

### W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

王奇 唐法威 侯超 吕皓 宋晓艳

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

Wang Qi Tang Fa-Wei Hou Chao Lü Hao Song Xiao-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 077101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190056

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### [Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>晶界性质与光伏效应的第一性原理研究](#)

First-principles studies on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> grain-boundaries due to photovoltaic effect

物理学报. 2015, 72(23): 238801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.238801>

#### [C, N, O原子在金属V中扩散行为的第一性原理计算](#)

First-principles calculations of the diffusion behaviors of C, N and O atoms in V metal

物理学报. 2015, 72(2): 026602 <https://doi.org/10.7498/aps.64.026602>

#### [三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究](#)

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报. 2017, 74(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

#### [Mg-Y-Zn合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究](#)

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报. 2015, 72(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187102>

#### [双层h-BN/Graphene结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究](#)

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

物理学报. 2016, 73(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.136101>

## W-In 体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算\*

王奇 唐法威 侯超 吕皓 宋晓艳†

(北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2019 年 1 月 10 日收到; 2019 年 2 月 19 日收到修改稿)

基于第一性原理构建了钨基合金体系的溶质偏聚模型, 以 W-In 体系为例研究了不同浓度下溶质的晶界偏聚行为和成键特征, 从电子结构层面揭示了 W-In 体系的键合作用, 预测了 W-In 体系界面稳定性随溶质浓度的变化规律. 结合键布居、电荷密度、差分电荷密度和态密度等电子结构分析, 发现了 W-In 体系中溶质原子在偏聚过程中的键性转变特征, 阐明了 W-In 键由晶粒内部的离子键过渡为晶界区域强共价键的微观机理. 模型计算首次得到了 W-In 体系中溶质本征偏聚能随 In 浓度的非单调变化规律, 结合键合作用和能量分析揭示了溶质浓度对本征偏聚能的影响机制. 计算预测了 W-In 体系达到高热稳定性所需的最佳溶质浓度范围和应避开的溶质浓度范围. 本研究为具有高温稳定性的钨基合金材料的设计与制备提供了理论基础和量化指导.

**关键词:** 第一性原理计算, 钨基合金, 溶质偏聚, 热稳定性**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.15.Ap**DOI:** 10.7498/aps.68.20190056

## 1 引言

钨基合金因其优异的力学性能被广泛应用于国防军工、航空航天和机械加工等领域, 有着不可替代的地位<sup>[1-3]</sup>. 研究表明: 如果将钨基合金制备成纳米晶材料, 与同成分的粗晶材料相比, 通常具有更加优异的力学性能<sup>[4]</sup>. 例如 Hogwood 等<sup>[5]</sup>观测到纳米晶钨基高比重合金的最高拉伸强度可达 1700 MPa, 相当于传统钨基合金的两倍. 但是, 纳米晶材料因其晶界所占比例较高, 通常稳定性较差, 易发生热失稳导致晶粒快速长大, 致使纳米晶材料的优异性能大幅度削弱甚至丧失<sup>[6]</sup>. 因此, 纳米晶钨基合金的稳定性研究具有重要的研究价值<sup>[7-9]</sup>.

围绕纳米晶合金体系热稳定性较弱的关键问题, 研究人员进行了大量的实验研究和理论计算. Liu 和 Kirchheim<sup>[10-13]</sup>在多类合金体系中采用基

于平衡态溶质偏聚理论的热力学计算和实验, 证实部分溶质元素通过晶界偏聚作用可有效增强纳米晶合金体系的热稳定性, 抑制中高温时纳米晶粒快速长大现象. Darling 等<sup>[14]</sup>在 Fe-Zr 体系中的热力学计算和分子动力学模拟表明溶质元素的晶界偏聚效应可有效降低晶界形成能, 从而稳定纳米晶结构. Schuh 等<sup>[15]</sup>基于偏聚热力学和蒙特卡罗模拟, 获得了不同温度下钨基纳米晶体系的稳定化元素优选图. 以 W-Ti 体系为例进行了实验验证, 结果表明在 1100°C 高温下退火 1 周仍能保持纳米晶平均晶粒尺寸约 22 nm, 显示出 W-Ti 纳米晶体系优异的热稳定性. 综上, 选择合适的溶质元素, 使其产生强的偏聚作用, 能有效降低晶界形成能, 从而显著提高体系的热稳定性, 稳定纳米晶组织.

