、Ce^[15]、Er^[13]、Y^[16]、Sc^[17]、RE(混合稀土)^[9, 11, 14, 18~20] 等元素添加至 Al-Ti-B 中来改善中 TiAl_3 相的尺寸、形态和分布情况。但到目前为止, 对于稀土元素加入 Al-Ti-B 中间合金后对 TiAl_3 的影响机制报道较少^[21], 李松^[22] 利用第一性原理建立并计算了 Sr/Si(001) 表面模型, 对 Sr 加入前后铝合金中共晶 Si 形态的变化和 Si(001) 表面 Sr 吸附前后 Si(001) 表面生长堆垛表面能的变化进行了分析, 解释了 Al-Sr 合金加入到 A356 铝合金中 Sr 对共晶 Si 生长机制的影响。基于 TiAl_3 择优生长面^[23] 为 (001), 本课题利用第一性原理建立 La 吸附前后的 TiAl_3 (001) 表面模型和堆垛生长表面模型, 模拟稀土元素 La 吸附前后 TiAl_3 (001) 表面堆垛生长前后表面能的变化, 试验制备出 Al-5Ti-1B-0.6La 合金, 进一步分析 Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金中 La 对 TiAl_3 的影响及作用方式。

1 模拟计算与试验

1.1 模型的建立

使用基于密度泛函理论的 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 软件包^[24], 采取

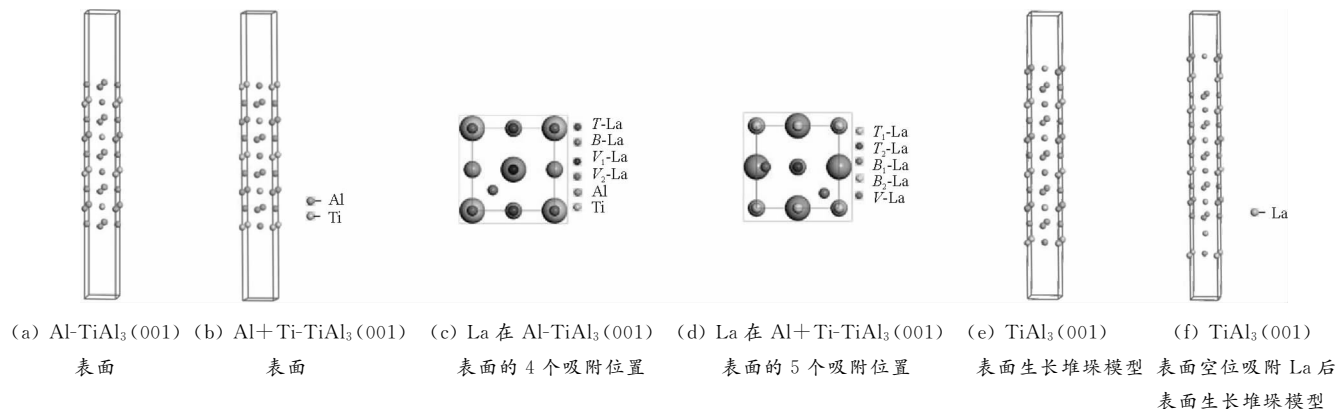


图 1 TiAl_3 (001) 表面模型、La 吸附位置和生长模型

Fig.1 TiAl_3 (001) surface model, La adsorption site and growth model

(001) 表面空位吸附 (V_2) 前后堆垛生长模型。

1.2 吸附能与表面能的计算方法

吸附能是衡量外来原子在表面吸附难易程度的依据, 表面能是衡量反应前后结构表面的稳定程度。对于不符合物质化学计量比的表面模型, 计算其表面能时要考虑表面周围的化学成分及其浓度的影响。即每种元

DFT (Design For Test) 量子力学计算方法, 对所有的模型进行的优化计算均采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-shanno) 算法来获取能量最大状态的体系结构, 采用超软赝势近似描述原子内电子核、内层电子和外层自由电子之间的相互作用。 TiAl_3 晶格常数为 $a = b = 0.3854 \text{ nm}$ 、 $c = 0.8612 \text{ nm}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 经过几何优化之后其晶格参数为 $a = b = 0.3858 \text{ nm}$ 、 $c = 0.86207 \text{ nm}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[25]。

