

W 合金化对 RuAl 抗氧化性能影响的计算研究

袁 江^{1,2}, 周愆武², 魏红伟¹, 陈益林¹, 韦肖飞^{1,2}

(1. 张家界航空工业职业技术学院, 湖南 张家界 427000)

(2. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 基于密度泛函理论的第一性原理, 建立 Al_2O_3 和 RuO_2 晶胞模型, 计算了 RuAl 合金氧化物 Al_2O_3 和 RuO_2 的氧化能, 结果显示: Al_2O_3 的氧化能为 -11.43 eV , RuO_2 的氧化能为 -2.28 eV , Al_2O_3 比 RuO_2 的结构稳定性更好。通过态密度、Bader 电荷密度等分析, 发现 W 合金化提高 RuAl 抗氧化性能的根本原因是: 由于 W 对 O 的吸附作用, 使 W 周围的 Al-O 和 Ru-O 成键强度降低, Al_2O_3 和 RuO_2 的氧化能减少, 从而降低其结构稳定性。其中, Al_2O_3 结构稳定性降低更加明显。同时, W 合金化可降低 RuAl 合金体系基体内部的 Al_2O_3 结构稳定性, 阻碍生成内氧化过程的生成条件, 减少了垂直于表层界面的 Al_2O_3 的形成, 促使表层界面的横向方向上 Al_2O_3 氧化层的成长, 形成连续性致密的 Al_2O_3 氧化层, 提高 RuAl 抗氧化性。

关键词: RuAl; 第一原理; 抗氧化性能; 稳定性; 氧化能

中图分类号: TG146.3⁺8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2185-05

金属间化合物是使用温度覆盖 $650 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的一类高温材料, 是近期研究和开发的一类具有重要应用前景的、轻比重的高温材料, 广泛应用于航空航天发动机、舰艇和工业燃气轮机等关键热端部件^[1]。其中, 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、良好的室温温度韧性等特点, 较 TiAl 化合物具有更好的力学性能和应用前景而倍受科学家的关注。但其较差的高温抗氧化性能制约了 RuAl 的实际应用。

科学家通过微观结构处理、二相结构处理、置换替代固溶、金属机械合金化等科学手段和方法对 RuAl 的性能进行了大量研究。Huang 等^[2]通过弹性常数、体积弹性模量、剪切模量、杨氏模量等研究计算了 RuAl 金属合金化的力学行为。结果显示合金化元素 W、Re 和 Os 等对 RuAl 金属的杨氏模量起到良好的效果, 元素 Fe、Tc、Os、Re、W 等对合金延展性能和脆性/韧性行为起到有利作用。Takahashi 等^[3]探讨了 Fe、Mn 与 Si 掺杂 RuAl 合金化效应, 指出在适当的含量下可以提高其力学性能。Ge 等^[4]研究发现一系列的 $\text{Re}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ (Re=Ce, Pr, Nd, Sm) 化合物具有层状晶体结构, 并且层状晶体结构是在垂直位置上的中间层, 中间层介于 Ru_4Al_8 和 Re_3Al_4 两层之间, Ru_4Al_8 层中 Ru 原子形成一个普通三角晶格的拓扑结构, 形

成这一层的平面网络, Al 原子占据两层平面网络拓扑结构, 一个位于 Ru 三角晶格的中心, 另一个位于拓扑结构平面外, 可提高 RuAl 的抗氧化性。Soldara 等^[5]研究发现影响 $\text{B}_2\text{-RuAl}$ 的高热力学稳定性和具有良好的抗氧化性能的主要原因在于致密的 Al_2O_3 规模。可见, 科学家通过大量实验和理论研究发现 RuAl 与过渡金属合金时能够强烈影响其力学性能。但多数只关注合金化对 RuAl 氧化过程的作用, 而对其抗氧化性能研究却很少。