第一性原理计算作为微观尺度计算中的重要研究方法, 在合金材料的研究中得到了广泛的应用<sup>[16]</sup>. 根据第一性原理的预测结果, 优选不同合金

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703902, 2016YFB0700503) 和国家自然科学基金 (批准号: 51631002, 51425101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xysong@bjut.edu.cn

体系中适合的掺杂元素,可有效减少实验的盲目性,提高研发效率,同时揭示元素作用的微观机理,为新材料设计提供理论支撑<sup>[17]</sup>.进一步地,对于纳米合金偏聚体系,第一性原理可以从体系电子结构和能量的角度对体系的偏聚行为进行量化分析,且所需经验参数极少,因此非常适合用于界面特征分析和强偏聚元素筛选<sup>[18,19]</sup>.例如,Reza等<sup>[20]</sup>在铝合金中采用第一性原理,研究了界面的电子结构和溶质原子与界面原子的键合方式,通过电荷密度和轨道相互作用分析揭示了不同族溶质元素在界面处成键的键强和键性的变化规律.Wu等<sup>[21]</sup>通过第一性原理对多类钨晶界类型和多种钨基合金掺杂元素体系进行了偏聚能、断裂能和强化能的计算,研究了多种溶质元素对界面结合强度的影响机理.孟凡顺等<sup>[22]</sup>通过第一性原理界面拉伸模拟,分析了Zn掺杂对铜基材料特征晶界的成键能力和力学性能的影响机制.综上,基于第一性原理可有效探索不同溶质元素对钨基合金晶界性质的影响作用.进一步地,研究表明强偏聚元素通常有助于增强钨基纳米晶合金的热稳定性,抑制高温下发生晶粒快速长大,钨基合金体系中的强偏聚掺杂元素包括In, Ru, Sc和Th等<sup>[15]</sup>.

目前,第一性原理较多的集中于溶质元素的优选,缺乏溶质浓度对合金体系中溶质原子在界面扩散、偏聚、析出等行为的影响机制研究,致使其预测结果与实际材料体系的实验结果仍存在较大偏差.基于以上原因,本文以目前鲜见报道的W-In体系强偏聚体系为例,基于第一性原理晶界偏聚模型,引入溶质浓度效应,系统研究了W-In体系在不同溶质浓度和界面偏聚位点下的溶质偏聚行为和键合特征,从电子结构层面揭示了W-In体系的键合方式和界面稳定化机制,预测高热稳定性W-In体系的最佳溶质浓度添加范围.

## 2 模型构建和计算方法

### 2.1 模型构建

由于具有较高的晶界占据比例和较低的晶界能量, $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶界模型在钨基合金的研究中具有较高的代表性<sup>[21,23]</sup>.其中,Wu等<sup>[21]</sup>利用 $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 等界面研究了过渡金属偏聚对钨晶界的强化作用;Scheiber等<sup>[24]</sup>以 $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 等界面对过渡元素掺杂对晶界内聚力影响进行研

究. $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶界沿公共晶面构成镜面对称的位向关系,属于低能晶界.本文选取 $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶界模型作为研究对象,构建了W-In体系的 $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶界模型.晶界模型层数对偏聚模型的计算精度具有一定的影响,本文研究重点是偏聚行为随溶质浓度和偏聚位点的变化规律,综合考虑计算精度和计算成本,模型以晶界中心平面为界,左右各20层原子,共计41个原子.图1的第一性原理晶界模型包括晶界区域和晶内区域两部分,其中晶界区域为:以晶界中心平面为界上下各包含7层原子.溶质原子偏聚到晶界区域时,考虑了3类不同的偏聚位点.

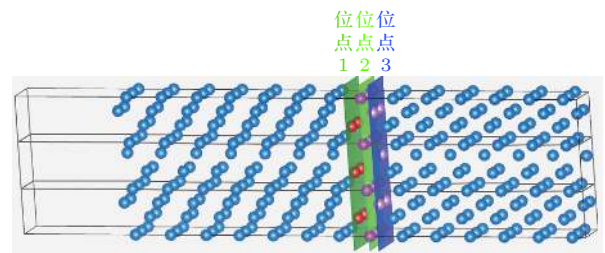


图1  $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶界模型和溶质偏聚位点示意图  
Fig. 1. Diagram of  $\Sigma 3 \{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$  grain boundary model and solute segregation sites.

### 2.2 计算方法

本文所有的计算工作,均采用Materials Studio软件中的CASTEP<sup>[25]</sup>软件包完成.本文采用了超软赝势(ultrasoft pseudopotential, Usp)<sup>[26]</sup>进行模型计算,W和In的价电子结构分别为 $5s^25p^65d^46s^2$ 和 $4d^{10}5s^25p^1$ ,泛函形式采取GGA-PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation)方法<sup>[27,28]</sup>.对晶体结构和界面结构的优化计算采用BFGS方法<sup>[29]</sup>搜索最优结构,平面波截断能为400 eV, $k$ 点设置为 $5 \times 5 \times 1$ ,各项收敛参数为能量小于 $2 \times 10^{-6}$  eV/atom,原子间的相互作用力小于0.05 eV/Å,最大应力偏差小于0.1 GPa,原子的最大位移变化小于0.002 Å.