表面模型为采用 BFGS 方法进行几何优化后的 TiAl_3 (001) 表面模型, 讨论覆盖度为 0.5 ML^[22] 情况下的 La 对 TiAl_3 (001) 表面吸附, TiAl_3 (001) 表面为极性表面, 根据其极性表面原子类型的不同, TiAl_3 (001) 表面有两种截止方式^[25], TiAl_3 (001) 可分为 Al-和 Al+Ti-两种表面, TiAl_3 (001) 表面模型为中间 3 层固定, 上下各 3 层进行表面弛豫。依据能量收敛测试^[22], 原子层数取 9 层, 真空层厚度取 1.8 nm, 上下各 0.9 nm, 平面波截断能选取 381 eV, K 点取 $(10 \times 10 \times 1)$ 。La-Al 键长取 0.3336 nm, La-Ti 键长取 0.3437 nm。 TiAl_3 (001) 表面模型 (未吸附 La 时), 吸附位置和生长模型见图 1, 其中 Al- TiAl_3 (001) 表面模型的高对称吸附位置为顶位 (T)、桥位 (B)、空位 1 (V_1) 和空位 2 (V_2), 见图 1c, 最小号原子 La 在 TiAl_3 (001) 表面不同的吸附位置, 中号 Al 原子和 Ti 原子表示表层原子, 最大号原子表示第二层原子; Al+Ti- TiAl_3 (001) 表面模型的高对称吸附位置为顶位 1 (T_1)、顶位 2 (T_2)、桥位 1 (B_1)、桥位 2 (B_2)、空位 (V), 见图 1d; 图 1e 和图 1f 为 Al- TiAl_3

素的化学势对表面能的影响, TiAl_3 (001) 的表面能 γ_{sur} ^[26] 为:

$$\gamma_{\text{sur}} = \frac{(E_{\text{slab}} - n_{\text{Ti}}^{\text{slab}} \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - n_{\text{Al}}^{\text{slab}} \mu_{\text{Al}}^{\text{slab}})}{2 A_{\text{slab}}} \quad (1)$$

式中, E_{slab} 为 TiAl_3 (001) 表面模型的体系能; $n_{\text{Ti}}^{\text{slab}}$ 、 $n_{\text{Al}}^{\text{slab}}$ 为表面模型中 Al 原子和 Ti 原子的个数; $\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}}$ 、

$\mu_{\text{Al}}^{\text{slab}}$ 为表面模型中 Ti 原子和 Al 原子的化学势; A_{slab} 为表面模型上或下表面的面积。

当表面模型的层数足够多近似于体相 TiAl_3 时, 表面模型与体系 TiAl_3 达到平衡, 则:

$$\mu_{\text{TiAl}_3}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} + 3\mu_{\text{Al}}^{\text{slab}} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{TiAl}_3}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} + 3\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} + \Delta H_f^0(\text{TiAl}_3) \quad (3)$$

式中, $\mu_{\text{TiAl}_3}^{\text{bulk}}$ 为 TiAl_3 体相的化学势; $\mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ 为单质中 Ti 和 Al 的化学势; $\Delta H_f^0(\text{TiAl}_3)$ 为基态单质 Ti 和单质铝生成 TiAl_3 时的生成焓。

因为 TiAl_3 比组成它的两种单质能够更加稳定的存在, 所以:

$$\Delta H_f^0(\text{TiAl}_3) + 2(\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{slab}}) = \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} \quad (4)$$

$$\text{其中, } \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{slab}} \geq 0, \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} \leq 0, \text{ 所以}$$

$$-1.7 \text{ eV} \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} \leq 0 \quad (5)$$

对于单质而言, $\mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} = E_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$, $\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} = E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$, 结合式(2)~式(4)可以得到 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面关于 $\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$ 的表面能计算公式和吸附能计算公式:

$$\gamma_{\text{ad}} = \frac{1}{2A_{\text{slab}}} \left[E_{\text{slab}} - \frac{n_{\text{Al}}}{3} \mu_{\text{TiAl}_3}^{\text{bulk}} + \left(\frac{n_{\text{Al}}}{3} - n_{\text{Ti}} \right) \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - n_{\text{La}}^{\text{slab}} \mu_{\text{La}}^{\text{slab}} \right] \quad (6)$$