由于金属间化合物 RuAl 与 TiAl 具有相同的晶格相和同样 2 种氧化产物 ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$), 可见, 对 RuAl 的抗氧化性能的研究可向 TiAl 的抗氧化性能的研究进行借鉴。通过研究和分析 TiAl 的抗氧化性能的相关文献^[6-9]发现, 在 TiAl 合金化合物的表面上, Ti 原子和 Al 原子都有亲氧行为, 且容易发生氧化反应, 生成 Al_2O_3 和 TiO_2 2 种氧化产物。并在发生氧化反应的过程中, 2 种氧化产物相互竞争产生与成长, 产生和形成由外至里的明显层状结构: $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ ^[5]。分析比较他人关于合金化对 TiAl 抗氧化性能影响的实验和理论结果发现, 合金化提高 TiAl 抗氧化性能的原因主要有: 合金化元素增加了 Al 原子的扩散速率, 减缓 O 原子的扩散速率, 降低 Al 在 TiO_2 中的溶解度, 阻碍内部发生氧化

收稿日期: 2016-08-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2012AA111802); 湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室自主课题 (71075003); 张家界航空工业职业技术学院资助项目 (ZJKT2013-009)

作者简介: 袁 江, 男, 1978 年生, 硕士, 副教授, 张家界航空工业职业技术学院, 湖南 张家界 427000, E-mail: 57121076@qq.com

行为等。其中，内部发生氧化行为是合金化影响 TiAl 抗氧化性能的核心。同时，与 TiAl 比较，RuAl 合金中的 Ru 和 Al 同样均为氧化活性高的元素，在 RuAl 表面容易形成氧化层 Al₂O₃ 和 RuO₂^[7]。但在 RuAl 合金的氧化过程中的氧化产物 Al₂O₃ 和 RuO₂ 是否也竞争生长，从而使其氧化层具有明显的层状结构，合金化对 RuAl 抗氧化性能影响的核心是否在于揭示合金化对氧化层性质的影响。目前鲜见有相关报道。同时，由于过渡金属 W 元素具有高熔点、耐高温、抗氧化性好等优点^[8]，因此选用 W 作为 RuAl 的合金化元素，研究 W 合金化对 RuAl 的抗氧化性能的影响，具有十分重要的研究价值。基于上述分析，本研究采用密度泛函理论的第一性原理，揭示 RuAl 氧化物 Al₂O₃ 和 RuO₂ 之间的微观机理，探讨 W 合金化与两相组的氧化关系，为复合材料的抗氧化性能设计提供理论依据。

1 计算模型与方法

构建 RuO₂ 晶胞模型如图 1a，Al₂O₃ 晶胞模型如图 1b，为考察 W 合金化掺杂对 RuAl 抗氧化性能影响，用合金化元素 W 替代超胞模型中心的 1 个 Ru 或 Al 原子。同时，为便于计算和比较氧化性能的研究，构建含有 48 个氧原子得到超胞模型，即构成 (2×2×3) 超胞模型 Ru₂₃WO₄₈ (图 1c) 和 (2×2×2) 超胞模型 Al₃₁WO₄₈ (图 1d)^[10]。

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]，采用周期性边界条件，晶体波函数由平面波基组展开。各项参数计算之前，先用 BFGS 方法进行晶体几何结构优化^[12]，以求得到晶体的最稳定结构。能量计算时，交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 形式进行参数修正^[11]，动能截断点取 360.0 eV，K 点网格数取 6×6×6，自洽计算 (SCF) 时采用 Pulay 密度混合法^[13]，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。

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，得到平衡晶格参数如下。Al₂O₃ 晶格参数为：a=0.508 nm，α=55.30°，实验值为：a=0.5136 nm，α=55.28°；RuO₂ 晶格参数为：a=0.466 nm，c=0.297 nm，实验值为：a=0.460 nm，c=0.293 nm。比较发现计算值与对应的实验值^[5,8-10]吻合良好，表明本研究所选的计算设计的模型、条件和参数等均是合理的。

