

金属合金化 X (X=Sr、Zr、Sn、Ce) 对 RuAl 抗氧化性能影响的计算研究

袁江^{1,2}, 周惦武¹, 魏红伟^{1,2}, 薛海华²

(1.湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082;

2.张家界航空工业职业技术学院, 湖南 张家界 427000)

摘要:目的 研究 RuAl 的金属合金化及其氧化物 Al_2O_3 和 RuO_2 两相组的氧化关系, 揭示其抗氧化性能机理。方法 采用密度泛函理论的第一性原理, 建立 RuAl 掺杂金属原子 X 及其间隙添加 O 原子的 RuAl-X-O 晶胞模型与其氧化产物 Al_2O_3 和 RuO_2 的晶胞模型。结果 计算的 Al_2O_3 和 RuO_2 氧化能结果显示, Al_2O_3 的氧化能 (-11.43 eV/O_2) 比 RuO_2 的氧化能 (-2.28 eV/O_2) 小, RuO_2 的氧化能值与 0 值较为接近, 在高温下结构稳定性较差, 比较容易发生分解, RuAl 的抗氧化能力主要依靠氧化产物 Al_2O_3 来进行。金属 X 合金化后, RuAl 的氧化产物 Al_2O_3 和 RuO_2 的氧化能都增加, 氧化能差值 (eV/O_2) 从大到小依次为 $\text{Zr}(0.29) > \text{Ce}(0.28) > \text{Sn}(0.22) > \text{Sr}(-0.49)$, 其中, 金属 Zr 合金化对提高 RuAl 抗氧化能力的效果最好。计算的氧间隙形成能和电荷密集数等结果显示, 金属 X 原子对 RuAl 的合金化降低了 RuAl 中的 O 固溶度, 从而导致 RuAl 中内氧化速度降低。结论 金属 X 原子对 RuAl 的合金化, 阻碍 RuAl 表面的 O 向其内部扩散, 障碍“内氧化”的生成条件, 在 RuAl 表层界面的横向方向上容易形成连续、致密的 Al_2O_3 氧化层, 提高 RuAl 的抗氧化性能。

关键词: RuAl; 第一原理; 抗氧化性能; 稳定性; 氧化能

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)07-0215-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.027

Calculation of the Effect of Metal Alloying X (X=Sr, Zr, Sn, Ce) on Anti-oxidation of RuAl

YUAN Jiang^{1,2}, ZHOU Dian-wu¹, WEI Hong-wei^{1,2}, XUE Hai-hua²

(1.State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.Zhangjiajie Institute of Aeronautical Engineering, Zhangjiajie 427000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the metal alloying of RuAl and the oxidation relation between Al_2O_3 and RuO_2 to reveal the anti-oxidation mechanism. Based on the first principle of density functional theory, the RuAl-X-O cell model of RuAl doped metal atom X and its interstitial O atom and the cell model of its oxidation products Al_2O_3 -X and RuO_2 -X were established. The calculated oxidation energy of Al_2O_3 and RuO_2 showed that oxidation energy of Al_2O_3 (-11.43 eV/O_2) was smaller than that of

收稿日期: 2019-06-15; 修订日期: 2020-01-15

Received: 2019-06-15; Revised: 2020-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51674112); 湖南省自然科学基金资助项目 (2017JJ5050)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51674112) and the Natural Science Foundation of Hunan (2017JJ5050)

作者简介: 袁江 (1978—), 男, 硕士, 教授, 研究方向为材料设计与制造。邮箱: 57121076@qq.com

Biography: YUAN Jiang (1978—), Male, Master, Professor, Research focus: material design and manufacturing. E-mail: 57121076@qq.com

引文格式: 袁江, 周惦武, 魏红伟, 等. 金属合金化 X (X= Sr、Zr、Sn、Ce) 对 RuAl 抗氧化性能影响的计算研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 215-221.

YUAN Jiang, ZHOU Dian-wu, WEI Hong-wei, et al. Calculation of the effect of metal alloying X (X= Sr, Zr, Sn, Ce) on anti-oxidation of RuAl[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 215-221.

RuO_2 (-2.28 eV/O_2) and the oxidation energy of RuO_2 was close to 0. Under high temperature conditions, the structure had poor stability and was easy to decompose and the anti-oxidation of RuAl was mainly dependent on Al_2O_3 . After metal X alloying, the oxidation energy of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ and $\text{RuO}_2\text{-X}$ increased, and the difference of oxidation energy (eV/O_2) from large to small was $\text{Zr}(0.29) > \text{Ce}(0.28) > \text{Sn}(0.22) > \text{Sr}(-0.49)$, among which the effect of metal Zr alloying to improve the anti-oxidation of RuAl was the best. The calculated oxygen gap formation energy and charge density showed that the alloying of RuAl by metal X atom decreased the solid solubility of O in RuAl and the rate of internal oxidation in RuAl . The alloying of RuAl by metal X atoms hinders the diffusion of O on the surface of RuAl to its interior and the formation conditions of "internal oxidation". It is easy to form continuous and dense Al_2O_3 oxide layer in the transverse direction of RuAl surface interface to improve the oxidation resistance.