对溶质晶界偏聚行为的定量描述,可以直接计算从晶界较远处偏聚到晶界区域的能量变化,从而获得偏聚能.W-In体系中偏聚能计算公式<sup>[30]</sup>可表示为

$$\Delta E^{\text{seg}}(x_A) = E_{\text{GB}}^{\text{seg}}(x_A) - E_{\text{GB}}^{\text{bulk}}(x_A), \quad (1)$$

式中 $E_{\text{GB}}^{\text{seg}}(x_A)$ 为偏聚后溶质浓度为 $x_A$ 时体系总能量; $E_{\text{GB}}^{\text{bulk}}(x_A)$ 为偏聚前溶质浓度为 $x_A$ 时体系总能

量. 二者差值即为溶质原子偏聚过程引起的能量变化. 偏聚能数值越小代表体系的偏聚能力越强. 一方面, 模型构建中采用不同数目的溶质原子替换溶剂原子以此引入溶质浓度效应, 并在某一浓度下构建多种溶质原子分布模式进行能量计算, 从中选取能量最低的分布模式进行该浓度点下的偏聚行为计算. 另一方面, W 和 In 为不互溶体系<sup>[31]</sup>, 关于 W 和 In 的化合物鲜见报道, 因此排除二者在偏聚过程中存在其他相或化合物生成的可能性.

此外, 对于不同溶质浓度下 W-In 体系的弹性常数计算, 采用 W 晶胞的  $2 \times 2 \times 2$  超胞进行模型构建, 总计包含 16 个原子, 计算中最大应变振幅设置为 0.003, 每步应变步数为 6.

### 3 结果分析与讨论

#### 3.1 键合作用分析

布居分析可得到电子在晶体内的分布情况, 量化键合作用的类型和强度, 同时能够为体系基态性质提供更多细节信息. 通常认为键布居数越接近 0, 键的离子性越强; 反之越偏离 0, 共价性越强. W-In 体系晶粒内部和晶界区域的部分 Mulliken 键布居计算结果如图 2 所示.

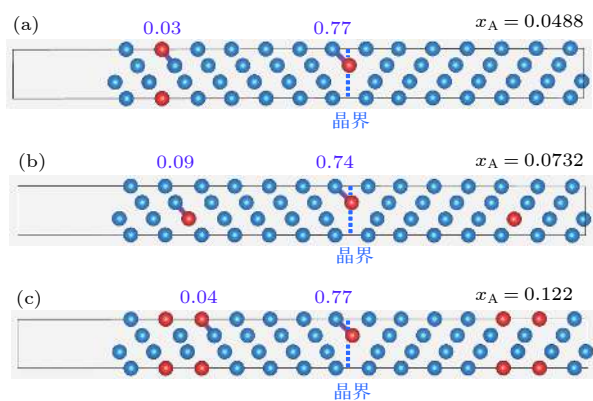


图 2 不同溶质浓度下晶内和晶界区域的 W-In 键 Mulliken 布居分析 (a)  $x_A = 0.0488$ ; (b)  $x_A = 0.0732$ ; (c)  $x_A = 0.122$

Fig. 2. Mulliken population analysis of W-In bond at grain interior and grain boundary at different solute concentrations: (a)  $x_A = 0.0488$ ; (b)  $x_A = 0.0732$ ; (c)  $x_A = 0.122$ .

通过图 2 对比晶内区域和晶界区域的 W-In 键布居值可以发现, 在不同溶质浓度下, In 原子由晶粒内部偏聚到晶界区域的过程中, 均发生了明显的键性变化: W-In 键由离子键转变为共价键. 为了进一步探究 W-In 体系的键性转变现象, 接下

来通过电荷密度图、差分电荷密度图和态密度图对键性转变现象进行系统的分析.

图 3 展示了不同溶质浓度下 W-In 体系的电荷密度和差分电荷密度. 如图 3 左图所示, 不同溶质浓度下界面处 W-In 键之间的电荷密度均小于晶内区域 W-In 键之间的电荷密度, 体现出与键布居结果相悖的电荷密度分布特征. 上述分析表明, 电荷密度没有反映出晶界 W-In 键的共价键特征. 其主要原因是: 在晶内区域, 原子排布有序, In 原子掺杂之后, 与周围 W 原子的平均成键距离略短于界面区域 W-In 键的平均成键距离, 不同区域 W-In 键键长差异, 使得界面区域 W-In 键之间的电荷密度分布相比晶内区域 W-In 键的电荷密度分布可能略低, 二者对比分析导致界面 W-In 键的共价特征不明显. 为了排除电荷密度分析中晶内和晶界区域 W-In 键键长对键性分析的干扰, 进一步采用差分电荷密度对键性进行了分析, 以避免单纯通过电荷密度分析体系键性所导致的结果误判.

不同溶质浓度下的差分电荷密度图如图 3 右侧图所示. 差分电荷密度相比电荷密度, 反映的不是电荷聚集的程度, 而是电荷转移情况, 因此即便键长变化导致电荷密度变化, 但共价键 (电子共用) 和离子键 (电子转移) 的本质差异仍可以体现. 对应于电荷密度, 对不同的界面模型进行了差分电荷密度进行了计算, 结果如图 3 右侧图所示, 其中蓝色代表缺失电子, 红色代表富集电子, 白色代表不变.

