

# 金属钨辐照缺陷与氢/氦作用的计算模拟研究进展

包宏伟, 李 燕, 马 飞

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 金属钨是聚变反应堆中面向等离子体的最佳候选材料, 辐照产生的缺陷与聚变产生的氢 (H)、氦 (He) 相互作用, 往往形成 H/He 气泡, 严重损伤金属钨的结构, 导致其热力学性能退化。然而, 仅依赖于实验表征技术, 尚难以系统揭示缺陷与氢、氦相互作用的物理机制。近年来, 多尺度计算模拟方法为研究金属结构缺陷与 H、He 交互作用提供了一条重要途径。本文综述了国内外在金属钨缺陷与氢、氦相互作用计算模拟研究领域取得的最新进展, 系统总结了缺陷类型、尺寸、浓度、分布以及温度等对 H、He 动力学行为的影响规律, 建立了微观组织变化与结合能、俘获能、扩散路径、团簇结构、能量分布等之间的关系, 并指出困扰该领域的关键科学技术问题以及发展趋势, 为面向等离子体材料的筛选、设计与评价提供理论指导。

**关键词:** 可控核聚变; 钨; 辐照缺陷; 氢/氦

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1100-11

清洁、安全的核聚变是最有希望解决人类能源问题的终极能源<sup>[1]</sup>。使用强磁场约束等离子体并加热至极端高温的“托卡马克”(Tokamak)是迄今为止最有可能实现受控核聚变的装置, 例如, 国际热核聚变实验堆(international thermonuclear experimental reactor, ITER)和中国的先进实验超导托卡马克(EAST)<sup>[2,3]</sup>。核聚变能实现的技术瓶颈之一就是 Tokamak 及未来聚变装置中关键材料的选择, 特别是面向等离子体的材料(plasma facing material, PFM)选择。聚变环境下 PFM 将承受低能、大束流的 H 同位素/He 等离子体辐照、高强稳态、瞬态热流冲击以及氘-氚聚变反应生成的能量高达 14.1 MeV 的高能中子辐照。例如, ITER 装置中, PFM 既承受高温、极高的热负荷(最高达 20 MW/m<sup>2</sup>), 同时其中子损伤速率高达 10~50 dpa/year<sup>[4]</sup>。ITER 之后首个聚变堆的预期运行参数为第 1 壁的平均中子通量为 10 MW/m<sup>2</sup>, 表面热负荷 < 1 MW/m<sup>2</sup>, 运行温度为 550~800 °C, 如此极端的服役条件对材料提出了巨大的挑战<sup>[5]</sup>。

钨(W)及其合金具有优良的热性能、高的物理溅射阈值、低的 H 同位素滞留等优势, 被认为是最具应用潜力的 PFM。全 W-PFM 的概念已在未来聚变堆设计中被广泛采用<sup>[6-8]</sup>。然而, 聚变环境下高能粒子辐照导致在 W 内部产生大量的空位、间隙原子、位错环、纳米孔洞等缺陷, 以及由嬗变反应而产生的大量 H、He 等轻元素, 这些缺陷不仅提高了 H 同位素的滞留

量, 不利于其增殖与回收, 还会形成 H 气泡和 He 气泡, 进而引起 W 材料表面起泡、剥离及脱落等, 损伤其结构并降低热导率, 甚至发生氢脆、氦脆, 缩短其服役寿命, 严重影响核聚变反应的稳定运行<sup>[9-11]</sup>。因此, 理解 W 基结构材料内部 H 与 He 的复杂行为, 揭示 H/He 气泡的形核、长大与释放规律, 阐明其对 W 微观结构及服役性能的影响, 对设计 W 基 PFM 至关重要, 是实现可控核聚变的前提条件。

围绕 W 中 H/He 气泡的产生与演化, 已开展大量探索性研究试验, 试图从宏观揭示其形成规律及机制。普遍认为, H 气泡的形成源于 H 在 W 中空位、位错、晶界缺陷处的聚集, 与温度、等离子体密度及入射粒子能量等密切相关。Ye 等<sup>[12]</sup>研究了低能 (< 100 eV)、高通量 (> 10<sup>21</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) 的 H 等离子体对 W 表面的辐照行为, 发现, H 气泡的形成与 W 表面温度及 H 等离子体的辐照积分通量有关。当 W 表面温度低于 950 K 时, 观测到 H 气泡的形成, 且随着积分通量的增加, 气泡尺寸逐渐增大(直径可达 300 μm), 但当 W 表面温度高于 950 K 时却未观测到 H 气泡的形成。H 气泡扩张主要依靠 3 种机制, 即, 近表面塑性变形产生气泡、体内塑性变形产生间隙型位错环以及 H 诱导空位聚集。相比 H 气泡而言, He 气泡的形成更容易, 在较低辐照剂量 (10<sup>19</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)、较低温度 (300 K) 下就可形成明显的 He 气泡, 其直径仅数十纳米左右, 远小于 H 气泡, 一般只存在于入射深

收稿日期: 2021-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51771144, 51901177)

作者简介: 包宏伟, 男, 1988 年生, 博士, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82668319, E-mail: baohongwei1988@msn.com

度处, 很难扩散至体内深处。El-Atwani 等<sup>[13]</sup>利用原位电子显微镜研究了 950 °C 下经 2 keV 的 He<sup>+</sup>离子辐照后超细晶 W 与纳米晶 W, 发现, 直径小于 60 nm 的纳米晶中 He 泡密度较小而尺寸较大, 较高辐照剂量下甚至在晶界上观察到大尺寸的 He 泡。大量 He 泡的聚集促使 W 材料结构发生不可逆转的改变, 例如, 在聚变堆第 1 壁中观察到 W 纳米绒毛构、纳米珊瑚结构等, 严重影响了其热力学性能<sup>[14, 15]</sup>。

当前实验研究侧重于气泡长大后期的形貌观察与表征, 仍以唯象、定性的解释为主, 例如, 透射电镜 (TEM) 只能分析局域晶格信息, 热脱附谱仪 (TDS) 和正电子湮没谱学 (PAS) 也只能间接研究氢氦效应, 难以直接跟踪和探测缺陷在原子尺度的演化行为。针对复杂界面结构的表征亦困难重重, H/He 气泡的形核、长大与迁移机制, 尤其是其初期形核过程与机制, 以及与缺陷相互作用的研究相对欠缺, 难以系统认识 W 基材料中缺陷与 H/He 气泡对微观结构的影响及其与宏观性能之间的内在联系。多尺度计算模拟是研究 W 材料在聚变环境中原子尺度缺陷与 H/He 复杂相互作用的热/动力学过程及其微观机制的一条不可或缺的技术途径。本文全面总结了近年来国内外在 W 基 PFM 辐照缺陷与 H/He 相互作用的计算模拟领域取得的最新研究进展, 阐述了空位、间隙原子、位错、晶界、孔洞及自由表面等与 H/He 相互作用的热/动力学行为, 揭示了 H/He 气泡形核、长大规律, 并指出仍 PFM 材料设计中亟待突破的关键科学技术问题, 为高性能长寿命 PFM 的设计与制备提供重要的理论参考。

## 1 计算模拟方法

图 1 给出了聚变反应中所面临的关键科学问题及对应的计算模拟方法的时间与空间尺度<sup>[16]</sup>。基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算, 主要研究 W 中

