

钨中溶质原子铬与空位的相互作用的 第一性原理计算研究

何梓荐¹, 黄雪飞², 乐国敏³, 付宝勤¹

(1. 四川大学 原子核科学技术研究所 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

(2. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

(3. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621908)

摘要: 基于第一性原理方法, 对 W-Cr 合金的溶质原子 Cr 占位、Cr 与空位的相互作用及 Cr 含量对其影响规律进行了计算研究。发现相比于间隙位置, 原子 Cr 更易占据置换位置, W 中溶质 Cr 有偏聚的趋势; 在辐照环境下, 空位和自间隙原子均易与溶质原子 Cr 相结合, 易加速 W 中富 Cr 相的析出; 随 Cr 含量的增加, 体系的形成能线性增加, 因而结构越不稳定。研究还发现超胞中单原子 Cr 的第 2 近邻空位的形成能最低, 且低于 W 的本征空位形成能, 因而溶质 Cr 与空位之间存在微弱的吸引; 对于同一 Cr 含量, 不同构型的空位形成能及空位和 Cr 的结合能均不同, 且 Cr 含量越高, 数值越分散; 随着 Cr 含量的增加, 平均空位形成能及空位与 Cr 的平均结合能均略有下降, 因而溶质原子 Cr 附近空位更易形成, 空位浓度更高, 同样也表明溶质 Cr 与空位有微弱的吸引。这些结论将有助于深入理解 W 中溶质元素存在条件下辐照缺陷演化过程的微观物理机制。

关键词: 第一性原理; 钨-铬合金; 空位缺陷

中图分类号: O469; TF841.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2691-06

金属钨(W)具有高熔点、高热导、低物理溅射、高硬度、良好的耐磨性和抗腐蚀等优异性能^[1], 广泛应用于国防军工和核工业等尖端科技领域^[2]。钨基材料被认为是最具潜力的聚变堆托卡马克装置中的面向等离子体材料(plasma-facing material, PFM)^[3]。然而, 由于纯钨具有韧脆转变温度(BDTT)高^[4], 再结晶温度低, 辐照脆化^[5]等不利性能, 限制了金属 W 的直接应用^[6]。通过调控钨材料的结构与合金成分改善其服役性能的有效途径。比如, 合金元素钒(V)和钛(Ti)可提高 W 的强度, 细化晶粒, 且 V 有利于提高 W 的抗热负荷性能^[7,8]; 合金元素钽(Ta)可提高 W 的硬度和再结晶温度^[8,9]; 铼(Re)作为 W 的嬗变元素^[10], 可细化晶粒, 提高 W 的低温韧性和高温蠕变性能, 降低氢同位素滞留^[7,8]; 合金元素锆(Zr)可改善 W 的强度和塑性^[11]。在 W 中进行 Cr 元素合金化, 不仅有利于改善 W 的力学性能, 降低 BDTT, 抑制辐照肿胀^[12-14], 也因其是自钝化元素, 可提高 W 的抗高温氧化性能, 防止失水事故(LOCA)引发的放射性产物泄露的危害^[15]。另外 Cr 还是低活化元素^[16], 可满足核废物处理的要

求。因而钨铬合金(W-Cr)的研究受到广泛关注^[12,15,17,18], 成为聚变堆面向等离子体材料的重要候选材料之一。

作为 PFM 的 W 及其合金需承受等离子体辐照、高热负荷和中子辐照, 这些辐照将在不同尺度下导致 PFM 引起损伤。聚变堆氦气反应产生的 14 MeV 能量的中子, 在材料中将连续碰撞晶格阵点原子, 从而产生大量的初级离位原子(primary knock-on atom, PKA), 这些 PKA 又会继续碰撞周围其他阵点原子, 形成级联碰撞(cascade)过程^[19,20], 级联过程冷却后产生过饱和的空位(vacancy)和间隙原子(interstitial atom)点缺陷, 这些点缺陷在后续演化过程中, 空位-间隙原子可能相互湮灭, 或者被捕获陷阱吸收, 或者相互聚集成复杂的缺陷结构, 从而劣化材料的服役性能。而合金元素的引入将使这一演化过程进一步复杂化。比如, 合金元素将影响空位的浓度及其扩散行为, 空位也将影响合金元素的迁移行为。因而有必要研究合金元素对空位形成及迁移行为的影响。