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{La/TiAl}_3(001)} - n_{\text{La}} E_{\text{La}} - E_{\text{TiAl}_3(001)} \quad (7)$$

式中, γ_{ad} 为吸附结构 La 原子吸附后的表面能; $\mu_{\text{La}}^{\text{slab}}$ 为表面模型中 La 的化学势, 其值在数值上约等于单质 La 中 La 的化学势; $n_{\text{La}}^{\text{slab}}$ 为吸附结构中吸附 La 原子个数; $\mu_{\text{TiAl}_3}^{\text{bulk}}$ 为体相 TiAl_3 中每个化学式的化学势; E_{ad} 为吸附能, 值为负数; $E_{\text{La/TiAl}_3(001)}$ 为吸附后表面模型的体系能, 值为负数; E_{La} 为单个独立 La 原子的能量; n_{La} 为表面吸附模型中吸附原子的数量, 值为 2; $E_{\text{TiAl}_3(001)}$ 为吸附前表面模型的体系能。

1.3 试验方法

以 Al-5Ti-1B 中间合金和 Al-10La 合金为原料, 将上述两种合金按照一定比例配置, 使 La 在 Al-5Ti-1B-La 中间合金中的质量分数为 0.6%^[9,17]。在 720 °C 坩埚电阻炉中熔炼合金, 待加入合金完全熔化后搅拌, 除去表面杂质后静置保温, 将 Al-10La 合金加入到熔液中, 升温至 740 °C, 浇注至预热 150 °C 的模具中冷却。随后对试样进行线切割, 采用 SU3800 钨丝灯扫描电镜对金相试样表面进行观察, 并利用 EDAX-E2223 能谱分析仪对合金组织中的第二相的化学成分进行分析。

2 计算结果与分析讨论

2.1 吸附能与表面能

表1为不同截止方式、不同吸附位置的吸附前后表

表 1 不同截止方式和不同吸附位置下吸附结构的体系能、吸附能和表面能

Tab.1 System energies, adsorption energies and surface energies of adsorption structures with different cut-off modes and adsorption sites

截止方式	吸附位置	(吸附后体系能) $E_{\text{La/TiAl}_3(001)}$ / eV	(吸附前体系能) $E_{\text{TiAl}_3(001)}$ / eV	(游离 La) E_{La} / eV	(吸附能) E_{ad} / eV	(表面能) γ_{sur} / eV
Al-	T	-8 937.08			-4.76	0.97~1.58
	B	-8 937.12			-4.77	0.95~1.57
	V ₁	-8 937.98	-7 210.70	-863.08	-5.20	0.49~1.10
	V ₂	-8 938.32			-5.37	0.31~0.92
Al+Ti-	T ₁	-10 484.59			-5.11	1.26~1.87
	T ₂	-10 483.85			-4.73	1.66~2.27
	B ₁	-10 484.62	-8 757.51	-863.08	-5.12	1.24~1.85
	B ₂	-10 484.49			-5.06	1.31~1.92
	V	-10 484.65			-5.13	1.23~1.84