KEY WORDS: RuAl ; first principle; oxidation properties; stability; internal oxidation

随着航空科学技术的迅猛发展,新一代航空发动机推重比越来越大,随着航空发动机推力的增大,航空发动机压气机和涡轮系统的温度随之升高。为达到航空发动机在高温环境下能有效承受热冲击、高温腐蚀、高热变和复杂应力等目的,航空零部件大量使用高温合金制造^[1]。 RuAl 化合物因具有很高的熔点(约 2323 K)、强烈的高温强度、强的耐腐蚀能力、良好的室温韧性等特点,倍受航空科学家的关注,但其较差的高温抗氧化性能制约了 RuAl 的实际应用^[2]。

大量科学文献资料显示,广大科研工作通过热力微观结构处理、金属相结构处理、高温防护涂层、金属机械合金化等科学手段和方法对 RuAl 进行了研究^[2-6,9-11]。Marietta Seifert 等^[3]发现在高温条件下, RuAl 金属化合物的表面易形成 Al_2O_3 膜,并使得沉积的 RuAl 相组织有转变为富 Ru 的 RuAl 金属化合物,为了补偿这种相组织转变的影响,在 Ru-Al 膜的沉积过程中系统地增加 Al 含量,从而使表面的氧化膜 Al_2O_3 的横截面显示出更均匀的结构。Marushina E 等^[4]通过使用 RuAl 层作为晶粒尺寸限定种子层以及 TiN 阻挡层,制备具有小晶粒的高度有序的 L10 FePt 氧化物薄膜,研究了不同的 HAMR(热辅助磁记录),分析发现 RuAl/TiN 的底层存在外延现象,可促进 RuAl 产生垂直纹理微观结构,提高其抗氧化性。Seifert M 等^[5]研究了 RuAl 在 LGS 和 CTGS 上高温应用的阻挡层分析,发现 SiO_2 作为扩散阻挡层,可提高 RuAl 的高温稳定性,进一步分析发现通过选取适量的 W 进行 RuAl 合金化,可提高 RuAl 的高温适用性。Pan Y 等^[6]研究发现 RuAl 的空位削弱了 Ru 原子和 Al 原子之间的局部杂化,空位可以改善 RuAl 的电子性质,提高 RuAl 的热力学稳定性。戴景杰等^[7]发现在 TiAl 氧化过程中,随着 Al 含量和 Nb 掺杂量的提高,合金化层的抗高温氧化能力随之提高。庞洁等^[8]研究发现在 Nb-Si 合金表面制备 Mo-Si-B 涂层可抗高温氧化性能的基本原因是:涂层在高温氧化过程中形成了一层具有保护性的硼硅酸盐层。综合上述文献发现,通过合金化能够强烈影响 RuAl 、 TiAl 、 NbSi 等金属化合物的抗氧化性能。但其研究主要集中在金属

合金化对其氧化过程的作用,却很少从抗氧化机理方面进行研究。

对比分析研究发现 RuAl 与 TiAl 具有相同的晶格相^[3,9], RuAl 与 TiAl 存在相同的氧化反应,并在氧化过程中存在内氧化行为,导致其界面氧化产物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 RuO_2 之间存在相互竞争,在表面氧化层存在明显的层状结构。为揭示金属合金化与两相组的氧化关系,探究合金化前后 RuAl 氧化产物之间的相互影响以及 O 原子对 RuAl 抗氧化性能影响的微观机理,为提高 RuAl 的抗氧化性能设计提供有利的理论参考依据,通过筛选熔点高、耐高温性能好、抗氧化性好等优点的过渡金属 X ($\text{X}=\text{Ce}$ 、 Zr 、 Sr 、 Sn) 作为合金化元素,采用密度泛函理论的第一性原理^[10],揭示 RuAl 氧化物 Al_2O_3 和 RuO_2 之间的微观机理,其中氧化产物 Al_2O_3 存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种结构,但在 1200 °C 时存在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的关系,本文根据 Marietta Seifert 等^[3]的实验结果,选择 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构进行研究。

1 计算模型与方法

计算采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法(CASTEP)总能计算软件包^[11],构建 RuAl 的表面氧化产物 RuO_2 晶胞模型(如图 1a)与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶胞模型(如图 1b)^[9]。同时,为便于计算和比较合金化金属元素 X ($\text{X}=\text{Sr}$ 、 Zr 、 Sn 、 Ce 等)对 RuAl 表面氧化产物 Al_2O_3 与 RuO_2 氧化性能的影响,构建含有 48 个氧原子超胞模型,即构成 $(2 \times 2 \times 3)$ 超胞模型 $\text{Ru}_{23}\text{XO}_{48}$ (如图 1c)和 $(2 \times 2 \times 2)$ 超胞模型 $\text{Al}_{31}\text{XO}_{48}$ (如图 1d)^[2]。

总能计算软件包 CASTEP,采用周期性边界条件设置,其晶体波函数由平面波基组展开^[12]。在进行各项计算参数之前,先用 BFGS 方法进行晶胞模型的晶体几何结构优化^[13],以求得到晶体的最稳定结构。在计算软件包 CASTEP 进行数据计算时,交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 形式进行修正^[2],动能截断点取 360.0 eV, K 点网格数取 $6 \times 6 \times 6$,自洽