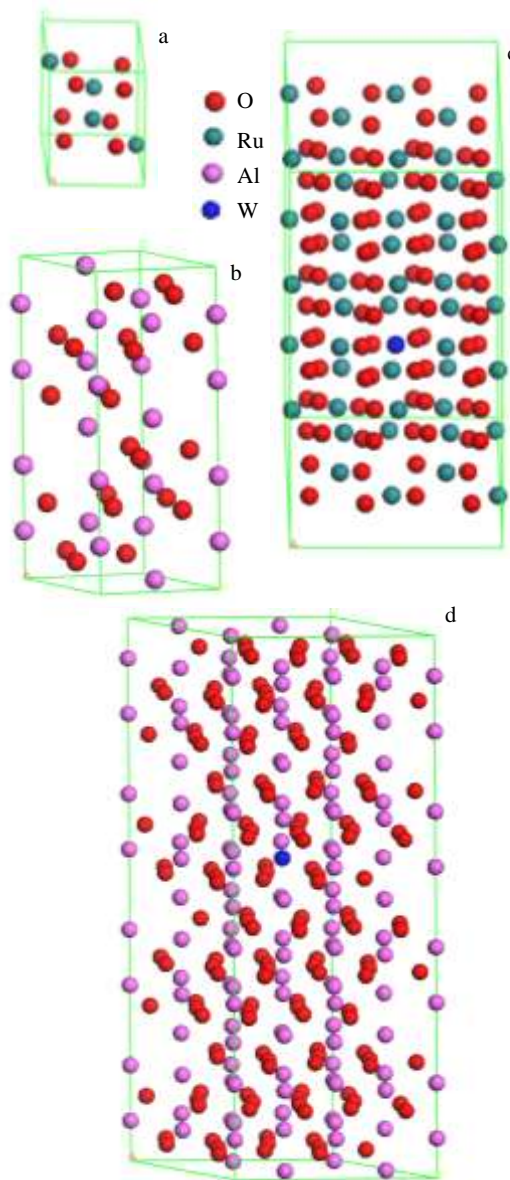


图 1 结构计算模型

Fig.1 Calculation structure model: (a) RuO₂, (b) Al₂O₃, (c) Ru₂₃WO₄₈, and (d) Al₃₁WO₄₈

2.2 氧化能

氧化能可考察氧化物的结构稳定性^[11]。一般情况下，氧化能为负值，其值越小，则表示对应氧化物的结构稳定性越差。经过计算 (计算结果见表 1)，Al₂O₃ 的氧化能为 -11.43 eV，实验值为 -11.58 eV^[3-6]；RuO₂ 的氧化能为 -2.28 eV，实验值为 -2.29 eV^[3-6]。分析发现，计算值与实验值十分吻合，表明本研究计算是正确的。同时，Al₂O₃ 的氧化能绝对值比 RuO₂ 的氧化能的绝对值要大，说明 Al₂O₃ 比 RuO₂ 的结构稳定性要更高些。

为进一步探讨 W 合金化对 Al₂O₃ 和 RuO₂ 结构相对稳定性的影响，计算 W 合金化前后氧化物 Al₂O₃ 和

RuO₂ 的氧化能值分别为 -10.82 和 -2.07 eV^[11], 其差值分别为 0.61 和 0.21 eV。数值表明, W 合金化使 Al₂O₃ 的结构稳定性降低相对于 RuO₂ 而言更加明显, 从而容易实现抑制 Al₂O₃ 的晶体转变, 进而生成层间化合物 Al₂O₃^[4], 有利于提高 RuAl 合金的抗氧化性能。