空位、间隙原子等点缺陷与 H/He 原子的电子结构、成键状态、结合能及形成能等静力学性质, 研究体系大小通常不超过数百原子, 且温度为绝对温度 (0 K)<sup>[17-19]</sup>。基于牛顿力学的分子动力学模拟 (MD) 或分子静力学模拟 (MS), 其研究对象包含了空位、间隙原子等点缺陷, 刃位错、螺位错及位错环等线缺陷, 晶界、相界及表面等面缺陷, 其空间尺度在数纳米至上百纳米间, 时间尺度在数十纳秒(ns), 主要关注材料在原子尺度的热力学特性, 包括缺陷的演化与相互作用, H/He 团簇的形核长大, 辐照级联碰撞的动态演化过程, 强度、模量、热导率及热膨胀系数等基本物理参数的变化规律等<sup>[20-22]</sup>。MD 模拟中势函数的选择至关重要, 决定了模拟结果的准确性。针对 W-H 及 W-He 二元体系, 已发展了数套成熟的势函数, 例如 Juslin 等开发的 Bond-Order Potentials (BOP) 型 W-H 势函数<sup>[23]</sup>, Li 等开发的 W-H BOP 势等<sup>[24]</sup>。针对 W-H-He 三元体系, 势函数的开发更具挑战, Li 等<sup>[25]</sup>开发了 W-H-He 体系的三元 BOP 势函数, 但其计算效率低, 无法处理大规模体系, Wang 等<sup>[26]</sup>与 Bonny 等<sup>[27]</sup>基于 Marinica 等<sup>[28]</sup>开发的纯 W 的 embedded-atom method (EAM) 势, 开发了 W-H-He 的三元 EAM 势。

蒙特卡洛方法主要模拟长时间材料体系的演化, 利用伪随机数来模拟材料中缺陷及 H/He 原子的长程演化行为, 例如, 空位的扩散、复合, H/He 气泡的聚集长大等<sup>[29-31]</sup>。此外, 相场模拟法等介观尺度方法, 以及速率理论、团簇动力学等平均场方法, 可处理更大尺度的物理模型<sup>[32-34]</sup>。但其缺点为不同尺度模拟方法难以有效结合, 故本文主要综述了可进行有效结合的第一性原理计算与分子动力学模拟的研究进展。未来的研究重点应致力于融合不同尺度模拟方法, 借助新兴的机器学习技术, 建立贯穿不同尺度的物理模型。

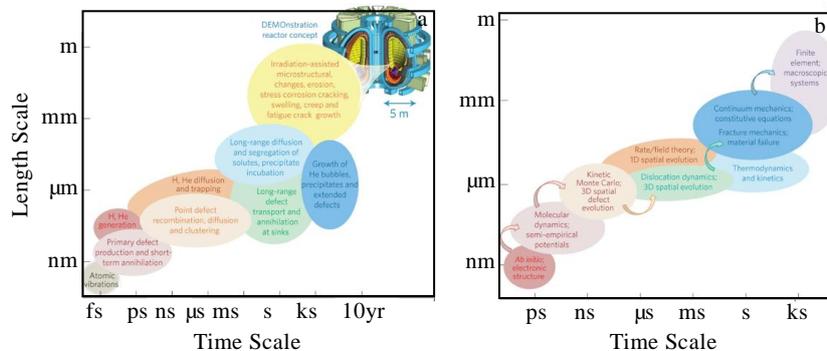


图 1 材料辐照损伤中面临的关键科学问题及相关计算方法的时间尺度与空间尺度

Fig.1 Schematic illustration of time and length scales of multiscale damage processes in materials (a) and the corresponding simulation methods (b)<sup>[16]</sup>

## 2 点缺陷与 H/He 相互作用

### 2.1 空位与 H 的相互作用

DFT 计算结果表明,单个 H 原子倾向于占据 W 中四面体间隙位置 (TIS),多个 H 原子占据不同的 TIS 位点, H 原子之间的距离在 0.2~0.35 nm 之间,远大于真空中 H<sub>2</sub> 分子的键长 (0.075 nm),意味着 H 原子很难在无缺陷的金属 W 中自发形核成 H<sub>2</sub> 分子<sup>[35, 36]</sup>。

空位是 W 基 PFM 在辐照过程中最常见的缺陷,也是位错、孔洞等大尺寸缺陷的基本单元。吕广宏课题组基于 DFT 计算发现,单个 H 在 W 空位的溶解能为 -0.18 eV,空位中等值电子密度面远低于 W 中 TIS 位点的等值电子密度面,具有较强的俘获能力。用结合能可直接评判空位的 H 俘获能力<sup>[37, 38]</sup>。如图 2 所示,随着占据空位的 H 原子个数的增多,结合能减小,负值意味着

达到了饱和状态,空位无法被更多的 H 原子占据,计算得到的饱和 H 原子临界值仍有偏差<sup>[23-26, 37, 39-41]</sup>。Sun 等<sup>[38]</sup>同时结合 DFT 计算和 MD 模拟研究了 W 单空位中多个 H 原子的分布特征,发现,当 H 原子超过 14 个后,形成 H<sub>2</sub> 分子 (图 2b)。基于此,吕广宏课题组提出了空位主导的 H 泡长大机制,即,空位不断吸收 H 原子,其内表面被占据后趋于饱和,形成屏蔽层,阻隔了后续进入的 H 原与 W 原子的相互作用,促使 H<sub>2</sub> 分子的形成,最终长大成 H 泡<sup>[25, 38]</sup>。刘长松课题组<sup>[42, 43]</sup>基于 DFT 计算发现, W 中单空位俘获 H 原子时,其第一近邻与次近邻的空位形成能由 3.16 和 3.52 eV 逐渐下降至 0,意味着其周围极易形成新的空位,进而产生多空位复合体,继续俘获 H 原子,空位继续长大再俘获 H 原子,最终产生 H 泡,这种空位“俘获-长大-再俘获-再长大…”的级联机制可解释试验中低能 H<sup>+</sup>辐照时 W 表面仍产生气泡的现象。