面模型的体系能, 体相中 La 的化学位和真空中单个 La 原子的能量、吸附能和表面能。由表 1 可知, La 在 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面的 9 个吸附位置吸附产生的吸附能均小于物理化学临界吸附能(-0.415 eV)^[27], 说明 La 在 $\text{TiAl}_3(001)$ 的 9 个高对称吸附位置均能产生稳定化学吸附; 在 Al-TiAl₃(001) 表面上, 空位(V₁、V₂)的吸附能均小于-5 eV, 其中空位吸附(V₂)的吸附能最小, 吸附后的结构最稳定, 表明同一种截止方式下, 空位吸附的吸附能越小, 空位吸附结构越稳定; 相同吸附位置下, Al-TiAl₃(001) 表面吸附的吸附能最小, 吸附结构最稳定。图 2 为不同吸附位置 La 吸附前后 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面模型表面能变化。可以看出, 随着 $\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$ 在区间 [-1.7, 0] eV 变化时, Al-TiAl₃(001) 表面表面能范围为 1.10~1.71 J/m², 顶位 T 吸附后表面能范围降为 0.97~1.58 J/m², 桥位 B 吸附后表面能范围降为 0.95~1.57 J/m², 空位 V₁ 和空位 V₂ 吸附后表面能范围降为 0.49~1.10 J/m² 和 0.31~0.92 J/m²; Al+Ti-TiAl₃(001) 表面能范围为 2.37~1.76 J/m², 顶位 T₁ 和顶位 T₂ 吸附后表面能范围降为 1.87~1.26 J/m² 和 2.27~1.66 J/m², 桥位 B₁ 和桥位 B₂ 吸附后表面能范围降为 1.85~1.24 J/m² 和 1.92~1.31 J/m², 空位 V 吸附后表面能范围降为 1.84~1.23 J/m², 所有的吸附位置发生吸附反应均能使 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面能降低, 说明在 $\text{TiAl}_3(001)$ 面的不同吸附位置均能自主发生表面吸附, 且吸附后表面要比吸附前表面更加稳定。其中在不同截止方式下, Al-TiAl₃(001) 表面 La 吸附后表面能最低, 表明 La 原子更倾向于和 Al 原子结合, 形成稳定的化学键, 使得吸附后的结构更稳定; 在不同吸附位置吸附后, 空位吸附后的表面能下降幅度最大, 空位吸附下 La 能与更多的表层原子结合形成更加稳定的结构; 在

不同截止方式和不同吸附位置下,截止方式为 Al-且第二层原子空位正下方为 Ti 原子的空位吸附模型表面能最低,范围为 0.31~0.92 eV。

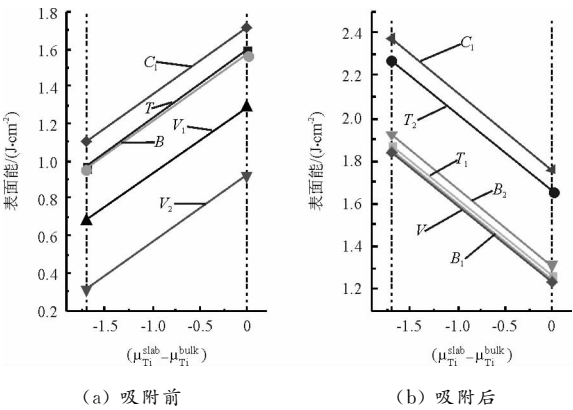


图 2 不同吸附位置 La 吸附前后表面能变化

Fig.2 Variation of surface energy before and after La adsorption at different sites

2.2 态密度分析

图 3 为吸附前后 La 在 Al-TiAl₃(001)表面空位吸附(V₂)前后 La 原子、表面两层中 Al、Ti 原子的局域态密度(LDOS)对比,虚线为费米能级,由于离费米面较远的轨道上电子不参与成键,因而只分析费米能级附近的态密度曲线。吸附结构中的 La、Al 和 Ti 的价电子分别为 5d¹6s²、3s²3p¹和 3d²4s²。