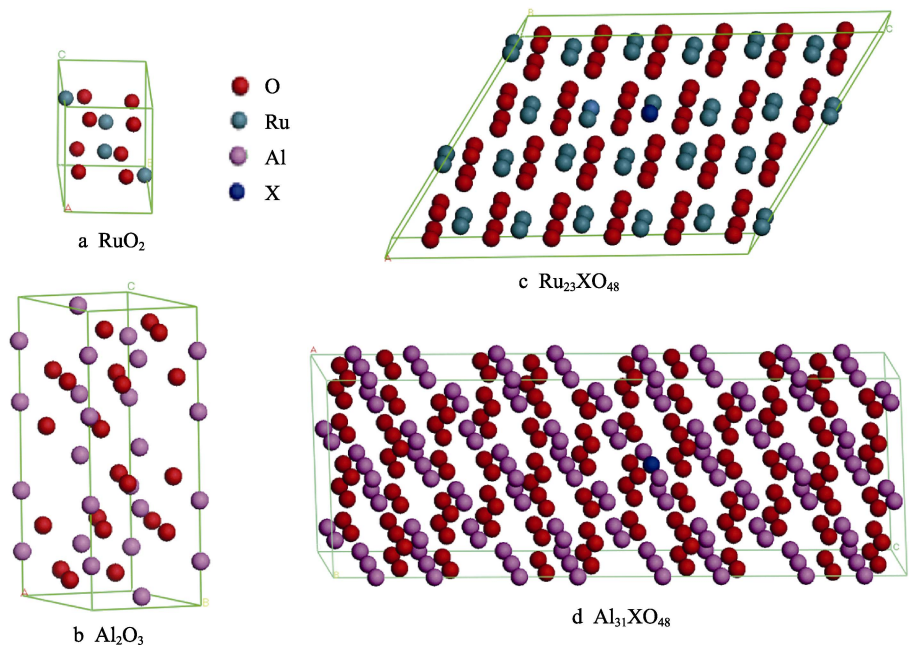


图 1 结构计算模型
Fig.1 Structural calculation models

计算 (SCF) 时采用 Pulay 密度混合法^[14], 体系总能量的收敛值取 2.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的力低于 0.1 eV/nm, 公差偏移小于 2.0×10^{-4} nm, 应力偏差小于 0.1 GPa^[9]。

2 计算结果分析与讨论

2.1 晶格参数

通过几何结构优化后, 得到平衡晶格参数列于表 1。Al₂O₃ 平衡晶格参数的计算值 $a=0.524$ nm、 $\alpha=55.30^\circ$, 实验值^[12] $a=0.513$ nm、 $\alpha=55.28^\circ$, 平衡晶格参数的计算值与实验值的误差率为 2.14%; RuO₂ 平衡晶格参数的计算值 $a=0.468$ nm、 $c=0.302$ nm, 实验值^[12] $a=0.460$ nm、 $c=0.293$ nm, 平衡晶格参数的计算值与实验值的误差率为 1.73%。本文工作的设计计算结果均略大于实验值, 误差产生的主要原因是 GGA

近似本身的误差所造成的, 但误差较小, 表明本文所选的计算模型参数与计算条件设置是合理的。

2.2 氧化能

为考察氧化物的结构稳定性, 一般采用氧化能^[12]进行衡量。通常情况下, 氧化物的氧化能为负值, 氧化能的负值越小, 则晶体结构的稳定性越好。为考察 RuAl 的表面氧化产物 Al₂O₃ 和 RuO₂ 的结构稳定性, 为便于比较, 其 Al₂O₃-X 与 RuO₂-X 的氧化能单位统一为 eV/O₂。通过公式 (1) — (6) 进行计算。

$$\Delta H_1 = E(\text{Al}_{32}\text{O}_{48}) - 32E(\text{Al}) - 24E(\text{O}_2) \tag{1}$$

$$\Delta H_2 = E(\text{Ru}_{24}\text{O}_{48}) - 24E(\text{Ru}) - 24E(\text{O}_2) \tag{2}$$

$$\Delta H_3 = E(\text{Al}_{31}\text{XO}_{48}) - 31E(\text{Al}) - E(\text{X}) - 24E(\text{O}_2) \tag{3}$$

$$\Delta H_4 = E(\text{Ru}_{23}\text{XO}_{48}) - 23E(\text{Ru}) - E(\text{X}) - 24E(\text{O}_2) \tag{4}$$

$$\Delta H_5 = \frac{1}{24}(\Delta H_3 - \Delta H_1) \tag{5}$$

$$\Delta H_6 = \frac{1}{24}(\Delta H_4 - \Delta H_2) \tag{6}$$

公式 (1) — (6) 中, $E(\text{Al}_{32}\text{O}_{48})$ 、 $E(\text{Ru}_{24}\text{O}_{48})$ 、 $E(\text{Al}_{31}\text{XO}_{48})$ 、 $E(\text{Ru}_{23}\text{XO}_{48})$ 分别表示晶胞模型 Al₃₂O₄₈、Ru₂₄O₄₈、Ru₂₃XO₄₈、Al₃₁XO₄₈ 的总能量^[13], $E(\text{Al})$ 、 $E(\text{Ru})$ 、 $E(\text{X})$ 分别表示固态 Al、Ru、X (X= Sr、Zr、Sn、Ce 等) 的总能量, $E(\text{O}_2)$ 表示 O₂ 分子的总能量。分析计算结果列于表 2。Al₂O₃ 氧化能的计算采用公式 (1), 其结果为 -11.43 eV/O₂ (实验值为 -11.58 eV/O₂^[2-6]); RuO₂ 氧化能的计算采用公式 (2), 其结果为 -2.28 eV/O₂ (实验值为 -2.29 eV/O₂^[2-6])。Al₂O₃ 与 RuO₂ 氧化能结果为负值, 表明 Al₂O₃ 与 RuO₂ 的结构