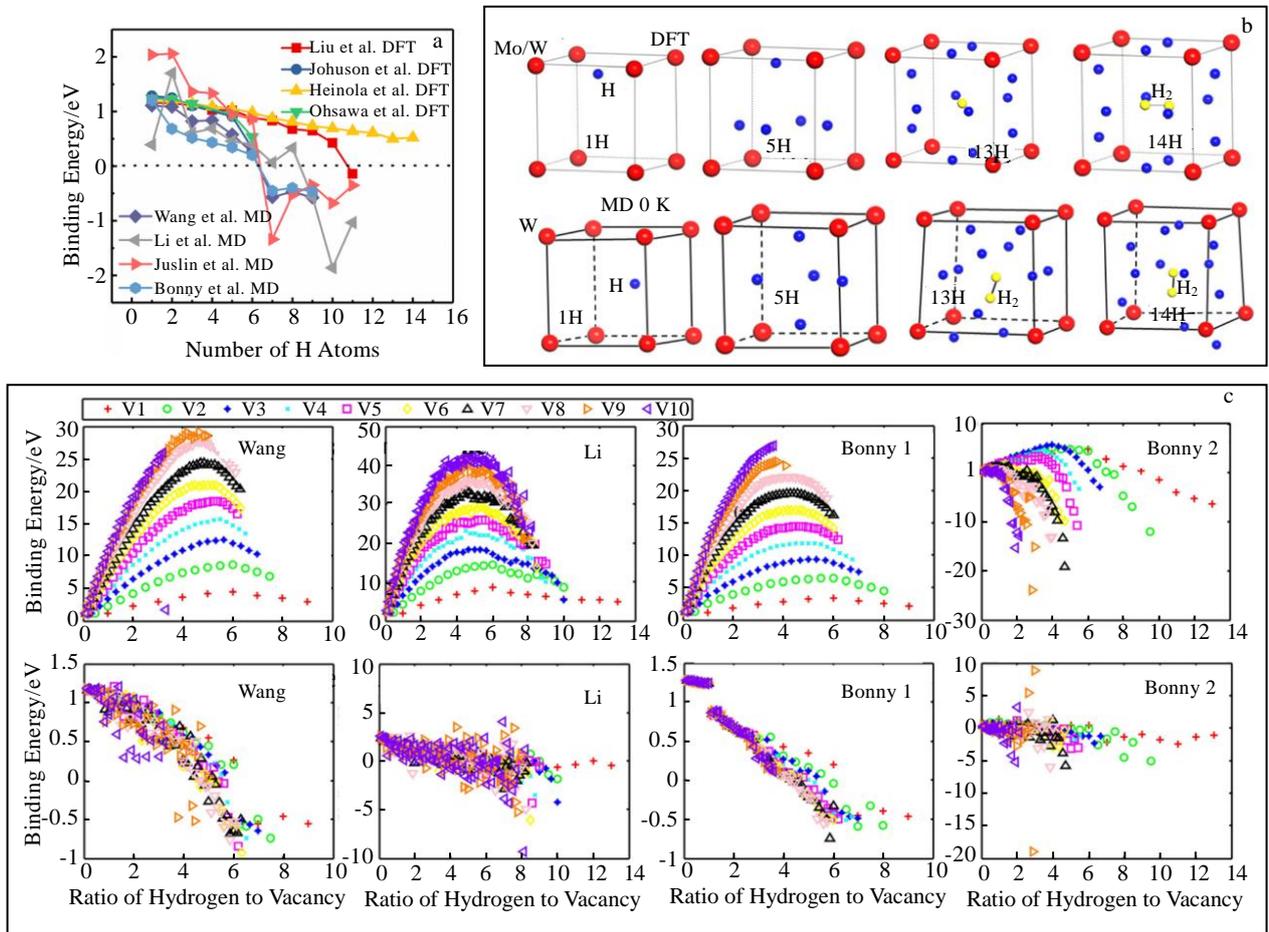


图 2 W 中空位与 H 结合能随 H 原子个数变化关系、DFT 计算与 MD 模拟得到的不同数量 H 原子数量占据空位的稳定构型及不同势函数计算所得 H 结合能随 H 原子数与空位数比值的变化关系(上排为总结合能,下排为顺序添加 H 时单个 H 结合能)  
 Fig.2 Binding energy of H atom to a vacancy as a function of H atom numbers (a)<sup>[23-26, 37, 39-41]</sup>; typically atomic configurations for H at a vacancy in W calculated by DFT and MD simulation (b)<sup>[38]</sup>; binding energy of hydrogen atoms to a hydrogen-vacancy cluster in tungsten as a function of the ratio of hydrogen atoms to vacancies (c)<sup>[26]</sup>

MD 模拟可研究更大空间、更长时间尺度下 W 中空位与 H 的相互作用。如图 2c 所示, 采用不同势函数的 MD 模拟计算结果均表明, 空位团簇的储 H 量随着团簇尺寸的增大而增加, H 泡与空位团簇的尺寸密切相关<sup>[25, 26]</sup>。最稳定的复合团簇内空位数与 H 原子数的比值保持在 5~6 之间, 与团簇大小无关。空位-H 复合团簇中, 随着 H 含量的增加, 单个 H 原子的结合能减小并趋于 0, 与单空位计算结果一致。四川大学侯氢课题组基于 MD 模拟发现, 空位的有效俘获半径 (ECRs) 在 0.05~0.4 nm 之间, 随所俘获 H 原子个数的增加而减小, 当温度低于 1200 K 时, 随着温度的升高, 俘获 H 原子个数减小, 解离系数减小, 解离能在 0.58~1.9 eV 之间<sup>[44-46]</sup>。Wang 等<sup>[47]</sup>研究发现, H 的扩散不仅与空位浓度有关, 还与空位类型相关。由于单空位可提供更多的孤立俘获位点, H 的有效扩散率显著低于同浓度下空位团簇。因此, 设计 FPM 时, 既要考虑 H 及其同位素的浓度, 还应考虑空位类型、尺寸与分布。

## 2.2 空位与 He 的相互作用

He 具有典型的闭壳层电子结构, 在金属 W 中的行为不同于 H, 极易在疏电子的驱动下聚集成团<sup>[48, 49]</sup>。如图 3a 所示, DFT 计算<sup>[50, 51]</sup>与 MD 模拟<sup>[52-54]</sup>均表明, 完美金属 W 中 He-He 结合能随 He 原子数量的增多而增大, 意味着 He 浓度愈高, 越容易形核长大成 He 泡。He 与空位之间结合的能力更强, 利用 DFT 计算<sup>[25, 50, 51]</sup>与 MD 模拟<sup>[25, 27, 52, 54]</sup>计算其结合能, 发现单空位与单个 He 原子的结合能甚至高达 5.04 eV, 且随着 He 原子个数的增加而减小, 但均未减小至 0, 且高于完美 W 晶格中 He-He 的结合能。

Li 等<sup>[25]</sup>利用 MD 模拟考察了空位俘获 He 后的原子

结构, 结果如图 3b 所示。单个 He 原子占据空位中心, 2 个 He 原子在空位中形成沿[100]晶向的哑铃结构, 4 个 He 原子形成四面体结构, 6 个 He 原子形成八面体结构。随着 He 原子个数的增多, 空位中形成的结构越复杂, 但均保持高对称性, He-He 之间的距离约为 0.15 nm, 单空位中最多占据 14 个 He 原子。对空位团簇而言, He 的结合能随着 He 与空位比的增加而减小, 而空位结合能却增大, 表明空位团簇俘获 He 之后更趋于稳定。以 He/空位比为 6 为例, 图 3c 给出了 He-空位复合团簇的稳定构型, 仍保持高对称结构。

## 2.3 空位与 H/He 的协同相互作用

实际聚变环境下 H 及其同位素与 He 同时存在, 空位与 H/He 的协同作用有别于单独的 H 或 He<sup>[55, 56]</sup>。Jiang 等<sup>[57]</sup>、Zhou 等<sup>[58]</sup>利用 DFT 计算, Li 等<sup>[25]</sup>利用 MD 模拟, 发现, 单 He-空位 (He<sub>1</sub>-V) 复合体可持续俘获 H 原子, 其俘获能随 H 原子数量的增加而升高, 直至为 0 达到饱和, 临界 H 原子个数为 12, 表明 He-空位复合体可作为 H 的有效俘获位点。针对 H-空位复合体 (H<sub>n</sub>-V), Yang 等<sup>[59]</sup>对比分析了基于不同 W-H-He 势函数的 MD 模拟与 DFT 计算的结合能, 发现, 随着 He 原子数量的增多, 与含有 H 原子的空位的结合能缓慢增长, 空位倾向于俘获多个 H 和 He。如图 4b 所示, Zhou 等<sup>[58]</sup>计算了 He 在空位中的等值密度面及其俘获多个 H 原子时的最佳构型, 发现单个 He 占据空位中心, 而 H 原子则靠近空位中的 TIS 位点, 且不同 H 原子之间的距离远大于 0.075 nm, 未形成 H<sub>2</sub> 分子。以上结果解释了实际实验中为什么在 W 基材料近表面观察到大量 H-He 复合气泡。因此, 通过 He 等惰性气体的引入可抑制 H 及其同位素向 W 基材料体内的长程扩散, 一定程度上阻碍 H 泡的形成。

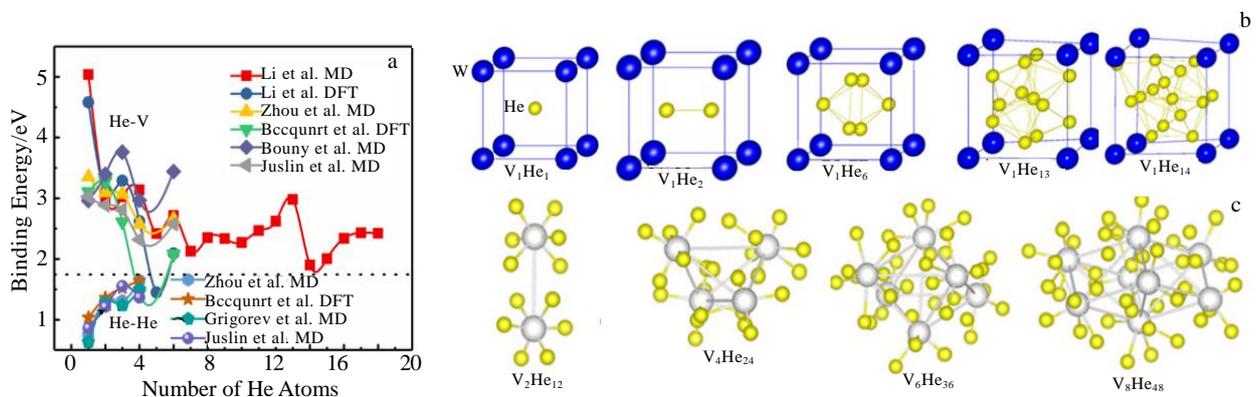


图3 W 中空位与 He 结合能随 He 原子个数的变化关系、He 原子占据单个空位的典型原子结构及 He 原子占据空位团簇时的典型原子结构

Fig.3 Binding energy of He atom to a vacancy as a function of He atom numbers (a)<sup>[25,27,50-54]</sup>; typical atomic configurations for He at the vacancy (b)<sup>[25]</sup>; typical atomic configurations for He at the vacancy clusters (c)<sup>[25]</sup>