第一性原理是从原子尺度研究这类微观物理演化过程的重要手段。比如, Gao 等^[21,22]基于第一性原理

收稿日期: 2019-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(51501119)

作者简介: 何梓荐, 男, 1997 年生, 四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064, E-mail: 740408120@qq.com

研究了 W 中合金元素 Cr 对 W 合金力学性能和 H 的溶解及迁移行为的影响。然而针对合金元素 Cr 与空位等点缺陷的相互作用及 Cr 含量对其影响规律的计算研究较为少见^[23]，而对 W 中溶质 Cr 与空位相互作用的研究将有助于揭示 W 合金辐照损伤演化的物理机制。因此本工作基于第一性原理方法，研究了金属 W 中溶质原子 Cr 的占位、Cr 与空位的相互作用及 Cr 含量对其影响规律，旨在通过相关计算深入理解 W 中溶质元素存在条件下辐照缺陷演化过程的微观物理机制。

1 计算方法

本研究的第一性原理密度泛函理论(DFT)计算将采用基于平面波基矢的 VASP 软件^[24-27]。利用投影缀加平面波势(PAW)^[28]描述原子核与内层电子，交换关联泛函采取 GGA-PBE^[23]形式。平面波截断能为 350 eV。在计算中选取 2 种价层电子：标准价层电子(W 为 5d⁴6s²，Cr 为 3d⁵4s¹)和 Semi-core(W 为 5d⁴6s²，Cr 为 3p⁶3d⁵4s¹)，绝大部分计算采用标准价层电子，Semi-core 仅作为对照使用。绝大部分计算采用 4a×4a×4a 体心立方(bcc)晶格的周期性超胞，含有 128 个 W 原子，这里 a 代表晶格常数，超胞优化后计算的 a=0.317 nm，与实验值(0.3165 nm)^[29]接近。另外在计算过程中为了对照，使用的超胞尺寸还有 3a×3a×3a (54W)和 3a×3a×4a (72W) bcc 晶格。针对 4a×4a×4a 超胞，采用 Monkhorst-Pack 方法^[30]产生 5×5×5 的 k 点密度，采用 Methfessel-Paxton 模糊化方法^[31]对 k 空间进行积分，使用共轭梯度算法进行最优化计算，收敛条件为超胞中每个原子的受力均小于 0.2 eV/nm。

纯 W 的空位形成能(E_f^{vac})公式为：

$$E_f^{vac} = E_c^{vac}(N-1) - \frac{N-1}{N} E_c(N) \quad (1)$$

式中，N 表示完美超胞中含有的 W 原子数， $E_c^{vac}(N-1)$ 表示含有 1 个空位和(N-1)个 W 原子的超胞的内聚能， $E_c(N)$ 表示完美超胞(含 N 个 W 原子)的内聚能。

若体系中存在溶质原子 Cr 时，则空位(指 W 空位)形成能($E_f^{vac}(N_1)$)公式为：

$$E_f^{vac}(N_1) = E_c^{vac-sub}(N-N_1-1, N_1) - E_c^{sub}(N-N_1, N_1) + \frac{1}{N} E_c(N) \quad (2)$$

式中， $E_c^{vac-sub}(N-N_1-1, N_1)$ 表示含有 1 个空位、 N_1 个置换位原子 Cr 和(N-N₁-1)个原子 W 的超胞的内聚能，而 $E_c^{sub}(N-N_1, N_1)$ 表示含有 N_1 个置换位原子 Cr 和(N-N₁)个原子 W 的超胞的内聚能，由于空位浓度(c_v)与空位形成能的关系($c_v \sim \exp(-E_f^{vac}/k_bT)$)，因而溶质原子 Cr 影响其周围 W 格点空位形成能，进而影响溶质

