

引文格式:毛芯茹,吴雪婷,鲁晓刚. Ni-Al-Ru 三元系 1273K 和 1473K 等温截面的试验和优化计算研究[J]. 航空制造技术, 2021, 64(18): 88-97.

MAO Xinru, WU Xueting, LU Xiaogang. Experimental and computational studies of isothermal sections of Ni-Al-Ru ternary system at 1273K and 1473K[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(18): 88-97.

Ni-Al-Ru三元系1273K和1473K等温截面的试验和优化计算研究*

毛芯茹¹, 吴雪婷², 鲁晓刚^{1,2}

(1. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444;

2. 上海大学, 上海 200444)

[摘要] 计算热力学(CALPHAD)方法基于试验以及第一性原理计算等数据,优化模型参数,建立计算热力学数据库。这是建立多元多相材料成分-工艺-组织结构-性能之间定量关系的关键基础。通过对Ni-Al-Ru三元体系的试验和CALPHAD研究,阐明材料基因组(MGI)方法计算-试验-数据库三位一体的研究理念,这也一直是CALPHAD方法的主要特征。采用平衡合金法和扩散偶法制备Ni-Al-Ru三元合金样品,利用能谱分析(EDS)和电子探针显微分析(EPMA)对Ni-Al-Ru三元系1273K和1473K的等温截面进行测定。评估前人的优化工作和文献报道的相平衡数据,运用CALPHAD方法,基于相平衡和第一性原理计算数据,利用Thermo-Calc软件构建合理的热力学模型并优化模型参数,建立合理自洽的Ni-Al-Ru三元体系的热力学数据库,进而与其他高温合金体系相结合,建立完备的高温合金热力学数据库。

关键词: Ni-Al-Ru; 高温合金; 相平衡试验; 第一性原理计算; 计算热力学(CALPHAD)

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2021.18.088



毛芯茹

硕士研究生,研究方向为镍基合金计算热力学和扩散动力学。

镍基高温合金具有优异的抗疲劳性能、韧性、高温蠕变强度、表面稳定性、抗氧化和抗热腐蚀性能,被广泛应用于航空航天领域,是目前用于制造先进航空发动机和工业燃气涡轮叶片等热端承载部件的主要用材^[1]。然而随着服役环境越来越苛刻,镍基高温合金的开发面临着巨大的挑战,新的研发思路和方法应运而生。

随着计算材料科学的飞速进步,以计算热力学方法(CALPHAD)为基础构建的多尺度集成计算和试验平台,是建立多元多相材料成分-

工艺-组织结构-性能之间的定量关系、高效低耗设计先进工程材料的崭新手段,也是材料基因组计划的终极目标^[2]。这种新方法避免了传统试错法的许多缺点,节省了人力、物力,同时极大地提高了新材料设计的效率。CALPHAD方法作为相图和热力学评估和计算手段,被广泛应用于新材料的设计和研发中^[2-3]。

镍基高温合金中Ni-Al系高温合金的主要强化相为L1₂-Ni₃Al结构的有序沉淀相(即γ'相)。经过研究发现^[4-6],元素Ru对于提高Ni-Al

* 基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0701502)。

合金的高温持久性能有重要的作用,但 Ru 元素的过量添加会导致硬的 TCP 有害相的析出,降低合金的蠕变性能^[4]。因此,建立 Ni-Al-Ru 三元体系的热力学数据库对于掌握高温合金中析出相的相平衡关系及析出条件至关重要。

文献综述

在 Ni-Al-Ru 三元体系中, Ni-Al 二元系的研究已经有大量报道。本研究中 Ni-Al 二元系直接引用王杨^[7]采用的热力学模型和优化的模型参数,计算得到的相图与前人的试验数据吻合得很好。

Al-Ru 二元系包含了大量的中间相。2003 年 Prins 等^[8]根据前人的试验数据对该体系做了详细的评估,并给出了优化后的相图和热力学模型参数,其计算结果与试验数据吻合较好,可以用于外推至多元体系。

对于 Ni-Ru 二元系,1961 年 Raub 等^[9]和 1964 年 Kornilov 等^[10]用差热分析法测得了液相线和固相线。两组测试的 hcp 相的结果比较一致,但测得的 fcc 相数据并不符合。而且所测的包晶反应(liquid+hcp→fcc)发生的温度相差很大,分别为 1490 °C 和 (1550±10) °C。另外, Kornilov 和 Myasnikova^[10]报道的包晶反应发生时 Ru 在 fcc 和 hcp 相中的固溶度原子百分数分别为 41.0% 和 53.0%,不同于 Raub 等^[9]报道的 29.7% 和 51.3%。2002 年 Tryon 等^[11]用纯 Ni 和纯 Ru 制备了 1000 °C、1100 °C 和 1250 °C 时的扩散偶,使用电子探针显微分析(Electron probe micro-analysis, EPMA)技术测得 3 个温度下的固溶度数据(原子百分数误差范围大约为 1.0%),得到了 fcc/hcp 两相区的结线(Tie-line)。2004 年 Hallström^[12]评估了以上 3 组试验工作,并基于他们的相图试验数据利用 CALPHAD 方法给出了 Ni-Ru 二元系的计算结

果和优化后的热力学参数。2008 年 Hallström 等^[13]研究 Ni-Al-Ru 三元系的相图时发现在 2004 年优化的二元体系的参数难以外推到三元系,所以结合第一性原理计算了亚稳的有序相的形成焓,重新对 Ni-Ru 二元系进行了优化,计算相图与试验数据较为一致。2009 年 Okamoto^[14]综合评估了前人研究的 Ni-Ru 二元相图,相图上包晶反应发生的温度为 1538 °C, fcc 相在此温度时 Ru 的固溶度原子百分数为 31.1%, hcp 相的为 51.0%,此结果与 2008 年 Hallström^[13]等的计算相图结果一致。

1986 年 Chakravorty 等^[15]详细研究了 1273K 和 1523K 时 Al 原子百分数为 0~50% 范围内 Ni-Al-Ru 的等温截面,且根据 1985 年 Chakravorty 等^[16]的研究,认为两个温度下都存在 B2 相的溶解度间隙(即形成了基于 B2-NiAl 的 β_1 和基于 B2-RuAl 的 β_2),当 1273K 时存在 $\gamma'+\beta_1+\beta_2$ 和 $\gamma'+\gamma+\beta_2$ 三相平衡,1523K 时存在 $\gamma+\beta_1+\beta_2$ 和 $\gamma'+\gamma+\beta_1$ 三相平衡,并认为在 1273~1523K 范围内,发生了反应: $\gamma+\beta_1 \rightarrow \gamma'+\beta_2$ 。此后 Horner 等^[17-18]在 1997 年报道了 Al 原子百分数低于 50% 和高于 50% 时 Ni-Al-Ru 三元系的相图,但各相区的边界是模糊不准确的,此外还报道了一个新发现的三元相,其成分范围大约在 $\text{Ni}_2\text{Al}_4\text{Ru}$,但尚未证实其正确性。2003 年 Mi 等^[19]对富 Al 区域不明确的相使用 SEM、XRD、TEM 等测试手段测定了其晶格常数,确定了相的晶体结构,但并未给出具体的三元系相图。2006 年 Tryon 等^[11]使用扩散偶法测定了 Ni-NiAl-AlRu-Ru 区域在 1273K 和 1373K 时的等温截面,并测得了元素的扩散通道。根据其试验结果认为 B2 相区是连续的,即认为不存在 B2 相的溶解度间隙。2008 年 Hallström 等^[13]结合第一性原理计算和 CALPHAD 方法,计算