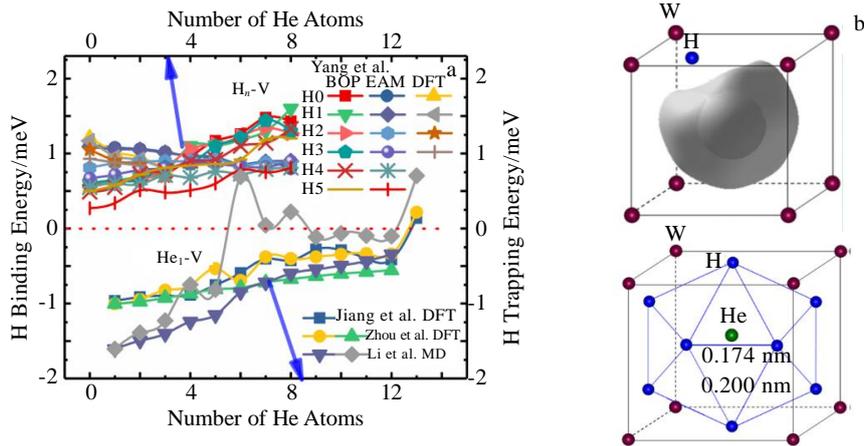


图 4 W 中空位-He 复合体对 H 俘获能与空位-He 复合体对 H 原子结合能随 H 原子数量的变化关系及单个 He 和 H 原子同时占据单个空位时的最佳电子密度面及俘获 12 个 H 原子后的原子结构

Fig.4 Binding energy of He atom to V-H<sub>n</sub> complexes and trapping energy of H atom to a V-He<sub>1</sub> cluster as a function of H atom numbers (a)<sup>[25, 57-59]</sup>; isosurface of optimal charge density for H binding at a He-V complex and atomic configuration of 12 H atoms at He-V complex (b)<sup>[58]</sup>

### 3 位错与 H/He 相互作用

辐照产生的空位与间隙原子经长时间演化形成位错。相比于空位，位错吸附 H/He 的能力较弱。受限于计算能力，利用 DFT 处理含有不同类型位错的模型具有较大挑战，因此，多利用 MS 或 MD 模拟，并结合过渡态搜索法，研究 W 中位错与 H/He 的相互作用及动力学过程。Bakaev 等<sup>[60]</sup>利用 DFT 计算了 1 个 H 与 He 原子在 W 中刃位错与螺位错附近的势能分布，并与不同势函数（BOP、EAM1 及 EAM2）所得的 MS 模拟结果进行对比分析，相比螺位错，刃位错对 H/He 具有更强的俘获作用，但远低于空位。

Smirnov 等<sup>[61]</sup>借助 Wang 等<sup>[26]</sup>开发的 W-H-He 三元 EAM 势函数，研究了高温下（1000 K）柏氏矢量为 1/2<111>的刃位错与螺位错对 H 的俘获过程。如图 5a 所示，当 H 浓度为 1%（原子分数）时，在 1000 K 弛豫 5 ns，由于刃位错附近应变场的吸引作用，H 原子沿位错线聚集，且主要分布在拉应力区域，当弛豫至 80 ns 时，形成沿[012]晶向生长的板状 H 团簇。类似现象在螺位错存在区域亦可观察到，但由于其应变场呈三角对称分布，最终形成的 H 团簇具有三角叶片状结构。

Mathew 等<sup>[62]</sup>结合 MD 模拟和过渡态搜索算法（NEB），计算了 H 和 He 在刃位错与螺位错附近的扩散行为。图 5b 为 H 与 He 在刃位错（上排）与螺位错（下排）芯区的结合能分布，位错芯位于（0，0）处。刃位错与 H/He 原子的结合能高于螺位错，位错与 He 原子的结合能高于 H。在三重对称螺位错附近，H 与 He 的最

佳扩散路径为具有最大自由体积的某一支方向，可发生长程扩散，迁移能比在块体中高 3~4 倍；对刃位错而言，H 与 He 的最佳扩散路径为具有最大自由体积的一维通道，与位错线呈一定夹角，且只能发生短程扩散，长程扩散需借助于刃位错的运动，其迁移能比在块体中高 2~3 倍。Wang 等<sup>[63]</sup>结合 DFT 与 MD 模拟，研究了 H 团簇沿 a/2[11 $\bar{1}$ ]螺位错的分布，发现，随着 H 浓度的增加，H 原子在位错芯周围呈螺旋状周期性排列，H 原子影响 W 的堆垛层错能，导致螺位错迁移。

Xie 等<sup>[64]</sup>利用 MD 模拟了 W 中 {110}<111>刃位错对 H 和 He 原子的俘获行为。如图 5c 所示，刃位错位于模型中心，周围存在拉应力与压应力区域，应力值高达数十 GPa。当 H 或 He 原子置于区域 B 上半部分时，受拉应力作用，与位错相互作用能为负值，且越靠近位错越负，H 或 He 原子在压应力区域时，相互作用能为正，且越靠近位错越正。表明位错依靠拉应力吸引 H/He 原子，依靠压应力驱离 H/He 原子。然而，沿 X 方向的 A 区域（刃位错滑移面），H/He 原子与位错的相互作用能均为负，且越靠近位错越负。相比 H 而言，He 与位错的相互作用能更低，向位错扩散的速率更高。结果表明，位错是 H 和 He 气泡的形核点。Xie 等<sup>[65]</sup>利用 MD 模拟考察了室温下 He 团簇在刃位错附近的长大过程。如图 5d 所示，在 1/2<111>[1 $\bar{1}$ 0]刃位错附近持续添加 He 原子，弛豫 3.5 ns 时形成沿位错线分布的椭球状 He 团簇，继续注入 He 原子至 4.86 ns，He 团簇附近的部分位错发生攀移，形成割阶，沿[111]方向滑移，至 6.56 ns 时 He 团簇挤出间隙原

子, 与刃位错相互作用, 使刃位错朝间隙原子滑移, 刃位错吸收间隙原子, 再次攀移 (6.58 ns), He 原子注入过程中不断重复上述过程, 刃位错持续攀移。倘若不含刃位错, He 团簇以挤出位错环的形式长大, 故刃位错改变了 W 中 He 泡的形核长大机制。目前的研究主要针对 W 中位错与 H 或 He 的单一作用, 位错类型多为简单的刃位错或螺位错, 时间与空间尺度相对较小, 难以阐明位错对 H/He 偏聚、俘获作用的本征机制, 对不同类型位错与 H/He 协同作用的研究比较欠缺, 对温度、位错密度、H/He 浓度等影响因素的探究是未来应解决的关键科学问题。

## 4 界面与 H/He 相互作用

### 4.1 晶界与 H/He 的相互作用

纳米晶材料含有高密度的晶界, 有利于促进空位与自间隙原子的复合, 表现优异的抗辐照损伤性能。晶界加速空位的偏聚与迁移, 发射自间隙原子, 再加上自身的运动与结构转变, 大幅增加了空位与间隙原子的复合几率, 从而提高其抗辐照性能<sup>[66]</sup>。在聚变环境中, 晶界成为 H 与 He 的俘获中心, H/He 泡在晶界偏聚长大, 使力学性能严重退化<sup>[67]</sup>。