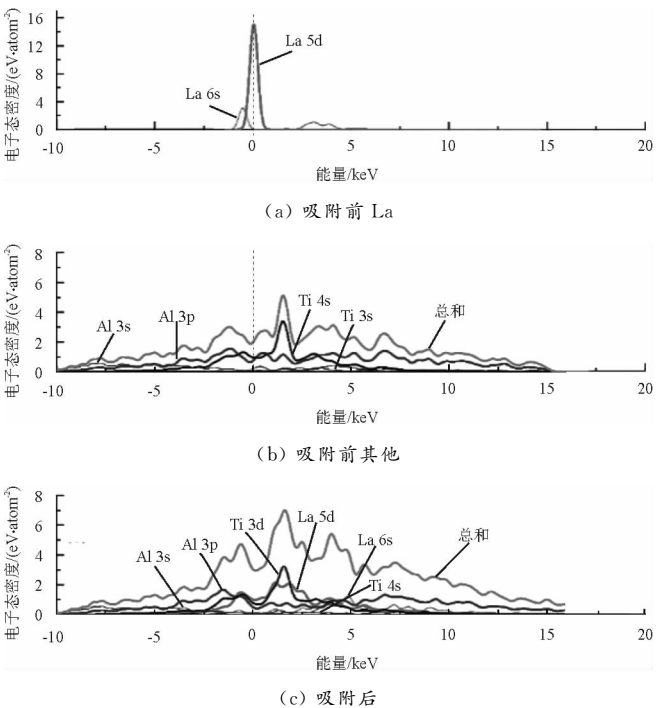


图 3 La 吸附前后 TiAl_3 (001)表面原子态密度变化

Fig.3 Variation of atomic state density on TiAl_3 (001) surface before and after La adsorption

由图 3 可知,费米能级附近的态密度主要由 La 的 5d、Al 的 3p 和 Ti 的 4s 电子轨道上的电子所贡献,同

时由费米能级附近的态密度曲线的峰值可知,La 的 5d 电子轨道、Al 的 3p 电子轨道和 Ti 的 4s 电子轨道发生了较明显的杂化耦合作用,使得 La 的态密度峰展宽并向右偏移,表明 La 能够在 TiAl_3 (001)表面发生稳定吸附,是由于 La 原子与表层 Al 原子、Ti 原子形成了稳定的化学键,使得表面处的自由电子数减少。 TiAl_3 (001)表面吸附 La 原子能够显著地降低表面能,使表面更加稳定,是因为表面表层原子存在外露的不饱和键,即悬挂键,这是一种能量和结构都不稳定的状态,而 La 在其表面的吸附会使得 La 与表层原子结合,消除部分悬挂键。

2.3 La 吸附前后对 TiAl_3 (001)表面生长堆垛的影响

为了研究稀土 La 空位吸附(V₂)于 Al-TiAl₃(001)表面后对 TiAl_3 (001)表面堆垛生长的影响,建立了 La 吸附前 TiAl_3 (001)表面正常堆垛生长模型和吸附后堆垛生长模型,见图 1e 和图 1f,并计算了正常堆垛生长和吸附堆垛生长后 TiAl_3 表面的表面能,见表 2。可见堆垛结构的表面能越大,表明表面越是难以形成。

表 2 吸附 La 前后 TiAl_3 (001)表面生长堆垛结构的表面能
Tab.2 Surface energies of growth stacking structure of TiAl_3 (001)

surfaces before and after La adsorption					
类型	$E_{\text{slab}} / \text{eV}$	$\mu_{\text{TiAl}_3}^{\text{bulk}} / \text{eV}$	$\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} / \text{eV}$	$\mu_{\text{La}}^{\text{slab}} / \text{eV}$	$E_{\text{surf}} / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$
吸附生长	-12 256.90				2.68~3.30
正常生长	-10 532.48	-1 774.96	-1.7~0	-863.08	1.75~2.36
生长前	-8 757.51			—	1.76~2.37

晶体生长的本质是晶体趋于单位面积内表面能减小的趋势而进行堆垛生长,Al-TiAl₃(001)表面堆垛生长后的截止方式为 Al+Ti-TiAl₃(001)表面截止方式发生变化。由表 2 可知,对比生长前 Al+Ti-TiAl₃(001)表面的表面能范围为 1.76~2.37 J/m²,未吸附 La 时 Al-TiAl₃(001)表面生长后截止方式变为 Al+Ti-,堆垛生长后的 TiAl_3 (001)表面的表面能范围为 1.75~2.36 J/m²,表明表面的生长是趋于单位面积内表面能减小的趋势生长的,而空位吸附 La 时 Al-TiAl₃(001)表面堆垛生长后截止方式变更为 Al+Ti-,堆垛生长后的 TiAl_3 (001)表面的表面能范围为 2.68~3.30 J/m²,与堆垛生长前的表面能范围(1.76~2.37 J/m²)相比,表面模型的表面能呈上涨趋势,吸附结构生长使表面能明显增加,表明吸附结构堆垛生长表面不稳定且生长过程不易发生,稀土 La 在 TiAl_3 (001)表面稳定吸附能有效抑制其表面原子堆垛生长。