通过观察晶内区域和晶界区域的差分电荷密度图可以发现, 在不同溶质浓度下, 晶内区域 W-In 键对应的 W 和 In 原子之间为白色, 表明二者之间不存在电子共用情况, 即不体现共价键的特性; 而在晶界区域, 构成 W-In 键的 W 原子和 In 原子之间呈现红色, 表明二者之间之间存在共用电子现象, 体现共价键特性. 通过上述分析, 采用差分电荷密度图可以明显区分晶内区域和晶界区域的 W-In 键的键性差异.

为了进一步研究键性变化, 对成键原子的态密度进行分析, 结果如图 4 所示. 我们可以发现晶界区域 W 原子和 In 原子偏态密度 (PDOS) 的共振强度明显高于晶粒内部, 表明在晶界区域形成共价键. 共价键的形成使得更容易产生强的偏聚效果, 使晶界能大大降低, 提高稳定性.

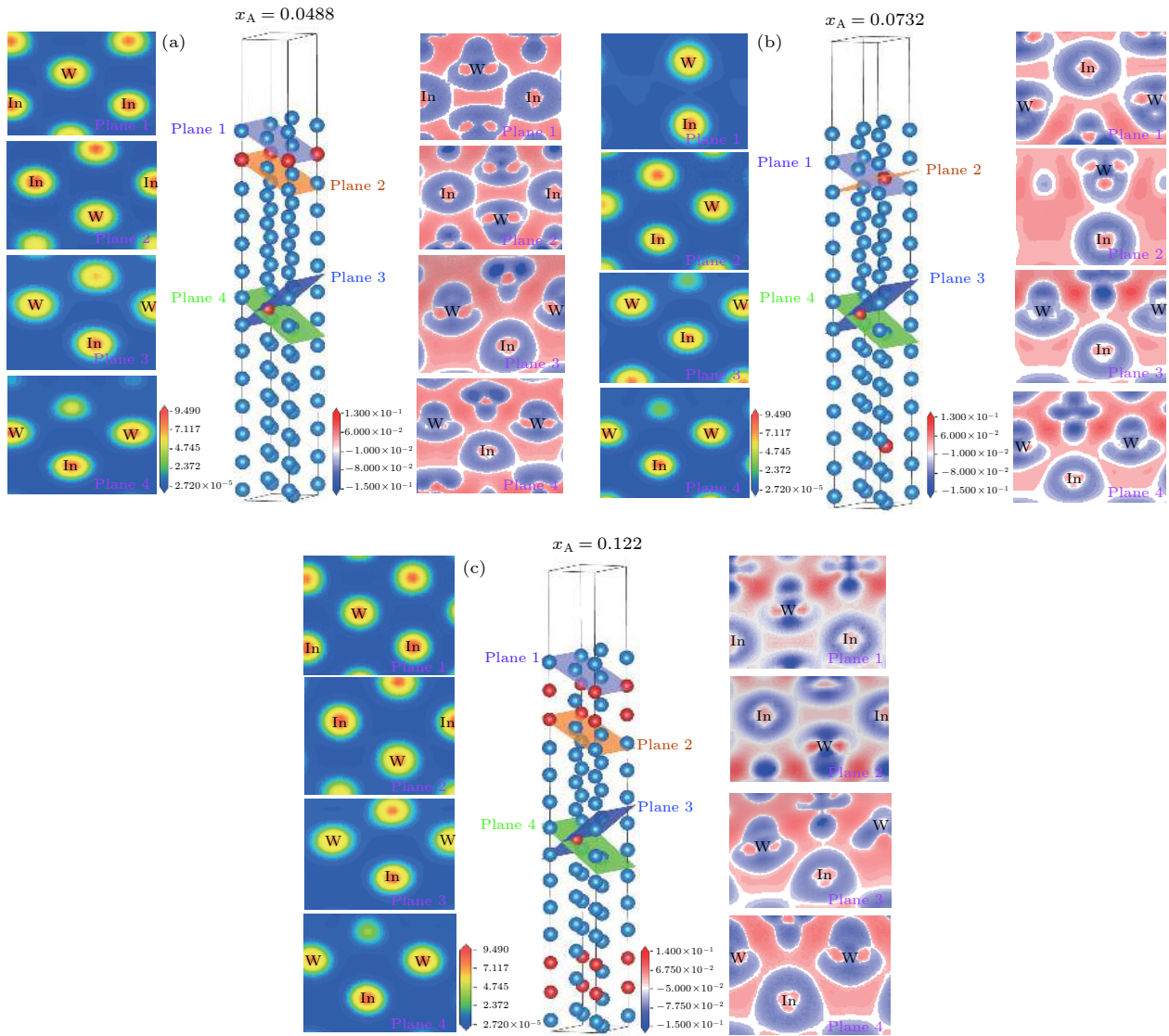


图 3 不同溶质浓度下 W-In 界面特性的电荷密度和差分电荷密度 (a)  $x_A = 0.0488$ ; (b)  $x_A = 0.0732$ ; (c)  $x_A = 0.122$

Fig. 3. Charge density and charge density difference of W-In interface characteristics at different solute concentrations: (a)  $x_A = 0.0488$ ; (b)  $x_A = 0.0732$ ; (c)  $x_A = 0.122$ .