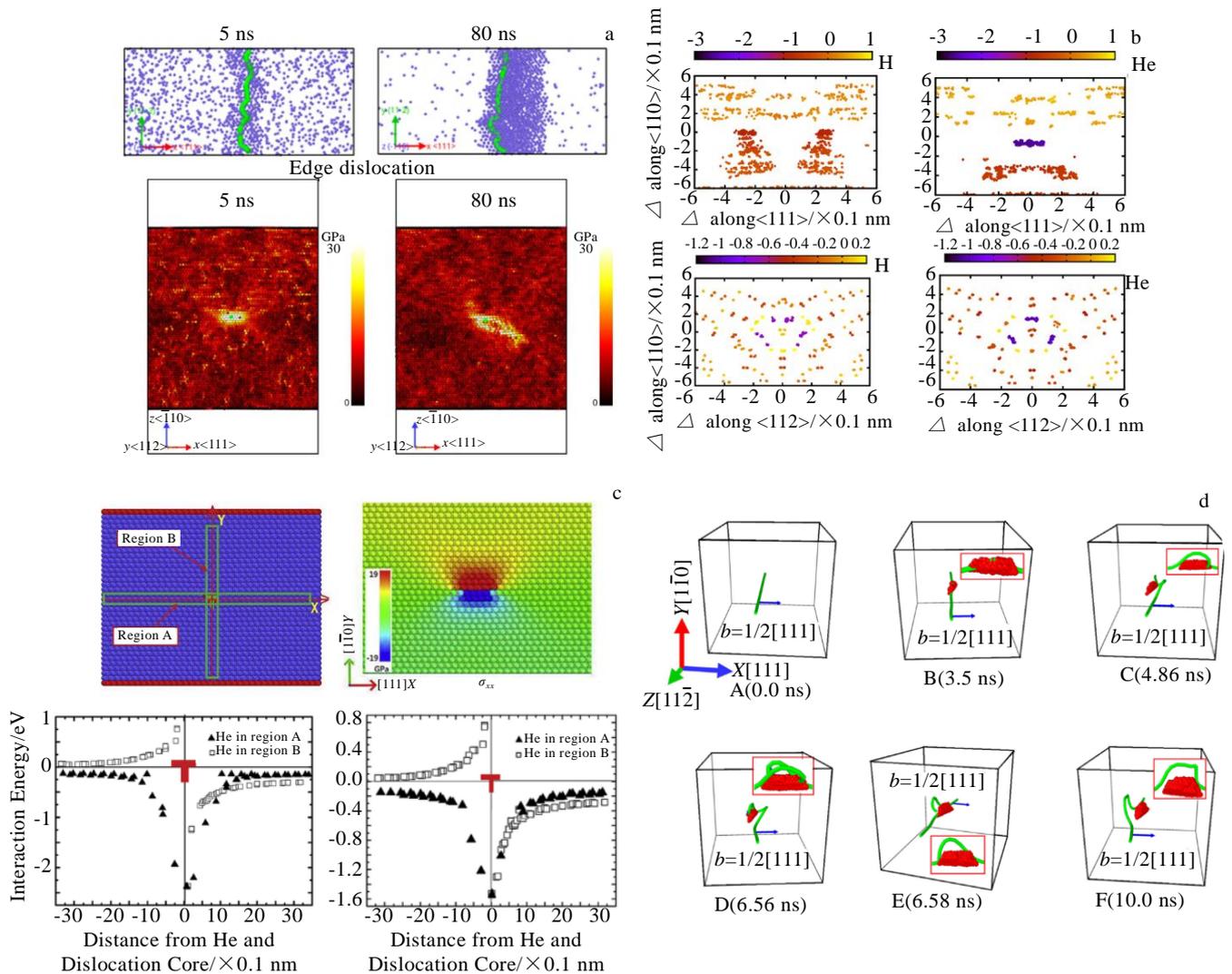


图 5 H 原子在刃位错附近自发团簇过程中的原子结构及对应的 Von Mises 应力分布图、H 与 He 原子的刃位错与螺位错附近的结合能分布、刃位错模型、对应的应力分布图及其在不同区域与 H 和 He 原子相互作用能的变化关系及 He 团簇在刃位错附近形核长大并导致位错攀移的过程

Fig.5 Spatial distribution of H atoms near the edge dislocation at 5 and 80 ns, and distribution of Von Mises stress (a)<sup>[61]</sup>; distribution of binding energy of H and He atoms (ordered from left to right) with different dislocation cores (b)<sup>[62]</sup>; model of edge dislocation, typical stress distribution at the edge dislocation, and distribution of interaction energy of H and He to edge dislocation (c)<sup>[63]</sup>; dislocation climbing process for the He bubble nucleation and growth (d)

He 等<sup>[68, 69]</sup>利用 DFT 计算发现, H 原子与金属 W 晶界的相互作用主要由 s 电子态与近邻 W 原子的 d 电子态之间杂化引起, He 原子与晶界的相互作用主要由其 p 电子态与近邻 W 原子的 d 电子态之间杂化引起。H/He 原子改变了体系中近邻 W 原子的电荷密度。图 6a 为单个 H 和 He 原子占据 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界中带帽三棱柱 (CTP) 间隙位时, 三维体系电荷密度变化及(001)面上二维电荷密度变化情况。H 与 He 原子引起的间隙位置周围电荷密度变化集中在近邻 W 原子周围, H 原子处的电荷密度增加, 即从周围获得了电子, 而对于 He 原子, 电荷密度减小, 原因在于 He 原子的闭壳电子结构排斥周围的电子。 $\Sigma 3(110)[111]$ 孪晶界对 H 与 He 原子的偏聚能力最弱, 结构越混乱的晶界, 偏聚能力更强。H 和 He 原子在晶界上的偏

聚会降低晶界强度。

Zhou 等<sup>[70]</sup>通过 DFT 计算发现 W 晶界中的 H 原子相互排斥, 难以形成 H<sub>2</sub> 分子, 但晶界附近的空位形成能较小, 意味着晶界可能存在空位, 为 H 原子的偏聚提供更广阔的空间。González 等<sup>[71, 72]</sup>利用 DFT 计算研究了 W 晶界多个 H 或 He 原子的偏聚。如图 6b 所示, 针对非共格(110)/(112)晶面, H 和 He 原子更倾向于溶解在晶界附近的空位处, 且 He 原子更容易占据晶界间隙较大的位置, 直至被填满。

Wang 等<sup>[73]</sup>结合 DFT 计算与 MD 模拟, 研究了 He 原子在 $\Sigma 3<110>\{111\}$ 晶界的偏聚、俘获及扩散行为。该晶界对 He 具有较强的俘获作用, 偏聚能高达 -3.20 eV, 但扩散能量势垒较高 (1.97 eV), 扩散速率较慢。图 6c 为 500 K 单个 He 原子在晶界处的扩散路