2.3 态密度

态密度可以反映单位能量间隔内电子的状态数, 对分析材料中原子之间的成键和材料特性有重要的意义。Al₂O₃ 和 RuO₂ 态密度曲线图分别如图 2a、2b 所示。分析图 2a, Al₂O₃ 价带部分主要是由 O(p) 轨道和 Al(s) 轨道及其少量的 Al(p) 轨道构成。Fermi 能级 (E_F)^[12] 附近存在 (+0.23~+7.15 eV 区间) 6.92 eV 的能隙和 (-6.91~-15.78 eV 区间) 8.87 eV 的能隙。能隙的存在主要是因 Al-O 之间的电子共价杂化而形成, 能隙越宽意味着电子共价杂化程度越强烈, 对应物质的结构稳定性越稳定。分析图 2b, RuO₂ 价带部分主要是由 O(p) 轨道和 Ru(d) 轨道及其少量的 Ru(s) 轨道构成, Fermi 能级 (E_F) 附近存在 (-9.92~-16.67 eV 区间) 6.75 eV 的能隙, 能隙的存在主要是因 Ru-O 之间的电子共价杂化而形成。比较 Al₂O₃ 和 RuO₂ 的能隙 (Al₂O₃ 能隙为 6.92 和 8.87 eV, RuO₂ 能隙为 6.75 eV), 发现 Al₂O₃ 的能隙值要大一些, 说明 Al₂O₃ 比 RuO₂ 电子共价杂化现象更加强烈一些, 具有更好的相对结构稳定性。

为研究 W 合金化对 Al₂O₃ 和 RuO₂ 氧化能的影响, 建立 W 元素替代 Al₂O₃ 中 Al 后的态密度 (图 2c) 和 W 元素替代 RuO₂ 中 Ru 后的态密度 (图 2d)。分析图 2c 发现, W 合金化替代 Al 前后 Al₂O₃ 的态密度, 基本上没有什么变化, 但通过计算其费米能级 E_F 处能隙发现: 6.92 eV 的能隙减少了 0.33 eV, 8.87 eV 的能隙减少了 0.15 eV。费米能级 E_F 处能隙的减少, 意味着降低了 Al₂O₃ 的结构稳定性, 这与本文 2.2 节的结果是一致的。分析图 2d 发现, W 合金化替代 Ru 后 RuO₂ 的态密度, 在能量 -40 eV 附近出现了 1 个新的掺杂能隙, 同时, 对应的费米能级 E_F 产生向低能级方向移动, 表明 W 合金化, 使 Ru-O 键的强度减弱, 从而导致 RuO₂ 结构稳定性降低。上述分析发现, W 合金化降低 Al₂O₃/RuO₂ 结构稳定性的根本原因是降低了 Al-O/Ru-O 键之间的共价特性, 增加了 Al-O/Ru-O 键的离子键特性。

2.4 电荷密度

W 合金化前后对 Al₂O₃ 和 RuO₂ 氧化能的影响可采用 Bader 电荷密度来进行分析^[5], 电荷的转移见表 2。分析表 2, 对 Al₂O₃ 的 Bader 电荷转移而言, 当合金化 W 原子替代 Al₂O₃ 中的 Al 原子后, 其电荷为

表 1 W 合金化前后 Al₂O₃ 和 RuO₂ 的氧化能
Table 1 Oxidation energies of Al₂O₃ and RuO₂ with or without W alloying (eV)

Phase	Condition	Without W alloying	With W alloying
Al ₂ O ₃	Present	-11.43	-10.82
	Exp.	-11.58	-
RuO ₂	Present	-2.28	-2.07
	Exp.	-2.29	-