表 1 计算模型的平衡晶格参数
Tab.1 Equilibrium lattice parameters of calculation model

Phase	Condition	a/nm	c/nm	α/(°)
Al ₂ O ₃	Present	0.524		55.30
	GGA-PW ^[6]	0.519		55.31
	LDA-HL ^[3]	0.512		55.32
	Exp ^[12]	0.513		55.28
RuO ₂	Present	0.468	0.302	
	GGA-PBE ^[3]	0.463	0.296	
	GGA-PBE ^[6]	0.459	0.297	
	Exp ^[12]	0.460	0.293	

稳定性好,同时其计算值与实验值比较吻合。分析发现, Al_2O_3 的氧化能 (-11.43 eV/O_2) 比 RuO_2 的氧化能 (-2.28 eV/O_2) 要小很多,从结构稳定性方面分析, Al_2O_3 的结构稳定性远大于 RuO_2 的结构稳定性, Al_2O_3 不容易发生分解,表明氧化产物 Al_2O_3 是 RuAl 抗氧化能力的主要依靠。

为探讨金属合金化对其结构稳定性的相对影响,分别通过公式 (3) 和公式 (4) 计算,结果列于表 2。分析表 2 计算结果,发现 X (X=Sr、Zr、Sn、Ce 等) 合金化后,相应的氧化能都有一定的增加,对应的氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ 与 $\text{RuO}_2\text{-X}$ 的结构稳定性则有一定的降低,提高了 RuAl 的抗氧化能力(见图 2)。进一步分析发现,金属 X 合金化掺杂后,提高 Al_2O_3 氧化能从小到大的顺序为 $\text{Sn}>\text{Zr}>\text{Ce}>\text{Sr}$,其中,Sn 合金化提高 Al_2O_3 稳定性的效果最好,而 Sr 合金化提高 Al_2O_3 稳定性的增加效果不大,没有多大的意义。提高 RuO_2 氧化能从小到大的顺序为 $\text{Sr}>\text{Sn}>\text{Zr}>\text{Ce}$,其中, Sr 合金化提高 RuO_2 稳定性的效果最好,而 Zr 和 Ce 合金化提高 RuO_2 稳定性的增加效果较少。

表 2 金属 X 合金化前后 Al_2O_3 和 RuO_2 的氧化能
Tab.2 Oxidation energy of Al_2O_3 and RuO_2
after metal alloying by X

Oxidation energy	Clear	Sr	Zr	Sn	Ce
$E(\text{Al}_2\text{O}_3)$	-11.43	-11.21	-10.96	-10.87	-11.02
ΔH_5		0.22	0.43	0.56	0.41
$E(\text{RuO}_2)$	-2.28	-1.57	-2.14	-1.94	-2.15
ΔH_6		0.71	0.14	0.34	0.13

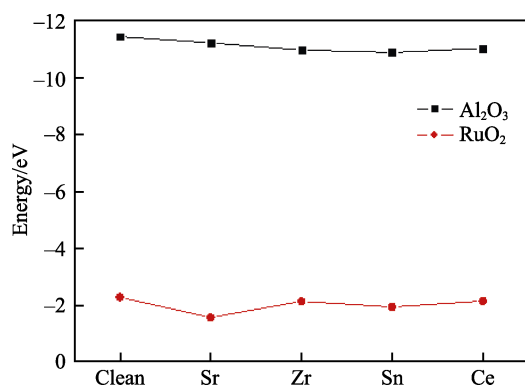


图 2 合金化对氧化物氧化能的影响

Fig.2 Effect of alloying on the oxidation energy of oxide

通过分析 RuAl 合金氧化物的氧化能差异的变化,即金属 X 合金化后 Al_2O_3 和 RuO_2 氧化能的差值^[12],可分析金属 X 合金化后对提高 RuAl 合金抗氧化能力的影响,如氧化能差值越小,则对应的 RuAl-X 结构稳定性越差,抗氧化能力越差。采用公式 (5) 和公式 (6) 分别计算金属 X 合金化后 Al_2O_3 氧化能 (ΔH_5)

和 RuO_2 氧化能 (ΔH_6) 的变化,结果列于表 2 和图 3。金属 X 合金化前后, Al_2O_3 氧化能 (ΔH_5) 和 RuO_2 氧化能 (ΔH_6) 均对大于 0,表明金属 X 合金化后均可提高 Al_2O_3 与 RuO_2 的结构稳定性。进一步进行对比分析合金化后 Al_2O_3 与 RuO_2 结构稳定性的影响,运用氧化能差值 ($\Delta H_5-\Delta H_6$) 进行对比分析,氧化能差值计算采用 ($\Delta H_5-\Delta H_6$) 的主要原因是 RuAl 的抗氧化能力主要依靠氧化产物 Al_2O_3 来实现。差值 (eV/O_2) 从大到小依次为 $\text{Zr}(0.29)>\text{Ce}(0.28)>\text{Sn}(0.22)>\text{Sr}(-0.49)$,这表明金属 Zr 合金化对提高 RuAl 的抗氧化能力的效果最好,这与 GUITERUITAR 等^[15]的实验结果相一致。