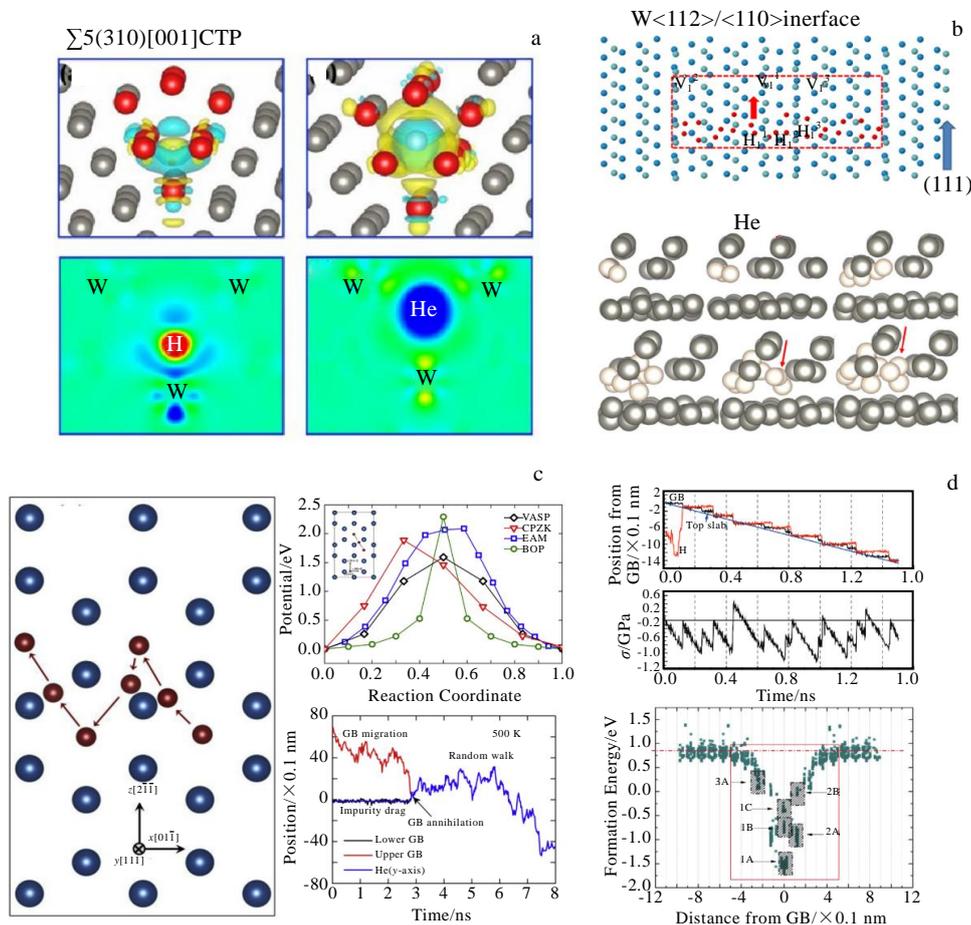


图 6 单个 H 和 He 原子占据 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界中 CTP 间隙位时三维体系电荷密度变化及相应的(001)面上的二维电荷密度变化, 多个 H 或 He 原子在 W<112>/<110>晶界中的偏聚, He 原子在 $\Sigma 3<110>\{111\}$ 晶界的扩散路径、扩散能垒、晶界位置变化曲线及含有 H 原子的 $\Sigma 5(310)<001>$ 晶界位置随剪切应变的变化曲线及不同位置对应的形成能

Fig.6 Three-dimensional changes in charge density of W atoms induced by H and He atom occupying CTP in GB  $\Sigma 5(310)[001]$  (a)<sup>[68, 69]</sup>; atomic configuration of H and He atoms in W<112>/<110> interface (b)<sup>[71, 72]</sup>; trajectories of He diffusion in the GB  $\Sigma 3<110>\{111\}$  plane, diffusion energy profiles, positions of the GB and the He as a function of time (c); potential energy and the position (GB plane, H and top slab) as a function of time, and formation energy of one H atom to  $\Sigma 5(310)<001>$ GB (d)<sup>[75, 76]</sup>

径及沿[011]方向的扩散能垒, He 扩散受晶界迁移的影响。Liu 等<sup>[74]</sup>借助平行复制动力学方法 (ParRep) 开展 MD 模拟, 研究了 1000 K 下 He 团簇在  $\Sigma 5[100](310)$  晶界处的生长过程, 模拟时间长达 1166 ns, 超过普通 MD 模拟 2 个数量级。结果表明晶界有效抑制了 He 原子的传输, 使 He 泡无法长大。意味着在 W 中引入高密度的纳米晶界有望抑制 He 泡的长大。

Yu 等<sup>[75,76]</sup>利用 MD 模拟研究了 H 在  $\Sigma 5(310) <001>$  晶界处的溶解、扩散及其对晶界迁移的影响。如图 6d 所示, 对晶界施加剪切加载使其迁移, 当温度高于室温时, H 原子跟随晶界运动, 需克服的能垒升高, 意味着晶界处的 H 原子阻碍了其运动。H 原子越靠近晶界, 在 TIS 位点的形成能越小, 且呈阶梯状下降趋势, 具有 3 个最佳俘获位点, 最低达 -1.7 eV。以上结果表明, H 或 He 被晶界使俘获后解离难度较大。

#### 4.2 表面与 H/He 的相互作用

聚变环境下, 金属 W 中的空位迁移团聚形成纳米孔洞, 作为 H/He 的强俘获中心, 导致高压 H/He 气泡的形成。研究人员认为, 孔洞俘获 H 涉及 2 个物理过程: H 在孔洞内表面的吸附和 H<sub>2</sub> 分子在孔洞中心的析出。但对上述 2 个过程所涉及的结构、能量等基本物理规律的研究具有挑战性。Hou 等<sup>[77]</sup>利用基于 DFT 的 MD 模拟, 系统研究了 W 中纳米孔洞对 H 的俘获行为。如图 7a 所示, 依据 Wigner-Seitz 元胞法, 将纳米孔洞内表面划分为不同的正方形单元, 分析 H 的运动轨迹, 得到在不同位置的概率密度。发现 H 原子在正方形元胞表面上顺序吸附, 且倾向于靠近其顶点, 孔洞内表面对应 5 个俘获能级, H 原子占满所有能级后, 将在孔洞中心析出 H<sub>2</sub> 分子。H 原子吸附规律满足幂律函数  $d^{-5}$ 。依据模拟结果推导出描述纳米孔洞表面和中心区域 H 原子的俘获能、结构及压强的通用物理模型。He 与 H 的电子结构差异较大, 针对 He 原子与孔洞的相互作用的研究较少。

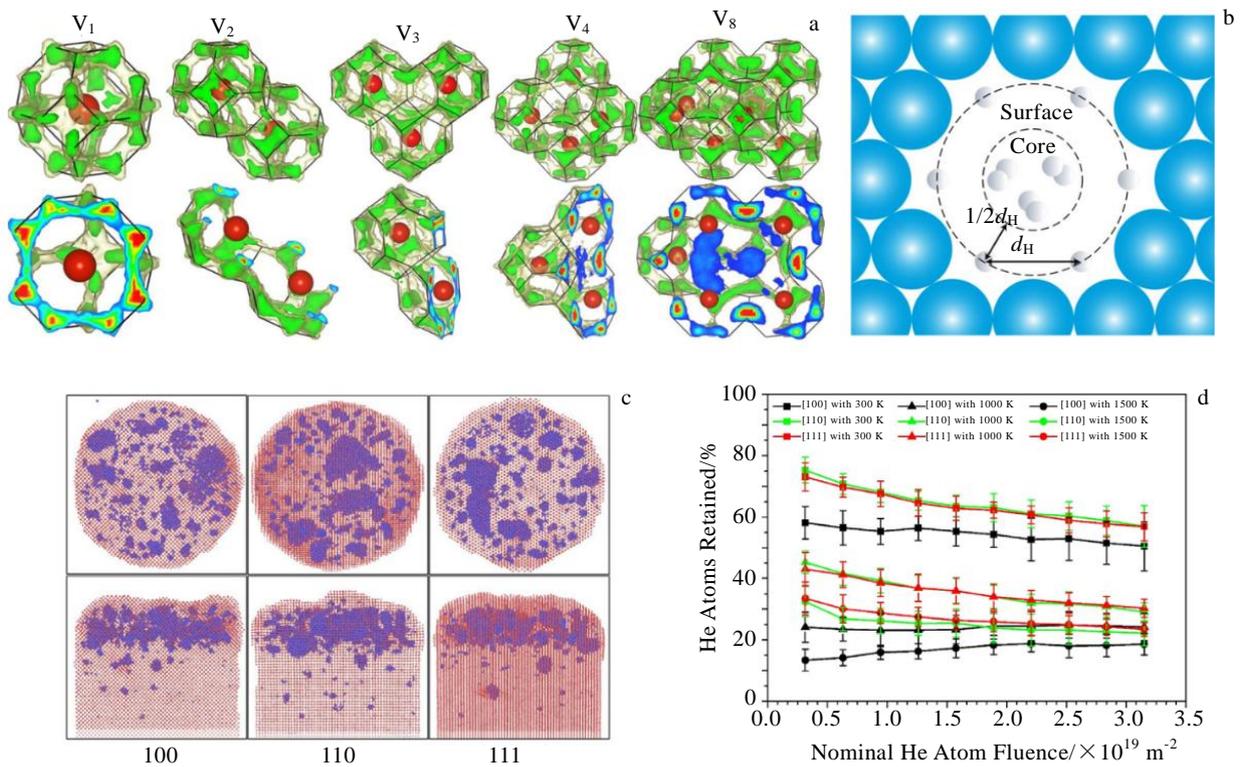


图 7 纳米孔洞中逐渐添加 H 时其在不同位置的概率密度(上半图为高低 2 个概率密度值的等值面 (绿色和黄色), 下半图为对应的截面图), 孔洞填充 H 时的表面和芯区的划分示意图, 1500 K 下 {100}、{110} 及 {111} 取向的 W 纳米柱中 He 原子的分布图及对应的不同 He 通量和温度下的 He 保留率