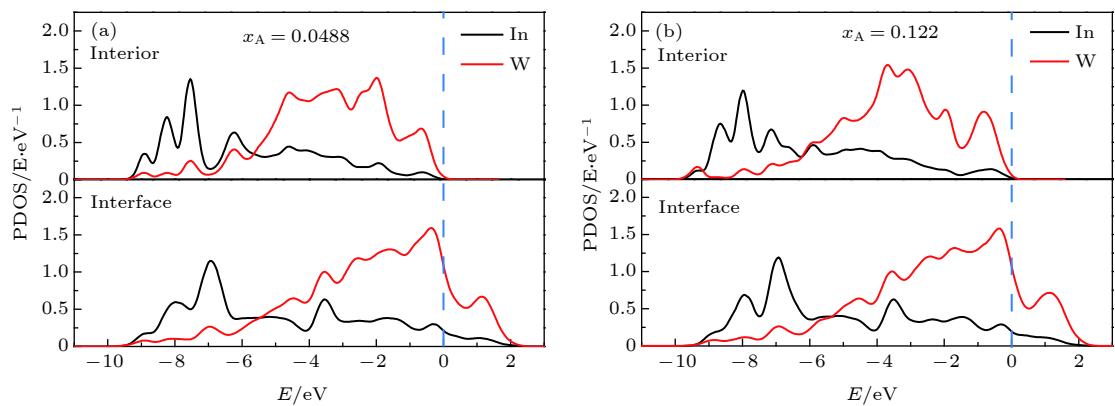


图 4 不同溶质浓度晶内和晶界区域 W 和 In 原子的 PDOS (a)  $x_A = 0.0488$ ; (b)  $x_A = 0.122$

Fig. 4. PDOS of W and In atoms at grain interior and grain boundary at different solute concentrations: (a)  $x_A = 0.0488$ ; (b)  $x_A = 0.122$ .

溶质元素偏聚前后和基体的键合方式发生突变,这在合金界面分析中较为少见,结合 W-In 体系的电子结构特点,现对体系偏聚过程中的键性转变现象作如下分析: W 的价电子结构为  $5s^25p^65d^46s^2$ , In 的价电子结构为  $4d^{10}5s^25p^1$ . 晶内区域 W 和 In 原子排布规则,其中 W 原子提供 4—6 个价电子, In 原子则提供 3 个价电子,此时对应的 W—In 键中,原子之间电荷分布的中心向  $W^{4+}—W^{6+}$  离子实偏移,具有离子键的成分<sup>[32]</sup>. 而在晶界区域,由于结构较为松散,空间较大, W 周围存在大量悬链键,未成键电子较多的聚集在 W 原子附近,导致 W 原子的价态降低,氧化性减弱, In 原子周围的电子不再发生明显的转移,而更多地出现在 W 和 In 之间,导致键性从离子性转变为共价性.

### 3.2 溶质浓度效应

基于不同溶质浓度下的偏聚模型,得到了多类界面偏聚位点下偏聚能随溶质浓度的变化关系,如图 5 所示.

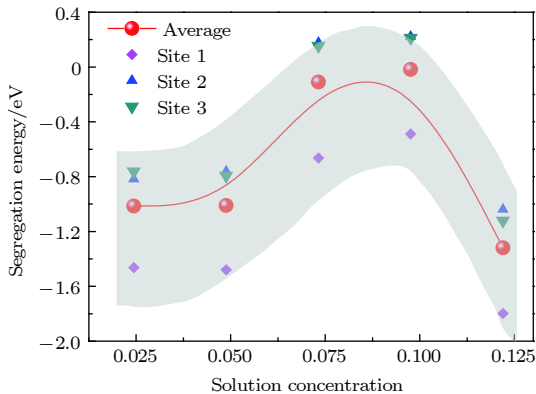


图 5 不同位点下偏聚能随溶质浓度的变化关系

Fig. 5. Segregation energy as a function of solute concentration corresponding to different sites.

由图 5 可以发现,随着溶质浓度的增加,偏聚能呈非单调变化的规律,表明溶质偏聚能力随溶质浓度的增加先减弱再增强,存在极值规律. 在极值点之前,随溶质浓度的增加,偏聚能趋于零,表明其偏聚能力快速衰减;但是随着溶质浓度的进一步增加,超过极值点对应的浓度时,体系偏聚能力显著提升. 根据经典理论,通常认为偏聚能低于  $-0.5$  eV 的体系为强偏聚体系<sup>[33]</sup>,由图 5 可知,当溶质浓度大于 0.0976 时, W-In 体系再次成为典型的强偏聚体系.