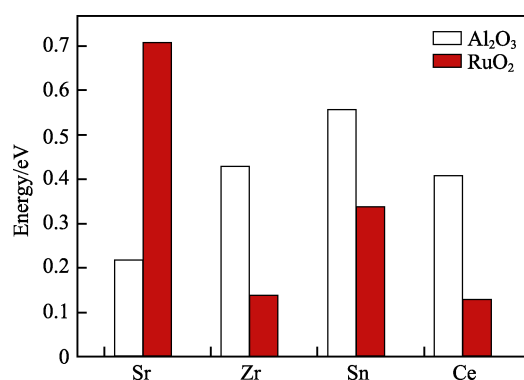


图 3 合金化对氧化物的氧化能差值

Fig.3 Oxidation energy difference of alloying to oxide

2.3 电荷密度

金属 X 合金化后对 RuAl 的氧化产物 Al_2O_3 和 RuO_2 氧化能的影响可运用 Bader 电荷进行解析^[2],其 Bader 电荷的转移变化结果列于表 3。分析表 3 发现,金属 X 原子合金化后,金属 X 原子替代 Al_2O_3 中的 Al 原子或替代 RuO_2 中的 Ru 原子,Al 原子、Ru 原子和 O 原子的 Bader 电荷产生转移变化,其中

表 3 金属 X 合金化对 Al_2O_3 和 RuO_2 中的电荷转移量
Tab.3 Charge transfer of Al_2O_3 and
 RuO_2 by X metal alloying

Phase	Condition	Ru/Al	O	Metal
Al_2O_3	Clean	+2.483	-1.682	
	Sr-doped	+2.493	-1.719	+1.473
	Zr-doped	+2.487	-1.553	+1.831
	Sn-doped	+2.478	-1.556	+1.812
	Ce-doped	+2.485	-1.684	+1.829
RuO_2	Clean	+2.301	-1.136	
	Sr-doped	+2.304	-1.139	+2.695
	Zr-doped	+2.261	-1.123	+2.699
	Sn-doped	+2.267	-1.128	+2.684
	Ce-doped	+2.243	-1.159	+2.803

Al、Ru 的 Bander 电荷变化不明显,但金属 X 原子周围第一近邻 O 的带电荷却发生了明显的电荷转移,这表明金属 X 原子对 RuAl 的合金化,可改变 RuAl 的氧化产物 Al_2O_3 和 RuO_2 的结构稳定性。

对 Al_2O_3 的 Bander 电荷转移而言,当合金化金属 X 原子替代 Al_2O_3 中的 Al 原子后 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}$),金属 X 原子的电荷明显少于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ 中 Al 原子的电荷,同时 Al 周围的电荷基本上没有明显变化。对 RuO_2 的 Bander 电荷转移而言,当合金化金属 X 原子替代 RuO_2 中的 Ru 原子后 ($\text{RuO}_2\text{-X}$),金属 X 原子的电荷明显少于 $\text{RuO}_2\text{-X}$ 中 Ru 原子的电荷,同时 Ru 周围的电荷基本上也没有明显的变化。

根据 2.2 节的计算结果分析,选择 Zr 原子定量分析金属 X 合金化后对 RuAl 氧化产物 Al_2O_3 和 RuO_2 的 Bander 电荷 (eV)。在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ 中,发现 Al 周围的 Bander 电荷基本上前后变化 (+2.483 eV/+2.487 eV) 不明显,而 Zr 周围第一近邻 O 的 Bander 电荷由 -1.682 eV 转变为 -1.556 eV,变化明显,这表明 Zr 对 O 的吸附作用使 Al_2O_3 体系中 Zr 原子周围第一近邻的 Al—O 成键强度降低。在 $\text{RuO}_2\text{-X}$ 中,发现 Ru 周围的 Bander 电荷前后变化 (+2.301 eV/+2.258 eV) 也不明显,而 Zr 周围第一近邻 O 的带电荷由 -1.136 eV

转变为 -1.123 eV,这也表明 Zr 第一近邻的 Ru—O 成键强度降低了。进一步分析发现,金属 Zr 原子的掺杂合金化,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ 中 Zr 原子的 Bander 电荷 (+1.831 eV) 明显小于替代 Al 原子的 Bander 电荷 (+2.487 eV),而在 $\text{RuO}_2\text{-X}$ 中 Zr 原子的 Bander 电荷 (+2.699 eV) 明显大于替代 Ru 前的电荷 (+2.261 eV),这表明 Zr 原子在掺杂 RuAl 中,Zr 原子对氧化物 Al_2O_3 中 O 原子的吸附作用要强于对 RuO_2 中 O 原子的吸附作用。综合上述分析发现,由于合金化元素 X 对 O 的吸附作用,使 X 周围的 O—Al 和 O—Ru 成键强度降低,导致 Al_2O_3 和 RuO_2 结构的稳定性降低,提高了 RuAl 的抗氧化能力。

2.4 影响机理

在 RuAl 发生氧化时,O 离子向基体内部扩散而发生内氧化^[7]。因此,合金元素 X 掺杂合金后发生氧化时,O 向基体中扩散也存在一定的影响。同样基于密度泛函理论的鹰势平面波方法构建 RuAl 晶胞模型(见图 4)。考虑到合金元素 X 掺杂和 O 原子的影响,构建模型时,在环境中 O 分压相同的情况下,在模型的原子间隙添加 O 原子,构建 RuAl-X-O 晶胞模型(如图 4a)和 AlRu-X-O 晶胞模型(如图 4b)。