3 试验结果与讨论

模拟结果表明,相较于 Al-5Ti-1B 中细化相 TiAl_3

表面堆垛生长前后表面能变化,Al-5Ti-1B-La 中间合金中 La 对 TiAl_3 的生长有明显的抑制作用,使得 TiAl_3 的尺寸和形状发生改变。

图 4 为 Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金组织的 SEM 图。可以看出,加入 0.6% 的 La 后 Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金的组织主要由 α -Al 组成,同时还有较多灰色和

白色第二相分散在基体相当中。经由 EDS 分析后可知 A 点(灰色块状相)主要包含 Al,Ti 等元素,而 B 点(白色块状第二相)则主要包括 Al、Ti、La 等 3 种元素,同时结合 A、B 两点各元素摩尔比接近 TiAl_3 相和 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{La}$ 相,可计算出 A 点为 TiAl_3 相,B 点为含稀土的 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{La}$ 相。

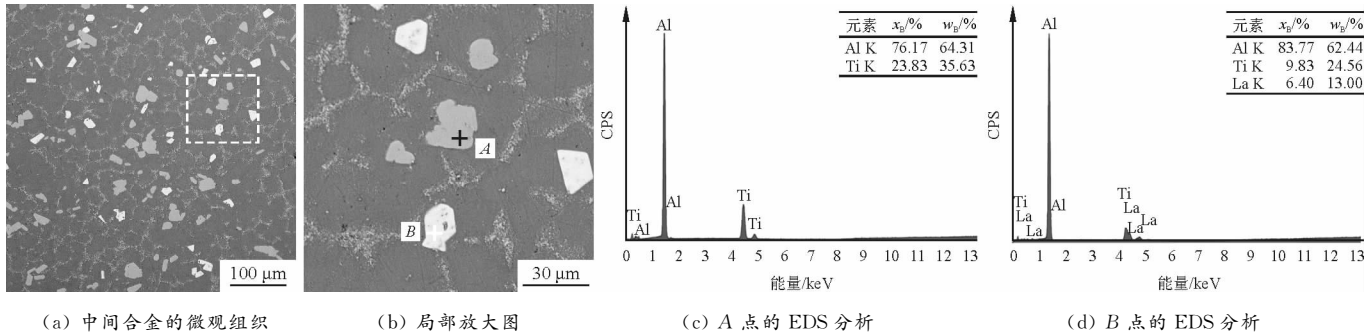


图 4 Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金组织的扫描电镜和 EDS 分析
Fig.4 SEM images and EDS analysis of Al-5Ti-1B-0.6La master alloy

图 5 为 Al-5Ti-1B 与加入稀土 La 后 Al-5Ti-1B-La 微观组织的扫描电镜图和 TiAl_3 尺寸对比。结合图 4 可以看出,在未加入稀土前,中间合金中出现了针片状、大块状灰色 TiAl_3 相,且 TiAl_3 相分布极不均匀,Al-5Ti-1B 中 TiAl_3 相的尺寸差异大, TiAl_3 相的平均尺寸为 $26.47\ \mu\text{m}$,平均长度为 $33.35\ \mu\text{m}$,平均宽度为 $23.36\ \mu\text{m}$;而图 5b 中新增白色 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{La}$ 相,灰色 TiAl_3 相尺寸明显减小且分布变得均匀,针片状和大块状 TiAl_3 相消失,同时 Al-5Ti-1B-0.6La 中 TiAl_3 的尺寸差异减小, TiAl_3 平均尺寸降至 $14.52\ \mu\text{m}$,平均长度减小到 21.47