了 1273K、1373K 和 1523K 时的等温截面,但计算相图和试验数据吻合得不好。根据热力学优化的结果,他认为 1273K 时不存在 B2 相的溶解度间隙,且只会在低温时才存在。2009 年 Zhu 等^[20]利用平衡合金法制备了一系列样品,主要研究的是三相区的相边界,对于 B2 相是否存在溶解度间隙的问题,通过第一性原理计算了 0K 时 Ni-Al 和 Al-Ru 体系中 B2 相的形成焓,并利用这些数据进行热力学模型参数的优化,优化后的计算相图显示 1473K 时存在 B2 相溶解度间隙,在 1523K 时溶解度间隙消失。2009 年 Raghavan^[21]总结了相关研究结果,尤其评估了 Chakravorty^[15-16]以及 Zhu^[20]等的试验相图数据,得出结论,在 1273K 时出现了范围很小的 $\beta_1+\beta_2$ 的溶解度间隙,当温度升高到 1523K 时,溶解度间隙消失,相图上出现了连续的 B2 固溶体相。

试验材料与方法

原材料为质量分数 99.995% Ni、99.999% Al 和 99.95% Ru。其中 Ni 为厚约 1mm 的板材, Al 为薄片材, Ru 为粒状。采用分析天平(精度为 0.1mg)称重,进行合金成分配比。随后,采用 WK-II 型电弧感应熔炼炉在氩气保护下进行熔炼将其合金化。为了尽可能消除成分偏析,合金质量控制在 20g 以下,且翻转重复熔炼 5 次以上。对于高熔点难熔金属 Ru,尽量延长每次熔炼的时间。将熔炼后的纽扣锭封入氩气保护的石英管中密封,置于 1473K 的马弗炉中保温 3d 后水淬,进一步消除成分偏析,提高合金的成分均匀性。

本研究主要对富 Ni 端的相图进行验证,不在富 Al 区域设计试验。并采用合金法与扩散偶法相结合的方法对相平衡进行测定。

1 扩散偶样品的制备

将均匀化后的试样线切割为 4mm × 4mm × 4mm 的块状,然后用

超声波清洗去除油污并进行表面磨抛处理至镜面,以保证制作扩散偶时具有良好的接触面。采用纯钼夹具将样品夹紧,再将扩散偶试样密封在氩气保护的石英管中,分别在 1273K 中保温 15d,1473K 中保温 7d,具体试验方案如表 1 所示。试样从高温马弗炉中取出后水淬,磨抛清洗后采用 JXA-8230 型 EPMA 测定成分,样品成分测试误差为 ±0.5%。

2 合金法样品的制备

均匀化后的试样用线切割成合适的大小后,用抛光机将切割后残留的油污以及氧化层打磨干净,将样品封入氩气保护的石英管中密封,分别在 1273K 的高温炉中保温 45d,1473K 保温 30d,具体试验方案如表 2 所示。试样从高温马弗炉中取出后水淬,磨抛清洗后采用 Sigma-300 型能谱仪(Energy

dispersive spectroscopy, EDS)测试处理好的样品中各相的成分,成分测试误差为 ±2%。

热力学模型

1 溶体相模型

本研究在描述溶体相 φ (包括 liquid, fcc, bcc 及 hcp 相)时使用的摩尔 Gibbs 自由能的表达式^[7]为:

$$G_m^\phi = \sum_i x_i \circ G_i^\phi + RT \sum_i x_i \ln x_i + \Delta^{xs} G_m^\phi + \Delta^{mag} G_m^\phi \quad (1)$$

其中, x_i ($i=Ni, Al, Ru$) 表示元素 i 的摩尔分数; R 为气体常数; T 为绝对温度。 $\circ G_i^\phi$ 表示非磁性状态下结构为 φ 相时元素 i 的摩尔 Gibbs 自由能,数据来自 Dinsdale^[22] 的 SGTE 数据库,表示为:

$$\circ G_i^\phi(T) - \circ H_i^{SER}(298.15 K) =$$

$$a + b \times T + c \times T \times \ln T + \sum_n d_n T^n \quad (2)$$

$\Delta^{xs} G_m^\phi$ 是过剩 Gibbs 自由能,表示为:

$$\Delta^{xs} G_m^\phi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{i,j}^\phi + x_i x_j x_k L_{i,j,k}^\phi \quad (3)$$

其中, L^ϕ 表示二元系或三元的交互作用参数; $\Delta^{mag} G_m^\phi$ 表示 φ 相发生磁性转变时 Gibbs 自由能的变化值。

2 亚点阵模型

亚点阵模型可以用来描述含间隙原子溶体相、金属间化合物和化学计量相等。对于 A-B-C 三元系,若 θ 相被描述为 $(A, B)_p (A, C)_q$,则表示第 1 个亚点阵含有组元 A 和 B,第 2 个亚点阵含有组元 A 和 C,点阵比例为 $P : Q$ 。该相的摩尔 Gibbs 自由能表示为^[23]:

$$G_m^\theta = {}^{ref} G_m^\theta + {}^{id} G_m^\theta + {}^{ex} G_m^\theta \quad (4)$$

不同亚点阵组分组合而成的化合物 $(A_p A_q, A_p C_q, B_p A_q, B_p C_q)$ 被称为端际化合物,θ 相的 Gibbs 自由能由基于端际化合物所构成的能量参考面、理想混合能和超额自由能所构成,分别表示为:

$${}^{ref} G_m^\theta = y_A' y_A'' G_{A_p A_q}^\theta + y_A' y_C'' G_{A_p C_q}^\theta + y_B' y_A'' G_{B_p A_q}^\theta + y_B' y_C'' G_{B_p C_q}^\theta \quad (5)$$

$${}^{id} G_m^\theta = RT [P (y_A' \ln y_A' + y_B' \ln y_B') + Q (y_A'' \ln y_A'' + y_C'' \ln y_C'')] \quad (6)$$

$${}^{ex} G_m^\theta = y_A' y_B' (y_A'' L_{A,B:A}^\theta + y_C'' L_{A,B:C}^\theta) + y_A'' y_C'' (y_A' L_{A,A:C}^\theta + y_B' L_{B:A,C}^\theta) \quad (7)$$