为了分析偏聚能随溶质浓度变化的极值规律,进一步对偏聚前后 W-In 体系的电子结构进行了分析. 如图 6 所示,极值点所对应的溶质浓度为 0.0976 时,偏聚前后体系中 W 和 In 原子的 PDOS 存在类似的共振关系,说明此时 In 原子在晶内和晶界处与 W 原子的成键差异较小, In 原子并不具有较强的晶界偏聚趋势. 进一步地, PDOS 同时反映了 W-In 体系偏聚前后体系的形成能. 较小的 PDOS 差异说明 W-In 体系在该浓度点下偏聚前后的形成能差异较小. 形成能<sup>[34]</sup>可描述为

$$E_f = E(W_pIn_q) - pE(W) - qE(In), \quad (2)$$

式中  $p$  和  $q$  分别为 W 和 In 在超晶胞中的原子数;  $pE(W)$  和  $qE(In)$  为其单质中的单原子能量;  $E(W_pIn_q)$  是  $W_pIn_q$  超晶胞的总能量. 结合 (1) 式和 (2) 式可知,偏聚能与形成能之间存在如下关联:

$$\Delta E^{seg}(x_A) = E_{f2} - E_{f1}, \quad (3)$$

其中  $E_{f1}$  和  $E_{f2}$  分别为偏聚前后体系形成能. 可见偏聚前后的体系的形成能差异决定了体系偏聚能的大小. 因此,一方面,极值点下 PDOS 的较小差异导致形成能差异较小,最终使偏聚能趋近 0,偏聚能力下降. 另一方面,由图 4 可以看出,对比极值点较远处的浓度点,浓度 0.0488 和 0.122 的 PDOS 偏聚前后共振峰差异显著,偏聚后晶界处形成的强共价键使偏聚后的 W-In 体系形成能明显降低,因此,此时体系偏聚前后形成能差异较大,最终使体系的偏聚能较负,更容易产生偏聚行为.

不同溶质浓度下偏聚前后体系在晶内和晶界区域的键强和电子结构差异,导致了不同溶质浓度

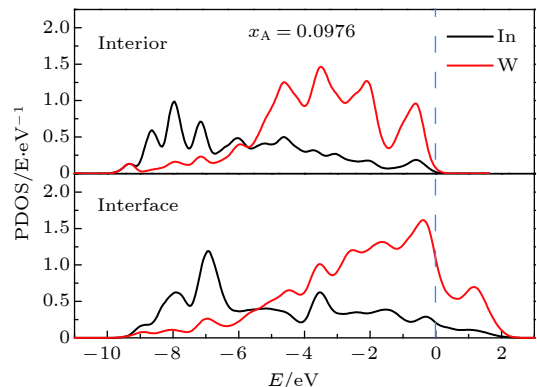


图 6 溶质浓度为 0.0976 时溶质偏聚前后体系晶内和晶界区域 W 和 In 原子 PDOS

Fig. 6. PDOS of W and In atoms at grain interior and grain boundary before and after segregation at solute concentration of 0.0976.

表 1 不同溶质浓度下的 W-In 体系弹性常数计算结果  
Table 1. Calculation results of elastic constants of W-In system at different solute concentrations. GPa.

溶质浓度	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11} - C_{12}$	$C_{11} + 2C_{12}$
0	501.5	203.4	127.2	298.1	908.3
0.0625	488.0	201.7	140.0	246.3	2128.5
0.125	364.5	222.3	143.9	220.6	809.1
0.25	208.0	245.9	138.6	-37.9	699.8

下体系整体稳定性的差异, 并反映在偏聚前后的形成能差异中, 最终导致偏聚能随溶质浓度变化的非单调变化规律.

### 3.3 最佳浓度范围

为了确定 W-In 体系达到强偏聚所需的最佳溶质浓度范围, 进一步对其力学稳定性进行了分析. W-In 属于立方晶系, 具有 3 个独立的弹性矩阵元 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ), 通过基于第一性原理的弹性常数计算, 得出结果见表 1. 根据体心立方力学稳定性判据:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (4)$$