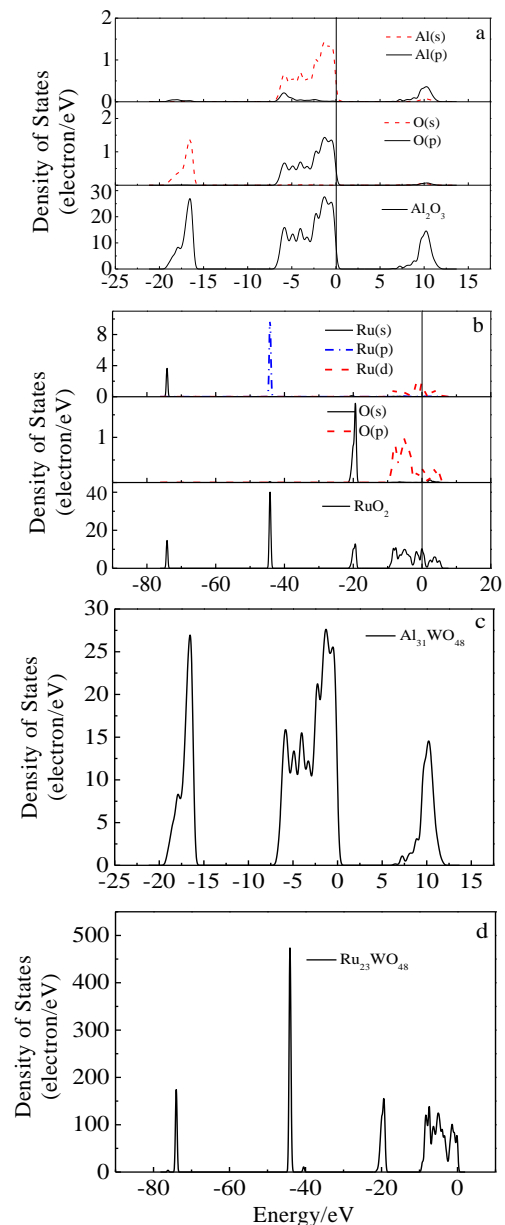


图 2 W 合金化前后 Al₂O₃ 和 RuO₂ 态密度
Fig.2 Total and partial density of states of Al₂O₃ and RuO₂: (a) Al₂O₃, (b) RuO₂, (c) W-Al₂O₃, and (d) W-RuO₂

+1.835, 明显少于替代Al前的电荷+2.483; 同时, W周围第一近邻O的带电荷由-1.682转变为-1.551, 电荷明显减少; 而Al周围的电荷基本上没有明显的变化(+2.483/+2.479)。可见, W替代Al合金化后, 由于W对O的吸附作用, 使Al₂O₃体系中W原子周围第一近邻的Al-O成键强度降低, 从而使Al₂O₃结构稳定性下降, 这与本文2.2节和2.3节的结果是一致的。

对 RuO₂ 的 Bader 电荷转移而言, 当 W 替代 RuO₂ 中的 Ru 后, 其电荷为+2.794, 明显大于替代 Ru 前的电荷+2.258, 而 Ru 周围的电荷 (+2.301/+2.258) 基本上也没有明显的变化。可见, W 替代 RuO₂ 中的 Ru 合金化后, 由于 W 对 O 的吸附作用, 使 RuO₂ 体系中的 W 原子周围第一近邻的 Ru-O 成键强度增强, 掺杂 W 合金化不但没有降低 RuO₂ 结构稳定性, 反而增加了 RuO₂ 结构稳定性。但合金化后, W 周围第一近邻 O 的带电荷由-1.136 转变为-1.125, 电荷减少 (虽然不明显, 但还是减少了), 说明 W 第一近邻的 Ru-O 成键强度降低。因此, 在某种程度上而言, W 合金化, 同样可以使 RuO₂ 体系中 Ru-O 成键强度降低, 降低了 RuO₂ 结构稳定性。综合分析发现, 导致 Al₂O₃ 和 RuO₂ 结构稳定性降低的根本原因是, 由于 W 对 O 的吸附作用, 使 W 周围的 Al-O 和 Ru-O 成键强度降低。

2.5 W 合金化影响 RuAl 抗氧化性能的机理

判断合金化是否影响 RuAl 抗氧化性能, 可以建立一个简单直观的模型, 即合金化元素 W 增加 Al₂O₃ 相对于 RuO₂ 的结构稳定性, 就有利于氧化物 Al₂O₃ 形成与成长, 增加基体 RuAl 表面的氧化物层中致密氧化物 Al₂O₃ 的组成成分, 则可增加 RuAl 的抗氧化性能。根据这一模型与上述分析结果显示, W 合金化可以降低 Al₂O₃ 结构稳定性, 从而提高 RuAl 的抗氧化性能。这与 Huang 等^[2]和 Soldara 等^[5]的实验结果相反。