其中, y_A' 和 y_B' 表示第 1 个亚点阵中组元 A 和 B 的点阵分数, y_A'' 和 y_C'' 表示第 2 个亚点阵中组元 A 和 C 的点阵分数。

端际化合物的 Gibbs 自由能,以 $A_p C_q$ 为例,可以表达为:

$$G_{A_p C_q} = a + b \times T + P \times G_A^{SER} + Q \times G_C^{SER} \quad (8)$$

表 1 扩散偶及试验条件

Table 1 Diffusion couples and experimental conditions

扩散偶	名义成分(原子百分数)/%	温度 /K	时间 /d
A1	Ni/Ni-25Al-4Ru	1273	15
A2	Ni/Ni-20Al-15Ru		
B1	Ni/Ni-25Al-4Ru	1473	7
B2	Ni/Ni-20Al-15Ru		

表 2 合金试样成分及试验条件

Table 2 Alloy compositions and experimental conditions

合金试样	名义成分(原子百分数)/%	温度 /K	时间 /d
1	Ni-30.0Al-4.0Ru	1273	45
		1473	30
2	Ni-26.1Al-9.0Ru	1273	45
		1473	30
3	Ni-20.2Al-18.0Ru	1273	45
		1473	30
4	Ni-40.2Al-24.6Ru	1273	45
		1473	30
5	Ni-23.0Al-33.2Ru	1273	45
		1473	30
6	Ni-25.1Al-4.0Ru	1273	45
		1473	30
7	Ni-20.2Al-15.1Ru	1273	45
		1473	30

其中, G_A^{SER} 和 G_C^{SER} 分别表示 A、C 在 298.15K 和一个大气压下元素稳定相参考态 (SER) 的 Gibbs 自由能, a 表示 A_pC_q 的形成焓, 为形成熵对 Gibbs 自由能的贡献。

3 有序-无序模型

有序-无序模型用一个 Gibbs 自由能表达式描述有序相和无序相, 其关系式为^[7]:

$$G(x_i, y_i^{(s)}) = G^{\text{disorder}}(x_i) + \Delta G^{\text{ord}}(y_i^{(s)}) = G^{\text{disorder}}(x_i) + \Delta G^{\text{ord}}(y_i^{(s)}) - \Delta G^{\text{ord}}(y_i^{(s)} = x_i) \quad (9)$$

其中, $G^{\text{disorder}}(x_i)$ 是无序溶体相的 Gibbs 自由能, 而 $\Delta G^{\text{ord}}(y_i^{(s)})$ 表示晶格有序对自由能的贡献。当亚点阵中点阵分数相同时, 即 $y_i^{(s)} = x_i$, 晶体处于完全无序状态, $\Delta G^{\text{ord}}(y_i^{(s)}) = 0$; 当点阵分数不等时, 晶格为有序性状态, $\Delta G^{\text{ord}}(y_i^{(s)}) \neq 0$ 。

本研究中对基于 fcc 和 bcc 的有序/无序相采用了有序-无序模型。2009 年 Zhu 等^[20] 描述 Ni-Al-Ru 三元系的 B2 相时, 热力学模型为 $(Al, Ni, Ru)_{0.5} (Ni, Ru, Va)_{0.5}$ 。考虑到 B2 相晶体结构的对称性, 本研究将所有元素包括空位放入亚点阵中。另外, Zhu 等^[20] 在描述 bcc 有序无序相时将 G_{Va}^{bcc} 赋值为 0, 而本研究采用了王杨^[7] 评估之后给出的值, 即 $G_{Va}^{\text{bcc}} = 30T$ 。

第一性原理计算

本研究运用第一性原理计算方法来计算面心立方 (fcc) 和密排六方 (hcp) 结构的 Ni-Ru 二元无序固溶体在 0K 下的混合焓。首先构建反映合金元素随机分布特性的特殊准随机结构 (Special quasirandom structure, SQS) 模型^[24]。然后基于密度泛函理论^[25] (Density functional theory, DFT), 运用 VASP (Vienna ab initio simulation package) 程序计算 NiRu 二元 fcc 和 hcp 无序固溶体在 0K 的总能量。第一性原理计算结果经过转换后获得混合焓, 具体公式如下:

$$\Delta E_{Ni_xRu_y}^{\tau} = E_{Ni_xRu_y}^{\tau} - x_{Ni} E_{Ni}^{\tau} - x_{Ru} E_{Ru}^{\tau} \quad (10)$$

其中, x_{Ni} 和 x_{Ru} 分别代表 Ni 和 Ru 的摩尔分数; $E_{Ni_xRu_y}^{\tau}$ 为第一性原理计算获得的 Ni_xRu_y 合金在 τ ($\tau = \text{fcc}$ 或 hcp) 相结构下的总能量; E_{Ni}^{τ} 和 E_{Ru}^{τ} 分别为第一性原理计算获得的纯 Ni 和纯 Ru 的总能量; $\Delta E_{Ni_xRu_y}^{\tau}$ 是 Ni_xRu_y 合金的混合焓。

在第一性原理计算过程中采用缀加投影平面波^[26-27] (Projector augmented-wave, PAW) 赝势法, 平面波截断能取 400eV。采用 Perdew 等^[28] 提出的广度梯度近似 (GGA-PW91) 表述交互关联泛函。利用 Monkhorst-Pack 包^[29] 构造布里渊区 k 点网格。对于 fcc 相, k 点的总数乘以单胞的原子个数至少为 7200; 对于 hcp 相, k 点网格为 $11 \times 11 \times 7$ 。利用 SQS 方法产生无序结构, 构建了 16 个原子的超胞, 包括如下成分构型, 即 Ni_1Ru_{15} 、 Ni_4Ru_{12} 、 Ni_8Ru_8 、 $Ni_{12}Ru_4$ 和 $Ni_{15}Ru_1$ 。超胞结构完全弛豫, 弛豫后采用四面体法进行校正^[30], 进行最终的静态计算。电子自洽和离子弛豫的收敛标准分别为 $10^{-5} \text{eV/unit cell}$ 和 $10^{-4} \text{eV/unit cell}$, 以确保能量收敛到至少 1meV/unit cell , 并进行自旋磁化计算。使用 ZenGen 脚本工具^[31], 在 VASP 计算过程中自动生成输入文件。

结果与讨论

1 Ni-Ru 二元系

本研究重新优化了 Ni-Ru 二元系 fcc 和 hcp 的模型参数。由于 Ni-Ru 二元系缺少热化学数据, 故以第一性原理计算的 0K 时 fcc 和 hcp 相的混合焓作为优化时的依据。为了尽可能保证拟合相图数据, 在优化时对 VASP 计算的混合焓设置了较低的权重。

图 1 为不同参考态下优化和 SQS 计算得到的 fcc 和 hcp 相混合焓的

比较 (其中虚线表示 Hallström 等^[12] 优化计算的混合焓曲线, 实线为根据优化后的参数计算的 fcc 和 hcp 的混合焓曲线)。由于在非稳定相区弛豫有可能导致结构不稳定, 故本研究仅拟合稳定相区的 SQS 数据, 即 fcc 和 hcp 相分别拟合富 Ni 端和富 Ru 端的两个数据。