原子 Cr 周围的空位浓度。

N_1 个置换位原子 Cr 的形成能($E_f^{sub}(N_1)$)公式为：

$$E_f^{sub}(N_1) = E_c^{sub}(N-N_1, N_1) - \frac{N-N_1}{N} E_c(N) - \frac{N_1}{N_2} E_c^{Cr}(N_2) \quad (3)$$

式中， $E_c^{Cr}(N_2)$ 表示含有 N_2 个 Cr 原子的完美超胞(bcc 结构)的内聚能。

间隙位原子 Cr 的形成能(E_f^{int})公式为：

$$E_f^{int} = E_c^{int}(N) - E_c(N) - \frac{1}{N} E_c^{Cr}(N) \quad (4)$$

式中， $E_c^{int}(N)$ 表示含有 1 个间隙位原子 Cr 和 N 个 W 原子的超胞的内聚能。

空位与置换位原子 Cr 的结合能($E_b(N_1)$)公式为：

$$E_b(N_1) = E_c^{vac-sub}(N-N_1-1, N_1) + E_c(N) - E_c^{sub}(N-N_1, N) - E_c^{vac}(N-1) \quad (5)$$

式中，内聚能 $E_c^{vac-sub}(N-N_1-1, N_1)$ 和 $E_c^{sub}(N-N_1, N_1)$ 对应的体系均含有 N_1 个置换位原子 Cr，这 2 种体系中 Cr 原子的占位相同。对于以上公式中的内聚能，均是指超胞体系的总能量减去相应原子数倍数的孤立原子的能量。对于形成能，正值表示体系不易形成(即不稳定)，负值表示易形成。对于结合能，正值表示两者(即空位与溶质原子)相互排斥，反之表示相互吸引。

2 计算结果与分析讨论

首先，我们通过对纯 W 的空位形成能的计算，测试了超胞尺寸对计算结果的影响。分别选取尺寸为 3a×3a×3a (54W)、3a×3a×4a (72W)和 4a×4a×4a (128W) bcc 晶格的超胞，结果如表 1 所示，可以发现 3 种尺寸超胞的空位形成能基本相同(3.24~3.27 eV)，因而使用尺寸为 4a×4a×4a 超胞的计算可保证后续结果的收敛。其次，我们还测试了价层电子结构对计算结果的影响，针对 3a×3a×4a (72W)超胞，将 Cr 原子置换 W 原子，计算置换位 Cr 原子的形成能($E_f^{sub}(N_1)$)，从表 1 可以发现 2 种价层电子获得的 $E_f^{sub}(N_1)$ 相差(0.04 eV)

表 1 不同尺寸超胞的单位 W 原子内聚能($E_c(N)$)、空位形成能(E_f^{vac})和置换位 Cr 原子形成能($E_f^{sub}(N_1)$)

Table 1 Cohesive energy of W atom in bcc lattice, formation energy of vacancy and substitutional position Cr for various supercells (eV)

Supercell size	$E_c(N)$	E_f^{vac}	$E_f^{sub}(N_1)$
3×3×3	-8.50	3.27	0.36
3×3×4	-8.50	3.24	0.33 (Semi-core) 0.37 (standard)
4×4×4	-8.51	3.27	0.32
Ref.	-8.48 ^[32]	3.27 ^[33] 3.20 ^[34]	-

较小,因而在后续的计算过程中将主要使用标准价层电子。另外根据后续 2.2 节对 Cr 与空位相互作用的讨论,可以发现不同超胞尺寸和价层电子均不改变溶质 Cr 与空位相互作用的变化趋势。

2.1 溶质原子 Cr 在 W 中占位

金属中溶质原子的稳定占位可能是置换位置,也可能是间隙位置,尤其是在辐照环境下,材料中会存在大量间隙原子,包括 W 自间隙原子和溶质间隙原子。通过对比 Cr 原子在不同位置的形成功能来确定溶质原子 Cr 在 W 中的稳定占位。考虑的间隙位置包括<111>、

<110>、<100>哑铃型间隙位置、四面体间隙位(tet)和八面体间隙位(oct),这些间隙位结构如图 1 所示。其中<111>、<110>、<100>哑铃型间隙是指 W 原子与 Cr 原子共同占据 1 个晶格位置的间隙,因此既可将 W 原子作为间隙原子,也可将 Cr 原子作为间隙原子,相应地另一个原子认为在阵点上。