μm ,平均宽度减小到 $16.18\ \mu\text{m}$ 。La 的加入使 Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金中细化相 TiAl_3 的平均尺寸减小了 45.15%,平均长度减小了 35.50%,平均宽度减小了 30.48%,同时 TiAl_3 相的分布变得均匀,相与相之间的尺寸差异减小。结合图 3,说明 Al-5Ti-1B-0.6La 中稀土 La 加入后,La 在 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面发生了稳定吸附,明显抑制了 $\text{TiAl}_3(001)$ 面的生长堆垛,使 Al-5Ti-1B-La 中细化相 TiAl_3 在长度和宽度方向上的生长受到明显抑制,从而导致了细化相 TiAl_3 的平均尺寸减小,稀土 La 对 TiAl_3 相的择优生长面(001)有较好的抑制生长

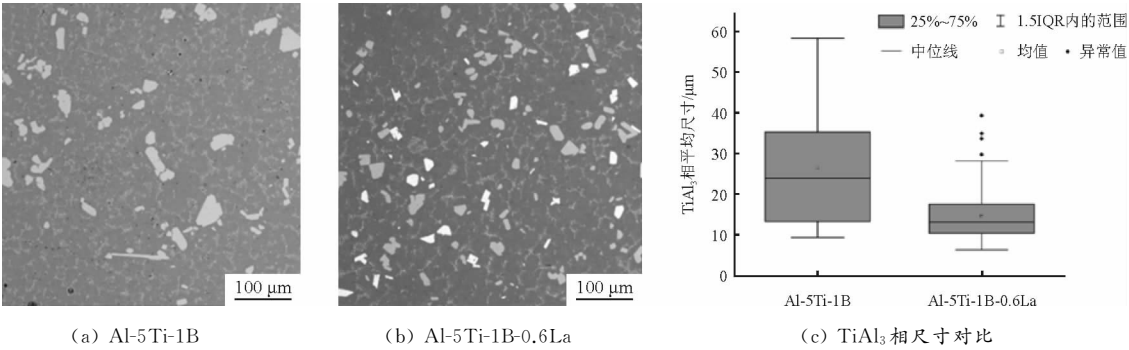


图 5 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-0.6La 微观组织(SEM)和 TiAl_3 尺寸对比
Fig.5 SEM images of Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-0.6La and dimension comparison with TiAl_3

效果,与模拟结果基本一致。

4 结 论

(1)模拟结果表明,La 在 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面的吸附位置均能发生稳定化学吸附,吸附反应能自主进行。不同截止方式中,Al-Ti $\text{Al}_3(001)$ 表面发生的吸附结构稳定,吸附后表面能更小,Al-Ti $\text{Al}_3(001)$ 表面空位(V_2)吸附反应的吸附能最小,为 $-5.37\ \text{eV}$,吸附结构最稳定,

反应后结构表面能最小,为 $0.31\sim0.92\ \text{J}/\text{m}^2$,最易形成。La 在 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面的吸附反应导致其表层原子堆垛生长后表面能增大,原子间结合力减弱,结构稳定性降低,阻碍了 $\text{TiAl}_3(001)$ 表面的堆垛生长。

(2)试验结果表明,Al-5Ti-1B-0.6La 中间合金的细化相 TiAl_3 平均尺寸由 $26.47\ \mu\text{m}$ 减小到 $14.52\ \mu\text{m}$,下降了 45.15%,平均长度由 33.35 减小到 $21.41\ \mu\text{m}$,降低了 35.50%,稀土 La 的加入明显地减小了 TiAl_3 的平均