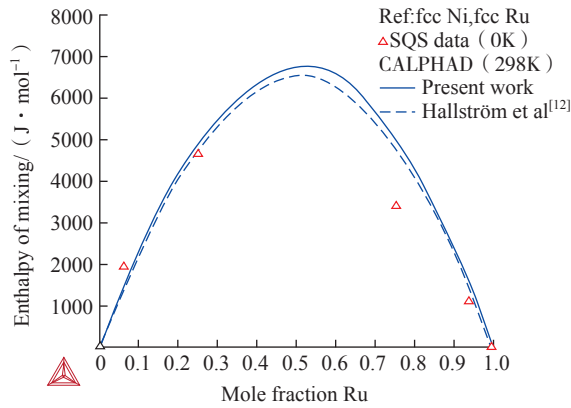
Raub 等^[8] 测试结果显示, 包晶反应发生时 Ru 在 fcc 和 hcp 相中的固溶度原子百分数分别为 29.7% 和 51.3%, 但分析相图上的数据点, 此时的温度约为 1550 °C, 和其文中给出的 1490 °C 不一致。Komilov 等^[10] 制备的试样 (即在 1200 °C、1000 °C、900 °C、800 °C 下分别退火 24h、50h、100h、200h) 在低温下很可能未达到平衡状态。Tryon 等^[11] 使用扩散偶法测相图的准确性较高, 但其数据未公开发表, 2004 年 Hallström^[12] 进行 Ni-Ru 二元系的优化时引用了其数据, 故本研究参考了 Hallström 给出的数据。进行优化时, 固相线的拟合主要参考了 Raub^[9] 以及 Tryon 等^[11] 两组试验信息, 包晶反应数据的拟合主要参考 Komilov 等^[10] 的结果, 液相线则参考了 Raub^[9] 以及 Komilov 等^[10] 的试验结果。优化之后的计算相图与试验数据吻合较好 (图 2)。与 Hallström 等^[13] 优化的结果进行对比, 可以发现计算的相边界在 Ni 端与之基本吻合, 但在 Ru 端有一定差别。这是由于考虑了第一性原理计算的混合焓数据, 对二元系相图的优化结果产生了影响。

2 Ni-Al-Ru 三元系

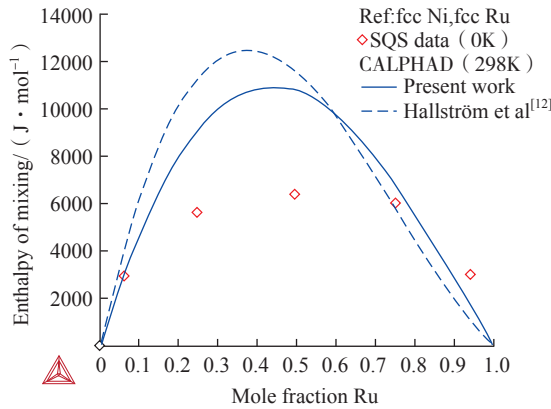
2.1 试验结果

根据试验结果, Ni-Al-Ru 三元系相图在富 Ni 端主要由 γ 、 γ' 、 β_1 (B2-NiAl)、 β_2 (B2-RuAl) 和 δ 的单相区, $\gamma + \beta_2$ 、 $\gamma + \gamma'$ 、 $\gamma' + \beta_2$ 、 $\gamma' + \beta_1$ 、 $\beta_1 + \beta_2$ 、 $\beta_2 + \delta$ 、 $\gamma + \delta$ 两相区, 以及 $\gamma' + \beta_1 + \beta_2$ 、 $\gamma + \beta_2 + \delta$ 、 $\gamma' + \gamma' + \beta_2$ 三相区构成。

图 3 是不同试验条件下得到的扩散偶试样的背散射电子 (BSE) 图



(a) Ni和Ru的参考态均为fcc



(b) Ni和Ru的参考态均为hcp

图1 Ni-Ru 二元系不同参考态下优化和 SQS 计算得到的 fcc 和 hcp 相混合焓的比较
Fig.1 Calculated enthalpies of mixing for fcc and hcp in Ni-Ru binary in comparison with SQS results

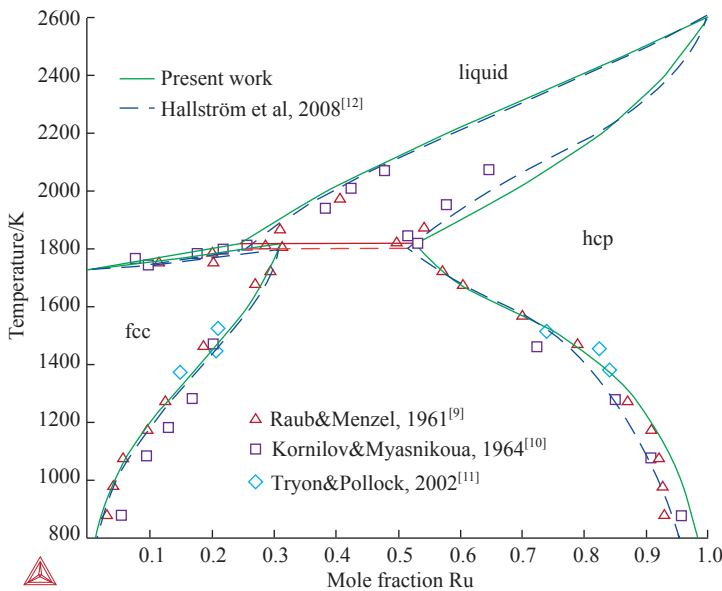
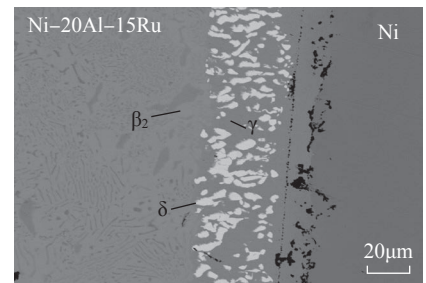


图2 本研究与他人计算的相图及试验数据的比较

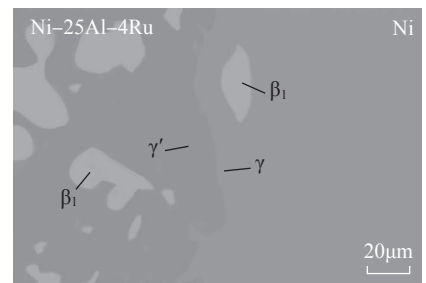
Fig.2 Comparison of calculated phase diagram by present work and others with experimental data