W 中 Cr 原子不同间隙位置的形成能如图 2 所示。可以发现间隙位置原子 Cr 的形成能在 7.40~8.70 eV 之间,远大于表 1 中显示的置换位置原子 Cr 的形成能(~0.32 eV),因而溶质原子 Cr 在 W 中的稳定占位为置

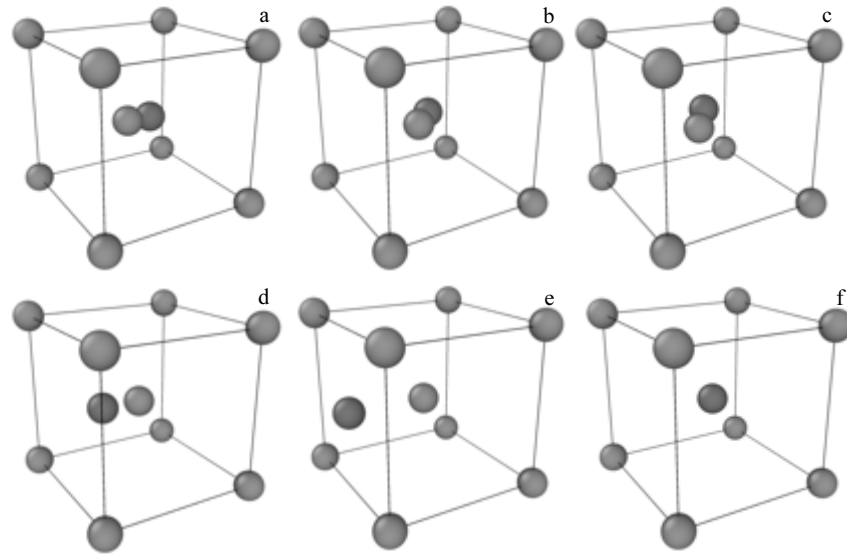


图 1 W 中溶质 Cr 的间隙构型

Fig.1 Configurations of solute Cr interstitials in W: (a) <100> dumbbell, (b) <110> dumbbell, (c) <111> dumbbell, (d) tetrahedral, (e) octahedral, and (f) substitutional Cr (the red ball denotes W atom and the blue one denotes Cr atom)

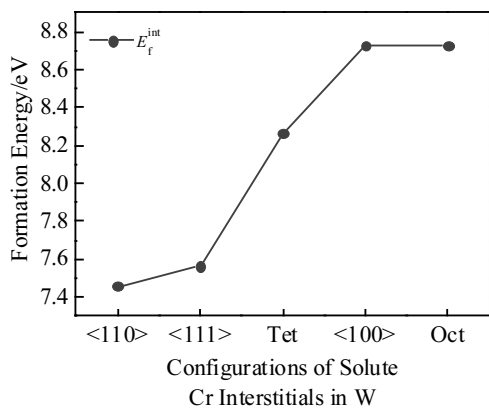


图 2 W 中溶质 Cr 原子的形成能

Fig.2 Formation energy of solute atom Cr at various positions in W

换位置(图 1f)。同时这些形成能的数值均为正值,表明在热力学平衡条件下 Cr 原子与 W 是不互溶的,该结果与 W-Cr 相图^[35]给出的结果一致,因而制备 W-Cr 合金常需采用机械合金化的方式。W 中 Cr 原子的占位与其原子半径有关,Cr 原子半径($r_{Cr}=0.128 \text{ nm}$)^[36]与 W 原子半径($r_W=0.139 \text{ nm}$)^[36]比较接近,因而易占据 W 阵点成为置换原子,而占据间隙位置将会引起较大的局部应力,使得体系能量升高,在计算过程中发现,当 Cr 位于间隙位置时,由于 Cr 原子半径远大于间隙半径($r_i \approx 0.040 \text{ nm}$),因而挤压周围 W 原子,引起局部畸变,我们发现超胞优化后的晶胞参数变大。