尺寸,与模拟结果基本一致。

参 考 文 献

- [1] GUAN R G, TIE D. A review on grain refinement of aluminum alloys: Progresses, challenges and prospects[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017(5): 409-432.
- [2] HOTEV A, JUHASZ J, CADAR F. Grain refinement of 7075Al alloy microstructures by inoculation with Al-Ti-B master alloy[J]. Iop Conference, 2017, 200: 012 029.
- [3] BAO L, WANG H W, ZHAO R F, et al. Optimization of processing parameters for preparation of Al-3Ti-1B grain refiner [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 387-391.
- [4] SOFYAN B T, KHARISTAL D J, TRIJATI L, et al. Grain refinement of AA333 aluminium cast alloy by Al-Ti granulated flux [J]. Materials & Design, 2010, 31(S1): S36-S43.
- [5] JOHNSON M, JANSSEN K. Study of $\text{Al}_x\text{Ti}_x\text{B}_2$ particles extracted from Al-Ti-B alloys[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1998, 89(6): 394-398.
- [6] 韩延峰, 疏达, 王俊, 等. 超声制备 Al-5Ti-1B 中间合金中 TiB_2 粒子尺寸分布及其晶粒细化性能[J]. 上海交通大学学报, 2007, 41(4): 5-10.
- [7] 闫敬明, 黎平, 左孝青, 等. Al-Ti-B 晶粒细化剂研究进展: 细化机理及第二相控制[J]. 材料导报, 2020, 34(9): 7-15.
- [8] 张作贵, 刘相法, 边秀房. TiB_2 分布形态对 AlTi5B 合金细化特性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(5): 12-13.
- [9] 陈鸿玲, 傅高升, 颜文煊. Al-5Ti-1B-0.5RE 对 A356 铝合金的细化效果[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(10): 795-797.
- [10] ZHANG G J, WU Y Y, YANG H B, et al. Influence of anti Zr-poisoning Al-Ti-B-C master alloy on mechanical properties of 7050 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(4): 1-8.
- [11] 陈鸿玲, 傅高升, 黄利光, 等. AlTiBRE 中间合金中各元素含量优化及 RE 作用分析[J]. 铸造, 2008, 57(5): 436-441.
- [12] 付莹, 付连生, 张宇博, 等. La 对氟盐法制备 Al-Ti-B-La 反应机理及其细化效果的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1781-1790.
- [13] MA T F, CONG Z Y, NIE Z R, et al. Microstructure of Al-Ti-B-Er refiner and its grain refining performance[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(6): 622-627.
- [14] HU H, HU Z L, WEI L J, et al. The effects of rare earth element on the Al-Ti-B master alloy second phase[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 574: 380-385.
- [15] 刺军, 尹建宝, 李逸泰, 等. Al-5Ti-1B-Ce 与 Al-5Ti-1B-La 中间合金对工业纯铝晶粒细化效果的对比[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(11): 30-34.
- [16] PENG J, ZHANG J, HU X, et al. Grain refining effects of the melt thermal-rate treatment and Al-Ti-B-Y refiner in as-cast Al-9Si-0.5Mg alloy [J]. Materials Research Express, 2018(5): 66 520.
- [17] 方正, 秦林, 丁俭, 等. 快速凝固 Al-Ti-B-Sc 对 A356.2 铝合金的晶粒细化作用[J]. 河北工业大学学报, 2014, 43(2): 61-65.
- [18] LIU G L, DING R, GUAN Y P, et al. Effects of Al-Ti-B-RE + Al-10Sr master alloys on refinement and modification performances of A356 alloy[C]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2018, 113: 012 034.
- [19] WANG Z J, SI N C. Synthesis and refinement performance of the novel Al-Ti-B-RE master alloy grain refiner[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(12): 2 970-2 975.
- [20] 高倩倩, 傅高升. 生产条件下自制细化剂 Al-5Ti-1B-0.5RE 细化效果试验[J]. 中国铸造装备与技术, 2014(4): 61-66.
- [21] 张凤春, 李春福, 孙延安, 等. 硫在 Fe(111)面吸附的密度泛函研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(2): 328-336.
- [22] 李松. 铝硅合金中共晶 SiSr 变质机理的理论和实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [23] 何建生. Al-4Ti 中间合金中 TiAl_3 相的形貌演变研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [24] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5): 567-570.
- [25] 丁彦红. 铝和铝合金晶粒细化机制的第一性原理验证[D]. 河北秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- [26] LI J, YANG Y Q, LUO X. First-principles study of the Al(001)/ Al_3Ti (001) interfacial properties[J]. Computational Materials Science, 2012, 62: 136-141.
- [27] 蒙大桥, 罗文华, 李赣, 等. Pu(100)表面吸附 CO_2 的密度泛函研究[J]. 物理学报, 2009, 58(12): 8 224-8 229.

(编辑: 栗万仲)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志,是中国科学技术协会主管,中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括:各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司



地址:武汉市江岸区九万方路 26 号

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024

传真:027-85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