像。通过 EPMA 方法对制备好的试样进行定量分析,以两相交界处为中点垂直界面打 21 个点,使用 Matlab 程序对测试所得的一系列数据进行拟合,最终得到两共存平衡相的相成分,在相图上表现为两相区的 tie-line,数据结果如表 3 所示。图 3 (a) 是 A2 扩散偶样品局部放大的 BSE 图像,主要测定的是 $\gamma+\beta_2$ 和 $\gamma+\delta$ 两相区的 tie-line;图 3 (b) 是 B1 扩散偶样品局部放大的 BSE 图像,主要测定的是 $\gamma+\gamma'$ 、 $\gamma+\beta_1$ 和 $\gamma'+\beta_1$ 两相区的 tie-line。

图 4 是不同试验条件下得到的平衡合金法试样的 BSE 图像,通过 EDS 方法对制备好的试样进行定量分析。测试所得的试验结果如表 4 所示。图 4 (a) 是在 1273K 下保温 45d 的试验条件下 1 号合金试样,其中灰色基体为 γ' 相,条状亮灰色为 β_2 相;图 4 (b) 是在 1273K 下保温 45d 的 2 号合金试样,其中深灰色为 γ' 相,浅灰色为 γ 相,白色为 β_2 相;图 4 (c) 是在 1273K 下保温 45d 的



(a) A2扩散偶局部放大图



(b) B1扩散偶局部放大图

图3 不同试验条件下的扩散偶试样的 BSE 图像

Fig.3 BSE images of diffusion couples under different experimental conditions

表3 EPMA 测定 Ni-Al-Ru 三元系相平衡的结果
Table 3 Measured phase equilibria results of Ni-Al-Ru ternary system by EPMA

编号	相组成	原子百分数 /%				
		γ (fcc) 相	γ' ($L1_2$ -Ni ₃ Al) 相	β_1 (B2-NiAl) 相	β_2 (B2-RuAl) 相	δ (hcp) 相
A1	$\gamma+\gamma'$	81.7-15.5-2.8	77.1-21.6-1.3	—	—	—
	$\gamma'+\beta_2$	—	75.3-22.9-1.8	—	27.7-46.7-25.6	—
A2	$\gamma+\beta_2$	75.6-15.2-9.2	—	—	24.4-48.2-27.4	—
	$\gamma+\delta$	76.6-14.6-8.8	—	—	—	15.9-1.4-82.7
B1	$\gamma+\gamma'$	77.9-18.9-3.2	75.2-22.9-1.9	—	—	—
	$\gamma+\beta_1$	77.8-18.7-3.5	—	62.6-30.3-7.1	—	—
	$\gamma'+\beta_1$	—	75.6-22.4-2.0	63.1-30.1-6.8	—	—
B2	$\gamma+\beta_1$	72.5-16.3-11.2	—	—	34.2-43.3-22.5	—
	$\gamma+\beta_1$	67.0-16.2-16.8	—	—	34.6-39.2-26.2	—

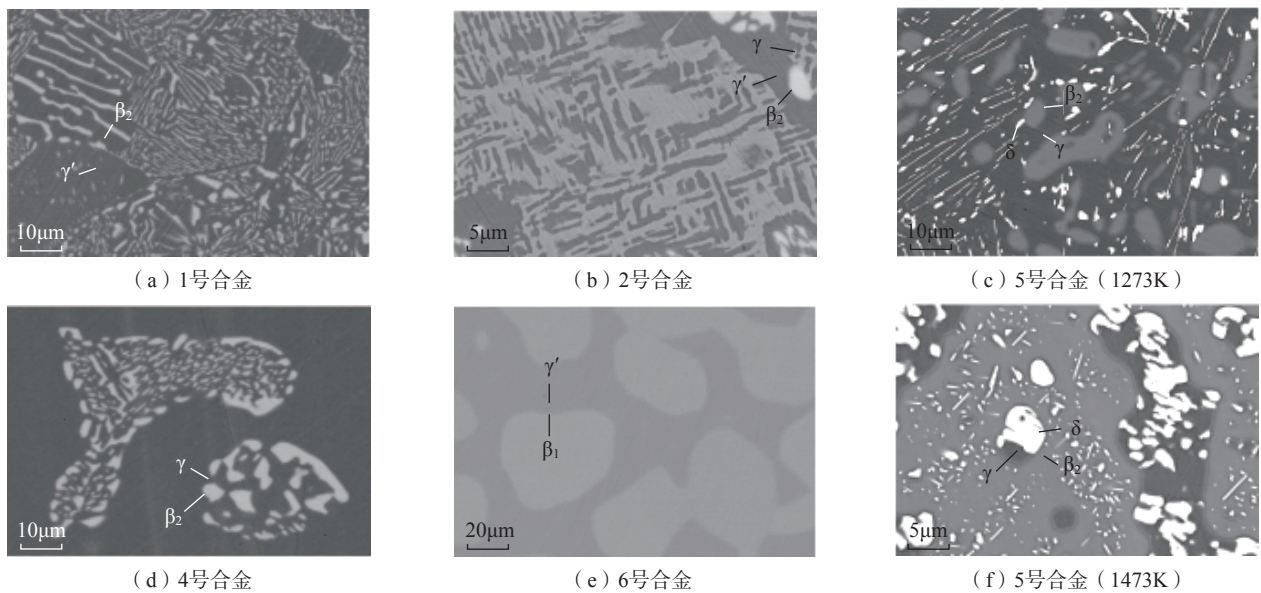


图4 Ni-Al-Ru 三元系典型合金试样的 BSE 图像
Fig.4 BSE images of typical Ni-Al-Ru ternary alloys

5号合金试样,其中暗灰色为 γ 相,灰色为 β_2 相,亮白色为 δ 相;图4(d)是在1273K下保温45d的4号合金试样,其中灰色为 γ 相,白色为 β_2 相;图4(e)是在1473K下保温30d的试验条件下6号合金试样,其中灰色为 γ' 相,浅灰色为 β_1 相;图4(f)是在1473K下保温30d的5号合金试样,其中暗灰色为 γ 相,灰色为 β_2 相,

亮白色为 δ 相。

本试验内容主要对两相区及三相区的相边界进行测定,同时验证前人试验数据的可靠性,所以在 $\gamma'+\beta_2$ 、 $\gamma+\gamma'+\beta_2$ 、 $\gamma+\beta_2$ 、 $\gamma+\beta_2+\delta$ 相区布置了试验点,测定了各相区平衡相的相组成和对应相成分,同时还通过扩散偶法测得了相图上 $\gamma+\beta_2$ 、 $\gamma'+\beta_1$ 、 $\gamma+\delta$ 等相边界的位置。试验结果表明,合金法

与扩散偶法的数据比较一致,证明了得到的试验数据的可靠性。如图5中所示,试验结果用黑色符号表示,其中虚线表示为平衡合金法的测试结果,点线为扩散偶法得到的试验结果。可以发现,合金法样品的试验结果与文献[14,20]中的相图数据更接近,且数据更丰富,所以在优化时尽量拟合了合金法样品测试得到的