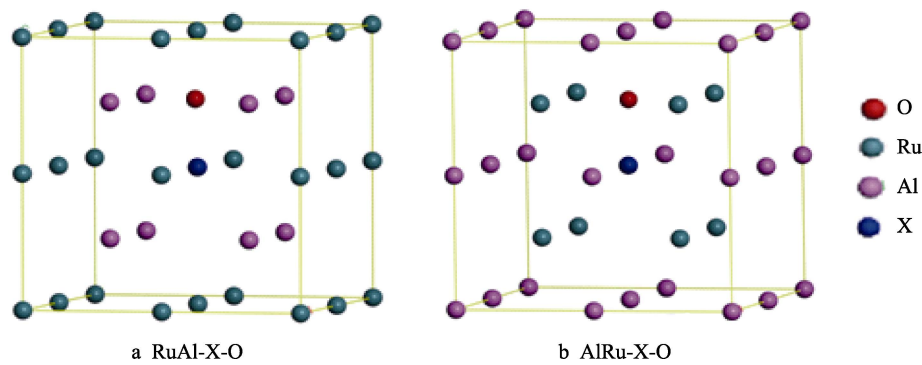


图 4 结构计算模型
Fig.4 Structural calculation model

计算掺杂合金元素对氧间隙形成能的影响,从间隙形成能角度进行计算与分析,氧间隙形成能采用公式 (7) — (8) 进行计算^[16]。

$$E_f(\text{O}) = E(\text{RuAl-X-O}) - E(\text{RuAl-X}) - \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \quad (7)$$

$$E_f(\text{O}) = E(\text{AlRu-X-O}) - E(\text{AlRu-X}) - \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \quad (8)$$

公式 (7) — (8) 中, $E_f(\text{O})$ 表示间隙形成能, $E(\text{RuAl-X-O})$ 、 $E(\text{AlRu-X-O})$ 分别表示晶胞模型 RuAl-X-O、AlRu-X-O 的总能量^[13], $E(\text{RuAl-X})$ 、 $E(\text{AlRu-X})$ 分别表示合金元素 X 掺杂 RuAl 后晶胞模型的总能量, $E(\text{O}_2)$ 表示 O_2 分子的总能量。分析计算结果列于表 4, 在 RuAl 晶胞原子间隙之间存在稳定的氧间隙形成能 (0.232 eV), 在 RuAl 发生氧化时,可通过金属 (Ru、Al、X) 阳离子和 O 阴离子扩散进一步加剧氧

化反应^[9]。合金元素 X 掺杂后, RuAl 的氧间隙形成能 (eV) 均得到了有效的增加,其增加的程度依次为 $\text{Zr}(0.290) > \text{Ce}(0.286) > \text{Sn}(0.266) > \text{Sr}(0.438) > \text{O}(0.232)$ 。进一步发现,在环境中 O 分压相同的情况下,增加

表 4 不同合金元素与氧共同掺杂时 RuAl 合金中的间隙形成能

Tab.4 Space formation energy in RuAl when different alloy elements and oxygen are doped together

Doping elements	$E_f(\text{O})/\text{eV}$
O	0.232
O、Sr	0.438
O、Zr	0.290
O、Sn	0.266
O、Ce	0.286

氧间隙形成能的基本原因是降低了 RuAl 中的 O 固溶度, 从而导致 RuAl 中内氧化速度降低。

为了进一步研究在 RuAl 中掺杂合金元素 X 对其氧扩散的影响, 计算了单位键长的电荷布局, 即氧原子与合金元素 X、Ru 和 Al 之间的电荷密集数^[17], 计算结果列于表 5。掺杂前, O-Ru 和 O-Al 的电荷密集数分别为 0.013 eV 和 0.032 eV, 其中 O-Ru 相互作用较小, 表明 O 离子在 Ru 中比在 Al 中的扩散速度要快, 在合金 RuAl 基体内部产生的氧化物 Al_2O_3 要优于氧化物 RuO_2 的形成, 但同时也对在 RuAl 外表面形成连续致密的 Al_2O_3 氧化层不利, 也不能有效地阻碍 O 原子在 RuAl 基体内部的扩散行为, 氧化物 Al_2O_3 生成与发展仅局限于基体界面的横向方向上, 不能阻碍 RuAl 基体内部进一步发生氧化反应, 在 RuAl 基体内部的外表面处, 氧化物 Al_2O_3 组织结构垂直于基体表面 (见图 5a, 不同生成环境下 Al_2O_3 的反应示意图), 产生内氧化, 表明 RuAl 中起抗氧化性能主要依靠 O-Al 形成 Al_2O_3 , 这与 2.2 节的计算结果相吻合。掺杂后, 其电荷密集数 (eV) 从大到小依次为 $\text{Ce}(0.069) > \text{Zr}(0.063) > \text{Sn}(0.056) > \text{Sr}(0.041) > \text{Al}(0.032) > \text{Ru}(0.013)$, 均大于 O-Al、O-Ru 的电荷密集数, 表明掺杂后增强了 O-Al、O-Ru 及 O-X 间的相互作用, 增加了氧离子局域性, 在一定程度上阻碍 RuAl 表面的 O 向其内部扩散, 从而在 RuAl 表层界面的横向方向上形成 Al_2O_3 氧化层 (见图 5b, 不同生成环境下 Al_2O_3 的反应示意图)。随着氧化反应的不断进行, 在 RuAl 表层界面的横向方向上容易形成连续、致密的 Al_2O_3 氧化层,