李波等^[14]认为内氧化是合金体系氧化过程的主要组成成分, 影响合金体系抗氧化性能的主要原因是由于合金化影响合金化体系的内氧化过程。即在氧化过程中, 氧原子扩散至合金体系基体内, 与合金体系中的亲氧元素原子发生氧化反应, 在合金体系基体内部反应生成氧化物, 而不是在合金体系基体表面生成氧化物。对于 RuAl 金属化合物而言, 存在内氧化过程的发生条件^[14]。相关文献[3,4,6-8]报道, 在实验的过程中发现 RuAl 有内氧化发生, 并且在发生内氧化时, 靠近合金 RuAl 基体内部的外表面处有氧化物 Al₂O₃ 的形成。同时, 此处形成的氧化物 Al₂O₃ 组织结构垂直于表面, 如图 3a, 不利于形成连续致密的 Al₂O₃ 氧化层, 未能有效地阻碍 O 原子的扩散行为, 不能阻碍 RuAl 基体内部的进一步发生氧化反应。可见, 如

表 2 W 合金化前后 Al₂O₃ 和 RuO₂ 中的电荷转移量
Table 2 Charge transfer in Al₂O₃ and RuO₂ with or without W alloying

Phase	Condition	Ru/Al	O	W
Al ₂ O ₃	No doping	+2.483	-1.682	-
	W-doped	+2.479	-1.551	+1.835
RuO ₂	No doping	+2.301	-1.136	-
	W-doped	+2.258	-1.125	+2.794

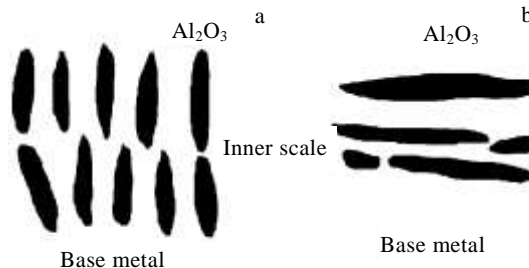


图 3 不同生成环境下 Al₂O₃ 的反应示意图
Fig.3 Schematic diagrams of reaction of Al₂O₃ under different environments of generation: (a) internal oxidation and (b) external oxidation

果 RuAl 不发生内氧化, 则表面层的氧化物 Al₂O₃ 只有在界面的横向方向上生成与发展。这样, 再次发生氧化反应时, 就可以把纵向方向的间隙填满, 从而在其表层界面的横向方向上形成连续性致密的 Al₂O₃ 氧化层, 如图 3b。可见, 内氧化是阻碍纵向保护表面的 Al₂O₃ 氧化层形成与生长的主要原因。这样, 提高 RuAl 抗氧化性的关键是防止 RuAl 金属化合物中的 Al 发生内氧化行为。因此, 根据计算和分析结果发现, W 合金化可以降低氧化物 Al₂O₃ 的结构稳定性, 即降低了 RuAl 合金基体内部的氧化物 Al₂O₃ 的结构稳定性, 阻碍生成内氧化过程的生成条件, 减少了垂直于表层界面的氧化物 Al₂O₃ 的形成, 促使其在表层界面的横向方向上 Al₂O₃ 氧化层的成长, 形成连续性致密的 Al₂O₃ 氧化层, 从而提高 RuAl 合金的抗氧化性能。

3 结 论

- 1) Al₂O₃ 的氧化能绝对值比 RuO₂ 的氧化能的绝对值要大, 说明 Al₂O₃ 比 RuO₂ 的结构稳定性更高。
- 2) W 合金化使 Al₂O₃ 和 RuO₂ 的结构稳定性下降的根本原因是, 由于 W 对 O 的吸附作用, 使 W 周围的 Al-O 和 Ru-O 成键强度降低。Al₂O₃ 的结构稳定性降低相对于 RuO₂ 而言更加明显。