表 4 EDS 测定的 Ni-Al-Ru 三元系的平衡相成分

Table 4 Measured phase equilibria of Ni-Al-Ru ternary system by EDS

编号	名义成分(原子百分数)/%	温度 /K	相组成	原子百分数 /%				
				γ (fcc) 相	γ' (L12-Ni ₃ Al) 相	β_1 (B2-NiAl) 相	β_2 (B2-RuAl) 相	δ (hcp) 相
1	66.0-23.0-4.0	1273	$\gamma'+\beta_2$	—	70.3-28.8-0.9	—	29.7-47.6-22.7	—
		1473	$\gamma'+\beta_1$	—	72.2-26.8-1.0	61.5-33.3-5.2	—	—
2	64.9-26.1-9.0	1273	$\gamma+\gamma'+\beta_2$	75.5-17.0-7.5	73.0-22.8-4.2	—	27.4-45.0-27.6	—
		1473	$\gamma'+\beta_1$	—	68.3-23.4-8.3	56.2-32.2-11.6	—	—
3	61.9-20.2-18.0	1273	$\gamma+\beta_2+\delta$	73.0-15.9-11.1	—	—	23.0-46.7-30.3	11.7-1.8-86.5
		1473	$\gamma+\beta_2$	66.7-16.9-16.4	—	—	28.3-43.1-28.6	—
4	35.1-40.2-24.6	1273	$\gamma+\beta_2$	71.4-19.3-9.3	—	—	22.9-47.1-30.0	—
		1473	$\gamma+\beta_2$	69.5-18.3-12.2	—	—	31.8-42.4-25.8	—
5	43.8-23.0-33.2	1273	$\gamma+\beta_2+\delta$	71.6-16.9-11.5	—	—	22.3-46.7-31.0	17.1-2.7-80.2
		1473	$\gamma+\beta_2+\delta$	60.2-15.8-24	—	—	24.4-45.0-30.6	14.4-3.9-81.7
6	70.9-25.1-4.0	1273	$\gamma'+\beta_2$	—	73.8-24.1-2.1	—	24.9-46.0-29.1	—
		1473	$\gamma'+\beta_1$	—	76.2-21.5-2.3	63.5-28.6-7.9	—	—
7	64.7-20.2-15.1	1273	$\gamma+\beta_2+\delta$	74.5-14.3-11.2	—	—	25-44.2-30.8	10.2-1.3-88.5
		1473	$\gamma+\beta_2$	69.2-17.1-13.7	—	—	31.1-41.9-27.0	—

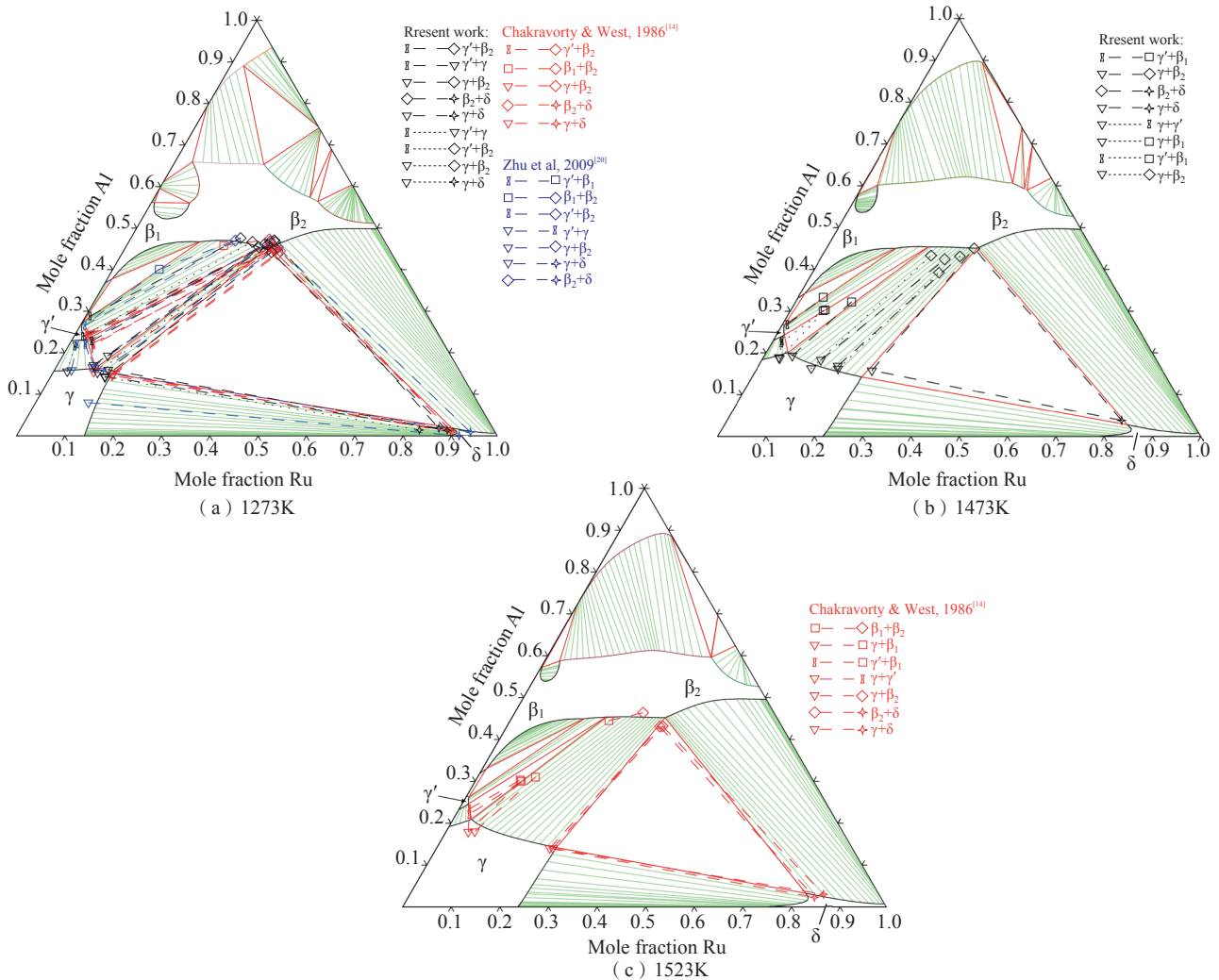


图 5 CALPHAD 优化计算的 Ni-Al-Ru 三元系不同温度下等温截面与试验数据的比较

Fig.5 Calculated isothermal sections of Ni-Al-Ru ternary system in comparison with experimental data

数据结果。

2.2 CALPHAD 优化

Ni-Al-Ru 三元系的晶体结构和热力学模型如表 5 所示,优化之后的模型参数如表 6 所示。

在对 Ni-Al-Ru 三元系进行优化时, L12 和 B2 有序相的端际化合物不是稳定相,缺少试验数据,故在进行热力学描述时使用了第一性原理计算值。Hallström 等^[12]计算的 L12 结构的亚稳相 Al₃Ru 和 AlRu₃ 的形成焓分别为 -39.580kJ/mol 和 -5.69kJ/mol,而 Zhu 等^[20]给出的值