由表 1 可以发现, 当溶质浓度为 0.25 时,  $C_{11} - C_{12}$  为负值, 表明 W-In 体系出现力学失稳. 因此, 保守估计 W-In 体系的力学稳定浓度范围可确定在溶质浓度 0.125 之内. 当偏聚能低于 -0.5 eV 后, W-In 体系成为典型的强偏聚体系. 结合体系稳定性和偏聚能两方面的分析, 最终得到了 W-In 体系的溶质浓度添加范围预测图, 如图 7 所示. 当溶质浓度小于 0.0632 和溶质浓度大于 0.106 时, W-In 体系属于强偏聚体系; 当溶质浓度为 0.0632—0.106 时, 体系为弱偏聚体系, 甚至在溶质浓度约为 0.09 时, 偏聚能接近 0, 此时通过偏聚效应无法起到降低晶界能的效果, 说明在溶质添加过程中应尽量避免该浓度范围. 具体来看, 当溶质浓度小于 0.0632 时, 体系的溶质偏聚能力虽然较强, 但同时受限于较低的溶质浓度, 对于晶界能量的降低会起到一定的作用, 但可能无法发挥到最佳水平, 因此该浓度为可选范围, 但并非最适浓度范围. 进一步地, 当溶质浓度为 0.106—0.125 时, W-In 体系的溶质偏聚作用较强, 且具有较高的溶质浓度, 体系通过晶界偏聚作用对晶界能的降低起到显著作用, 因为该浓度范围是 W-In 体系最适添加浓度范围. 当溶质浓度大于 0.125 时, W-In 体系可能出现力学失稳, 导致相变和相分解等, 因此也不利于获得稳定的纳米晶体系.

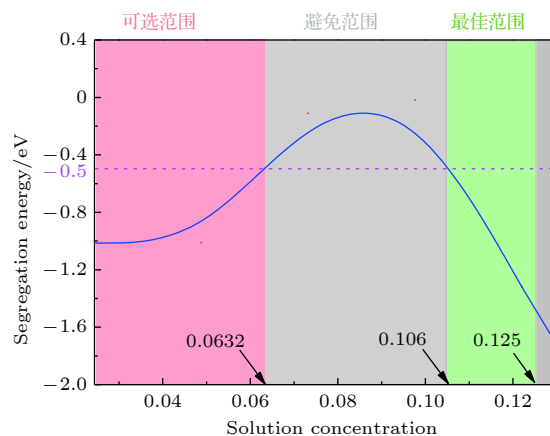


图 7 W-In 体系溶质浓度选取范围示意图

Fig. 7. Diagram of solute concentration selection range in W-In system.

综上, 结合 W-In 体系的电子结构和能量计算, 系统地揭示了 W-In 体系晶界偏聚过程中的溶质元素键性转变机制, 定量描述了体系的溶质偏聚行为, 预测了 W-In 体系热稳定性随溶质浓度的变化规律. 以上计算为钨基体系溶质元素优选提供了理论支撑, 同时为钨基纳米晶合金材料设计研发提供了新的思路.

## 4 结论

本文基于第一性原理溶质偏聚模型, 研究了 W-In 体系不同溶质浓度下溶质晶界偏聚行为和成键特征, 得到如下结论:

1) 基于第一性原理, 首次建立了考虑溶质浓度效应的 W-In 体系晶界偏聚模型, 预测了该体系溶质原子偏聚过程中 W-In 键从离子性向共价性的转变规律. 结合几何结构和差分电荷密度分析, 揭示了键性变化的内在机理: 晶界结构和晶内结构的差异, 导致晶界区域内 W 原子价态降低, 氧化性减弱, 最终导致 W-In 键性转变.

2) 通过不同溶质浓度偏聚前后体系稳定性和电子结构, 揭示了偏聚能随溶质浓度非单调变化规

律的内在机理,进一步结合 W—In 键的 PDOS 分析,获得了 W-In 体系偏聚能随溶质浓度变化规律的结构机理:溶质浓度较大地影响了 W-In 键偏聚前后的键强度,导致溶质浓度趋于 0.0976 时偏聚能力明显下降,最终形成偏聚能随溶质浓度的极值规律。

3) 结合物相力学稳定性和溶质晶界偏聚分析,在不考虑空位浓度的情况下,模型预测其纳米晶体系中具有高热稳定性的最佳溶质浓度添加范围:0.106—0.125;同时也得到了需要规避的溶质浓度范围:0.0632—0.106。该模型对于 W-In 纳米晶合金材料的设计研发尤其是浓度调控起到了理论指导作用。