Fig.7 H probability density in different nanovoids during H adding (the upper row shows two isosurfaces of the density, while the lower row shows the corresponding cross-sections) (a); schematic of surface and core regions of a nanovoid filled up with H (b); top and side views of the He atoms distribution in W columns whose top surfaces are {100}, {110} and {111}-oriented at 1500 K (c); He retentions of different orientation W columns as a function of temperature (d)

除了纳米空洞的内表面,金属 W 的自由表面结构同样影响 H/He 的行为。Zhou 等<sup>[78]</sup>利用 MD 模拟发现,He 影响金属 W 的表面几何结构与晶体取向。在(110)、(100)及(111)表面分别观察到阶梯状、薄片状及金字塔状结构。表面附近 He 泡压力沿<111>方向释放,破裂后,在(110)和(100)表面产生裂纹,而在(111)表面产生纳米孔洞,是金属 W 辐照后表面形成纳米绒毛、纳米珊瑚的初期阶段。Hammond 等<sup>[79]</sup>通过大规模 MD 模拟研究了 He 原子通量为  $4 \times 10^{25} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  时 W 表面的结构演化,模拟时间长达 1  $\mu\text{s}$ 。其表面及近表面结构演化取决于晶体取向,He 泡的形成机制亦有所不同。(111)面产生了金字塔状结构,(110)和(100)表面产生板状结构,(211)面产生简单的隆起结构。但 He 原子的入射深度与晶体取向无关,仅与其内部空位与 He 的比例有关。Cui 等<sup>[80]</sup>利用 MD 模拟研究了单个 He 原子在 W (211)和(311)表面附近的迁移行为,尽管迁移机制不同,但均符合半无限介质连续扩散理论,且对温度不敏感。对(211)表面,He 原子被近表面的 2 层 W 原子俘获后近似沿<111>方向扩散,而对(311)表面,依靠陷阱突变。

鉴于表面对 He 扩散的特殊作用,研究人员设计了一种具有高密度自由表面的纳米通道 W 薄膜,不仅可以吸收辐照产生的空位与间隙原子,还可俘获 He 原子,最后通过自由表面间的通道释放,提升其抗辐照特性。如图 7b 所示,Wei 等<sup>[81,82]</sup>构建了 W 纳米柱组成的纳米通道模型,利用 MD 模拟研究了尺寸、温度、空位浓度及晶面取向对 He 聚集和释放的影响。相比块体 W 而言,纳米通道 W 中 He 保留能力更强,且随温度的升高更稳定,减小 W 纳米柱的尺寸后,He 释放能力增强且 He 浓度降低。当 W 纳米柱顶面为(100)取向时,释放 He 原子的能力最强,且微观结构更稳定,意味着(100)顶面纳米通道薄膜可通过释放 He 原子延缓表面纳米绒毛结构的形成。

## 5 结果与展望

利用多尺度计算模拟研究金属 W 中辐照缺陷与 H/He 的复杂相互作用已成为开发设计核聚变环境下面向等离子体的材料研究的重要方向。本文综述了近年来针对 W 中辐照缺陷与 H/He 相互作用的计算模拟研究现状,阐述了空位、位错、晶界及表面对 H 和 He 原子俘获、偏聚、迁移及解离的影响,讨论了 H/He 气泡形核、长大的热动力学特性。

(1) 空位是 H/He 原子的强俘获位点,随着 H/He 原子个数的增加,其与空位的结合能降低。H 和 He 占据空位的方式不同。俘获 H 时,通过屏蔽机制在其

中心产生  $\text{H}_2$  分子,通过空位级联机制长大,而 He 在空位中形成高对称结构。空位-He 复合体同样对 H 原子具有强烈的俘获作用,且不会形成  $\text{H}_2$  分子,即加入 He 可抑制 H 泡的形核。改变空位的浓度、尺寸及分布等是抑制 H/He 气泡的重要研究方向。

(2) 位错是 H/He 原子的弱俘获位点,改变了 H/He 的扩散方式,导致扩散势垒升高,借助位错使 H/He 定向输运成为可能。高温、高浓度 H 情况下,H 原子沿位错自发形成团簇,其结构与位错类型相关。He 原子在位错周围团聚长大机制与位错类型不同。

(3) 晶界是 H/He 的强俘获位点,俘获能力与晶界结构有关,随机晶界俘获能力最强,孪晶界最弱。晶界降低了 H/He 的扩散速率,抑制了 H/He 气泡的长大,但降低了晶界强度。表面对 H/He 具有强俘获作用。纳米孔洞表面俘获 H 时满足幂律函数。不同表面附近 He 原子的扩散偏聚特性不同,决定了最终 W 的表面微观结构。通过设计自由表面可构筑具有释放 He 气能力的 W 纳米通道薄膜。

随着计算技术的飞速发展,未来研究工作应重点围绕金属 W 中辐照缺陷与 H/He 在更大空间、更长时间尺度下相互作用的热/动力学规律,结合第一性原理计算与机器学习算法,拟合更加精确的 W-H-He 三元势函数,结合相场模拟及蒙特卡洛模拟等方法,研究高密度位错、晶界及纳米空洞与 H 和 He 之间的复杂相互作用,揭示 H/He 团簇使 W 热力学性能退化的物理机制,发展跨尺度物理模型,为高性能长寿命面对等离子体材料的筛选、设计与评价提供理论指导。

## 参考文献 References

- [1] Chu S, Majumdar A. *Nature*[J], 2012, 488: 294
- [2] Li Jianguang(李建刚). *Physics*(物理)[J], 2016, 45: 88
- [3] Lv Guanghong(吕广宏), Luo Guangnan(罗广南), Li Jianguang(李建刚). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(7): 42
- [4] Abernethy R G. *Materials Science and Technology*[J], 2017, 33: 388
- [5] Bolt H, Barabash V, Krauss W *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2004, 329: 66
- [6] Li Y G, Zheng Q R, Wei L M *et al.* *Tungsten*[J], 2020, 2: 34
- [7] Hong S H. *Tungsten*[J], 2020, 2: 72
- [8] Muhlbauer S, Honecker D, Perigo E A *et al.* *Rev Mod Phys*[J], 2019, 91: 015 004
- [9] Li X Y, Zhang Y G, Xu Y C *et al.* *Tungsten*[J], 2020, 2: 15
- [10] Meyer F W. *J Phys B: At Mol Opt Phys*[J], 2019, 52: 012 001
- [11] Karl D H. *Mater Res Express*[J], 2017, 4: 104 002
- [12] Ye M Y, Kanehara H, Fukuta S *et al.* *Journal of Nuclear*