分别为 0.06kJ/mol 和 -35.7kJ/mol,两组计算结果不一致。结合纯组元的第一性原理计算值,认为 Zhu 等^[20]的工作可能混淆了 Al₃Ru 和 AlRu₃ 的计算结果,所以主要考虑 Hallström 等^[13]的计算结果。

与文献中试验数据相比,1273K 的试验结果与 Chakravorty 等^[14]的工作结果比较符合,与 Zhu 等^[20]的试验数据也比较一致,所以在对 1273K 的等温截面进行优化时考虑了前者相图试验数据。1473K 的等温截面在优化时只考虑了本研究测

得的试验数据,而 1523K 的等温截面在优化时主要拟合 Chakravorty 和 West 的试验数据。在对 3 个温度下的等温截面进行优化后结果如图 5 所示,计算结果与试验数据吻合度较高。另外,本研究还使用优化后的热力学参数计算了 1273K 时的等温截面,与 Tryon 等^[19]报道的试验数据也基本吻合,如图 6 所示。

结论

(1) 评估了 Ni-Al-Ru 有关的 3 个二元系的相图优化结果,并结合第

表 5 Ni-Al-Ru 三元系各相的晶体结构和热力学模型

Table 5 Crystal structures and thermodynamic models of phases in Ni-Al-Ru ternary system

相名称	结构原型	Pearson 符号	热力学模型
liquid	—	—	(Ni, Al, Ru) ₁
fcc (γ)	Cu	cF4	(Ni, Al, Ru) ₁
bcc	W	cI2	(Ni, Al, Ru, Va) ₁
hcp (δ)	Mg	hP2	(Ni, Al, Ru) ₁
B2	CsCl	cP2	(Ni, Al, Ru, Va) _{0.5} (Ni, Al, Ru, Va) _{0.5}
L1 ₂ (γ')	AuCu ₃	cP4	(Ni, Al, Ru) _{0.75} (Ni, Al, Ru) _{0.25}

表 6 Ni-Al-Ru 三元系优化后的热力学模型参数

Table 6 Assessed thermodynamic parameters of Ni-Al-Ru ternary system

相名称	模型参数	相名称	模型参数
liquid	${}^0L_{Al,Ru}^{liq} = -73000 - 14 \times T$ ${}^1L_{Al,Ru}^{liq} = -56000$ ${}^0L_{Ni,Ru}^{liq} = +15000 - 2.5 \times T$ ${}^0L_{Ni,Al,Ru}^{liq} = +50000$	fcc (γ)	${}^0L_{Al,Ru}^{fcc} = -10000 - 10 \times T$ ${}^0L_{Ni,Ru}^{fcc} = +24220 - 7.35 \times T$ ${}^0L_{Ni,Al,Ru}^{fcc} = -27302 - 48.3 \times T$
bcc	$G_{Ru,Va}^{bcc} = +120 \times T$ ${}^0L_{Al,Ru}^{bcc} = -176000 + 32 \times T$ ${}^0L_{Ni,Ru}^{bcc} = +66000 + 10 \times T$ ${}^1L_{Ni,Ru}^{bcc} = +67000 + 10.5 \times T$ ${}^0L_{Ni,Al,Ru}^{bcc} = -48000 - 18.8 \times T$	L1 ₂ (γ')	$G_{Ni,Ru}^{L1_2} = +17560 - 10.2 \times T$ $G_{Ru,Ni}^{L1_2} = +13800 - 9.5 \times T$ $G_{Al,Ru}^{L1_2} = -5690 + 4.3 \times T$ $G_{Ru,Al}^{L1_2} = -39570 + 36.8 \times T$
B2	$G_{Al,Ru}^{B2} = G_{Ru,Al}^{B2} = -87019 - 6 \times T$ $G_{Ru,Va}^{B2} = G_{Va,Ru}^{B2} = +GBCCRu + 20000$ $G_{Al,Ru:Al}^{B2} = G_{Al,Al,Ru}^{B2} = -73000 + 8 \times T$ $G_{Ni,Ru}^{B2} = G_{Ru,Ni}^{B2} = +25353 + 30.3 \times T$	hcp (δ)	${}^0L_{Al,Ru}^{hcp} = -155000 + 50 \times T$ ${}^1L_{Al,Ru}^{hcp} = -50000 + 20 \times T$ ${}^0L_{Ni,Ru}^{hcp} = +40150 - 12.5 \times T$ ${}^1L_{Ni,Ru}^{hcp} = +12850 - 10.2 \times T$ ${}^0L_{Ni,Al,Ru}^{hcp} = -352400 + 38.2 \times T$

注: 纯组元的 SGTE 数据 (GHSERNi, GHSERAl, GHSERRu 和 GBCCRu) 来自 Dinsdale 数据库^[22]。

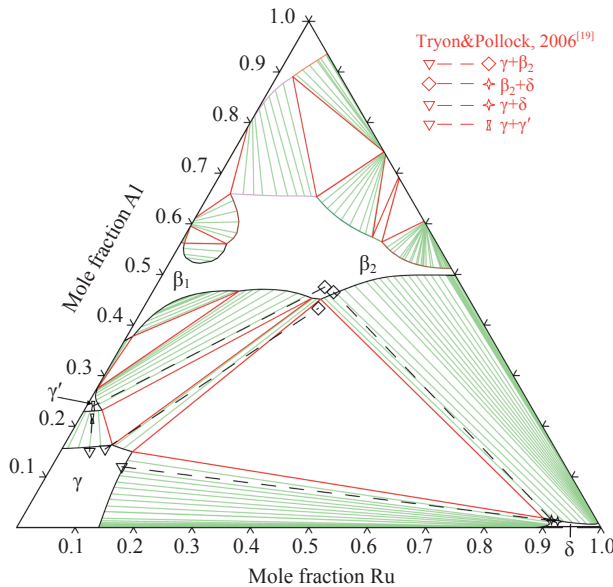


图6 优化计算的Ni-Al-Ru三元系1273K等温截面与他人试验数据的对比

Fig.6 Calculated isothermal section of Ni-Al-Ru ternary system at 1273K in comparison with experimental data by others

一性原理计算的混合焓数据对Ni-Ru二元体系重新进行了优化,得到了可靠的二元系模型参数。

(2) 采用合金法和扩散偶法,借助SEM和EPMA测定了Ni-Al-Ru三元系1273K和1473K时的等温截面。

(3) 结合晶体结构数据和第一性原理计算结果对三元系的各相进行热力学描述,在对前人的优化和试验工作做了综合评估后,主要对Ni-Al-Ru三元系1273K和1473K时的等温截面进行了CALPHAD优化。

(4) 优化后的计算相图与试验数据基本吻合,得到了一套可靠自洽的模型参数。

参考文献

[1] 朱礼龙, 戚海英, 江亮, 等. 镍基高温合金相关相图的高通量测定与热力学优化[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 2953-2961.
 ZHU Lilong, QI Haiying, JIANG Liang, et al. High-throughput experimental determination and thermodynamic assessment of phase diagrams of nickel-based superalloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 2953-2961.