对于间隙位置原子 Cr, <110>哑铃型的 Cr 间隙的形成能最低,而<111>型的形成能仅比<110>型高约 0.10 eV。因而在辐照条件下,当存在间隙原子 Cr 时,其稳定的构型为<110>或<111>哑铃状;另外辐照产生的自

间隙原子 W 易与溶质 Cr 相结合，这是因为 W 自间隙原子的稳定构型是 W-W<111>哑铃状，形成能为 9.56 eV^[37]，大于 W-Cr<110>构型的形成能；而间隙原子 Cr 也易与置换位原子 Cr 相结合，这是由于 Cr-Cr<110>哑铃状构型的间隙形成能更低，比 W-Cr<110>构型形成能低 1.70 eV。可见在辐照条件下，产生的点缺陷(空位与自间隙原子)均易与溶质原子 Cr 结合，且饱和的点缺陷尤其是间隙原子，将通过快速扩散的间隙原子机制加速富 Cr 相析出，影响 Cr 在 W 中的固溶。

随后我们在超胞中引入多个 Cr 原子，研究溶质 Cr 含量对形成能的影响。根据前文可知溶质原子 Cr 的稳定占位为置换位置，其形成能比间隙位置低约 7 eV，因而后续计算中引入的原子 Cr 均位于置换位置。当超胞中含有 Cr 原子数增加时，因为 Cr 原子有多种替换方式，将存在不同的超胞构型，通过把 Cr 原子随机添加至已存在的 Cr 原子的邻近位置，枚举了一定数量的构型进行计算，得到的形成能 ($E_f^{sub}(N_1)$)及其平均值 ($E_{f,ave}^{sub}(N_1)$)如图 3 所示，可以发现随着 Cr 含量增加，体系的形成能不断增加，几乎呈线性关系。若我们将形成能对原子 Cr 数量进行平均，可以发现单个 Cr 原子的形成能都为 0.30 eV 左右，这是由于在低合金元素含量下，每个溶质原子 Cr 的加入将破坏类似数量的 Cr-Cr 键，以及重建类似数量的 Cr-W 键，因而平均形成能接近。这些形成能的数值均为正值，表明合金 Cr 含量越多，结构越不稳定，即不易固溶，这与 W-Cr 合金相图^[35]描述的结果一致。

2.2 溶质原子 Cr 与空位的相互作用

如前文所述，这里溶质原子 Cr 同样仅考虑置换位 Cr 原子。针对溶质原子 Cr 与空位的相互作用，我们首先研究了单个 Cr 原子与空位的相互作用，考虑了 5 种 Cr-空位距离，即第 1 (1st)、第 2 (2nd)、第 3 (3rd)、第

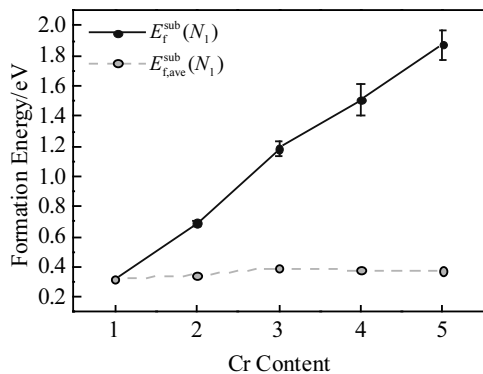


图 3 置换位 Cr 原子的形成能与 Cr 含量的关系

Fig.3 Relationship between the formation energy of substitutional Cr atoms and the Cr content

4 (4th)和第 5 (5th)邻近距离，假设 Cr 原子在坐标原点，那么 5 种空位的位置如图 4 所示。这些不同构型的空位形成能 ($E_f^{vac}(N_1)$)如图 5 所示，我们给出了不同尺寸超胞和价层电子对结果的影响，可以看到超胞尺寸和价层电子对结果影响较小，且变化趋势相同。从图 5 中还可以发现，第 4 和第 5 近邻 Cr-空位构型的形成能比较接近，可相当于 Cr 与空位相距无限远的情形，实际上这 2 种构型计算的空位形成能约等于纯 W 的空位形成能。另外从图 5 还可以发现，最邻近的 Cr-空位构型形成能最高，而第 2 近邻的 Cr-空位构型形成能最小，因而认为第 2 近邻 Cr-空位是稳定构型，且其形成能比 Cr 与空位相距无限远时的形成能还低，因而 Cr 与空位之间存在微弱的吸引。