- Materials*[J], 2003, 313: 72
- [13] El-Atwani O, Gonderman S, Efe M N. *Fusion*[J], 2014, 54: 083 013
- [14] El-Atwani O, Esquivel E, Efe M N *et al. Acta Mater*[J], 2018, 149: 206
- [15] Efe M, El-Atwani O, Guo Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 70: 31
- [16] Knaster J, Moeslang A, Muroga T. *Nature Physics*[J], 2016, 12: 424
- [17] Crocombette, J P, Willaime F. In Konings R J M eds. *Comprehensive Nuclear Materials Vol.1* [M]. Elsevier, 2012: 223
- [18] Marinica M C, Willaime F, Crocombette J P. *Phys Rev Lett*[J], 2012, 108: 025 501
- [19] Bachurin D V, Vladimirov P V. *Surf Sci*[J], 2015, 641: 198
- [20] Jin M M, Cao P H, Michael P. *Acta Materialia*[J], 2020, 186: 587
- [21] Dai F Z, Sun Z P, Zhang W Z. *Acta Materialia*[J], 2020, 186: 124
- [22] Kong X F, Gao N, Beyerleine I J. *Acta Materialia*[J], 2020, 188: 1
- [23] Juslin N, Erhart P, Träskelin P *et al. J Appl Phys*[J], 2005, 98: 123 520
- [24] Li X C, Shu X, Liu Y N. *J Nucl Mater*[J], 2011, 408: 12
- [25] Li X C, Shu X L, Liu Y N *et al. J Nucl Mater*[J], 2012, 426: 31
- [26] Wang L F, Shu X L, Lu G H *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2017, 29: 435 401
- [27] Bonny G, Grigorev P, Terentyev D. *J Phys: Condens Matter*[J], 2014, 26: 485 001
- [28] Marinica M C, Ventelon L, Gilbert M R *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2013, 25: 395 502
- [29] Yang Y, Michael P S, Ju L. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2018, 340: 300
- [30] Nordlund K, Zinkle S J, Sand A E *et al. J Nucl Mater*[J], 2018, 512: 450
- [31] Li Y G, Yang Y, Short M P *et al. Sci Rep*[J], 2015, 5: 18 130
- [32] Ning R H, Li Y G, Zhou W H *et al. Int J Mod Phys C*[J], 2012, 23(6): 125 0042
- [33] Grigorev P, Matveev D, Bakaeva A *et al. J Nucl Mater*[J], 2016, 481: 181
- [34] Demange G, Antoshchenkova E, Hayoun M *et al. J Nucl Mater*[J], 2017, 486: 26
- [35] Zhou H B, Liu Y L, Jin S *et al. Nucl Fusion*[J], 2010, 50: 115 010
- [36] Liu Y L, Zhang Y, Luo G N *et al. J Nucl Mater*[J], 2009, 390-391: 1032
- [37] Liu Y L, Zhang Y, Zhou H B *et al. Phys Rev B*[J], 2009, 79: 172 103
- [38] Sun L, Jin S, Li X C *et al. J Nucl Mater*[J], 2013, 434: 395
- [39] Johnson D F, Carter E A. *J Mater Res*[J], 2010, 25: 315
- [40] Heinola K, Ahlgren T, Nordlund K *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 82: 094 102
- [41] Ohsawa K, Goto J, Yamakami M *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 82: 184 117
- [42] Kong X S, Wang S, Wu X B. *Acta Materialia*[J], 2015, 84: 426
- [43] You Y W, Kong X S, Wu X B *et al. Nucl Fusion*[J], 2017, 57: 016 006
- [44] Qiu Mingjie(邱明杰), Zhai Lei(翟磊), Cui Jiechao(崔节超) *et al. Chinese Phys B(中国物理 B)*[J], 2018, 27: 073 103
- [45] Fu B Q, Qiu M J, Cui J C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 508: 278
- [46] Fu Baoqin(付宝勤), Hou Qing(侯氢), Wang Jun(汪俊) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2019, 68(24): 240 201
- [47] Wang L F, Shu X L, Lin D Y *et al. International Journal of Hydron Energy*[J], 2020, 45: 822
- [48] Li Y H, Zhou H B, Jin S *et al. Comput Mater Sci*[J], 2014, 95: 536
- [49] Zhou H B, Jin S, Shu X L *et al. Europhys Lett*[J], 2011, 96: 66 001
- [50] Becquart C S, Domain C. *Phys Rev Lett*[J], 2006, 97: 196 402
- [51] Becquart C S, Domain C. *Nucl Instrum Meth Phys Res B*[J], 2007, 255: 23
- [52] Zhou F, Fang J Z, Deng H Q *et al. J Nucl Mater*[J], 2015, 467: 398
- [53] Grigorev P, Aleksandr Z, Dmitry T *et al. J Nucl Mater*[J], 2018, 508: 451
- [54] Juslin N, Wirth B D. *J Nucl Mater*[J], 2013, 432: 61
- [55] Sun F, Nakata M, Le S E *et al. J Nucl Mater*[J], 2020, 533: 152 122
- [56] Sun F, Li X C, Zhang L *et al. J Nucl Mater*[J], 2020, 537: 152 227
- [57] Jiang B, Wan F R, Geng W T. *Phys Rev B*[J], 2010, 81: 134 112
- [58] Zhou H B, Liu Y L, Jin S *et al. Nucl Fusion*[J], 2010, 50: 115 010
- [59] Yang L, Bergstrom Z J, Wirth B D *et al. J Nucl Mater*[J], 2018, 512: 357
- [60] Bakaev A, Grigorev P, Terentyev D *et al. Nucl Fusion*[J],

- 2017, 57: 126 040
- [61] Smirnov R D, Krasheninnikov S I. *Nucl Fusion*[J], 2018, 58: 126 016
- [62] Mathew N, Perez D, Martinez E. *Nucl Fusion*[J], 2020, 60, 026 013
- [63] Wang Y N, Wang X Y, Wu X Y *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2019, 523: 71
- [64] Xie H X, Xu K, Lu G H *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2017, 484: 270
- [65] Xie H X, Xu K, Lu G H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 147: 98
- [66] Li S H, Li J T, Han W Z *Materials*[J], 2019, 12: 1036
- [67] Han W Z, Demkowicz M J, Fu E G *et al.* *Acta Mater*[J], 2012 60 6341
- [68] He W H, Gao Xing, Gao N *et al.* *Chin Phys Lett*[J], 2018, 35: 026 101
- [69] He W H, Gao, X, Wang D *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2018, 148: 224
- [70] Zhou H B, Liu Y L, Jin S *et al.* *Nucl Fusion*[J], 2010, 50: 025 016
- [71] Gonzalez C, Panizo-Laiz M, Gordillo N *et al.* *Nucl Fusion* [J], 2015, 55: 113 009
- [72] Gonzalez C, Iglesias R. *J Nucl Mater*[J], 2019, 514: 171
- [73] Wang X X, Niu L L, Wang S Q. *J Nucl Mater*[J], 2017, 487: 158
- [74] Liu X Y, Uberuaga B P, Perez D *et al.* *Mater Res Lett*[J], 2018, 6: 522
- [75] Yu Y, Shu X L, Liu Y N *et al.* *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*[J], 2015, 58: 077 001
- [76] Yu Y, Shu X L, Liu Y N *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2014, 455: 91
- [77] Hou J, Kong X S, Wu X B *et al.* *Nature Materials*[J], 2019, 18: 833
- [78] Zhou Y L, Yuan C W, Li T *et al.* *Nuclear Inst and Methods in Physics Research B*[J], 2019, 455: 66
- [79] Hammond K D, Blondel S, Hu L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 144: 561
- [80] Cui J C, Li M, Fu B Q *et al.* *Nuclear Inst and Methods in Physics Research B*[J], 2019, 455: 1
- [81] Wei G, Ren F, Fang J Z *et al.* *Nucl Fusion*[J], 2019, 59: 076 020
- [82] Wei G, Li J W, Li Y G *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2020, 532: 152 004

## Interaction of Radiation Defects in Tungsten and Helium/Hydrogen: A Review of Computation and Simulation

Bao Hongwei, Li Yan, Ma Fei

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Tungsten has been considered as one of the most promising candidates for plasma-facing materials in next-step fusion energy systems. The helium and hydrogen bubbles lead to the serious damage of structure and degeneration of thermal and mechanical properties of W. It is still difficult to reveal the physical mechanisms of interaction between radiation defects and helium/hydrogen by experimental skills. However, the multi-scale computation and simulation are more effective. Based on the progress of different computation and simulation methods in recent years, the effect of the defect type, concentrations, size, distribution and temperature on the dynamic behavior of helium and hydrogen were studied. Meanwhile, the binding energy, formation energy, diffusion path, diffusion barrier, clustering behaviors and microstructure evolution were discussed. In the end, the existing key scientific problems and development trend were pointed. The results are contributing directly to the design, preparation and application of W based materials under a fusion environment.

**Key words:** nuclear fusion; tungsten; radiation defects; helium/hydrogen

---

Corresponding author: Ma Fei, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China Tel: 0086-29-82668319, E-mail: mafei@xjtu.edu.cn