表 5 单位键长上的电荷布局
Tab.5 Charge layout on unit bond length

Doping elements	$E_f(\text{O})/\text{eV}$
O-Ru	0.013
O-Al	0.032
O-Sr	0.041
O-Zr	0.063
O-Sn	0.056
O-Ce	0.069

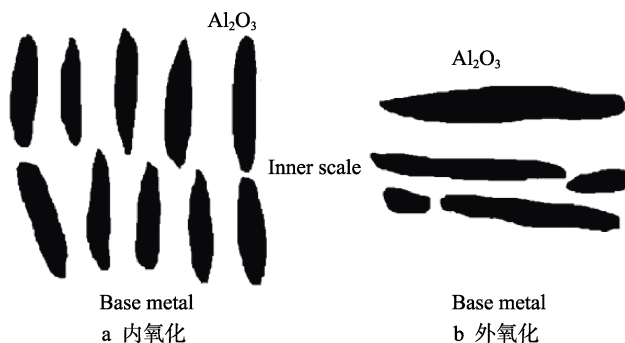


图 5 不同生成环境下 Al_2O_3 的反应示意图

Fig.5 Schematic diagram of reaction of Al_2O_3 under the environment of different generation: (a) internal oxidation; (b) external oxidation

提高其抗氧化性能。这与 Seifert 等^[5]的实验结果一致。

3 结论

1) 通过计算氧化能发现, RuAl 的抗氧化能力主要依靠氧化产物 Al_2O_3 来进行。金属 X 合金化后, RuAl 的氧化产物 Al_2O_3 和 RuO_2 的氧化能都增加, 提高 Al_2O_3 氧化能从大到小的顺序为 $\text{Sn} > \text{Zr} > \text{Ce} > \text{Sr}$, 其中, Sn 合金化提高 Al_2O_3 稳定性的效果最好, 而 Sr 合金化提高 Al_2O_3 稳定性的增加效果不大。

2) 氧化能 (eV/O₂) 差值分析发现, 从大到小依次 $\text{Zr}(0.29) > \text{Ce}(0.28) > \text{Sn}(0.22) > \text{Sr}(-0.49)$, 金属 Zr 合金化对提高 RuAl 抗氧化能力的效果最好。

3) 氧间隙形成能分析发现, 金属 X 原子对 RuAl 的合金化降低了 RuAl 中的 O 固溶度, 导致 RuAl 中内氧化速度降低。

4) 电荷密集数分析发现, 合金元素 X 掺杂前, O-Ru 电荷密集数的相互作用小于 O-Al, 表明 RuAl 中存在内氧化过程的生成条件。掺杂后, O-X 电荷密集数均大于 O-Al、O-Ru 电荷密集数, 在 RuAl 表层界面的横向方向上容易形成连续、致密的 Al_2O_3 氧化层, 提高其抗氧化性能。

参考文献:

- [1] 袁江, 宋新华, 孙甲尧, 等. 过渡金属元素 X(X=W, Mo, Cr)对 RuAl 合金抗氧化性影响的机理[J]. 航空材料学报, 2016, 36(1): 1-6
YUAN Jiang, SONG Xin-hua, SUN Jia-yao, et al. Transition metal elements X(X=W, Mo, Cr) performance impact mechanism RuAl antioxidant study[J]. Journal of aeronautical materials, 2016, 36(1): 1-6
- [2] SEIFERT M, RANE G K, MENZ S B, et al. Improving the oxidation resistance of RuAl thin films with Al_2O_3 or SiO_2 cover layers[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 79(11): 573-576.
- [3] MARIETTA S, GAYATRI R, STEFFEN O, et al. The influence of the composition of $\text{Ru}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 50, 55, 60, 67$) thin films on their thermal stability[J]. Materials, 2017, 10(3): 277-284.
- [4] MARUSHINA E, MURASHOVA E, ZH K, et al. The crystal chemistry of Ce-rich compounds Ce_4RuAl and $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{Al}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 2.97$)[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 764(7): 929-936.
- [5] SEIFERT M, RANE G K, MENZ S B, et al. The influence of barrier layers (SiO_2 , Al_2O_3 , W) on the phase formation and stability of RuAl thin films on LGS and CTGS substrates for surface acoustic wave technology[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 688(9): 228-240.
- [6] PAN Y, JIN C, MAO P. Role of vacancies on electronic and elastic properties of RuAl_2 semiconducting compound from first-principles calculations[J]. Journal of electronic materials, 2017, 6(3): 297-304.