与 2.1 节研究 Cr 含量对 Cr 形成能的影响类似，我们研究了 Cr 含量对空位形成能的影响。与 2.1 节类似，

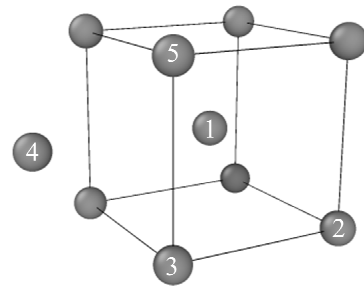


图 4 溶质原子 Cr 的第 1 (1st)、第 2 (2nd)、第 3 (3rd)、第 4 (4th) 和第 5 (5th)邻近空位的位置

Fig.4 The first, second, third, fourth and fifth neighboring vacancies of the solute Cr atom (the red ball denotes W atom and the blue one denotes Cr atom)

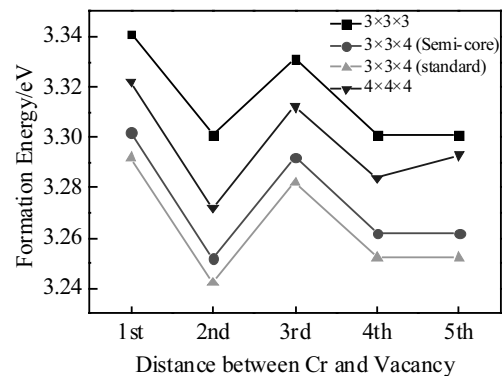


图 5 含有 1 个铬原子时空位形成能 ($E_f^{vac}(N_1)$)与 Cr-空位距离的关系

Fig.5 Relationship between the vacancy formation energy in supercell including one Cr atom and the distance between Cr and vacancy

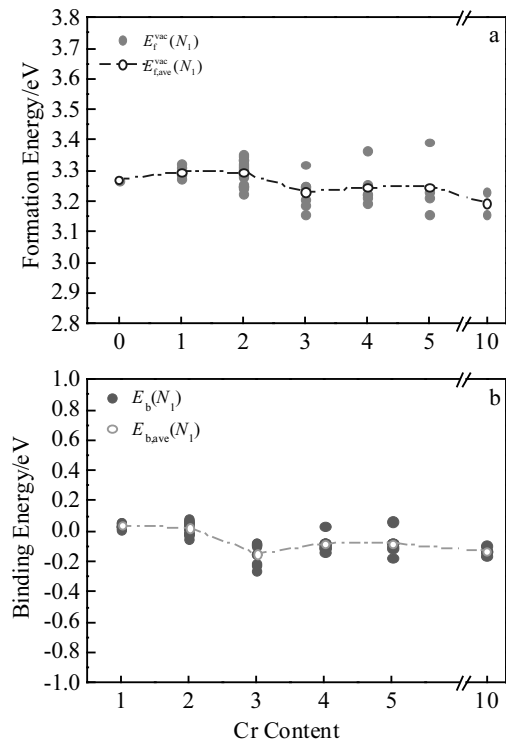


图 6 空位形成能 ($E_f^{vac}(N_i)$)、空位与 Cr 原子结合能 ($E_b(N_i)$) 和 Cr 含量的关系

Fig.6 Relationships of vacancy formation energy (a), binding energy of vacancy and solute Cr atom (b) with the Cr content