## 参考文献

- [1] Zhou X Q, Li S K, Liu J X, Wang Y C, Wang X 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 4881
- [2] Scapin M 2015 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **50** 258
- [3] Nguyen Manh D, Muzyk M, Kurzydowski K J, Baluc N L, Rieth M, Dudarev S L 2011 *Key Eng. Mater.* **465** 15
- [4] Tschopp M A, Murdoch H A, Kecskes L J, Darling K A 2014 *JOM* **66** 1000
- [5] Posthill J B, Hogwood M C, Edmonds D V 1986 *Powder Metall.* **29** 45
- [6] Gul H, Uysal M, Çetinkaya T, Guler M O, Alp A, Akbulut H 2014 *Int. J. Hydrogen Energy.* **39** 21414
- [7] Millett P C, Selvam R P, Saxena A 2007 *Acta Mater.* **55** 2329
- [8] Hirouchi T, Takaki T, Tomita Y 2010 *Int. J. Mech. Sci.* **52** 309
- [9] Song X, Zhang J, Li L, Yang K, Liu G 2006 *Acta Mater.* **54** 5541
- [10] Liu F, Kirchheim R 2004 *Scr. Mater.* **51** 521
- [11] Liu F, Kirchheim R 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 385
- [12] Liu F, Yang G, Kirchheim R 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 392
- [13] Liu F, Kirchheim R 2004 *Thin Solid Films* **466** 108
- [14] Darling K A, Vanleeuwen B K, Koch C C, Scattergood R O 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 3572
- [15] Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A 2012 *Science* **337** 951
- [16] Kawazoe Y 2001 *Mater. Design* **22** 61
- [17] Bond A D, Solanko K A, Jacco V D S, Neumann M A 2011 *CrystEngComm* **13** 1768
- [18] Braithwaite J S, Rez P 2005 *Acta Mater.* **53** 2715
- [19] Yamaguchi M, Kaburaki H, Shiga M 2004 *J. Phys.:Condens. Matter* **16** 3933
- [20] Reza M, Laws K J, Nikki S, Michael F 2018 *Acta Mater.* **158** 257
- [21] Wu X, You Y W, Kong X S, Chen J L, Luo G N, Lu G H, Liu C S, Wang Z 2016 *Acta Mater.* **120** 315
- [22] Meng F, Li J H, Zhao X 2014 *Acta Phys. Sin.* **23** 237102 (in Chinese) [孟凡顺, 李久会, 赵星 2014 物理学报 **23** 237102]
- [23] Tang F, Liu X, Wang H, Hou C, Lu H, Nie Z, Song X 2019 *Nanoscale* **11** 1813
- [24] Scheiber D, Pippan R, Puschnig P, Ruban A, Romaner L 2016 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **60** 75
- [25] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys.:Condens. Matter* **14** 2717
- [26] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [29] Frommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [30] Scheiber D, Razumovskiy V I, Puschnig P, Pippan R, Romaner L 2015 *Acta Mater.* **88** 180
- [31] Zdanuk E J, Krock R H 1969 *US Patent* 3 423 203
- [32] Chelikowsky J R, Cohen M L 1976 *Phys. Rev. B* **14** 556
- [33] Trelewicz J R, Schuh C A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094112
- [34] Asta M, Wolverton C, Ozoliņš V 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144109



# First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries\*

Wang Qi   Tang Fa-Wei   Hou Chao   Lü Hao   Song Xiao-Yan<sup>†</sup>

(*Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)  
( Received 10 January 2019; revised manuscript received 19 February 2019 )

## Abstract

In a tungsten-based alloy system, the appropriate solute elements are selected to produce strong segregation effect to reduce the interfacial formation energy, which can effectively improve the mechanical property and thermal stability of the system. Based on the first principles calculation, the solute segregation model of tungsten-based alloys is constructed. The W-In alloy is taken for example to study the grain boundary segregation behavior and bonding characteristics of solute at different concentrations. The bonding of the W-In system is revealed from the electronic structure, and the variation of the interface stability of the W-In system with the solute concentration is predicted. Based on the electronic structure analysis of bond population, differential charge density and density of states, the bond transition characteristics of solute atoms in the W-In system in the segregation process are found, and the microscopic mechanism of the W-In bond transitioning from the ionic bond inside the grain to the strong covalent bond in the grain boundary region is elucidated: the difference between the grain boundary and the intragranular structure leads to a decrease in the valence state of the W atom in the grain boundary and the oxidizability is weakened, eventually leading to the W-In bond transition. The non-monotonic variation of the intrinsic segregation energy of the solute with the concentration of In in the W-In system is obtained. The mechanism of the influence of solute concentration on the intrinsic segregation energy is revealed by analyzing the bond interaction and energy: the solute concentration remarkably affects the bond strength before and after the W-In bond segregation, resulting in a significant decrease in the segregation ability when the solute concentration is close to 0.0976, and finally the variation of the segregation energy with solute concentration is obtained. Based on the analysis of the phase mechanical stability and the solute segregation in the grain boundary, without considering the vacancy concentration, the optimal solute concentration range and the range that needs to be circumvented in the W-In alloy system with high thermal stability are predicted by the calculations of the model, which are 0.106–0.125 and 0.0632–0.106, respectively. This study provides theoretical basis and quantitative guidance for designing and preparing the tungsten-based alloy materials with high thermal stability.

**Keywords:** first-principles calculations, tungsten alloy, solute segregation, thermal stability

**PACS:** 71.15.–m, 71.15.Mb, 71.15.Ap

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190056

\* Project supported by the National Key Program of Research and Development (Grant Nos. 2018YFB0703902, 2016YFB0700503) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51631002, 51425101).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xysong@bjut.edu.cn](mailto:xysong@bjut.edu.cn)