- [7] 戴景杰, 张丰云, 王阿敏, 等. Nb 掺杂对 Ti-Al 合金化层抗高温氧化性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(2): 24-31.
DAI Jing-jie, ZHANG Feng-yun, WANG A-min, et al. Effect of Nb doping on high temperature oxidation resistance of Ti-Al alloyed coatings[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(2): 24-31.
- [8] 庞洁, 周春根. Nb-Si 基合金表面 Mo-Si-B 涂层制备及抗氧化性能[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 73-77.
PANG Jie, ZHOU Chun-gen. Preparation and oxidation resistance of Mo-Si-B coating on Nb-Si based alloy surface[J]. Journal of materials engineering, 2018, 46(2): 73-77.
- [9] SEIFERT M R, GAYATRI K, MENZEL S B, et al. TEM studies on the changes of the composition in LGS and CTGS substrates covered with a RuAl metallization and on the phase formation within the RuAl film after heat treatment at 600 and 800 °C[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 664: 510-517.
- [10] HUANG S, ZHANG C H, LI R Z, et al. Site preference and alloying effect on elastic properties of ternary B₂RuAl [J]. Intermetallics, 2014, 51(3): 24-29.
- [11] SHOJI T, HIROATKI M, KUROSAKI K, et al. Synthesis and thermoelectric properties of silicon- and manganese-doped Ru_{1-x}Fe_xAl₂[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 493(5): 17-21.
- [12] 平发平, 胡青苗, 杨锐, 等. 利用第一原理研究合金化对 γ -TiAl 抗氧化性能的影响[J]. 金属学报, 2013, 49(4): 385-390.
PING Fa-ping, HU Qing-miao, YANG Rui, et al. Investigation on effects of alloying on oxidation resistance of γ -TiAl using first principle[J]. Acta metallurgica sinica, 2013, 49(4): 385-390.
- [13] YUAN Jiang, ZHOU Dian-wu, PENG Ping, et al. First-principles calculation of dehydrogenating properties of LiNH₂-X (X = Mg, Al, Ti, Nb) systems[J]. Acta chim sinica, 2011, 69(14): 1715-1720.
- [14] 张健, 朱璞, 毛聪, 等. 碳材料掺杂对镁基氢化物释氢性能的影响及其微观机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2464-2470.
ZHANG Jian, ZHU Pu, MAO Cong, et al. Influence and micro-mechanism of carbon materials doping on dehydrogenation properties of magnesium based hydride[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(9): 2464-2470.
- [15] GUITERUITAR M A, BOUFADL H A. Production of single-phase intermetallic films from Ru-Al multilayers [J]. Surface & coatings tecnoolgy, 2014, 244(1): 210-216.
- [16] GE Wang-yin, CHISHTI M, HIROTO O, et al. Physical properties of the layered compounds RE₃Ru₄Al₁₂ (RE=La, Nd)[J]. Solid state communication, 2014, 195(10): 1-5.
- [17] DYBKOV V I. Reaction diffusion and solid state chemical kinetics[M]. London: The IPMS Publication, 2002: 261-364.

(上接第 214 页)

- [12] 陈智洋, 吴艳辉, 杨国伟, 等. 亚音轴流压气机转子转速对叶尖区非定常流的影响[J]. 工程热物理学报, 2017, 38(5): 993-1000.
CHEN Zhi-yang, WU Yan-hui, YANG Guo-wei, et al. Influence of different rotor speeds on the unsteady flow near tip region in a subsonic axial flow compressor rotor[J]. Journal of engineering thermophysics, 2017, 38(5): 993-1000.
- [13] WU Y, LI Q, TIAN J, et al. Investigation of pre-stall behavior in an axial compressor rotor—Part I: unsteadiness of tip clearance flow[J]. Journal of turbomachinery, 2012, 134(5): 051027.
- [14] 吴艳辉, 安光耀, 陈智洋, 等. 跨声速压气机转子近失速工况非定常流动及相关机理研究[J]. 推进技术, 2016, 37(10): 1847-1854.
WU Yan-hui, AN Guang-yao, CHEN Zhi-yang, et al. Numerical investigation into unsteady flow and its associated flow mechanism in a transonic compressor rotor at near stall condition[J]. Journal of propulsion technology, 2016, 37(10): 1847-1854.
- [15] GOURDAIN N. Prediction of the unsteady turbulent flow in an axial compressor stage. Part 2: Analysis of unsteady RANS and LES data[J]. Computers & fluids, 2015, 106: 67-78.
- [16] ZHUANG Y, LIU H. Prediction of unsteady tip leakage flow of a transonic compressor rotor by reynolds-stress-constrained large eddy simulation[C]//ASME Turbo Expo 2018: turbomachinery technical conference and exposition. [s. n.]: American society of mechanical engineers digital collection, 2018: V02AT45A021.
- [17] 钟路阳, 柳阳威, 陆利蓬. 压气机转子叶尖泄漏的 DDES 研究[J]. 工程热物理学报, 2018, 39(8): 47-56.
ZHONG Lu-yang, LIU Yang-wei, LU Li-peng. Investigation of tip leakage flow in a compressor rotor using DDES[J]. Journal of engineering thermophysics, 2018, 39(8): 47-56.
- [18] YAMADA K, KIKUTA H, FURUKAWA M, et al. Effects of tip clearance flow on rotating stall inception process in an axial compressor rotor[J]. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B, 2013, 79(801): 900-916.
- [19] DUNHAM J. CFD validation for propulsion system components (la validation CFD des organes des propulseurs) [R]. France: Advisory group for aerospace research and development, 1998.
- [20] 桂幸民, 滕金芳, 刘宝杰, 等. 航空压气机气动热力学理论与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014.
GUI Xing-min, TENG Jin-fang, LIU Bao-jie, et al. Compressor aerothermodynamics and its application in aircraft engines[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014.
- [21] WU Y, AN G, CHEN Z. Computational analysis of vortices near casing in a transonic axial compressor rotor[J]. Proceedings of the institution of mechanical engineers, part g: Journal of aerospace engineering, 2019, 233(2): 710-724.