随机产生 1 个空位, 然后在整个超胞内随机产生一定含量置换位 Cr 原子, 枚举计算一定数量的构型, 利用公式(2)和公式(5), 计算空位的形成能 ($E_f^{vac}(N_i)$) 及空位和 Cr 原子的结合能 ($E_b(N_i)$)。这里考虑的 Cr 含量范围为 1 个超胞中含有 1~5 个 Cr 原子和 10 个 Cr 原子 6 种情况, 计算结果如图 6 所示, 可以发现在相同 Cr 含量下, 不同构型对应的 $E_f^{vac}(N_i)$ 和 $E_b(N_i)$ 不同, 且随着 Cr 原子的数量 (即 N_i) 的增加相应的数值越分散, 我们对相同 Cr 含量不同构型的 $E_f^{vac}(N_i)$ 和 $E_b(N_i)$ 进行了平均, 得到 $E_{f,ave}^{vac}(N_i)$ 和 $E_{b,ave}(N_i)$ 分别如图 6a 和 6b 的连线所示, 可以发现在低合金元素含量下, 溶质 Cr 含量对平均形成能和平均结合能的影响较小, 变化在 0.10 eV 以内, 但两者均有减小的趋势, 表明 Cr 原子附近有空位更容易形成的趋势, 即其周围空位浓度比平衡空位浓度略高, 原子 Cr 与空位有微弱的吸引, 结论与上述一致。

3 结 论

1) 确定了溶质原子 Cr 在 W 晶格中的占位, 发现

相比于间隙位置, Cr 原子更易占据置换位置; 计算获得的形成能均为正值, 表明 W 中溶质 Cr 有偏聚的趋势; 在辐照环境中, W 合金中的大量点缺陷 (空位和自间隙原子) 均易与原子 Cr 结合, 易加速富 Cr 相的析出; 随着 Cr 含量的增加, 体系的形成能几乎线性增长, 因而从形成能角度分析, Cr 含量增加, 结构越不稳定, Cr 原子不易在 W 合金中固溶。

2) 研究了溶质原子 Cr 与空位的相互作用, 发现超胞中含有单原子 Cr 时, Cr 第 2 近邻阵点的空位形成能最低, 且低于 W 的本征空位形成能, 因而 Cr 与空位之间存在微弱的吸引; 在相同 Cr 含量下, 不同构型对应空位形成能及空位与 Cr 的结合能均不同, 且随着 Cr 含量的增加, 这些数值越分散; 统计发现随着 Cr 含量的增加, 空位形成能及空位与 Cr 的结合能的均值都有下降的趋势, 表明溶质 Cr 原子附近更容易形成空位, 即溶质 Cr 周围空位浓度比平衡空位浓度略高, 溶质 Cr 与空位有微弱的吸引。

参考文献 References

- [1] Xiao Yongjun(肖勇军), Wang Chang(王 昶). *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2007, 27(3): 107
- [2] Wang Yanyan(王艳艳). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2013
- [3] Li Jiangan(李建刚), Song Yuntao(宋云涛). *Main Engine Design of Fusion Engineering Test Reactor*(聚变工程实验堆装置主机设计)[M]. Beijing: Science Press, 2016: 1
- [4] Giannattasio A, Roberts S G. *Philos Mag*[J], 2007, 87(17): 2589
- [5] Kurishita H, Amanob Y, Kobayashi S *et al. J Nucl Mater*[J], 2007, 367-370: 1453
- [6] Zinkle S J, Ghoniem N M. *Fusion Eng Des*[J], 2000, 51: 55
- [7] Arshad K, Zhao M Y, Yuan Y *et al. J Nucl Mater*[J], 2014, 455(1-3): 96
- [8] Rieth M, Dudarev S L, de Vicente S M G *et al. J Nucl Mater*[J], 2013, 432(1-3): 482
- [9] Yi X O, Jenkins M L, Hattar K *et al. Acta Mater*[J], 2015, 92: 163
- [10] Gilbert M R, Sublet J C C. *Nucl Fus*[J], 2011, 51(4): 043 005
- [11] Liu R, Xie Z M, Hao T *et al. J Nucl Mater*[J], 2014, 451(1-3): 35
- [12] Wang Ladi(王拉娣), Shen Weiping(沈卫平), Li Yan(李 岩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 501
- [13] Huang K, Luo L M, Zan X *et al. J Nucl Mater*[J], 2018, 501: 181
- [14] Chen F D, Tang X B, Huang H *et al. Appl Surf Sci*[J], 2015,