[2] 鲁晓刚, 王卓, CUI Yuwen, 等. 计算热力学、计算动力学与材料设计[J]. 科学通报, 2013, 58(35): 3656-3664.

LU Xiaogang, WANG Zhuo, CUI Yuwen, et al. Computational thermodynamics, computational kinetics and materials design[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(35): 3656-3664.

[3] 李一为, 常可可, 王培生, 等. 相图计算及其应用[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(1): 1-9.

LI Yiwei, CHANG Keke, WANG Peisheng, et al. Calculation of phase diagram and its application[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(1): 1-9.

[4] YU X X, WANG C Y, ZHANG X N, et al. Synergistic effect of rhenium and ruthenium in nickel-based single-crystal superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582: 299-304.

[5] LIU C P, ZHANG X N, GE L, et al. Effect of rhenium and ruthenium on the deformation and fracture mechanism in nickel-based model single crystal superalloys during the in situ tensile at room temperature[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 682: 90-97.

[6] PYCZAK F, NEUMEIER S, GÖKEN M. Influence of lattice misfit on the internal stress and strain states before and after creep investigated in nickel-base superalloys containing rhenium and ruthenium[J]. Materials

Science and Engineering: A, 2009, 510-511: 295-300.

[7] 王杨. Ni-Co-Al-Mo-W体系热力学及其fcc相扩散动力学研究[D]. 上海: 上海大学, 2018.

WANG Yang. Study on the thermodynamics of the Ni-Co-Al-Mo-W system and the diffusion kinetics of its fcc phase[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018.

[8] PRINS S N, CORNISH L A, STUMPF W E, et al. Thermodynamic assessment of the Al-Ru system[J]. Calphad, 2003, 27(1): 79-90.

[9] RAUB E, MENZEL D. The nickel-ruthenium system[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1961, 52(12): 831-833.

[10] KORNILOV I I, MYASNIKOVA K P. Phase diagram and physical properties for alloys in the Ni-Ru system[J]. Russian Metallurgy-Metally-Ussr, 1964, 4: 159-165.

[11] TRYON B, POLLOCK T M. Experimental assessment of the Ru-Al-Ni ternary phase diagram at 1000 and 1100°C [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 430(1-2): 266-276.

[12] HALLSTRÖM S. Thermodynamic assessment of the Ni-Ru system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2004, 25(3): 252-254.

[13] HALLSTRÖM S, ANDERSSON D, RUBAN A, et al. Thermodynamic reassessment of the Ni-Ru system and assessment of the Al-Ni-Ru system at 1273-1523K using ab initio calculations[J]. Acta Materialia, 2008, 56(15): 4062-4069.

[14] OKAMOTO H. Ni-Ru (nickel-ruthenium)[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009, 30(4): 412.

[15] CHAKRAVORTY S, WEST D R F. The constitution of the Ni-Al-Ru system[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(8): 2721-2730.

[16] CHAKRAVORTY S, WEST D R F. Phase equilibria between NiAl and RuAl in the Ni-Al-Ru system[J]. Scripta Metallurgica, 1985, 19(11): 1355-1360.

[17] HORNER I J, CORNISH L A, WITCOMB M J. A study of the Al-Ni-Ru ternary system below 50at.% aluminium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 256(1-2): 213-220.

[18] HORNER I J, CORNISH L A, WITCOMB M J. Constitution of the Al-Ni-

- Ru ternary system above 50at.% aluminium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 256(1-2): 221-227.
- [19] MI S, GRUSHKO B, DONG C, et al. Ternary Al-Ni-Ru phases[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 351(1-2): L1-L5.
- [20] ZHU J, ZHANG C, CAO W, et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ni-Al-Ru ternary system[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(1): 202-212.
- [21] RAGHAVAN V. Al-Ni-Ru (aluminum-nickel-ruthenium)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, 30(3): 277-278.
- [22] DINSDALE A T. SGTE data for pure elements[J]. *Calphad*, 1991, 15(4): 317-425.
- [23] LU H J, WANG W B, ZOU N, et al. Thermodynamic modeling of Cr-Nb and Zr-Cr with extension to the ternary Zr-Nb-Cr system[J]. *Calphad*, 2015, 50: 134-143.
- [24] ZUNGER A, WEI S H, FERREIRA L G, et al. Special quasirandom structures[J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65(3): 353-356.
- [25] KLEIN A, DREIZLER R M. Kohn-Sham formulation of density-functional theory[J]. *Physical Review A*, 1998, 58(2): 1581.
- [26] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [27] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758.
- [28] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [29] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188.
- [30] BLÖCHL, JEPSEN, ANDERSEN. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1994, 49(23): 16223-16233.
- [31] CRIVELLO J C, SOUQUES R, BREIDI A, et al. ZenGen, a tool to generate ordered configurations for systematic first-principles calculations: The Cr-Mo-Ni-Re system as a case study[J]. *Calphad*, 2015, 51: 233-240.

通讯作者: 鲁晓刚, 教授, 博士, 研究方向为计算热力学、扩散动力学模拟、热物理性质建模、CALPHAD 数据库和金属材料设计。

Experimental and Computational Studies of Isothermal Sections of Ni-Al-Ru Ternary System at 1273K and 1473K

MAO Xinru¹, WU Xueting², LU Xiaogang^{1,2}

(1. Materials Genome Institute of Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai University, Shanghai 200444, China)

[ABSTRACT] Computational thermodynamics (CALPHAD) method makes use of various experimental data and first-principles calculations to optimize model parameters and then establish thermodynamic databases, which is the key point of researching quantitative relations among composition, process, microstructure and material properties for multi-component and multi-phase materials. In the present work, the experimental and computational studies of the Ni-Al-Ru ternary system adopt the CALPHAD method and phase equilibrium experiment to clarify the new approach of Materials Genome Initiative (MGI). The core idea of MGI is the deep integration of computation-experiment-database, which is also the feature of CALPHAD method. The isothermal sections of the Ni-Al-Ru ternary system at 1273K and 1473K were constructed experimentally by examining equilibrated alloys and diffusion couples, through which the phase equilibria were determined by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA). Based on the measured phase equilibria and first-principles calculation data, the model parameters formulating the Gibbs energies of various phases of the binary/ternary systems of Ni-Al-Ru were assessed by the CALPHAD method with the Thermo-Calc software. A set of self-consistent thermodynamic parameters of the Ni-Al-Ru system has been obtained successfully and can be extended to multi-component thermodynamic databases for superalloys.

Keywords: Ni-Al-Ru; Superalloy; Phase equilibrium; First-principles calculation; Computational thermodynamics (CALPHAD)

(责编 阳光)