3) 提高 RuAl 抗氧化性的关键是防止 RuAl 金属化合物中的 Al 发生内氧化行为。W 合金化 RuAl 金属化合物降低了合金基体内部的 Al_2O_3 结构稳定性, 阻碍生成内氧化过程的生成条件, 减少了垂直于表层界面的 Al_2O_3 的形成, 促使表层界面的横向方向上 Al_2O_3 氧化层的成长, 形成连续性致密的 Al_2O_3 氧化层, 提高 RuAl 抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Guitar M A, Aboufadel H, Pauly C *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 244: 210
- [2] Huang Shuo, Zhang Chuanhui, Li Ruizi *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 51: 24
- [3] Takahashi Shoji, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 493(1-2): 17
- [4] Ge Wanyin, Chishiro Michioka, Hiroto Ohta *et al.* *Solid State Communications*[J], 2014, 195: 1
- [5] Soldner F, Ilić N, Brännström S *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2003, 59(5-6): 529
- [6] Bax Benjamin, Pauly Christoph, Leibenguth Peter *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(19-20): 3931
- [7] Povarova K B, Morozov A E, Drozdov A A *et al.* *Russian Metallurgy*[J], 2011, 2011(9): 865
- [8] Guitar M A, Woll K, Ramos-Moore E *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2013, 527: 1
- [9] Drozdov A A, Morozov A E, Povarova K B. *Russian Metallurgy*[J], 2013, 2013(5): 347
- [10] Ping Faping(平发平), Hu Qingmiao(胡青苗), Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(4): 385
- [11] Chen Yu(陈煜), Yao Zhengjun(姚正军), Zhang Pingze(张平则) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2112
- [12] Huang Duohui(黄多辉), Li Qiang(李强), Cao Qilong(曹启龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1849
- [13] Guitar M A, Mücklich F. *Oxidation of Metals*[J], 2013, 80(3-4): 423
- [14] Li Bo(李波), Liu Xinyu(刘心宇), Huang Xiwen(黄锡文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1964

Calculation of the Effect of W Alloying on Oxidation Resistance of RuAl

Yuan Jiang^{1,2}, Zhou Dianwu², Wei Hongwei¹, Chen Yilin¹, Wei Xiaofei^{1,2}

(1. Zhangjiajie Aviation Industry Vocational Technical College, Zhangjiajie 427000, China)

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

Abstract: Al_2O_3 and RuO_2 crystal cell models were established by the first principles based on density functional theory. The internal oxidation energy of oxides Al_2O_3 and RuO_2 of RuAl alloy was calculated. Results show that the oxidation energy of Al_2O_3 and RuO_2 is -11.43 eV and -2.28 eV, respectively. The structural stability of Al_2O_3 is better than that of the RuO_2 . Through the analyses of density of states and charge density of Bader, it is found that the fundamental reason of W alloying enhancing the oxidation resistance of RuAl is that due to the adsorption effect of W to O, the W decreases the Al-O and Ru-O bond strength, and reduces the oxidation energy of Al_2O_3 and RuO_2 ; thus the structural stability is reduced. The Al_2O_3 structure stability is decreased more significantly. At the same time, the alloying of W can reduce the structure stability of Al_2O_3 within the RuAl alloy matrix system, block the formation condition of oxidation process, reduce the Al_2O_3 formation perpendicular to the surface interface, and promote the Al_2O_3 oxide layer growth on the surface interface along transverse direction; therefore, the continuous dense Al_2O_3 oxide layer forms, improving the oxidation resistance of RuAl.

Key words: RuAl; first principle; oxidation resistance; stability; oxidation energy

Corresponding author: Yuan Jiang, Master, Associate Professor, Zhangjiajie Aviation Industry Vocational Technical College, Zhangjiajie 427000, P. R. China, E-mail: 57121076@qq.com