- 357: 12
- [15] Liu D G, Zhang L, Luo L M *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2018, 765: 299
- [16] Xu Yuping(徐玉平), Lv Yiming(吕一鸣), Zhou Haishan(周海山) *et al.* *Materials Review(材料导报)*[J], 2018, 32(9): 2897
- [17] Liu G H, Fan D D, Li J T *et al.* *Mater Lett*[J], 2016, 166: 43
- [18] Zhou Y, Sun Q X, Xie Z M *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2014, 585: 771
- [19] Fu B Q, Xu B, Lai W S *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2013, 441(1-3): 24
- [20] Fu B Q, Fitzgerald S P, Hou Q *et al.* *Nucl Instrum Meth B*[J], 2017, 393: 169
- [21] Gao Song, Liu Yuelin, Dai Zhenhong *et al.* *J Nucl Sci Technol*[J], 2017, 55(2): 1
- [22] Ma Yuming, Han Quanfu, Zhou Zhenyu *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2016, 468: 105
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77(18): 3865
- [24] Kresse G, Hafner J. *Phys Rev B*[J], 1993, 47: 558
- [25] Kresse G, Hafner J. *Phys Rev B*[J], 1994, 49(20): 14251
- [26] Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev B*[J], 1996, 54(16): 11 169
- [27] Kresse G, Furthmüller J. *Comput Mater Sci*[J], 1996, 6(1): 15
- [28] Blochl P E. *Phys Rev B*[J], 1994, 50: 17 953
- [29] Fu Baoqin, Liu Wei, Li Zhilin. *Appl Surf Sci*[J], 2009, 255: 8511
- [30] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13: 5188
- [31] Methfessel M, Paxton A T. *Phys Rev B*[J], 1989, 40: 3616
- [32] Heinola K, Ahlgren T. *J Appl Phys*[J], 2010, 107: 113 531
- [33] Suzudo T, Yamaguchi M, Hasegawa A. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2014, 22: 075 006
- [34] Kong X S, Wu X B, You Y W *et al.* *Acta Mater*[J], 2014, 66: 172
- [35] Naidu S V N, Sriramamurthy A M, Rao P R. *J Phase Equilib* [J], 1984, 5(3): 289
- [36] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. New York: MacGraw-Hill, 1999
- [37] Li Y H, Zhou H B, Jin S *et al.* *Nucl Fusion*[J], 2017, 57(4): 04 600

Interaction Between the Solute Cr Atoms and Vacancy in W-Cr Alloys Using First-Principles Calculation

He Zijian¹, Huang Xuefei², Le Guomin³, Fu Baoqin¹

(1. Key Lab for Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(3. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China)

Abstract: The occupation of solute Cr atoms, the interaction between solute Cr atoms and vacancy, and the effect of the solute Cr concentration were studied by first-principles calculation. The results show that the solute Cr atoms prefers to occupy the substitutional position with formation energy of ~0.3 eV. The point defects induced by radiation will facilitate the segregation of the solute Cr atoms. The formation energy of solute Cr increases linearly with the increasing of the concentration of solute Cr, indicating a strong segregation. It is also found that the formation energy of the second nearest neighbor vacancy of single atom Cr in super-cell is the lowest, even lower than the intrinsic vacancy formation energy of W, so there is a weak attraction between solute Cr and the vacancy. For the same Cr content, the vacancy formation energy of different configurations and the binding energy of vacancy and Cr are different, and the higher the Cr content is, the more dispersed the values are. With the increase of Cr content, the average vacancy formation energy and the average binding energy of the vacancy and Cr decrease slightly, so the vacancy near the solute atom Cr is more easily formed and the vacancy concentration is higher, which also indicates that there is weak attraction between the solute Cr and the vacancy. These results are important for understanding the long-term micro-structural evolution of materials under irradiation.

Key words: first-principles; W-Cr alloys; vacancy

Corresponding author: Fu Baoqin, Ph. D., Assistant Professor, Key Lab for Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, E-mail: bqfu@scu.edu.cn